

脉冲电流对激光熔覆层力学及耐腐蚀性能的影响

西宇辰¹, 朱建波¹, 刘双¹, 唐怡荣¹, 王勤英^{1*}, 白树林²

¹西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500;

²北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871

摘要 采用连续半导体激光器在 Q235 钢表面制备了 Ni-Cr-Mo 合金涂层, 在不同脉冲电流处理时间下对涂层进行了辅助热处理, 提高了涂层的质量及性能, 并研究了涂层的显微组织、相组成、力学及耐腐蚀性能。结果表明, 脉冲电流处理促进了激光熔覆层表面晶界处共晶组织的析出; 随着处理时间的增大, 共晶组织的析出量增大, 距涂层表面约 0.1 mm 范围内的硬度也增大, 而涂层的耐腐蚀性先增大后减小。

关键词 薄膜; 激光熔覆; 脉冲电流; Ni-Cr-Mo 合金涂层; 硬度; 耐腐蚀性能

中图分类号 TG316

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.043102

Effect of Pulsed Current on Mechanical and Anticorrosion Properties of Laser Cladded Coating

Xi Yuchen¹, Zhu Jianbo¹, Liu Shuang¹, Tang Yirong¹, Wang Qinying¹, Bai Shulin²

¹School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China;

²Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Ni-Cr-Mo alloy coatings are prepared on Q235 steel surface by using a continuous diode laser. The assisted thermal treatments of these coatings are made under pulsed currents with different processing time, which improves the quality and property of coatings. The microstructure, phase composition as well as the mechanical and anticorrosion properties of coatings are investigated. The results show that the pulsed current processing is beneficial to promoting the precipitation of eutectic structures on the grain boundaries of laser cladded coatings. The precipitation amount of eutectic structures increases with the increase of processing time, and the hardness within the depth around 0.1 mm away from the coating surface increases as well, however, the anticorrosion property of coatings increases first and then decreases.

Key words thin films; laser cladding; pulsed current; Ni-Cr-Mo alloy coating; hardness; anticorrosion property

OCIS codes 310.6870; 160.2750; 160.3900

1 引言

连续半导体激光器具有高能量输出的特点, 常用于制备耐腐蚀或耐磨合金涂层, 如镍基、钴基、铁基涂层等^[1-2]。然而, 在涂层制备过程中, 急冷急热的特点虽然能够减小涂层热影响区的变形量, 但也可能导致涂层缺陷的产生, 如裂纹、孔洞、不熔物夹杂等^[3-4], 并使材料的使用性能下降^[5]。

脉冲电流辅助热处理工艺的脉冲电流对改善材

料的性能具有重要意义, 可以促进裂纹愈合、再结晶、相转变等, 因此, 其在材料制备和加工成型等方面的应用越来越广泛^[6-7]。曹良桂等^[8]研究发现, 当脉冲电压为 500 V 时, 可以获得分布均匀、尺寸细小的初生碳化物。白丹等^[9]研究表明, 在合金凝固过程中, 脉冲电流处理有利于初生碳化物的细化。胡仕成等^[10]研究发现, 当脉冲电流的频率为 50 Hz 时, 晶粒细化效果最佳。臧恒波等^[11]发现, 10CrNiCu 钢的强度随脉冲电流作用时间的延长和

收稿日期: 2017-10-16; 收到修改稿日期: 2017-11-06

基金项目: 油气田材料重点实验室开放基金(X151517KCL06)、西南石油大学“青年实验技术人员过关”计划

作者简介: 西宇辰(1985—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事硬质合金加工方面的研究。E-mail: xycsony3@126.com

脉冲电流强度的增大均呈先增加后减小的趋势。因此,脉冲电流对材料的影响因材料的不同而有所区别,材料导电性的不同也会影响脉冲电流辅助热处理的效果。近年来,脉冲电流辅助热处理工艺被作为制备材料的后处理方法。Lee 等^[12]研究发现,脉冲电流处理能够促进原子扩散,使钨膜的微观组织更加致密。Gu 等^[13]发现,脉冲电流辅助热处理可以将脉冲激光处理后的 AISI1045 钢表面的残余应力减小 50% 左右。同时,脉冲电流辅助热处理对再结晶及合金相吸收有促进作用^[14-15]。然而,脉冲电流辅助热处理对激光熔覆 Ni-Cr-Mo 合金涂层的微观组织、力学性能、耐腐蚀性的影响研究却鲜有报道。

本文利用连续半导体激光器,在 Q235 碳钢基体上制备了 Ni-Cr-Mo 激光熔覆合金涂层,并采用脉冲电流进行辅助热处理。研究了脉冲电流处理时间对涂层微观组织、力学及耐腐蚀性能的影响,为利

用脉冲电流辅助热处理优化激光熔覆涂层性能的研究提供了实验依据。

2 实验材料与方法

选用平均尺寸为 30~50 μm 的 Ni-Cr-Mo 合金粉末作为激光熔覆粉料,Q235 低碳钢作为基体,实验材料的化学组成见表 1。采用预制粉法制备厚度为 1 mm 的激光熔覆合金涂层,抛磨后涂层厚度约为 0.5 mm。激光工艺参数为:激光功率 3 kW,光斑直径 8 mm,搭接率 30%,熔覆速率 6 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在激光熔覆过程中,采用氩气作为保护气体;然后,利用脉冲电源对样品进行 0~2 h 的辅助热处理,脉冲电流频率为 150 Hz,脉宽为 50 μs ,平均脉冲电流密度为 200 $\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$ 。激光熔覆设备、涂层制备及脉冲电流处理过程示意图如图 1 所示,实验得到的样品尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 4 mm。

表 1 Q235 钢及 Ni-Cr-Mo 合金粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of Q235 steel and Ni-Cr-Mo alloy powder (mass fraction, %)

| Material | Cr | Mo | Fe | W | Ni | Si | Mn | S | P | C |
|------------------------|----|----|------|---|------|------|------|------|------|------|
| Q235 steel | - | - | Bal. | - | - | 0.37 | 0.08 | 0.04 | 0.04 | 0.16 |
| Ni-Cr-Mo alloy powders | 21 | 13 | 5 | 5 | Bal. | - | - | - | - | - |

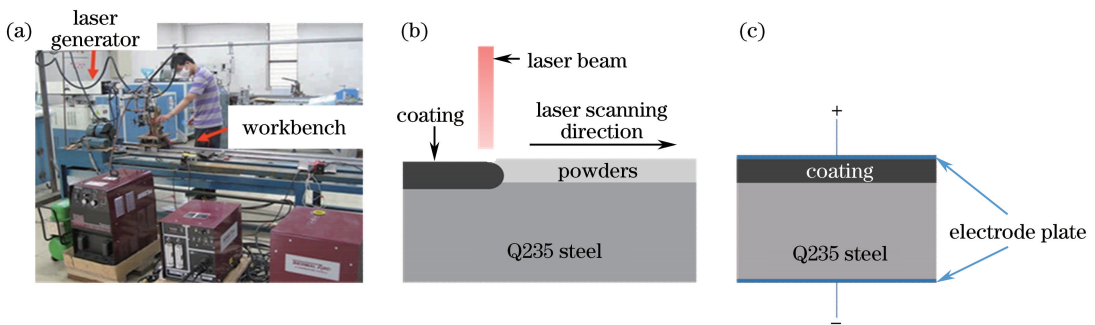


图 1 (a)激光熔覆设备;(b)涂层制备示意图;(c)脉冲电流处理示意图

Fig. 1 (a) Laser cladding equipment; (b) schematic of coating fabrication; (c) schematic of pulsed current processing

采用日本日立公司生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对涂层的微观组织形貌进行观察;通过日本理学公司的 DMAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层的相组成进行分析;利用日本岛津公司生产的 HMV-2T 型显微硬度仪测试涂层和基体的硬度,施加载荷为 0.98 N。采用瑞士万通电化学工作站 Autolab 测试涂层的交流阻抗谱和动电位极化曲线。交流阻抗谱的测试参数为:扫描频率范围 $10^{-2}\sim 10^5$ Hz,电压振幅 ± 5 mV。在稳定的开路电位下进行测试,动电位极化曲线的电压扫描速率为 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。所有电化学实验均使用三电极体系,其中涂层为工作电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,质量分数为 3.5% 的

NaCl 溶液作为腐蚀介质。

3 结果与讨论

3.1 相组成及显微组织分析

不同脉冲电流处理时间下的熔覆层 XRD 图谱如图 2 所示。可以看出,三种脉冲电流处理时间下的涂层均由 γ -Ni、Cr、W 和 Fe 组成的固溶体构成。随着脉冲电流处理时间的增大,涂层中 $\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C}$ 硬质相的特征峰逐渐明显,说明脉冲电流处理有利于该硬质相的形成,从而对涂层的力学性能产生影响。

不同脉冲电流处理时间下的涂层表面形貌如图 3 所示。可以发现,涂层中均无明显的裂纹和孔洞,且不同组织的分布较为均匀。通过观察可知,所

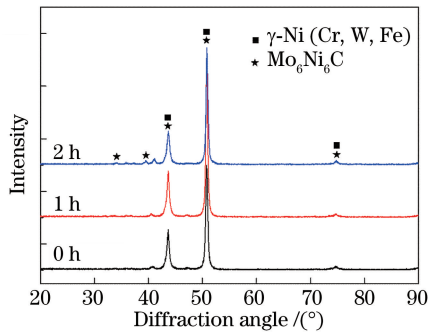


图2 不同脉冲电流处理时间下的熔覆层 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of cladded coatings under different pulsed current processing time

有涂层均由两种组织构成,一种为枝状组织,即初晶相;另一种为网格状组织,即共晶相。然而,不同脉冲电流处理时间下涂层中两种组织的含量存在差异。随着脉冲电流处理时间的增大,共晶组织的含量增大。激光熔覆制备涂层是一个急热急冷的过程,可以减小基体金属的热变形,但也会导致熔覆材料结晶凝固不充分^[16]。因此,当所得涂层再次经历热过程时,会继续进行析晶过程;在一定范围内,脉冲电流处理时间越长,晶界析晶越明显,共晶组织含量越大。脉冲电流处理不仅涉及热效应,电流的施

加还可以促进原子的迁移,并最终对材料的微观组织产生影响。图4所示为脉冲电流处理2 h后涂层的能谱分析(EDS)结果,可以发现,初晶组织主要含有Ni元素,而共晶组织中除了Ni元素外,还包括高含量的Cr、Mo、W元素等。结合图2可知, γ -Ni固溶体主要存在于初晶组织区域,而 $\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C}$ 等硬质相主要存在于共晶组织区域。

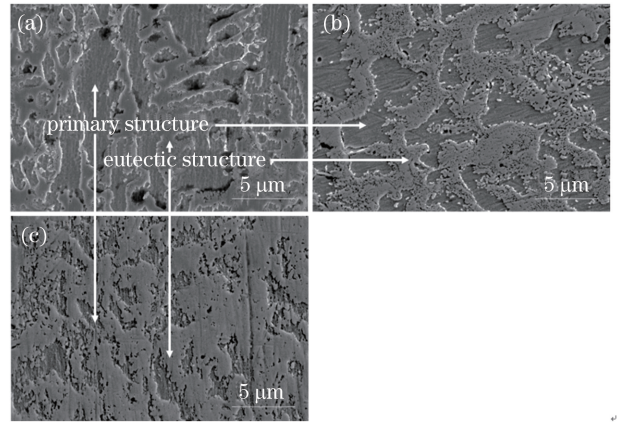


图3 不同脉冲电流处理时间下的熔覆层

表面形貌。(a) 0 h;(b) 1 h;(c) 2 h

Fig. 3 Surface morphologies of cladded coatings under different pulsed current processing time. (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h

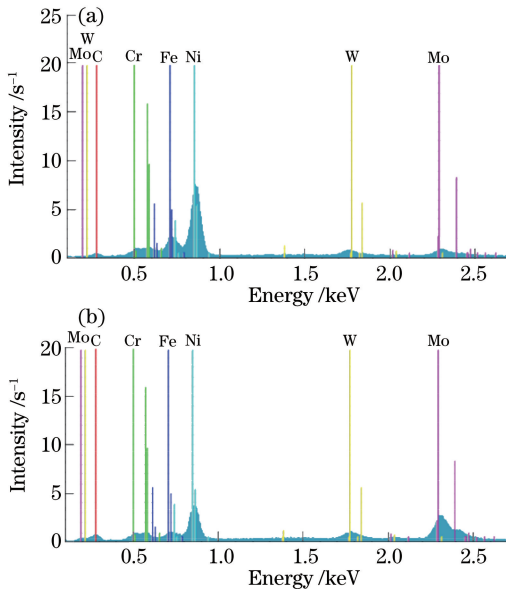


图4 脉冲电流处理2 h后熔覆层的元素组成。(a)初晶组织;(b)共晶组织

Fig. 4 Elementary compositions of cladded coating treated by pulsed current for 2 h. (a) Primary crystal structure; (b) eutectic crystal structure

3.2 涂层硬度

不同脉冲电流处理时间下涂层沿横截面方向的硬度分布如图5所示。可以看到,三种涂层的硬度均高于碳钢基体的硬度,为180 HV。在厚度小于

0.3 mm处,三种涂层的硬度基本相同,平均为360 HV。然而,在表面以下约0.1 mm处,脉冲电流处理1 h和2 h后涂层硬度约为410 HV,比未处理的涂层硬度提高了约15%。三种涂层硬度的差异

| Element | Mass fraction /% |
|---------|------------------|
| Ni | 58.6 |
| Cr | 16.75 |
| Mo | 4.25 |
| W | 2.79 |

| Element | Mass fraction /% |
|---------|------------------|
| Ni | 32.69 |
| Cr | 30.87 |
| Mo | 19.2 |
| W | 4.5 |

主要来自于微观组织和物相的差异。一方面,脉冲电流处理后的涂层具有更高含量的硬质相;另一方面,脉冲电流处理后涂层晶界处的共晶组织含量更大,起到了晶界强化的作用。此外,涂层表面与施加脉冲电流电极板间的接触电阻较大,接触界面温度过高,这可能是脉冲电流对涂层硬度的影响只发生在有限厚度范围内的原因。

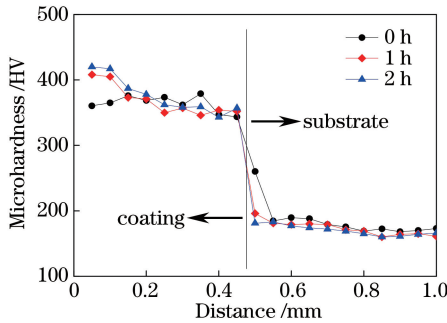


图5 不同脉冲电流处理时间下熔覆层的硬度分布
Fig. 5 Hardness distributions of cladded coatings under different pulsed current processing time

3.3 耐腐蚀性能

不同脉冲电流处理时间后,熔覆层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中浸泡10 d的Nyquist曲线如图6所示, Z' 为复电阻的实部, Z'' 为复电阻的虚部。可以看出,三种涂层的Nyquist曲线均表现为四分之一容抗弧。在开始浸泡时,三种涂层的容抗弧半径均较大,浸泡第二天容抗弧减小且趋于稳定,稳定后的容抗弧实部和虚部值均高达 $10^6 \Omega$ 量级。这表明涂层与腐蚀液接触后,涂层表面与腐蚀液发

生电化学反应,氧化膜的形成使电化学反应很快达到平衡,稳定后的涂层耐腐蚀性能依然较高^[17]。随着脉冲电流处理时间的增大,涂层稳定后的容抗弧半径先增大后减小,即脉冲电流处理1 h的涂层具有最大的稳定容抗弧半径。这种变化趋势与晶界处共晶组织的含量有关,晶界处富Cr、Mo组织的析出提供了更多活性位点,有助于 Cr_2O_3 和 Mo_xO_y 致密氧化膜的形成,进而提高涂层耐腐蚀性能。然而,随着晶界处富Cr、Mo组织的继续析出,初晶组织区域出现图3所示的贫Cr区;初晶组织区域Cr的质量分数为16.75%,而晶界处Cr的质量分数为30.87%,这就导致了腐蚀原电池的出现。同时,晶界处的晶间腐蚀逐渐明显,最终导致涂层耐腐蚀性能的下降。因此,脉冲电流处理对涂层耐腐蚀性能的影响是氧化膜形成与局部腐蚀相互竞争的结果。当脉冲电流处理时间较短时,晶界析出组织使氧化膜的形成占优势;当脉冲电流处理时间达到一定程度后,晶界析出组织导致涂层不均匀化,局部腐蚀占优势,但涂层表面的化学反应仍保持平衡状态。

采用等效电路对Nyquist曲线进行拟合,以定量评价各涂层的耐腐蚀性能,结果如图7所示,其中 R_s 为溶液电阻, Q_{ox} 和 R_{ox} 分别为涂层表面氧化膜的电容和电阻, Z_w 为Warburg阻抗。可以看出,氧化膜表面状态稳定后,脉冲电流处理1 h涂层的溶液电阻高于未处理及处理2 h的涂层的,表明其具有更高的抵抗涂层表面电荷流动的能力,因此,该涂层的耐腐蚀性能更高。

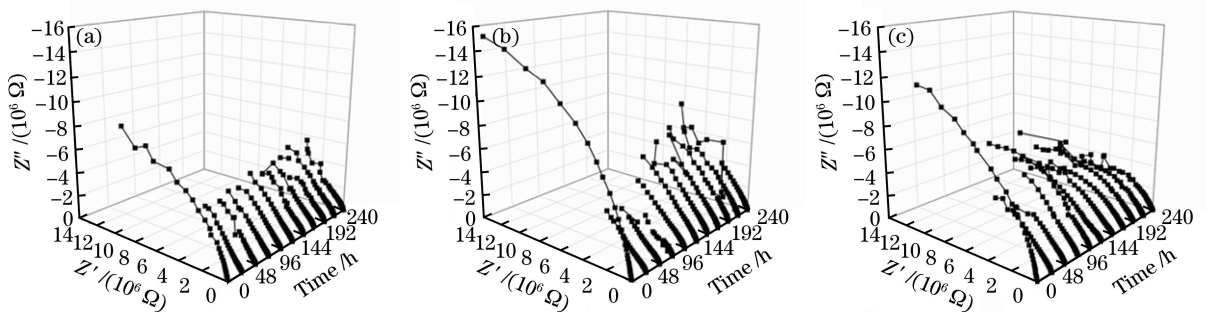


图6 不同脉冲电流处理时间下熔覆层的Nyquist曲线。(a) 0 h;(b) 1 h;(c) 2 h

Fig. 6 Nyquist plots of cladded coatings under different pulsed current processing time. (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h

不同脉冲电流处理时间下涂层的动电位极化曲线如图8所示。对阳极枝和阴极枝的强极化区间,即过电位大于等于100 mV^[18]区间进行拟合,可获得涂层的自腐蚀电位(E_{corr})及自腐蚀电流(I_{corr})。脉冲电流处理1 h后,涂层在相同的过电位下具有更小的阳极极化电流和阴极极化电流,说明阴阳极

的电化学反应得到了有效抑止。根据法拉第定律和均匀腐蚀假设,涂层的平均腐蚀速率可以通过 I_{corr} 进行计算^[19],计算结果见表2。可以看到,脉冲电流处理1 h后,涂层的 I_{corr} 及腐蚀速率比未处理涂层的减小了约50%;而脉冲电流处理2 h后,涂层的腐蚀速率介于脉冲电流处理1 h涂层和未处理涂层之间。

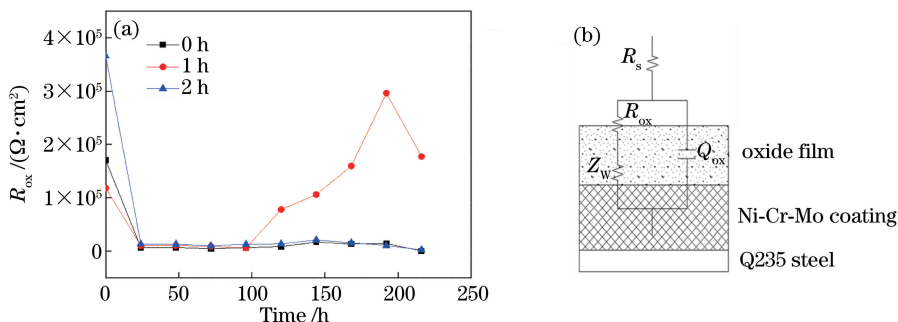


图 7 (a)不同脉冲电流处理时间下熔覆层的 R_{ox} 变化曲线; (b)等效电路示意图

Fig. 7 (a) R_{ox} curves of clad coatings under different pulsed current processing time; (b) equivalent circuit

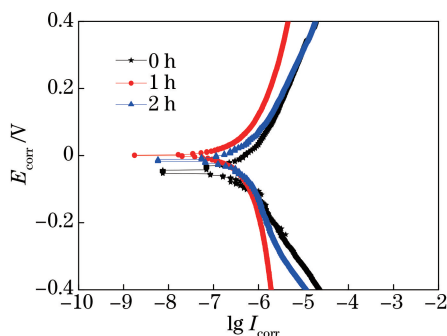


图 8 不同脉冲电流处理时间下熔覆层的动电位极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of clad coatings under different pulsed current processing time

表 2 不同脉冲电流处理时间下熔覆层的腐蚀结果

Table 2 Corrosion results of clad coatings under different pulsed current processing time

| Time /h | 0 | 1 | 2 |
|--|----------|----------|----------|
| Average mole mass /($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | About 60 | About 60 | About 60 |
| I_{corr} /($10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | 5.91 | 3.24 | 5.04 |
| Corrosion rate /($\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$) | 0.0043 | 0.0023 | 0.036 |

4 结 论

利用激光熔覆技术在 Q235 碳钢基体上制备了 Ni-Cr-Mo 合金涂层, 并采用脉冲电流进行了不同时间的辅助热处理, 得到以下结论。

1) 经过 0, 1, 2 h 脉冲电流处理后, 涂层均由初晶组织及共晶组织构成, 脉冲电流处理有助于晶界处共晶组织的析出, 且析出量与处理时间成正比。

2) γ -Ni 固溶体主要存在于初晶组织中, $\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C}$ 硬质相存在于共晶组织中, 且随着脉冲电流处理时间的增大, 硬质相的含量逐渐增大, 涂层的硬度增加。

3) 涂层的自腐蚀电流随脉冲电流处理时间的

增大呈先增大后减小的变化, 其中脉冲电流处理 1 h 的涂层具有最小的自腐蚀电流及腐蚀速率。

致谢 衷心感谢华北电力大学(北京)刘宗德教授课题组在激光熔覆合金涂层制备方面给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Wang Q Y, Pu Y W, Liu S, *et al.* Comparison of hastelloy coating and Fe-based amorphous composite coating prepared by laser cladding on Q235 steel[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(12): 123102.
王勤英, 蒲雨薇, 刘双, 等. Q235 钢表面激光熔覆哈氏合金涂层及铁基非晶复合涂层的比较[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(12): 123102.
- [2] Li L Q, Yao C W, Huang J, *et al.* Characteristics of interdendritic residual austenite in laser cladding of high hardness iron-based coating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(3): 0302011.
李林起, 姚成武, 黄坚, 等. 激光熔覆高硬度铁基涂层枝晶间残余奥氏体体相特征[J]. 中国激光, 2017, 44(3): 0302011.
- [3] Fang L Y, Yao Y S, Yan H, *et al.* TiB₂ reinforced Ni-based gradient coating on copper alloy by laser cladding [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(8): 0802001.
房刘杨, 姚延松, 闫华, 等. 铜合金表面激光熔覆 TiB₂ 增强镍基梯度涂层[J]. 中国激光, 2017, 44(8): 0802001.
- [4] Chen J Y, Conlon K, Xue L, *et al.* Experimental study of residual stresses in laser clad AISI P20 tool steel on pre-hardened wrought P20 substrate [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(27/28): 7265-7273.
- [5] Zhang P L, Yan H, Xu P Q, *et al.* Influence of different annealing temperatures and cooling rates on amorphous and crystalline composite coating [J].

- Surface & Coatings Technology, 2012, 206(23): 4981-4987.
- [6] Xiao Y H. Effects of electropulsing on properties of metal materials[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2005, 19(1): 12-14.
肖蕴华. 电脉冲对金属材料性能的影响[J]. 上海工程技术大学学报, 2005, 19(1): 12-14.
- [7] Lu Z C, Jiang F C, Cheng Y J, *et al.* Progress on mechanisms study of high energy electropulsing on metals[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2015, 22(4): 117-127.
陆子川, 姜凤春, 程玉洁, 等. 高能脉冲电流对金属材料的作用机理[J]. 塑性工程学报, 2015, 22(4): 117-127.
- [8] Cao L G, Zhou R F, Li L, *et al.* Effects of pulsed voltage on solidified microstructure of low overheat hypereutectic high chromium cast iron[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(1): 32-35.
曹良桂, 周荣锋, 李璐, 等. 脉冲电压对低过热过共晶高铬铸铁熔体凝固组织的影响[J]. 热加工工艺, 2017, 46(1): 32-35.
- [9] Bai D, Li L, Zhou R F, *et al.* Effect of pulse current treatment on solidification microstructure of hypereutectic high chromium cast iron[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(1): 76-80.
白丹, 李璐, 周荣锋, 等. 脉冲电流处理对过共晶高铬铸铁凝固组织的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(1): 76-80.
- [10] Hu S C, Shen J, Kong X K, *et al.* Effect of pulse electric current on solidification structure and properties of pure aluminum[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(3): 30-34.
胡仕成, 沈剑, 孔祥奎, 等. 脉冲电流对纯铝凝固组织及性能的影响[J]. 有色金属工程, 2016, 6(3): 30-34.
- [11] Zang H B, Hao W X, Liang B Q, *et al.* Strengthening of 10CrNiCu steel treated by electropulsing[J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41(3): 92-97.
臧恒波, 郝维勋, 梁宝琦, 等. 脉冲电流对10CrNiCu钢的强化作用[J]. 金属热处理, 2016, 41(3): 92-97.
- [12] Lee Y J, Sung H M, Jin Y, *et al.* Improvement of mechanical property of air plasma sprayed tungsten film using pulsed electric current treatment[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 60: 99-103.
- [13] Gu B P, Lai J T, Hu X, *et al.* Application of high-energy oscillating electric current pulse to relieve pulsed-laser surface irradiation induced residual stress in AISI1045 steel[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(2): 473-481.
- [14] Jeong H J, Kim M J, Park J W, *et al.* Effect of pulsed electric current on dissolution of Mg₁₇Al₁₂ phases in as-extruded AZ91 magnesium alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 684: 668-676.
- [15] Huang K, Cayron C, Logé R E. The surprising influence of continuous alternating electric current on recrystallization behaviour of a cold-rolled aluminium alloy[J]. Materials Characterization, 2017, 129: 121-126.
- [16] Zhao X M, Chen J, Lin X, *et al.* Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming inconel 718[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 478(1/2): 119-124.
- [17] Wang Q Y, Zhang Y F, Bai S L, *et al.* Microstructures, mechanical properties and corrosion resistance of hastelloy C22 coating produced by laser cladding [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 553: 253-258.
- [18] Cao C N. Principles of electrochemistry of corrosion [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [19] Qian M, Li D, Liu S B, *et al.* Corrosion performance of laser-remelted Al-Si coating on magnesium alloy AZ91D[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3554-3560.