

激光熔覆制备 316L 涂层组织及腐蚀行为研究

刘朋¹, 陈志凯^{2,3*}, 金全明¹, 朱青海^{2,3}

¹徐州徐工液压件有限公司, 江苏 徐州 221004;

²江苏徐工工程机械研究院有限公司, 江苏 徐州 221004;

³高端工程机械智能制造国家重点实验室, 江苏 徐州 221004

摘要 为提升金属零件表面耐蚀性, 采取激光熔覆技术在 45# 钢基体表面制备 316L 涂层。采用光学显微镜、能谱仪、扫描电镜、显微硬度仪等设备对涂层硬度、组织形貌、晶体类型等进行表征。结果显示, 在一定加工参数下, 涂层与基体呈良好的冶金结合, 晶体类型主要为奥氏体组织, 在晶间处存在少量的 Cr_{23}C_6 。316L 涂层晶体尺寸随着能量密度的增加而增加, 硬度则随之降低。当能量密度小于等于 $19 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时, 涂层易出现球化与毛化现象, 当能量密度过高时, 表面则出现涂层过烧, 导致部分元素被烧损。通过分析腐蚀形貌可知: 316L 涂层的腐蚀失效形式主要为晶间腐蚀, 同时表面存在少量的腐蚀坑; 随着晶间腐蚀的加剧, 45# 钢基体开始出现腐蚀, 表面形成大量的氧化层。

关键词 激光光学; 耐蚀性; 激光熔覆; 316L 涂层; 能量密度; 晶间腐蚀

中图分类号 V261.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.031402

Microstructure and Corrosion Behaviors of 316L Coating Fabricated by Laser Cladding

Liu Peng¹, Chen Zhikai^{2,3*}, Jin Quanming¹, Zhu Qinghai^{2,3}

¹Xuzhou Construction Machinery Group Hydraulics Business Division, Xuzhou, Jiangsu 221004, China;

²Jiangsu Xuzhou Construction Machinery Research Institute Co., Ltd., Xuzhou, Jiangsu 221004, China;

³State Key Laboratory of Intelligent Manufacturing of Advanced Construction Machinery,

Xuzhou, Jiangsu 221004, China

Abstract In the present study, a 316L coating is deposited on the surface of 45# steel substrate using laser cladding technology to improve the corrosion resistance of the metal parts. The hardness, microstructure, and crystal morphology of the coating are characterized by optical microscope, energy dispersive spectroscopy, scanning electron microscopy, microhardness tester, and other equipment. The results show that the coating exhibits good metallurgical bonding with the substrate under certain processing parameters, and that the main crystal type is austenite with the existence of a small amount of Cr_{23}C_6 in the intergranular region. The crystal dimensions of the 316L coating increase with increase in the energy density, while the hardness of the surface subsequently decreases. When the energy density is less than or equal to $19 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$, the coating is prone to spheroidization and roughening. However, when the energy density is too high, the surface of the coating will overheat, resulting in the burning of some elements. Thus, some of the elements are lost owing to the degradation in performance. Moreover, according to the analysis of corrosion morphology, the main type of corrosion failure of the 316L coating is intergranular corrosion, and a small number of corrosion pits occur in the coating as well. With increase in intergranular corrosion, the 45# steel substrate begins to corrode, leading to the formation of an oxide film.

Key words laser optics; corrosion resistance; laser cladding; 316L coating; energy density; intergranular corrosion

OCIS codes 140.3390; 350.0350; 350.3390

收稿日期: 2019-05-29; 修回日期: 2019-07-15; 录用日期: 2019-07-25

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1105800)、江苏省自然科学基金(BK20170245)

* E-mail: chenzhikai2004@126.com

1 引言

液压油缸作为液压系统的关键部件,能高效并稳定地将液压能转换成机械能,因而能使设备精准、稳定的运行。因此,其在海洋装备、工程机械、矿山等领域得到广泛使用。然而,液压油缸服役环境恶劣,特别是海洋、油田等,活塞杆长时间暴露在高浓度 Cl^- 环境,导致活塞杆特别容易被腐蚀而失效。活塞杆的失效将影响整个液压系统的稳定性、精确性以及可靠性。特别是在腐蚀和磨损环境同时存在的情况下,将进一步加速零件的失效^[1]。因此,亟需一种经济有效的方式来提升活塞杆暴露区域的表面质量,从而提升整体液压系统的可靠性。

在众多表面防护处理技术中,最常见的方法是在零件表面制备出一层具有良好耐蚀性与耐磨性的涂层,能有效地消除高侵蚀性元素对基体的影响,如 Cl^- , S^{2-} 。通常所用的表面处理技术包括离子溅射^[2]、超音速火焰喷涂 (HVOF)^[3]、等离子喷涂^[3]、电镀^[4-5]等工艺;研究表明这些工艺均能使零件的耐腐蚀和耐磨性能得到显著改善,并且也详细叙述了不同工艺的改善机理。然而,尽管上述工艺对零件的耐腐蚀性与耐磨性有一定程度上的提升,但是该类技术仍存在一些众所周知的缺点。首先,所形成的涂层太薄,为 $10\sim 100\ \mu\text{m}$,严重制约了零件使用的持久性;其次,涂层与基体的结合强度太差,电镀时一般低于 $100\ \text{MPa}$,而采用超音速火焰喷涂时则在 $50\ \text{MPa}$ 以下。由于涂层材料与基体材料差异太大,腐蚀应力会在涂层与基体结合处集中而造成应力腐蚀。一旦有腐蚀坑或腐蚀裂纹出现,涂层则会迅速脱落,导致基体裸露而加速腐蚀。如文献^[3, 6]报道,所形成的涂层可能含有未熔化的颗粒、残留的孔洞和裂纹等缺陷,高腐蚀性元素将会通过这些缺陷路径与基体反应,从而引起零件的失效。

除了上述提到的表面处理方法,激光技术由于其高能量密度、较小的热影响区和稀释率等因素,已在各个领域得到广泛应用^[7-8]。近几年,有许多关于通过激光熔覆改善材料腐蚀性能的研究。Farahmand 等^[9]研究了激光熔覆不同 La_2O_3 含量的 $\text{Ni}_1\text{-WC}$ 涂层的腐蚀行为;Wang 等^[10]详细表述了激光熔覆 $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ 的组织结构以及如何提升材料耐蚀性机理;孙丽雨等^[11]研究了铁基高 Cr 激光熔覆涂层在 CO_2 环境下的腐蚀行为。由此可见,激光熔覆技术在提升材料的耐蚀性方面有明显的优势。

在激光熔覆过程中,金属粉末的选择尤为重要,

往往直接影响产品质量及应用领域。基于此,本文为提升活塞杆耐腐蚀性能,选取 316L 金属粉末为研究对象,分别研究在不同工艺参数条件下 316L 涂层的显微组织、表面硬度的变化规律,以及 316L 涂层的耐蚀性,并结合扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 以及测试结果,阐明 316L 涂层耐腐蚀机制,用于指导工业生产。

2 试验

2.1 试验材料

通过中走丝线切割设备从活塞杆上截取 $\Phi 80\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$ 的样块,用作熔覆基底材料,其材料类型为 45 号钢。金属粉末选取江苏威拉里公司生产的 316L 粉末,其粒度在 $45\sim 150\ \mu\text{m}$ 范围内呈正态分布,粉末化学成分如表 1 所示。

表 1 316L 金属粉末元素组成(质量分数,%)

Table 1 Elemental compositions of 316L metal powder (mass fraction, %)

Fe	C	Cr	Mo	Si	Mn	Ni
Bal.	≤ 0.08	16-18	2-3	1	2	10-14

2.2 试验方法

激光熔覆过程采用通快碟片式激光器,最大功率为 $4\ \text{kW}$,波长为 $1030\ \text{nm}$ 。采用 Kuka 机械手控制扫描路径,重复定位精度为 $0.05\ \text{mm}$ 。扫描方式为“之”字形扫描,搭接率为 50% 。为研究加工参数对涂层性能的影响,设计不同工艺参数制备激光熔覆涂层。其中 316L 粉末加工参数如表 2 所示。

表 2 316L 金属粉末加工工艺参数

Table 2 Processing parameters of 316L metal powder

Power /W	Scanning speed / ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Powder feeding / ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	Energy density / ($\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$)
2200	10	1.2	44.00
2800	20	2.0	28.00
3400	30	3.4	22.67
3800	40	2.4	19.00
3800	40	4.0	19.00
3800	50	3.0	15.20

为研究不同涂层金相组织的差异,通过标准的金相检测手段对样块进行抛光、腐蚀处理。由于所制备的涂层耐蚀性较强,本文采用王水作为金相腐蚀液,腐蚀时间为 $15\ \text{s}$ 。

采用 Zennium 型电化学工作站的三电极体系进行动电位极化曲线测试。工作电极为激光熔覆涂层,其暴露面积为 $10\ \text{cm}^2$,参比电极为饱和甘汞电

极(SCE),辅助电极为铂丝。腐蚀液是质量分数为3.5%的NaCl溶液,电化学测试在室温下进行,扫描速度为1 mm/s。

盐雾试验过程参照《GB/T 10125-2012:人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》中酸性盐雾试验标准,参照《GB/T 6461-2002:金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》,对熔覆涂层进行等级评价。

采用德国KB30S的显微维氏硬度仪对涂层表面硬度进行测试,载荷为100 g,加载时间为15 s,每个试样测3次取平均值。

3 结果与分析

3.1 表面形貌分析

首先,通过外观质量来评价不同能量密度条件下的熔覆层质量。通过对比分析,当能量密度高时,其对涂层外观质量无影响。但是,能量密度过高容易造成粉末过烧、部分元素烧损等问题,可能会对涂层质量造成不利的影响。当能量密度较低时,由于热量不足,部分熔化的粉末所形成的金属液易吸附于未熔颗粒;同时,因为熔池表面(气液界面)在气液界面张力作用下,都会向着具有最小吉布斯表面自由能的球形表面转变,所以熔池必然会发生球化^[12],如图1所示。对于316L涂层,能量密度小于等于 $19 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时,表面开始出现严重球化现象。此外,在低能量密度时大量未熔金属粉末粘结在部分熔化的金属颗粒或熔池表面,导致316L涂层表面呈现毛化与球化现象。



图1 能量密度小于等于 $19 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时的316L涂层表面
Fig. 1 Surface of 316L coating when energy density is less than or equal to $19 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$

3.2 显微组织与硬度分析

通过标准的金相测试步骤得到的316L涂层显微组织如图2所示。如图2(a)所示,316L涂层内部无裂纹、气孔、未熔颗粒等缺陷,组织基本为奥氏体,在涂层与基体交界处出现明亮带,证明涂层与基体

结合为冶金结合。从底部向顶部,组织类型分别为平面晶、胞状晶、柱状晶与等轴枝晶。图2(b)所示为高倍数镜下的胞状晶组织,通过高倍数图像可以看到,在胞状晶晶界处有大量颗粒析出,文献[13]表明颗粒类型主要是 Cr_{23}C_6 。该类型颗粒的出现极易导致激光熔覆涂层出现晶界腐蚀,这是由于在316L涂层冷却过程中颗粒在敏化温度区间停留时间过久,导致奥氏体中Cr与C向晶界迁移,但C原子迁移驱动能小于Cr原子迁移能,因此在晶界处的Cr被大量消耗,使晶界出现贫铬区。图2(c)所示为典型的柱状晶组织,在奥氏体组织凝固过程中温度梯度过大,使奥氏体朝单一方向生长,从而在表面形成柱状晶组织;同时,成分偏析也造成部分区域过冷度发生变化,这些区域内也会出现少量的二次枝晶臂。通过图2(d)可以看到,在多道搭接过程中,搭接区组织无明显变化,基本保持原有的晶体类型与尺寸,只是二次加热与凝固导致晶体取向发生了变化。根据Hall-Petch公式,硬度与晶粒尺寸成反比,且从横向来看晶粒尺寸相差不大,这表明涂层在横向的硬度一致性较好。

不同工艺参数条件下,316L涂层硬度曲线如图3(a)所示。由图3(a)可以看到,随着能量密度的增加,也就是扫描速度降低,涂层硬度随之降低。通过对比分析能量密度为 $19 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 、 $28 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 与 $44 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时的显微组织发现,随着能量密度的降低,其组织逐渐变细,也表明了硬度增加的区域。因此,通过分析组织的变化规律能很好地解释硬度递减的趋势。本文通过对比分析可知:制备过程中能量密度的不同导致单位时间内单位面积的涂层所吸收的热量也不同,因此,随着热量的增加,也就是能量密度的增加,涂层被加热的温度较高,冷却速度较慢,保温时间增加,导致晶粒尺寸回火长大,引起硬度的下降;同时,当能量密度较大时,由于移动速度过慢, $t + \Delta t$ 时间仍会对 t 时间所制备的涂层持续加热,且加热时间较长一样会导致涂层实际冷却速度较慢,对前涂层起到回火处理的效果,一样引起硬度的降低。综上所述,在激光熔覆过程中,后一道对前一道的持续加热与保温的作用会引起涂层的“自回火”现象,而回火程度则与加工时能量密度密切相关。因此,在指标要求满足的前提下,尽可能选择能量密度低、速度快的加工参数,所制得的涂层具有较高的硬度。

在扫描电镜的3000倍高倍数下观察316L涂层显微组织,如图4所示,大量颗粒状碳化物组织出

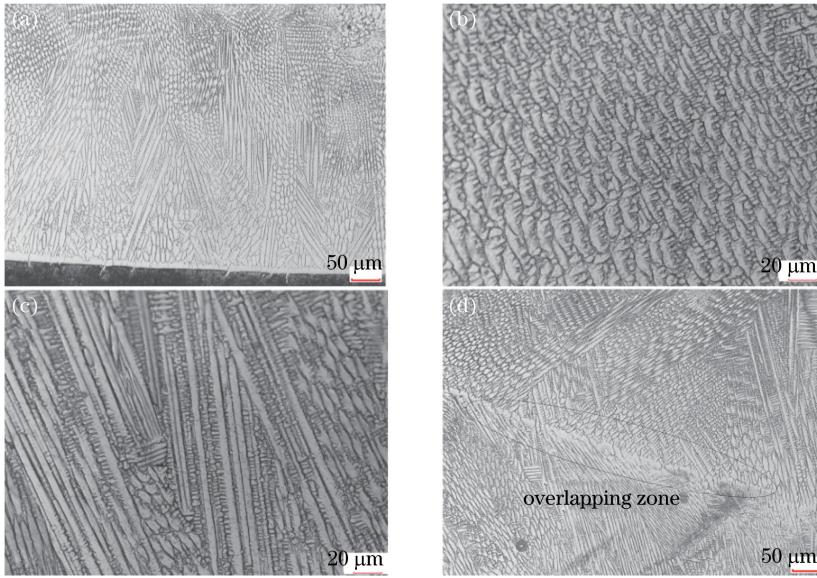


图 2 316L 涂层显微组织图。(a)截面形貌;(b)胞状晶组织;(c)柱状晶组织;(d)搭接区组织

Fig. 2 Microstructures of 316L coating. (a) Cross-sectional morphology; (b) microstructure of cellular crystal; (c) microstructure of columnar crystal; (d) microstructure of overlapping zone

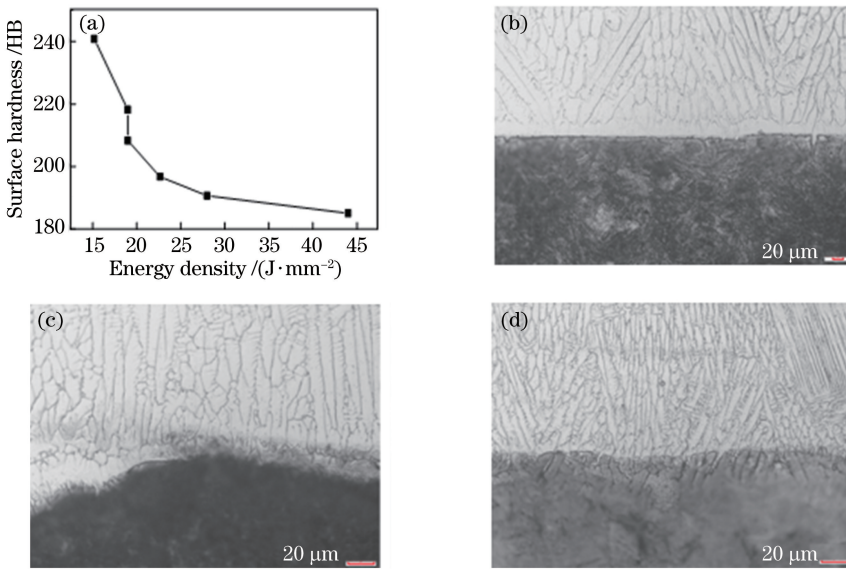


图 3 316L 涂层硬度与能量密度关系图及显微组织示意图。(a)不同能量密度下涂层硬度;(b)~(d)能量密度为 19, 28, 44 J · mm⁻²时的显微组织

Fig. 3 Relationship between hardness and energy density of 316L coating and schematic of microstructures. (a) Hardness of coating under different energy densities; (b)~(d) microstructures under energy densities of 19, 28, and 44 J · mm⁻², respectively

现在晶界处,通过上述分析可知,该颗粒类型为 Cr₂₃C₆,为了进一步分析该碳化物产生的原因,本文采用 EDS 分别对晶粒处(P1)与晶界处(P2)的元素含量进行分析,其分析结果如表 3 所示。结果显示,在晶界和晶粒处,所形成组织中 Fe、Ni、Mo 含量基本保持不变,与粉末中各成分含量基本保持一致,由此可以证明,Fe、Ni、Mo 在熔覆层中属于均匀分布,

不会因熔覆层回火而发生原子迁移。但是,对于 Cr 而言,理论上 Cr 的分布应与其他元素分布规律一致,均匀分布在熔覆层内。但是表 3 显示晶界处 Cr 含量明显高于晶粒处,由此可以证明在熔覆层冷却的过程中于一定温度范围(敏化温度)内保温一段时间会引起 Cr 向晶界处迁移,导致晶界处的 Cr 增加,也证明了上述的原子迁移过程。

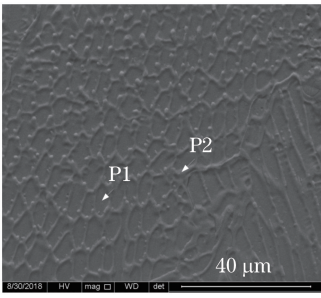


图4 3000高倍数下316L涂层扫描电镜图像
Fig. 4 SEM image of 316L coating under magnification of 3000

3.3 耐蚀性测试与分析

通过电化学测试基体与316L熔覆层,研究其耐蚀性以及腐蚀变化规律,对应极化曲线如图5所示。由图5(a)可以看到,基体表面自腐蚀电位为

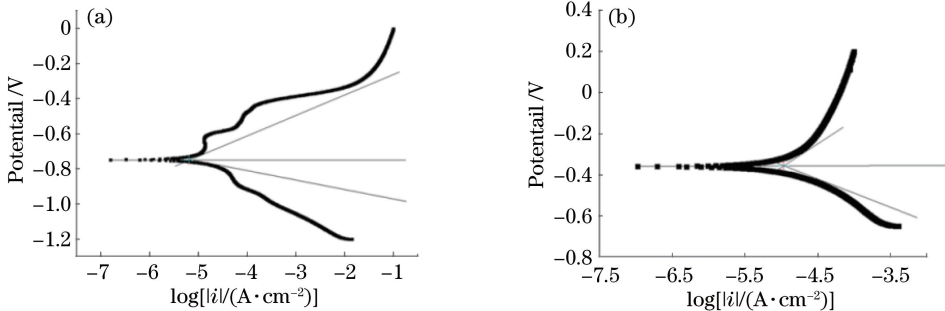


图5 极化曲线。(a)基体;(b)316L熔覆层
Fig. 5 Polarization curves. (a) Substrate; (b) 316L coating

盐雾试验过程参照《GB/T 10125-2012:人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》中酸性盐雾试验标准,结果如图6所示。通过对比试验发现:在16 h时,基体出现严重腐蚀,而316L涂层则未出现任何腐蚀;当经过96 h后,通过体式显微镜观察到熔覆层表面出现了轻微腐蚀痕迹,此时腐蚀等级为9级;当经过350 h盐雾试验后,通过肉眼观察,熔覆层腐蚀等级为6级。由此可见,激光熔覆316L涂层后,其表面耐蚀等级较基体有显著提升。

在经过350 h酸性盐雾试验后,通过扫描电镜对316L涂层表面腐蚀区域形貌进行观察,如图7所示。从图7(a)中可以看到,涂层的腐蚀失效特征主要是氧化物与点蚀坑(虚线区域)。在高倍数下对氧化物区域进行分析,如图7(b)所示,涂层表面主要表现为大量疏松的氧化物,而且氧化物区域含有大量的贯穿裂纹。同时,未被氧化物所覆盖的涂层表面则出现大量的龟裂裂纹,为典型的晶间腐蚀形貌。因此可以推断该涂层的失效过程:贫铬区的产生导致涂层易出现晶间腐蚀,随着腐蚀时间的进一

表3 P1和P2点各元素含量(质量分数,%)

Table 3 Elemental contents of P1 and P2 points (mass fraction, %)

Position	Cr	Fe	Ni	Mo
P1	17.20	66.42	13.23	3.16
P2	18.92	65.03	13.04	3.01

-0.748 V,腐蚀电流密度则为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。然而,从图5(b)中可以得知,316L涂层的自腐蚀电位明显发生上移,约为-0.355 V,表明316L涂层耐蚀性能明显优于未处理表面,此时腐蚀电流密度约为 $2.38 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,由此可以证明熔覆层腐蚀速率也明显低于基体。通过上述显微组织结构分析可知,熔覆层组织基本上属于奥氏体组织,同时还含有大量的Cr、Ni、Mo等耐蚀元素,因此,316L熔覆层表现出良好的耐蚀性。

步增加,裂纹宽度进一步增加,导致贯穿涂层的裂纹的形成,直至延伸到基体部分,高腐蚀性元素通过贯穿的裂纹与基体表面接触,从而形成大量的氧化物。由于氧化物依附于裂纹的出现,并且氧化物本疏松多孔,所以在氧化物层也会出现大量的裂纹。因此,为了进一步提升激光熔覆316L涂层的耐蚀性,需要考虑如何消除所产生的贫铬区,本课题组将在以后的工作中进一步研究。

4 结 论

本文采取激光熔覆技术在45#钢基体表面制备316L涂层来提升其耐蚀性,得出以下结果:1)激光熔覆制备316L涂层,在能量密度小于等于 $19 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时,表面易出现球化与毛化现象,为制备质量较好的涂层,应选择高能量密度的加工参数,但能量密度过高则易出现涂层过烧的现象;2)316L涂层在激光熔覆制备的过程中会出现自回火现象,晶粒尺寸随着能量密度的增加而增加,涂层硬度则随之而降低;3)在制备过程中316L涂层表面会形

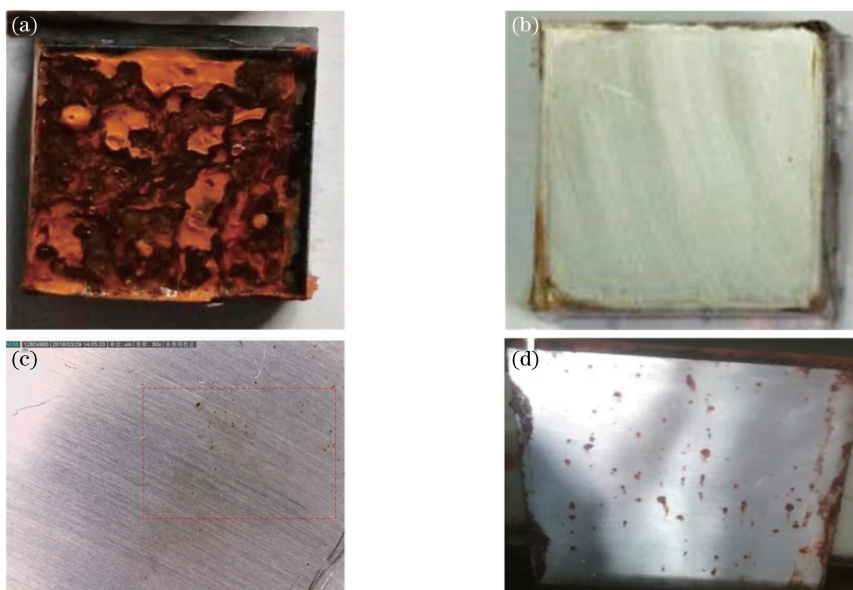


图6 不同时长酸性盐雾试验后,基体与316L涂层的表面腐蚀形貌。(a)基体,16 h;(b)316L涂层,16 h;
(c)316L涂层,96 h;(d)316L涂层,350 h

Fig. 6 Corrosion morphologies of substrate and 316L coating after suffering acid salt spray tests with different time.
(a) Substrate after 16 h; (b) 316L coating after 16 h; (c) 316L coating after 96 h; (d) 316L coating after 350 h

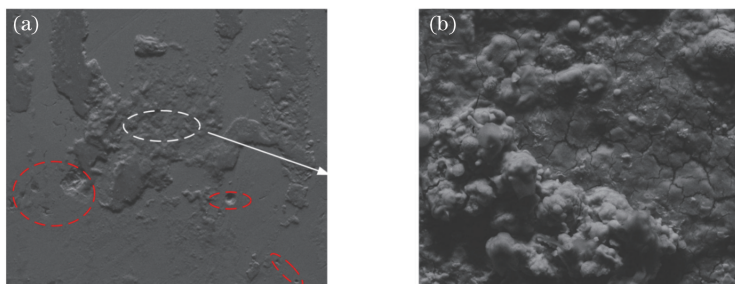


图7 在350 h酸性盐雾试验后,316L涂层的微观表面腐蚀形貌。(a)100×;(b)500×

Fig. 7 Micro corrosion morphologies of 316L coating after suffering acid salt spray for 350 h. (a) 100×; (b) 500×

成大量的贫铬区,对耐蚀性有负面的影响,但较基体而言,自腐蚀电位明显上移,表明其耐腐蚀性明显优于基体;4) 在腐蚀316L涂层的过程中,首先发生晶间腐蚀行为,随着腐蚀加剧,图层上会形成贯穿裂纹,从而转变成45#钢基体出现腐蚀。

参 考 文 献

- [1] Moustafa S F, Abdel-Hamid Z, Baheig O G, et al. Synthesis of WC hard materials using coated powders [J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, 22(5): 596-601.
- [2] Lang F Q, Yu Z M. The corrosion resistance and wear resistance of thick TiN coatings deposited by arc ion plating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 145(1/2/3): 80-87.
- [3] Tuominen J, Vuoristo P, Mäntylä T, et al.

Corrosion behavior of HVOF-sprayed and Nd-YAG laser-remelted high-chromium, nickel-chromium coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, 11(2): 233-243.

- [4] Shi L, Sun C F, Gao P, et al. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(10): 3591-3599.
- [5] Huang C A, Chuang C H, Lin C K. Wear and corrosion resistance of Cr-C deposits obtained from a trivalent chromium electroplating bath with the addition of nanosized Al_2O_3 powder [J]. *Trends in Neurosciences*, 2012, 14(9): 389-90.
- [6] Berger L M, Lipp K, Spatzier J, et al. Dependence of the rolling contact fatigue of HVOF-sprayed WC-17%Co hardmetal coatings on substrate hardness[J]. *Wear*, 2011, 271(9/10): 2080-2088.

- [7] 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.
- [8] Dehm G, Bamberger M. Laser cladding of Co-based hardfacing on Cu substrate [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(24): 5345-5353.
- [9] Farahmand P, Kovacevic R. Corrosion and wear behavior of laser clad Ni-WC coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276: 121-135.
- [10] Wang H M, Wang C M, Cai L X. Wear and corrosion resistance of laser clad Ni₂Si/NiSi composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 168(2/3): 202-208.
- [11] Sun L L, Zhu C, Wang Y, et al. Carbon dioxide corrosion behavior of Fe-based high chromium laser cladding coating [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2012, 35(5): 22-26.
- 孙丽丽, 朱闯, 王勇, 等. Fe 基高 Cr 激光熔覆涂层 CO₂ 腐蚀行为研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2012, 35(5): 22-26.
- [12] Wu W H, Yang Y Q, Wang D. Balling phenomenon in selective laser melting process [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 38(5): 110-115.
- 吴伟辉, 杨永强, 王迪. 选区激光熔化成型过程的球化现象 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(5): 110-115.
- [13] Kain V, Chandra K, Adhe K N, et al. Effect of cold work on low-temperature sensitization behaviour of austenitic stainless steels [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 334(2/3): 115-132.