

激光与光电子学进展

激光熔覆 35.8%Fe-20%Ti-20%Al-24%Cr-0.2%Y₂O₃ 涂层组织与性能研究

姜弘毅, 赵信毅*, 李天庆, 朱强, 王丹, 雷玉成**

江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 采用激光熔覆工艺在 304 不锈钢板表面制备质量分数 35.8%Fe-20%Ti-20%Al-24%Cr-0.2%Y₂O₃ 的合金涂层, 并对涂层的组织、元素分布和力学性能等进行了表征。结果表明:激光功率 2200 W、扫描速率 5 mm/s、搭接率 50% 条件下, 获得的一次成型涂层, 其组织均匀致密, 无裂纹、气孔等缺陷; 涂层与基体间为冶金结合, 稀释率为 7.31%; 涂层相组成为 (Fe, Cr)Al、Y₂TiO₇ 和 TiO₂, 晶粒平均尺寸为 6.7 μm; 涂层具有较高的硬度和良好的高温耐磨性能, 硬度达到 550 HV (基体为 210 HV), 400 °C 条件下磨损试验质量损失率仅为 304 不锈钢的 3.67%。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 合金涂层; Y₂O₃; 耐磨涂层

中图分类号 TG174.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1916003

Microstructure and Properties of 35.8%Fe-20%Ti-20%Al-24%Cr-0.2%Y₂O₃ Coatings Prepared by Laser Cladding

Jiang Hongyi, Zhao Xinyi*, Li Tianqing, Zhu Qiang, Wang Dan, Lei Yucheng**

School of Materials Science & Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China

Abstract The alloy coating with mass fraction of 35.8%Fe-20%Ti-20%Al-24%Cr-0.2%Y₂O₃ was fabricated on the surface of 304 stainless steel by laser cladding process. The microstructures, elemental distributions, and mechanical properties of the coating were characterized. The results show that under the conditions of laser power of 2200 W, scanning velocity of 5 mm/s, and overlapping rate of 50%, the obtained coating has a uniform and dense structure without defects such as cracks and pores. There is a metallurgical bond between the coating and the substrate, and the dilution rate is 7.31%. Phase compositions of the coating are mainly (Fe, Cr)Al, Y₂TiO₇, and TiO₂. The average grain size is less than 6.7 μm. As a result, the coating has high hardness and good high temperature wear resistance, the hardness reaches 550 HV (the substrate is 210 HV). The mass loss rate of wear test at 400 °C is only 3.67% of that of 304 stainless steel.

Key words laser technique; laser cladding; alloy coating; Y₂O₃; wear resistance coating

1 引言

第四代核能系统铅冷快堆冷却剂的首选材料液态铅铋共晶合金(LBE)具有低熔点、高沸点、低黏度、低活性、优异的导热性等理化性能。但LBE会对结构钢造成氧化腐蚀、机械冲蚀、溶解腐蚀、晶间脆化等影响^[1-5], 并且随着LBE流速增大, 晶间腐蚀和氧化腐蚀进一步增强^[6-7]。激光熔覆作为一种广泛应用于材料表面强化和材料修复的技术, 具有稀释率低、冷速度快、热变形小等特点, 通过在基材表面熔覆不同的合金材

料, 可以在不损伤本体性能的同时提升工件的耐蚀、耐磨损、耐高温性能, 是当前热门的LBE防护技术^[8-10]。

已有研究表明, 致密的陶瓷氧化物涂层可以在LBE环境下实现对基体的保护。Al₂O₃和TiO₂是较为有效的陶瓷层, 已有诸多研究表明此二者在静态LBE环境下均具有良好的耐腐蚀性和稳定性。Ferré等^[11-12]将Al₂O₃涂层在550 °C的静态LBE环境下腐蚀500 h, 发现陶瓷层无明显腐蚀痕迹。Glasbrenner等^[13]在350 °C的静态LBE条件下, 对TiN+Cr涂层预加载荷进行腐蚀试验尝试, 涂层表面形成了TiO₂氧化膜,

收稿日期: 2021-08-24; 修回日期: 2021-09-24; 录用日期: 2021-09-29

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20200915)、江苏省“双创博士”项目

通信作者: *zhaoxinyi21@126.com; **yclei@ujs.edu.cn

TiO₂陶瓷层表面未出现明显缺陷。例如 Wu 等^[14]制备的 AlTiN 涂层,表面形成 Al₂O₃和 TiO₂组成的氧化层,这两种陶瓷相之间能形成固溶强化,所形成的复合陶瓷层更加致密均匀,可以更为有效地阻止静态 LBE 中的 Pb、Bi、O 元素向基体的扩散。

上述陶瓷涂层虽然能够阻止重金属元素的扩散,但是普遍与基体结合性较差,在动态 LBE 的冲蚀作用下,易发生脱落。相比之下,由含有 Al、Ti 等活性元素合金制备的合金涂层,易与基体形成冶金结合,在 LBE 环境下拥有更优秀的稳定性和更长的使用寿命。即使涂层表面氧化膜被冲蚀剥落,在露出的合金涂层表面仍可以形成新的致密氧化膜。Al、Ti 本身具有较强的活性,易与高温 LBE 中溶解的 O 元素反应形成 Al₂O₃、TiO₂。Fe、Cr 可以在 LBE 环境下形成致密的 FeCr₂O₄,对基体起到良好的保护作用。在同等条件下,Fe、Cr、Ti、Al 生成氧化物的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_{Al_2O_3}^\ominus < \Delta_r G_{TiO_2}^\ominus < \Delta_r G_{Cr_2O_3}^\ominus < \Delta_r G_{Fe_2O_3}^\ominus$,因此 FeCrAlTi 合金涂层表面形成的氧化膜主要为 TiO₂、Al₂O₃,以及少量 Fe、Cr 的氧化物^[15]。但是,这些氧化物在长期腐蚀的过程中亦会出现剥落。Fetzer 等^[16]和 PalDey 等^[17]的研究表明,随着 LBE 环境温度的升高,合金涂层的氧化速率、涂层表面氧化膜的剥离速率均大幅加快,导致涂层迅速失效。因此,设法提高涂层与基体、氧化层与涂层之间的结合强度十分重要。

有研究指出,Cr 也能起到细化晶粒和稳定铁素体相的作用,从而增强合金涂层在 LBE 环境下的性能。同时添加 Fe、Cr 元素,可以与 Al 元素形成金属间化合物来降低 Al 元素的活性,延缓 Al₂O₃ 生长速度^[16]。此外,添加稀土氧化物可以实现固溶强化、弥散强化、晶界强化及位错强化等效果,从而提高材料整体的强度与硬度,减缓涂层被氧化的速度。常用的氧化物弥散强化相为 Y₂O₃。London 等^[18]探究了 Fe-Ti-Cr-Y₂O₃ 合金中的相组成,发现 Ti 与 Y₂O₃ 会发生化学反应,在氧

化物中形成大量分散的化学计量比的 Y₂Ti₂O₇ 团簇。Sakasegawa 等^[19]发现提高合金中 Ti 对 Y 的质量分数比例,能够增加尺寸仅为十几纳米的弥散氧化物的数量。所形成的这些 Y 的氧化物能阻止金属元素向晶界外的扩散,使得氧化主要通过气相氧的扩散,从而减缓涂层的氧化速率^[20]。

激光熔覆制备含 Y₂O₃ 的合金涂层已有一定研究。Zhang 等^[20]采用激光熔覆预置层法制备了 Fe-Ti-Cr-Mo-B-C-Y₂O₃ 涂层,研究了该涂层 600 °C 的氧化曲线,得出添加适量 Y₂O₃ 能使涂层达到最低的氧化速率。白杨等^[21]在 Q235 碳钢表面通过激光熔覆制备了 316L 不锈钢耐蚀底层和 316L+(ZrO₂-8% Y₂O₃) 防滑面层。Wang 等^[22]用激光熔覆预置层法制备了 (Ti,Mo)B₂-(Ti,Mo)C-(Fe,Cr)₇C₃-Y₂O₃ 陶瓷增强铁基复合涂层,均发现添加适量 Y₂O₃ 能够使涂层拥有最佳的耐磨性能。但是当 Y₂O₃ 添加量过大时,涂层易出现开裂从而降低性能^[20-22]。此外,激光熔覆制备涂层受工艺参数影响较大,如激光功率、搭接率、扫描速率等^[23-24]。

本文根据已有研究成果,选用优化的 Fe-Ti-Al-Cr 粉末配比^[25],在此基础上添加少量 Y₂O₃,采用激光熔覆预置层法在 304 不锈钢板表面制备 Fe-Ti-Al-Cr-Y₂O₃ 涂层。并对涂层的宏观形貌、微观组织、硬度、高温耐磨性能进行分析,以期对耐 LBE 腐蚀涂层设计提供依据。

2 试验材料与方法

试验基体材料选择 304 不锈钢,成分符合 ASTM A276 标准,如表 1 所示。制成 100 mm×50 mm×10 mm 的 304 钢板材,激光熔覆试验前以 400 目砂纸磨平表面并清洗,去除表面油污和氧化层。熔覆所用粉末由 Fe、Ti、Al、Cr、Y₂O₃ 的纯粉称量,并采用球磨的方式混合均匀,混合粉末质量分数如表 2 所示。球磨混合球料比 1:1,球磨混合 20 h,用于试验的粉末粒径 ≤45 μm,试验前置入真空干燥箱 200 °C 保温 2 h。

表 1 304 不锈钢成分

Table 1 Chemical composition of 304 stainless steel

Element	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
Mass fraction / %	≤0.080	≤2.000	≤0.045	≤0.030	≤1.000	18.000-20.000	8.000-11.000	Bal.

表 2 Fe-Ti-Al-Cr-Y₂O₃ 混合粉末成分

Table 2 Chemical composition of Fe-Ti-Al-Cr-Y₂O₃ mixed powder

Element	Fe	Cr	Al	Ti	Y ₂ O ₃
Mass fraction / %	35.8	24.0	20.0	20.0	0.2

试验采用的激光熔覆系统如图 1(a) 所示。通过模具控制预置层厚度为 0.5 mm,将混合后的合金粉末均匀铺在基体钢板表面,再用玻璃棒刮去多余粉末。用全自动粉末压片机压实粉末,压强 20 GPa,保压 5 min。激光设备为 6 kW 激光加工系统[图 1(b)],在

试验过程中持续通入过量氩气,保证熔覆在氩气氛围下进行。本试验的工艺参数通过前期正交试验确定,参数选择范围如下:激光功率为 1800~2200 W,扫描速率为 0.5~0.7 mm/s,搭接率为 20%~50%。最终确定的最佳工艺参数如表 3 所示。

试验得到涂层宏观形貌如图 1(b) 所示,涂层表面连续平整,未观察到宏观裂纹存在。切割出 10 mm×10 mm×10 mm 的试样用于测试分析。涂层试样截面打磨抛光,采用 5%HF+10%HNO₃+85%H₂O 混合腐蚀液腐蚀,制成金相试样备用。

表 3 激光熔覆工艺参数

Table 3 Parameters in laser cladding process

Laser power /W	Scanning velocity / $(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Thickness of preplaced powder /mm	Overlapping rate /%
2200	5	0.5	50

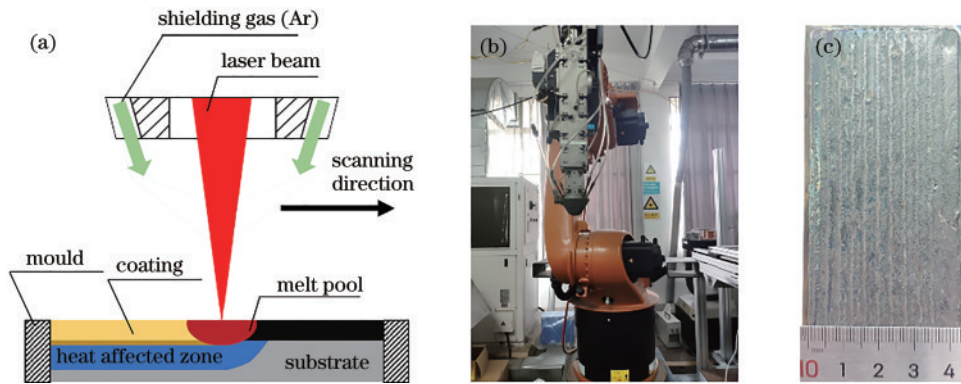


图 1 激光熔覆试验。(a)激光熔覆预置层法；(b) 6 kW 激光加工系统；(c)涂层宏观形貌

Fig. 1 Laser cladding experiment. (a) Laser cladding with preplaced powder; (b) 6 kW laser processing system; (c) macro-morphology of coating

采用蔡司 Observer. Z1m 金相显微镜对涂层截面进行金相组织观察。采用奥林巴斯 OLS4100 激光共聚焦显微镜对涂层表面线粗糙度和面粗糙度进行表征。采用 NovaNamo450 扫描电子显微镜 (SEM) 进行涂层截面组织观察,并用能谱仪 (EDS) 分析涂层内和涂层/基体过渡区域元素分布。采用 X 射线衍射 (XRD) 分析仪对磨去表面氧化物的涂层物相组成进行分析,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描速度为 $10 (^{\circ})/\text{min}$ 。电子背散射衍射 (EBSD) 设备为牛津 Nordly max3,用以测算晶粒尺寸。显微硬度计为 FM-ARS900,精度符合 JIS B7734/B725、ASTM E-384 及 ISO 6507-2 等规范要求,加载载荷 300 gf ($1\text{ gf}=0.0098067\text{ N}$),加载时间 15 s ,从距涂层表面 $150\ \mu\text{m}$ 开始,以步长 0.15 mm 测量硬度。

为评价高温 LBE 高速流条件下涂层对基体材料的保护能力,对比分析了涂层与基体的高温摩擦磨损性能。图 2 为销盘磨损试验示意图,试验参考 ASTM G99-05 (2016) 销盘磨损标准。高温摩擦磨损试验在空气中进行,温度为 $400\ ^{\circ}\text{C}$,载荷为 150 N ,磨损线速度

为 0.188 m/s ,试验时间为 60 min ,总磨程为 676.800 m 。对磨盘尺寸为 $\text{O}53.6\text{ mm}\times 7.9\text{ mm}$,材料为经规范热处理加工的 6542 高速钢,试验前后对磨盘硬度均在 980 HV 左右。针对 304 不锈钢与含涂层的销试样分别执行三组试验,销尺寸 $\text{O}4.64\text{ mm}\times 10.7\text{ mm}$,磨损试验前用 400 目砂纸磨平销表面,清洗干净并吹干。试验完成后,超声波清洗销、盘,去除磨屑。测量销的尺寸、质量变化。采用激光共聚焦显微镜测试试验前后销表面的粗糙度,以 SEM 表征销表面形貌,并以 EDS 分析盘表面的元素分布。

3 分析与讨论

3.1 涂层的 XRD 分析

图 3 为涂层的 XRD 图样,结果表明,涂层由三种物相构成。(Fe, Cr)Al 衍射峰强度最高,是具有显著优势的基体相,在 2θ 为 42.889° 、 50.314° 、 80.914° 处出现

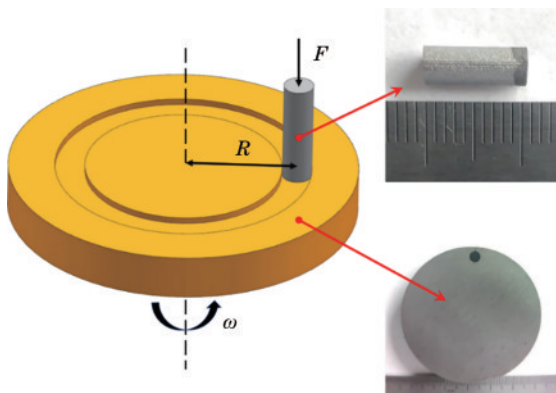


图 2 销盘磨损试验示意图

Fig. 2 Diagram of wear test equipment

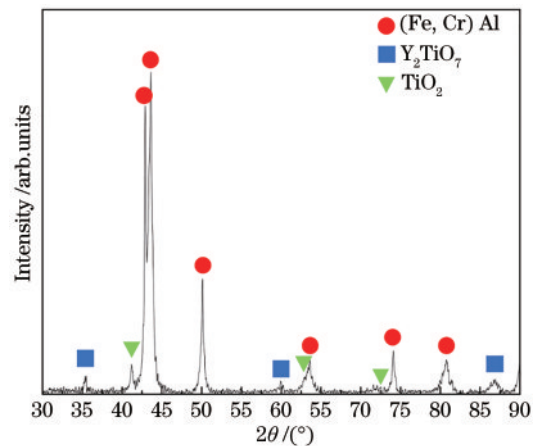


图 3 合金涂层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of alloy coating

了(3 0 3)、(4 2 2)、(6 4 2)特征峰,符合JCPDS 51-0961;在 2θ 为 43.450° 、 63.695° 、 74.103° 处出现了(6 4 2)、(12 0 4)、(4 2 12)特征峰,符合JCPDS 51-0962^[26-27]。这两种卡片编号对应的物相主要区别在其中Cr的化学计量比高低,表明在涂层的合金相中存在Cr的分布不均匀现象。这是由于激光熔覆过程中:沿激光扫描方向温度梯度较为密集,此时熔池内的流动较为剧烈;而沿激光扫描反方向温度梯度较为稀疏,导致熔池流动较为平缓。熔池尾部因热量累积,温度梯度较小,形成了阻碍流动的糊状区,导致了Cr元素的富集^[28]。 Y_2TiO_7 是Ti元素与 Y_2O_3 反应生成的物相,在 2θ 为 35.548° 、 60.054° 、 86.091° 处出现了(4 0 0)、(5 3 3)、(8 4 0)特征峰,符合JCPDS 42-0413^[29-30]。此外,还有析出的 TiO_2 (Rutile)相,在 2θ 为 41.225° 、 62.740° 、

72.408° 处出现了(1 1 1)、(0 0 2)、(3 1 1)衍射峰,符合JCPDS 21-1276^[31-32]。 $Ti-Y-O$ 的存在形式与London等^[18-19]的研究结果一致。

3.2 涂层的组织分析

图4为熔覆层金相组织,可以看出,基体组织与熔覆层融合良好,形成了冶金结合,结合界面形貌均匀,涂层内无气孔及裂纹等缺陷[图4(a)]。这是因为制备预置层的粒径 $\leq 45\ \mu m$,干燥后粉体内夹杂的少量水分已被蒸干,且压实后的预置层较为紧密。较小的扫描速度使得激光加热过程中,预置层内的杂质、气体有充足的时间上浮到熔池表面,从而得到缺陷较少的涂层。涂层稀释率为基体熔化面积与整个熔覆涂层面积的比值,计算得到稀释率为7.31%。

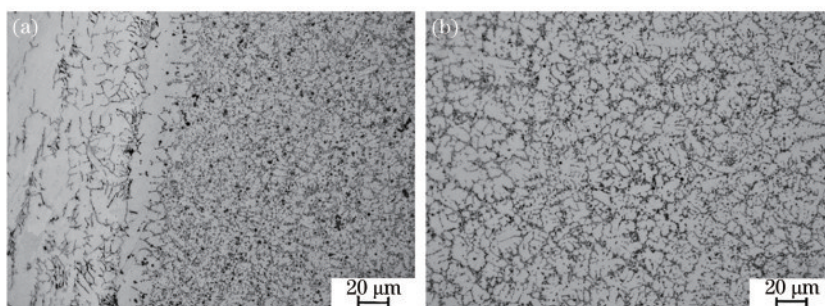


图4 金相组织图像。(a)过渡层;(b)涂层

Fig. 4 Metallographic images. (a) Transition area; (b) coating

图4(b)为涂层组织的金相图像。结合XRD分析结果可以判断,基体(浅色区域)为(Fe,Cr)Al合金相。该相是Fe、Cr、Al粉末在Ar氛围下生成的金属化合物,呈现为枝晶状的铸态组织特征^[16]。合金相晶粒之间分布的深色区域主要为 Y_2TiO_7 相,该相是Ti元素与受激光照射分解的 Y_2O_3 发生反应生成的物相, Y_2TiO_7 相与(Fe,Cr)Al相存在竞争关系,从而抑制了(Fe,Cr)Al相的生长^[18-19]。此外,还有少量随温度降低在枝晶晶界附近析出的 TiO_2 。因此,组织图像中显示的涂层晶粒尺寸较小。

为得到量化的涂层晶粒度,根据GB/T6394—2017的规定来测定金属晶粒尺寸。采用三圆截点法,将标准规定的500 mm测量网格(三圆总周长为500 mm)置入随机选取的五个视场,计数测试线与晶粒边界相交截数来确定晶粒度(测量网格通过两个晶粒交汇点时,截点计数为2个)。晶粒度测算公式为

$$P_L = MP_i/L, \quad (1)$$

$$G = 6.643856 \lg P_L - 3.288, \quad (2)$$

式中: P_L 为1倍下单位长度(mm)试验线与晶界相交的截点数; P_i 为晶界与试验线的交点数; L 为试验线长度; M 为所用的放大倍数; G 为显微晶粒度级别数。计算得到晶粒度级别 $G = 11.5$,查表可知,计算得到的晶粒平均直径 $d \leq 6.7\ \mu m$ 。

图5为涂层截面部分EBSD测试图像。从图5(a)可以明显看到,涂层组织主要为(Fe,Cr)Al相,在其中存在弥散分布的小尺寸 Y_2TiO_7 相与 TiO_2 相。图5(b)为所得EBSD图像中各相的晶粒尺寸分布,计算得到平均晶粒尺寸为 $6.621\ \mu m$,与前述三圆截点法计数得到的结果 $d \leq 6.7\ \mu m$ 一致。

图6为涂层截面EDS面扫结果。结果显示,Ti元素主要分布在晶界上,Fe、Cr、Al、Y等其他元素分布较为均匀。结合前述对XRD的分析结果可知,涂层的主要成分为(Fe,Cr)Al合金相,在合金相晶粒之间为Ti元素与Y元素形成的氧化物相 Y_2TiO_7 ,符合对Ti元素的面扫结果。此外,面扫结果中O元素含量很低,表明在(Fe,Cr)Al合金相的晶界位置析出的 TiO_2 含量很低,相应地,其对涂层性能的负面影响亦较小。

图7(a)为涂层截面包含过渡层附近区域的EDS线扫结果。根据元素分布可推断,过渡层宽度约为 $58\ \mu m$ 。观察元素成分分布能够看到,Fe元素在进入基体后能谱强度升高,这是因为Fe在涂层中的质量分数为35.8%,与在基体304不锈钢中的质量分数约为65%存在较大差异。Cr元素则不存在这种现象,这是因为Cr在涂层的质量分数为24%,同在基体304不锈钢中的质量分数18.0%~20.0%区别不大。

Al元素在涂层区域分布均匀,而在过渡层区域的

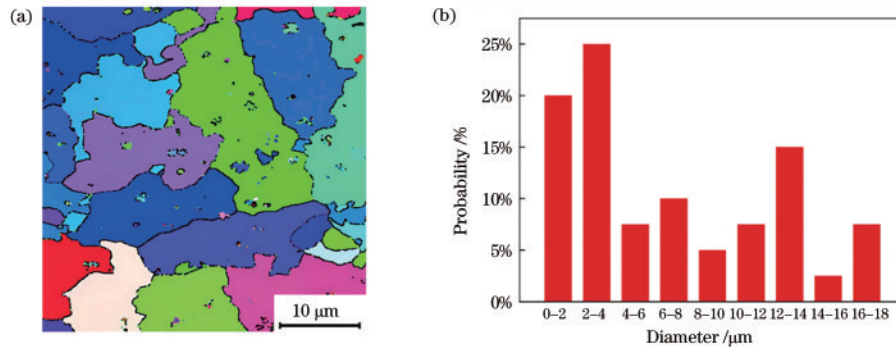


图5 涂层组织EBSD分析结果。(a)涂层截面EBSD形貌;(b)涂层晶粒尺寸分布

Fig. 5 EBSD results of coating structure. (a) EBSD morphology of coating cross section; (b) coating grain size distribution

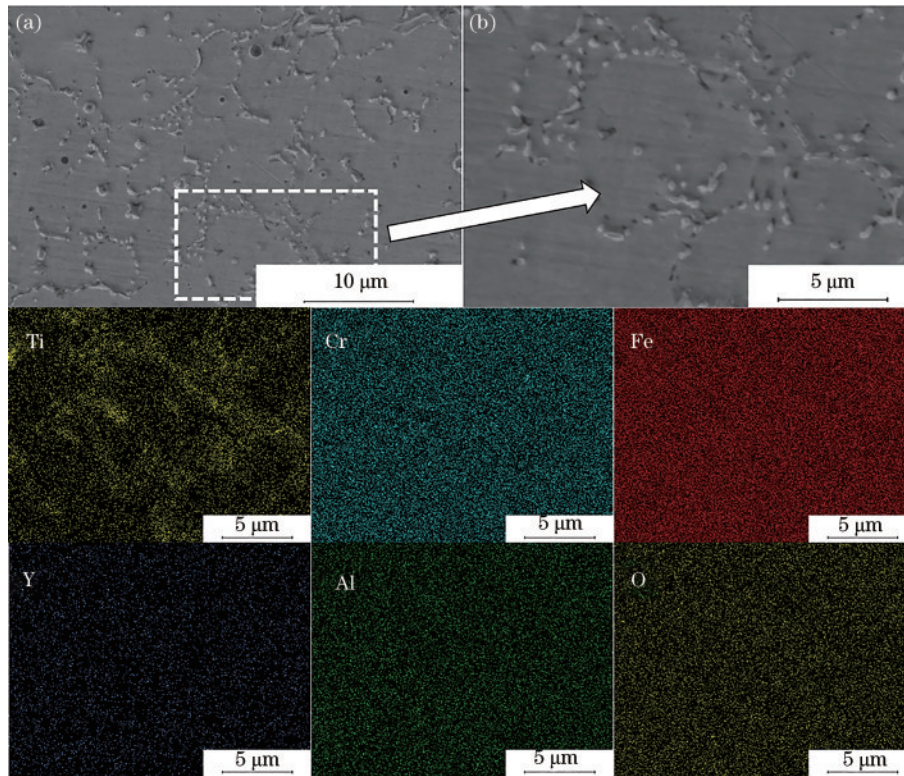


图6 涂层截面EDS元素分布

Fig. 6 Distributions of EDS element in coating cross section

分布呈现一定的梯度,表明在过渡层区域存在Al元素的扩散现象。结合图7(b)对过渡层区域的EDS扫描结果可知,过渡层成分基本与基体成分一致,存在少量因Al元素的扩散而形成的(Fe,Cr)Al合金相,说明合金涂层与基体间形成了冶金结合。Ti元素则主要存在于涂层区域,未呈现出类似Al元素的梯度趋势。在(Fe,Cr)Al相的晶界处能明显观察到Ti元素含量的升高,对比前述XRD分析结果及涂层晶粒面扫结果可知,这是因为 Y_2TiO_7 及 TiO_2 分布在合金相晶粒边界上。

Ti和Al元素在过渡层区域分布的差异主要由其各自的存在形式导致。Ti元素表现为 Y_2TiO_7 及少量 TiO_2 ,如图7(a)线扫中Ti元素分布所示,这两种物相只存在于(Fe,Cr)Al合金相的晶粒之间,既限制了(Fe,Cr)Al合金相的长大从而实现

对涂层晶粒的细化,又无法穿过(Fe,Cr)Al合金相的晶粒向基体扩散。因此,过渡层区域几乎不存在Ti元素。Al元素在激光加工过程中会与基体表面熔化的部分相结合,形成合金相,因此呈现出梯度分布。此外,Al元素可以在 TiO_2 中自由扩散,已有研究表明,Al和O元素在 TiO_2 中扩散的活化能仅为在 Al_2O_3 中的1/2,使得在 TiO_2 中的扩散速率远高于其在 Al_2O_3 中的扩散速率^[33],这也是未添加如 Y_2O_3 等稀土氧化物的FeCrAlTi合金涂层容易被迅速氧化而失效的原因。

3.3 涂层的硬度与高温耐磨性能

图8(a)为涂层截面上,距离涂层表面 $150\ \mu\text{m}$ 起,间隔 $150\ \mu\text{m}$ 等距检测涂层的硬度测量结果。结果表明,涂层的硬度达到550 HV左右,远远高于基体不锈钢的210 HV,满足了高硬度涂层的指标要求。涂层部

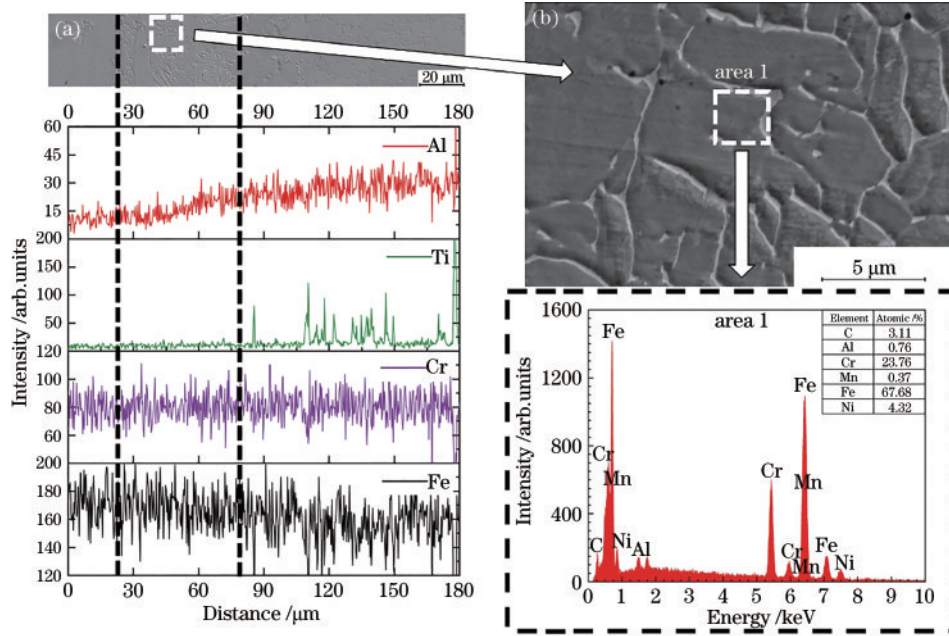


图 7 涂层内及过渡区中的元素分布变化。(a)涂层及过渡区元素分布曲线;(b)过渡区的元素组成

Fig. 7 Element distributions in coating and transition zone. (a) Element distribution curves of coating and transition zone; (b) elemental composition of transition zone

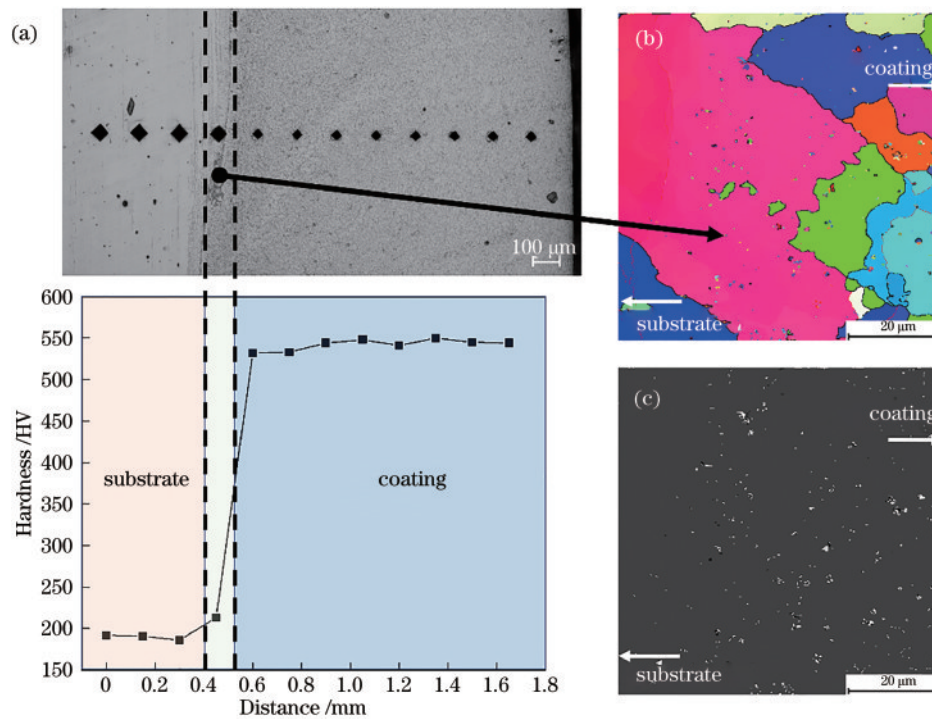


图 8 涂层-基体硬度分析。(a)涂层-基体截面硬度变化;(b)过渡层截面 EBSD 形貌;(c)过渡层截面相分布

Fig. 8 Hardness analysis of coating-substrate. (a) Section hardness change of coating-substrate; (b) EBSD morphology of transition cross section; (c) phase distribution of transition cross section

分硬度数值未出现波动,说明涂层由表面向基体的硬度分布较为均匀。图 8(b)为过渡层截面的 EBSD 形貌。图 8(c)为过渡层截面的 EBSD 相分布图,其中大范围的深色区域为 (Fe,Cr)Al 合金相,点状分散的浅色区域为 Y_2TiO_7 和 TiO_2 相。由于过渡层中存在少量弥散的 Y_2TiO_7 和 TiO_2 相,起到了强化作用,使得过渡

层的硬度较基体略微上升。硬度数值是评价材料表面耐磨性能的重要指标,提高涂层的硬度可有效提升材料的耐冲蚀性能。

高温摩擦磨损试验前后,测量销的尺寸与质量变化,根据 ASTM G99-05(2016)销盘磨损试验标准给出的公式计算体积损失,如表 4 所示。

$$V = \frac{\pi h}{6} \left(\frac{3d^2}{4} + h^2 \right), \quad (3)$$

其中

$$h = r - \left(r^2 - \frac{d^2}{4} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

表 4 销的体积与质量损失

Table 4 Volume and mass loss of pins

Sample	Volume loss /mm ³	Mass loss /g
SS-1	4.8429	0.0324
SS-2	4.5812	0.0401
SS-3	4.6348	0.0339
COAT-1	0.8298	0.0015
COAT-2	0.6237	0.0008
COAT-3	0.6423	0.0016

式中: d 为磨痕直径; r 为销末端半径。

根据试验结果计算可知:304 不锈钢销平均体积损失为 4.6863 mm³,平均质量损失为 0.0355 g;合金涂层销平均体积损失为 0.6986 mm³,平均质量损失为 0.0013 g。合金涂层的体积损失仅为不锈钢的 14.91%,质量损失仅为后者的 3.67%。

试验前后销表面 SEM 形貌如图 9 所示。304 不锈钢销表面磨损严重,形貌变化很大[图 9(a)、(b)],不锈钢销表面的金属被划伤,磨面上出现了剪切、磨损等现象,表面粗糙度大幅升高,粗糙度数值由试验前的 2.213 μm 达到 8.694 μm,扩大到近 4 倍。相较于不锈钢,合金涂层销的磨损较少,表面形貌变化较小[图 9(c)、(d)]。合金涂层销磨损后的涂层表面粗糙度略微下降,粗糙度数值由试验前的 2.088 μm 降低至 1.800 μm。这是因为合金涂层表面的氧化物被磨去,磨面上呈现为许多细小而均匀的线条状磨痕。

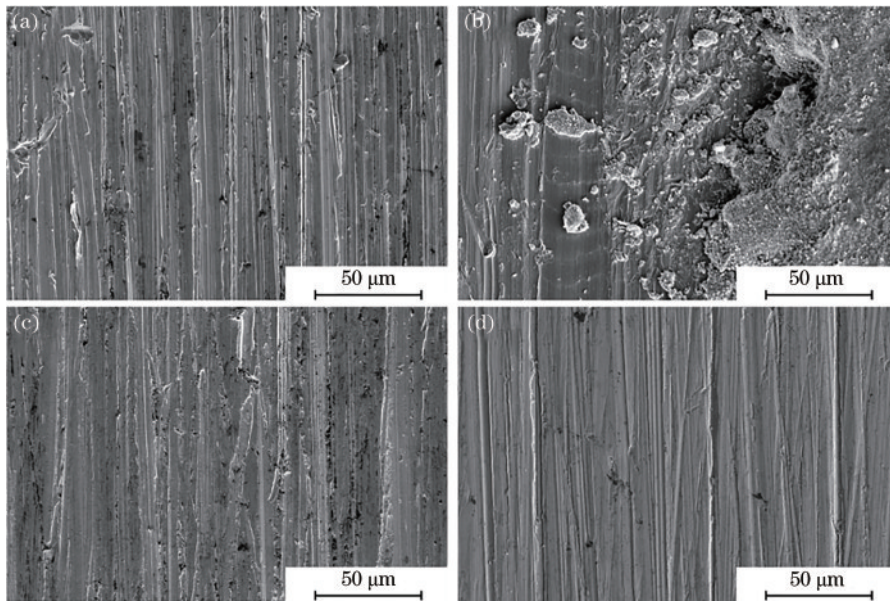


图 9 磨损试验前后的销磨面形貌变化。(a) 304 不锈钢销磨损前;(b)304 不锈钢销磨损后;(c)涂层销磨损前;(d)涂层销磨损后
Fig. 9 Wearing surface morphologies changes of the pins before and after wear test. (a) 304 stainless steel pin surface before wear; (b) 304 stainless steel pin surface after wear; (c) coating pin surface before wear; (d) coating pin surface after wear

304 不锈钢销磨损较为严重,由于其相对磨盘较软,磨损试验过程中磨面易发生塑性变形,导致其磨面直径扩大。304 不锈钢使用的对磨盘表面磨痕较宽,约为 5 mm。图 10 为不锈钢销对应的对磨盘 SEM 和 EDS 分析。对磨盘上的磨痕形貌主要分为两类,分别呈现出典型的氧化磨损形貌[图 10(a)]和黏着磨损形貌[图 10(b)]。

氧化磨损主要发生在不锈钢销磨面的外缘,即在磨损过程中因塑性变形导致磨面扩展的部分。对磨盘上氧化磨损区域的 SEM 形貌如图 10(a)所示。该区域表面较为平整,EDS 分析表明,图像中的深色位置主要为磨损过程中生成的氧化膜。在空气环境下,金属表面会附着氧,形成氧吸附层。当销、盘相对滑动时,

二者表面上的突出点相互接触,压力很大,容易发生塑性变形,加速了金属表面附着的氧向内部扩散而形成氧化膜。氧化膜与对磨盘的结合强度较低,在持续的磨损过程中,容易发生破裂,进而在切向应力作用下脱落,露出内部的金属。裸露表面又会再次发生氧化磨损,呈现出氧化—脱落—再氧化的循环。

黏着磨损主要发生在不锈钢销磨面的中心位置。对磨盘上黏着磨损区域的 SEM 形貌如图 10(b)所示。该区域靠近施加载荷的轴向,受力更为集中,导致销、盘接触面上的氧化膜被破坏,两侧金属直接接触,在压力和相对滑动下被强烈粘接,发生冷焊现象。随着滑动的进行,较软一侧的金属,即 304 不锈钢被撕扯并粘接在较硬的高速钢对磨盘表面,如图 10(b)中 EDS 所

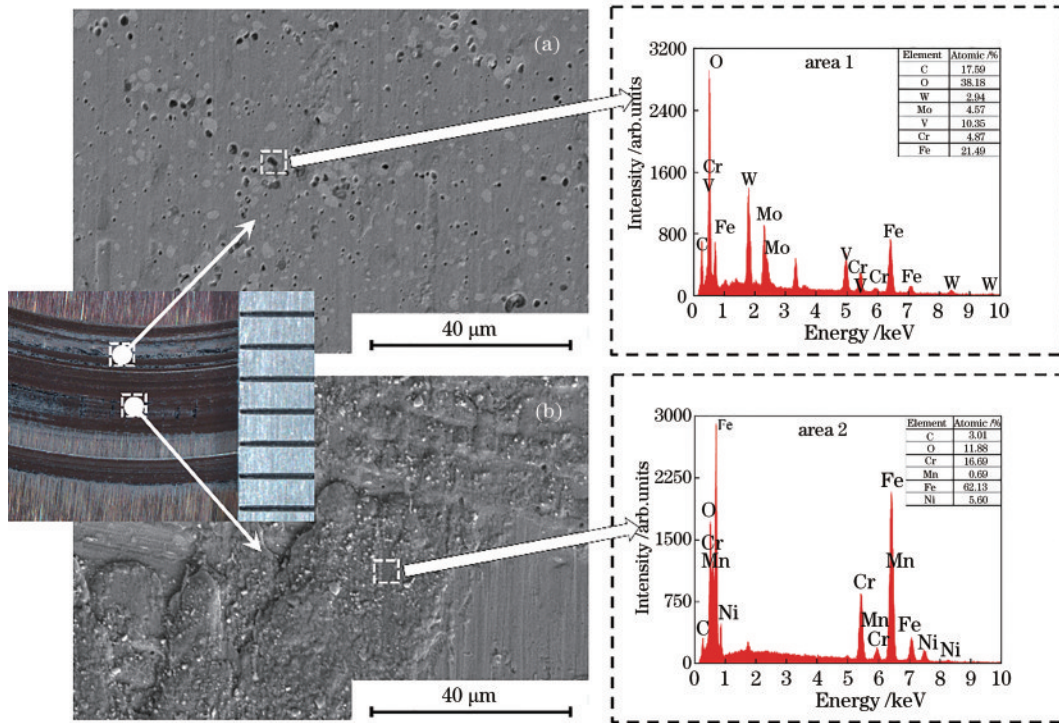


图 10 不锈钢销对磨盘磨损区域形貌和EDS元素分析。(a)氧化磨损区域;(b)黏着磨损区域

Fig. 10 Morphologies and EDS element analysis of stainless steel pin wearing disk. (a) Oxidative wear area; (b) adhesive wear area

示,高速钢对磨盘表面覆盖的一层金属出现了Ni、Mn元素,为粘接的304不锈钢。这些转移到另一侧的304不锈钢也会在随后的摩擦中脱落形成磨屑。因此随着磨损量的积累,表面粗糙度大幅增加。

合金涂层销的硬度较高,磨面上未出现如304不

锈钢一样的明显塑性变形,销的末端直径未发生明显变化。对应对磨盘上磨痕相对较窄,约为2.5 mm,仅为不锈钢销对应磨盘上磨痕宽度的1/2。如图11中合金涂层对磨盘的SEM和EDS分析所示,对磨盘磨损区域上呈现出明显的氧化磨损特征,深色部分为形

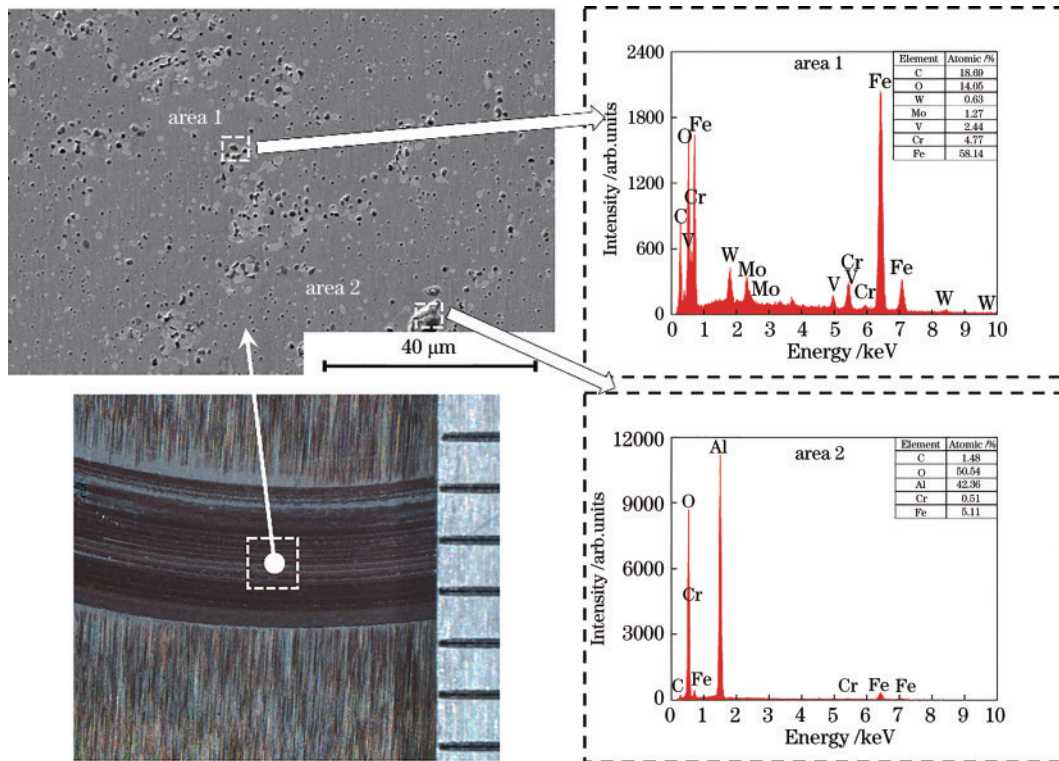


图 11 合金涂层销对磨盘磨损区域形貌和EDS分析图谱

Fig. 11 Morphologies and EDS element analysis of alloy coating wearing disk

成的氧化膜,浅色部分为因氧化膜被磨去而露出的金属。

图 12 为高温摩擦磨损试验得到的摩擦系数均值的曲线。在该试验条件下,合金涂层的平均摩擦系数为 0.3652,不锈钢的平均摩擦系数为 0.4060,合金涂层的摩擦系数曲线明显低于 304 不锈钢。这是因为

304 不锈钢发生的磨损形式主要为黏着磨损,较软的不锈钢一侧表面被划伤,相对滑动时消耗的能量更大,因此磨损更为严重,摩擦力更大。而合金涂层发生的磨损形式主要为氧化磨损,磨损时的能量主要消耗在氧化膜的破坏——形成——破坏的循环上,接触面积也更小,因此磨损量很低,产生的摩擦力更小。

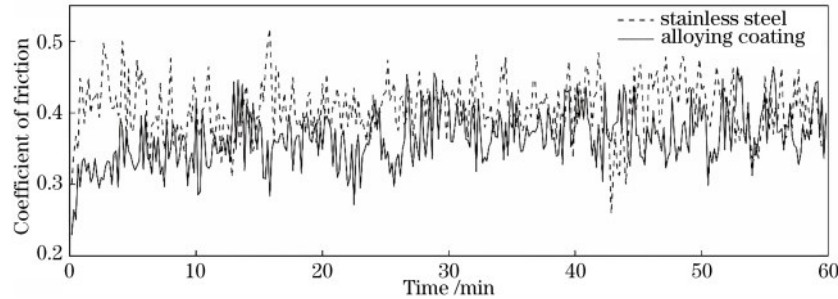


图 12 涂层和 304 不锈钢的平均摩擦系数对比

Fig. 12 Comparison of average friction coefficients between coating and 304 stainless steel

4 结 论

本文在工艺参数为激光功率 2200 W、扫描速率 5 mm/s、搭接率 50% 条件下,激光熔覆一次成型质量分数 35.8%Fe-20%Ti-20%Al-24%Cr-0.2%Y₂O₃ 的合金涂层,其表面无宏观裂纹,内部无气孔等缺陷。涂层主要组织为(Fe,Cr)Al 合金相,合金相晶粒之间分布有 Y₂TiO₇ 相和少量析出的 TiO₂,晶粒平均直径 6.7 μm,涂层与基体形成冶金结合。合金涂层平均硬度达到 550 HV,远高于基体的 210 HV。合金涂层在 400 °C 下耐磨损性能远优于基体,磨损形式主要为氧化磨损,质量损失仅为 304 不锈钢的 3.67%。

参 考 文 献

- [1] Lambrinou K, Charalampopoulou E, van der Donck T, et al. Dissolution corrosion of 316L austenitic stainless steels in contact with static liquid lead-bismuth eutectic (LBE) at 500 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 490: 9-27.
- [2] Tian S J. Growth and exfoliation behavior of the oxide scale on 316L and T91 in flowing liquid lead-bismuth eutectic at 480°C[J]. Oxidation of Metals, 2020, 93(1/2): 183-194.
- [3] Kurata Y. Corrosion behavior of cold-worked austenitic stainless steels in liquid lead-bismuth eutectic[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1/2/3): 239-249.
- [4] Weisenburger A, Schroer C, Jianu A, et al. Long term corrosion on T91 and AISI1 316L steel in flowing lead alloy and corrosion protection barrier development: experiments and models[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 415(3): 260-269.
- [5] Klok O, Lambrinou K, Gavrilo S, et al. Influence of plastic deformation on dissolution corrosion of type 316L austenitic stainless steel in static, oxygen-poor liquid lead-bismuth eutectic at 500 °C[J]. CORROSION, 2017, 73 (9): 1078-1090.
- [6] Chen G, Ju N, Lei Y C, et al. Corrosion behavior of 410 stainless steel in flowing lead-bismuth eutectic alloy at 550 °C [J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 522: 168-183.
- [7] Martinelli L, Ginestar K, Botton V, et al. Corrosion of T91 and pure iron in flowing and static Pb-Bi alloy between 450 °C and 540 °C: experiments, modelling and mechanism[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 108897.
- [8] 胡登文, 刘艳, 陈辉, 等. Q960E 钢激光熔覆 Ni 基 WC 涂层组织及性能[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602120. Hu D W, Liu Y, Chen H, et al. Microstructure and properties of laser cladding Ni-based WC coating on Q960E steel[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602120.
- [9] 李英男, 李铸国, 王晓翔, 等. 道岔尖轨表面的激光熔覆铁基耐磨涂层及其性能[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0402009. Li Y N, Li Z G, Wang X X, et al. Fe-based wear-resistant coating on railroad switch prepared using laser cladding technology and its properties[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0402009.
- [10] 徐一飞, 孙耀宁, 王国建, 等. 高速激光熔覆铁基合金涂层的组织及性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002122. Xu Y F, Sun Y N, Wang G J, et al. Microstructure and properties of iron-based alloys coatings prepared by high-speed laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002122.
- [11] Ferré F G, Ormellese M, Fonzo F D, et al. Advanced Al₂O₃ coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 375-378.
- [12] Ferré F G, Mairov A, Iadicicco D, et al. Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors[J]. Corrosion Science, 2017, 124: 80-92.

- [13] Glasbrenner H, Gröschel F. Exposure of pre-stressed T91 coated with TiN, CrN and DLC to Pb-55.5Bi[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 356(1/2/3): 213-221.
- [14] Wu Z Y, Zhao X, Liu Y, et al. Lead-bismuth eutectic (LBE) corrosion behavior of AlTiN coatings at 550 and 600 °C [J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 539: 152280.
- [15] 张曼莉, 邱长军, 蒋艳林, 等. 激光原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合陶瓷涂层组织结构与性能[J]. 材料工程, 2018, 46(2): 57-65.
Zhang M L, Qiu C J, Jiang Y L, et al. Microstructure and properties of laser *in situ* synthesized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite ceramic coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(2): 57-65.
- [16] Fetzer R, Weisenburger A, Jianu A, et al. Oxide scale formation of modified FeCrAl coatings exposed to liquid lead[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 213-218.
- [17] PalDey S, Deevi S C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 342(1/2): 58-79.
- [18] London A J, Santra S, Amirthapandian S, et al. Effect of Ti and Cr on dispersion, structure and composition of oxide nano-particles in model ODS alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 97: 223-233.
- [19] Sakasegawa H, Chaffron L, Legendre F, et al. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384(2): 115-118.
- [20] Zhang M, Wang X H, Liu S S, et al. Microstructure and high-temperature properties of Fe-Ti-Cr-Mo-B-C- Y_2O_3 laser cladding coating[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(6): 683-688.
- [21] 白杨, 王振华, 左娟娟, 等. 激光熔覆制备铁基复合涂层及其耐热耐蚀性能[J]. 中国激光, 2020, 47(10): 1002001.
Bai Y, Wang Z H, Zuo J J, et al. Fe-based composite coating prepared by laser cladding and its heat and corrosion resistance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(10): 1002001.
- [22] Wang X H, Liu S S, Zhang M, et al. Effect of rare earth oxide on the microstructure and wear properties of *in situ*-synthesized ceramics-reinforced Fe-based laser cladding coatings[J]. Tribology Transactions, 2020, 63(2): 345-355.
- [23] 安相龙, 王玉玲, 姜芙林, 等. 搭接率对 42CrMo 激光熔覆层温度场和残余应力分布的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002110.
An X L, Wang Y L, Jiang F L, et al. Influence of lap ratio on temperature field and residual stress distribution of 42CrMo laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002110.
- [24] 庞伟帆, 傅戈雁, 王明雨, 等. 基于响应面法和遗传神经网络模型的高沉积率激光熔覆参数优化[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602112.
Pang Y F, Fu G Y, Wang M Y, et al. Parameter optimization of high deposition rate laser cladding based on the response surface method and genetic neural network model[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602112.
- [25] 蒋艳林, 邱长军, 刘赞. CrFeAlTi 复合涂层抗高温氧化及耐铅铋合金腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 84-89.
Jiang Y L, Qiu C J, Liu Z. High-temperature oxidation resistance and corrosion resistance of CrFeAlTi composite coatings[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 84-89.
- [26] Sourani F, Enayati M H, Ashrafizadeh F, et al. Enhancing surface properties of (Fe, Cr)Al- Al_2O_3 nanocomposite by oxygen ion implantation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 156892.
- [27] Luo X X, Yao Z J, Zhang P Z, et al. Laser cladding Fe-Al-Cr coating with enhanced mechanical properties[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2019, 34(5): 1197-1204.
- [28] 徐瀚宗, 葛鸿浩, 王杰锋, 等. 工艺参数对 316L 不锈钢激光熔覆层中 Cr 元素分布的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1202004.
Xu H Z, Ge H H, Wang J F, et al. Effects of process parameters upon chromium element distribution in laser-cladded 316L stainless steel[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1202004.
- [29] Karak S K, Chudoba T, Witczak Z, et al. Development of ultra high strength nano- Y_2O_3 dispersed ferritic steel by mechanical alloying and hot isostatic pressing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(25/26): 7475-7483.
- [30] Karak S K, Majumdar J D, Witczak Z, et al. Microstructure and mechanical properties of nano- Y_2O_3 dispersed ferritic alloys synthesized by mechanical alloying and consolidated by hydrostatic extrusion[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 580: 231-241.
- [31] Sun Y, Li Y, Zhang L X, et al. Formation mechanism and controllable preparation of Ti(C, N) in Al-TiO₂- Al_2O_3 composite at 1673 K in flowing N_2 [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 239: 122128.
- [32] Kaya G, Gunhan B, Ozer I O, et al. Production of TiO_2 coated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ platelets by flame spray pyrolysis and their characterization[J]. Ceramics International, 2020, 46(16): 25512-25519.
- [33] Chen L, Paulitsch J, Du Y, et al. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-Al-N coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(11/12): 2954-2960.