

激光熔覆高耐蚀 Fe 基固溶体合金涂层

王彦芳,李 豪,石志强,肖亚梅,孙 旭,王 亭

(中国石油大学(华东) 材料科学与工程系,山东 青岛 266580)

摘 要: Fe 基非晶合金具有优异的机械性能与耐蚀性。采用激光熔覆技术在 304L 不锈钢基体表面熔覆 Fe-Cr-Ni-Co-B 非晶粉末涂层,利用 X 射线衍射仪、光学显微镜、扫描电镜和电化学测试系统研究了涂层组织及耐蚀性能。研究表明,涂层组织涂层均匀、致密,无裂纹、气孔等缺陷。结合区为平面晶和柱状晶、熔覆层为“丝条状”树枝晶。熔覆层各区域由于成分和冷却速度的差异,致使树枝晶的大小和生长方向明显不同。涂层主要由 $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ 和 (FeCrNi) 固溶体组成。熔覆层硬度分布较为均匀,涂层平均硬度约为 $480\text{HV}_{0.2}$, 约是 304L 不锈钢基材的 2.5 倍。熔覆层的腐蚀电位高于 304L 基材,自腐蚀电流密度小于 304L 基材,具有较强的耐蚀性。

关键词: 激光熔覆; Fe 基固溶体合金涂层; 显微组织; 耐蚀性

中图分类号: TG178 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0806001

Laser cladding Fe-based solid solution alloy coating with high corrosion resistance

Wang Yanfang, Li Hao, Shi Zhiqiang, Xiao Yamei, Sun Xu, Wang Ting

(Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Fe-based bulk metallic glasses are very attractive because of their excellent mechanical properties and corrosion resistance. Fe-Cr-Ni-Co-B amorphous alloy powders were cladded on a 304L stainless substrate by laser cladding technique. The microstructure and corrosion resistance properties were analyzed by XRD, OM, SEM and electrochemical measurement. The results show that the microstructure of the cladding coating is uniform and compact and there are no obvious cracks and stomata. In regions near the interface with the substrate, the microstructure exhibits planar crystalline and columnar crystalline solidification morphology. It is mainly strips-like dendritic crystalline in the coating, which exhibits various size and growth directions because of different composition and cooling rate in different region. The coatings mainly consist of $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ and (FeCrNi) solid solution phases. The coating microhardness shows a uniform distribution. The average hardness of the coating was $480\text{HV}_{0.2}$, which was about 2.5 times of the 304L stainless substrate. The coatings show excellent corrosion resistance with a higher E_{corr} and lower i_{corr} than the 304L stainless substrate.

Key words: laser cladding; Fe-based solid solution alloy coating; microstructure; corrosion resistance

收稿日期:2016-12-05; 修订日期:2017-01-13

基金项目:863 计划(2012AA09A203); 山东省自然科学基金(ZR2014EMM006)

作者简介:王彦芳(1976-),男,副教授,博士,主要从事非晶合金和激光表面改性方面的研究。Email:wang@upc.edu.cn

0 引言

Fe 基非晶合金具有高的硬度、高的弹性模量及优良的耐蚀性能,且成本低廉,引起广泛关注。目前已开发出一系列具有较强玻璃形成能力的 Fe 基非晶合金成分,但与 Zr 基、Pd 基、Cu 基非晶合金体系相比,其玻璃形成能力较差,限制了规模化应用^[1]。非晶涂层是拓展非晶合金应用的重要途径。目前,已有大量学者进行了 Fe 基非晶涂层的研究。如梁秀兵等^[2]采用电弧喷涂制备了结合强度高达 50 MPa、厚度 8 mm 的 Fe 基非晶复合涂层,涂层具有优异的抗高温冲蚀和耐磨损性能;柳林等^[3]报道了采用 HVOF 制备的 Fe 基非晶涂层的组织,其热稳定性、耐磨耐蚀、结合强度及润湿性。吴宏等采用爆炸喷涂技术在 Q235 钢板上熔覆 Fe-Cr-Mo-Y-C-B 非晶涂层,涂层具有较高的耐磨及耐蚀性^[4]。王勇等人采用 HVOF 方法制备了 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶涂层,研究了涂层的组织及在 NaCl 和 H₂SO₄ 介质中的耐蚀性^[5]。

激光熔覆可使涂层与基体形成良好的冶金结合^[6-9],且具有极快的加热和冷却速度,使得制备非晶涂层具有理论和工艺上的可行性。通过激光熔覆技术制备非晶合金涂层已成为学界研究的新方向和热点之一^[10]。如,张变等在 45 钢表面制备了 Fe-B-Si 非晶涂层^[11];张培磊等在低碳钢表面制备了 Fe-Ni-Si-B-Nb 非晶纳米晶复合涂层^[12];付琴^[13]在 45 钢上制备了 Fe-Mo-Ni-Si-B 涂层,涂层主要由晶体相和非晶混合组成,涂层具有高的耐磨耐蚀性能;笔者所在课题组曾在 304L 不锈钢基体上制备了 Fe-Cr-Si-P、Fe-C-Si-B-P 非晶合金涂层,探索涂层的相组成及耐磨耐蚀性能^[14-16]。前期研究主要是按照报道的非晶合金成分配制合金粉末,进行熔覆实验。文中采用制备的 Fe-Cr-Ni-Co-B 非晶合金粉末作为熔覆涂层材料,在 304L 不锈钢基体上进行熔覆实验,探讨涂层的组织结构及耐蚀性能。

1 实验材料与方法

基体材料采用 304L 不锈钢,试样尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm。试样用 600# 砂纸磨平,在丙酮溶液中超声清洗 10 min 清洗去油。熔覆粉末成分如表 1 所

示,粉末粒度 50 μm 左右,其 XRD 如图 1 所示,为非晶态。熔覆前,用无水乙醇调和后预置在不锈钢基体表面,涂覆厚度 1.2 mm。采用 DL-HL-T5000 型横流 CO₂ 激光器进行熔覆,熔覆工艺参数为:激光功率 3.6 kW,扫描速度 200、300、400 mm/min,光斑尺寸为 10 mm×1 mm。熔覆时,采用 Ar 气保护,Ar 气流量为 5 L/min。

表 1 激光熔覆涂层成分

Tab.1 Composition of laser cladding coating

Elements	Weight
Cu	2.5%
Co	10.0%
Si	1.3%
Cr	30.0%
Ni	20.0%
B	3.5%
Mo	4.0%
Fe	Balance

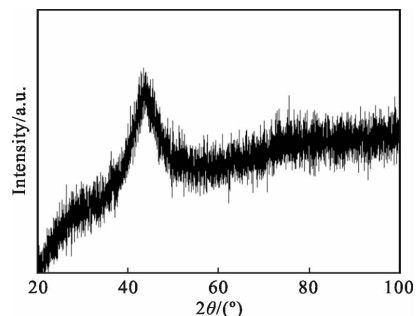


图 1 激光熔覆粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD of laser cladding powders

熔覆试样采用 X'Pert PROMPD 型 X 射线衍射仪(CuKα 衍射,λ=0.154 060 nm)进行物相分析。操作电压为 30 kV,工作电流 25 mA,扫描范围为 20°~100°,扫描步长为 0.01°。试样抛光后用王水腐蚀,使用 Nikon EPIPHOT300 型光学显微镜和 SU-1500 型扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层微观形貌。采用 HV-100A 型显微硬度计对熔覆层的显微硬度进行测试,载荷 200 g,保载时间 10 s。沿熔覆层横截面的最大熔深方向,由熔覆层表面至基体每隔 0.1 mm 的距离测一个数据,每个点测试三次,取平均值,以分析熔覆层显微硬度分布特征。采用 M398 电化学综

合测试系统的三电极体系测定涂层在 3.5%NaCl 电解质溶液中的极化曲线。实验中工作电极为熔覆层中部纵截面,参比电极为饱和 KCl 溶液,辅助电极为金属铂片。测试时采用的扫描速度为 0.3 mV/s,扫描范围为-800~1 000 mV。

2 实验结果与讨论分析

2.1 熔覆层的组织结构

图 2 为激光扫描速度为 300 mm/min 熔覆层的

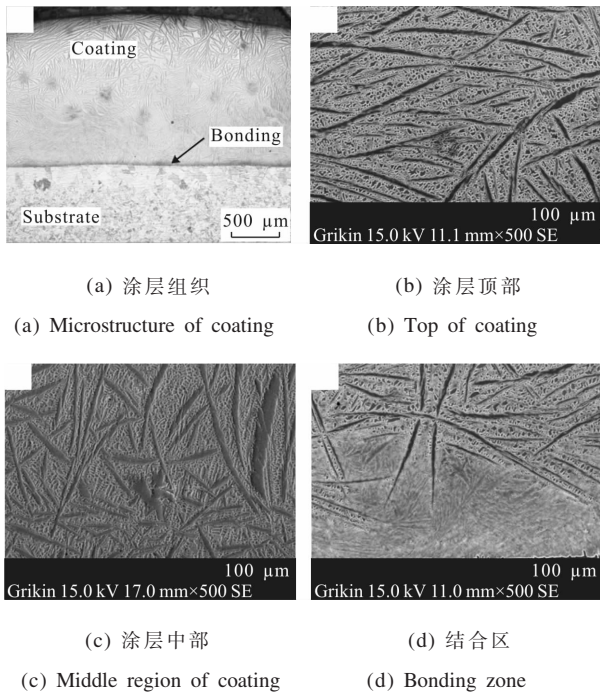


图 2 激光熔覆涂层的组织形貌

Fig.2 Morphology of laser cladding coating

微观组织形貌,其中图(a)为涂层金相组织照片,图(b)~图(d)分别为涂层表面、中部和结合区的扫描电镜照片。从图(a)可以看出,熔覆层的显微组织形貌从基体到涂层分别为基材、结合区和熔覆层。基材为奥氏体不锈钢,涂层由“丝条状”树枝晶组成,涂层和基体呈冶金结合,释率约为 5%。熔覆层组织均匀、致密,没有出现裂纹、气孔等缺陷。由于熔覆层各区域的冷却速度和熔池流场不同,组织形态也出现明显差异。根据界面稳定性理论,凝固组织生长形态主要受温度梯度/凝固速度(G/R)控制^[17]。在熔体与基材连接处(结合区,图(d))温度梯度 G 最大,凝固速度最小,因此 G/R 最大,出现平面凝固区,凝固组织以低速平面生长,形成厚度约 5 μm 的平面晶。随着平面晶

的生长,平面晶前沿的成分发生变化,出现成分过冷;同时 G/R 减小,平直界面失稳向枝晶形态转变。从图(a)中可以清晰看到,出现了大量“丝条状”的树枝晶。不同区域枝晶的生长方向不同。在熔覆层底部及中部区域,枝晶沿垂直于基体的方向生长(图(c)),而在熔覆层的表面,枝晶则平行于基体生长(图(b))。

为了深入了解枝晶生长方向变化的原因,利用 FLUENT 软件建立了基于椭圆热源的激光熔覆熔池流场模型。模拟发现:熔池呈双涡流流动,在熔池中心,熔池流动沿最大热流方向,垂直于基体;在溶质表面,液态金属从中心区域流向边缘区域形成双涡流(如图 3 所示)。熔池流动方向基本与涂层中枝晶的生长方向一致,因此可推断枝晶的生长受熔池流场流动的影响。

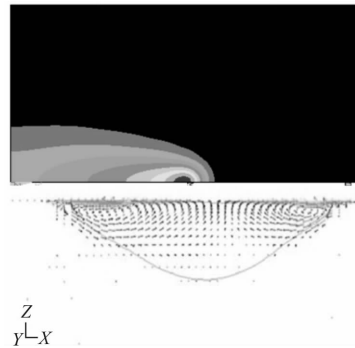


图 3 激光熔覆熔池温度场与流场分布

Fig.3 Temperature field and flow field of the laser cladding pool

2.2 熔覆层的物相分析

图 4 给出了不同扫描速度下熔覆层的 XRD 图谱。从图谱可以看出,并没有表征非晶结构的“漫散峰”出现,全部是明锐的晶体相衍射峰。扫描速度对

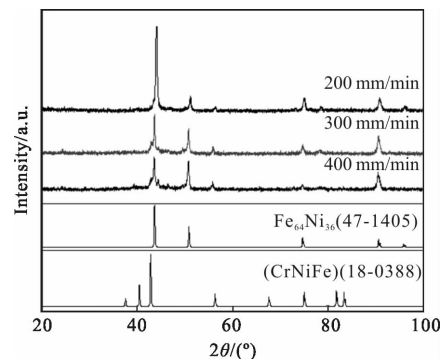


图 4 激光熔覆涂层 XRD 图谱

Fig.4 XRD of laser cladding coatings

熔覆层的物相影响不大。经标定,这些衍射峰主要是

Fe₆₄Ni₃₆ 和 (FeCrNi) 固溶体相。熔覆粉末为完全的非晶态,经激光熔覆后并没有获得非晶,得到的是 FCC 结构的 (FeNi) 固溶体和六方结构的 (FeCrNi) 固溶体相。这可能与基体对熔覆层的稀释作用,破坏了形成非晶的成分有关。同时,在熔覆粉末中,Fe, Cr, Ni 和 Co 的原子百分比相近,类似高熵合金成分^[18],由于体系熵变的影响,形成了趋于稳定结构的固溶体相。

2.3 熔覆层的硬度

图 5 为不同扫描速度下试样的显微硬度曲线。从中可以看出:熔覆层硬度分布较为均匀,沿着熔覆层的深度变化不大,平均硬度约为 480HV_{0.2}。这与熔覆层组织由均匀的固溶体组成有关。熔覆层到基材,硬度迅速下降,基材硬度在 180HV_{0.2} 左右,涂层硬度约是基材硬度的 2.5 倍。

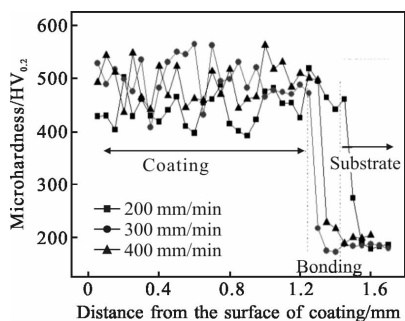


图 5 不同扫描速度激光熔覆涂层显微硬度分布

Fig.5 Microhardness of laser cladding coatings at various scanning speeds

2.4 熔覆层的耐蚀性

图 6 给出了不同扫描速度下熔覆层的极化曲线。由极化曲线可以看出,熔覆层的电化学性能基本相近,均为典型的活性溶解,无明显的钝化区。通过

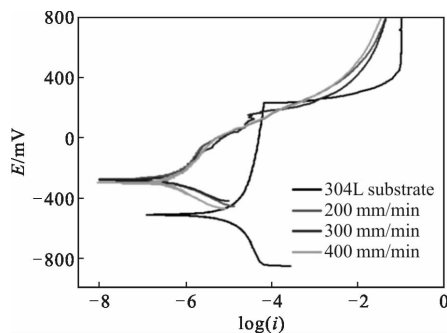


图 6 不同扫描速度激光熔覆涂层极化曲线

Fig.6 Polarization curves of laser cladding coatings at various scanning speeds

极化曲线可以得到各涂层及基体的电化学参数,如表 2 所示。从表可看出,不同扫描速度下试样的腐蚀电位均明显高于 304L 基体,自腐蚀电流密度均远远小于基体。其中扫描速度为 400 mm/min 的 i_{corr} 仅为 389.0 nA/cm²。熔覆层极大地提高了材料的耐蚀性,扫描速度对耐蚀性的影响不大。

表 2 不同扫描速度下涂层的电化学数据

Tab.2 E_{corr} and i_{corr} of laser cladding coatings at various scanning speed

Samples	304L	200 mm/min	300 mm/min	400 mm/min
E/mV	-513.1	-270.5	-280.8	-317.8
$i_{corr}/nA \cdot cm^{-2}$	2 512.0	446.7	389.0	512.8

3 结论

利用激光熔覆技术在 304L 不锈钢基体表面熔覆了 Fe-Cr-Ni-Co-B 非晶粉末。涂层分为基材、结合区和熔覆层三部分,涂层和基体呈冶金结合。结合区为平面晶、熔覆层为“丝条状”树枝晶,均匀、致密。熔覆层树枝晶的大小与熔池流场流动方向密切相关。涂层主要由 Fe₆₄Ni₃₆ 和 (FeCrNi) 固溶体组成。熔覆层硬度分布较为均匀,沿着熔覆层的深度变化不大,涂层硬度值约为 480HV_{0.2}。熔覆层的腐蚀电位高于 304L 基体,自腐蚀电流密度小于 304L 基材,具有较强的耐蚀性。

参考文献:

- [1] Wang Weihua. The nature and properties of amorphous matter [J]. *Progress in Physics*, 2013, 33(5): 177-351. (in Chinese)
汪卫华. 非晶态物质的本质与特征[J]. 物理学进展, 2013, 33(5): 177-351.
- [2] Liang Xiubing, Chen Yongxiong, Cheng Jiangbo, et al. Thermal Spraying Metastable Composite Coatings Technology [M]. Beijing: Science Press, 2014. (in Chinese)
梁秀兵, 陈永雄, 程江波, 等. 电弧喷涂亚稳态复合涂层技术[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [3] Liu L, Zhang C. Fe-based amorphous coatings: structures and properties[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 561: 70-86.
- [4] Wu Hong, Lan Xiaodong, Liu Yong, et al. Fabrication, tribological and corrosion behaviors of a detonation gun

- sprayed Fe-based metallic glass coating [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(6): 1629–1637.
- [5] Wang Yong, Zheng Yugui, Wang Jianqiang, et al. Passivation behavior of Fe-based amorphous metallic coating in NaCl and H₂SO₄ solutions [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51 (1): 49–56. (in Chinese)
王勇, 郑玉贵, 王建强, 等. 铁基非晶涂层在 NaCl 和 H₂SO₄ 溶液中的钝化行为[J]. 金属学报, 2015, 51(1): 49–56.
- [6] Liu Hongxi, Leng Ning, Zhang Xiaowei, et al. Microstructure and wear behavior of WC/Co50 composite coatings on 40Cr cutting tool surface prepared by laser cladding [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(1): 0120001. (in Chinese)
刘洪喜, 冷凝, 张晓伟, 等. 40Cr 刀具表面激光熔覆 WC/Co50 复合涂层微组织与磨损性能 [J]. 红外与激光工程, 2016, 45(1): 0120001.
- [7] Yang Guang, Wang Xiangming, Wang Wei, et al. Microstructure and property of laser cladding TiC reinforced composition coating [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(3): 795–799. (in Chinese)
杨光, 王向明, 王维, 等. 激光熔覆制备 TiC 颗粒增强涂层的组织和性能[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(3): 795–799.
- [8] Yan Shixing, Dong Shiyun, Xu Binshi, et al. Effect of molten pool convection on pores and elements distribution in the process of laser cladding [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(9): 2832–2839. (in Chinese)
闫世兴, 董世运, 徐滨士, 等. 激光熔覆过程中熔池对流运动对熔覆层气孔和元素分布的影响 [J]. 红外与激光工程, 2014, 43(9): 2832–2839.
- [9] Jiang Shuai, Li Huaixue, Shi Zhiqiang, et al. Effects of hot isostatic pressing on microstructure and tensile properties of direct laser deposited Ti60 alloys [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(1): 107–111. (in Chinese)
蒋帅, 李怀学, 石志强, 等. 热等静压对激光直接沉积 Ti60 合金组织与拉伸性能的影响 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(1): 107–111.
- [10] Wang Yanfang, Xiao Lijun, Liu Mingxing, et al. Research progress of laser cladding amorphous coatings [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(7): 070002. (in Chinese)
王彦芳, 肖丽君, 刘明星, 等. 激光熔覆制备非晶复合涂层的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 070002.
- [11] Zhang Luan, Dong Chuang, Wang Cunshan, et al. Laser cladding of Fe-B-Si iron base amorphous composite materials on 45 steel surface [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(10): 116–123. (in Chinese)
张雯, 董闯, 王存山, 等. 45 钢表面激光熔覆 Fe-B-Si 铁基非晶复合材料[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(10): 116–123.
- [12] Zhu Yuanyuan, Li Zhuguo, Li Ruifeng, et al. High power diode laser cladding of Fe-Co-B-Si-C-Nb amorphous coating: layered microstructure and properties [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 699–705.
- [13] Fu Qin, Hu Shubing. Properties of Fe-Mo-Ni-Si-B amorphous nanocrystalline composite coating fabricated by laser cladding [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(11): 209–213. (in Chinese)
付琴, 胡树兵. 激光熔覆制备 Fe-Mo-Ni-Si-B 非晶纳米晶复合涂层的性能 [J]. 材料热处理学报, 2015, 36(11): 209–213.
- [14] Wang Yanfang, Lu Qinglong, Xiao Lijun, et al. Laser cladding Fe-Cr-Si-P amorphous coatings on 304L stainless [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43 (2): 274–277.
- [15] Wang Yanfang, Li Li, Lu Qinglong, et al. Laser cladding Fe-based amorphous coatings on stainless substrate [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(6): 0603017. (in Chinese)
王彦芳, 栗荔, 鲁青龙, 等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究[J]. 中国激光, 2011, 38(6): 0603017.
- [16] Lu Qinglong, Wang Yanfang, Li Li, et al. Effects of scanning speed on microstructure and properties of laser cladding Fe-based amorphous composite coatings[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(2): 0203007. (in Chinese)
鲁青龙, 王彦芳, 栗荔, 等. 扫描速度对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织性能的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0203007.
- [17] Hu Zhuangqi, Song Qihong, Zhang Haifeng, et al. Metal Metastable Materials [M]. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese)
胡壮麒, 宋启洪, 张海峰, 等. 亚稳金属材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [18] An Xulong, Liu Qibin, Zheng Bo. Microstructure and properties of laser cladding high entropy alloy MoFeCrTiWAlxSiy coating [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(4): 1140–1144. (in Chinese)
安旭龙, 刘其斌, 郑波. 激光熔覆制备高熵合金 MoFeCrTiWAlxSiy 涂层的组织与性能 [J]. 红外与激光工程, 2014, 43(4): 1140–1144.