DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.025

激光熔覆铁基合金涂层的组织及耐蚀性能

钱绍祥

(镇江市高等专科学校 现代装备制造学院,江苏 镇江 212028)

摘　要:采用激光熔覆技术在DH36钢基体上制备铁基合金涂层,利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、显微硬度计等手段对涂层的物相结构、显微组织和显微硬度进行分析,采用极化曲线对比分析Fe基涂层和基体在人工海水中的耐蚀性。结果表明:涂层和基体结合良好,涂层中生成$(Cr,Fe)_7C_3$、Fe_3C硬质相和双重致密的氧化膜,涂层的结合区主要为平面晶和定向向上生长的柱状晶,中上部为细小的树枝晶,由于合金元素的固溶强化、碳化物的弥散强化和细晶强化的共同作用,涂层的平均显微硬度为1 026.11 $HV_{0.2}$,为基体硬度的5.21倍,涂层的耐蚀性明显改善。

关键词:激光熔覆;铁基涂层;显微组织;显微硬度;耐蚀性

中图分类号:TG174.44　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)06-0613-04

Microstructure and Properties of Fe-based Alloy Coating by Laser Cladding

QIAN Shaoxiang

(School of Modern Equipment Manufacturing, Zhenjiang College, Zhenjiang 212028, China)

Abstract: The Fe-based coating was prepared on the surface of DH36 steel by laser cladding. XRD, SEM and micro-hardness tester were used to analyze the phase composition, microstructure and micro-hardness of the coating. The corrosion resistance of Fe-based coatings and substrates was analyzed in artificial seawater by polarization curves. The result show that the coating is fairly bonded to the substrate, $(Cr, Fe)_7C_3$, Fe_3C hard phase and double dense oxide films are existed in the coating. The microstructure of the bonding zone of the coating is mainly composed of plane crystal and columnar crystal growing upward directionally while that of the upper and middle parts is consists of fine dendrites, due to the combined effect of solid solution strengthening, carbide dispersion strengthening and fine grain strengthening of alloy elements, the average micro-hardness of the coating is 1 026.11 $HV_{0.2}$, which is about 5.21 times higher than that of the matrix, the corrosion resistance of the coating has been significantly improved.

Key words: laser cladding; Fe-based coating; microstructure; micro-hardness; corrosion resistance

在腐蚀和磨损工况下服役,金属构件无法回避腐蚀损伤和磨蚀失效的问题[1,2]。目前普遍认为,表面涂层技术是解决金属构件腐蚀磨损问题的最有效手段之一,为了提高金属零件的表面性能,电镀、热喷涂和激光熔覆技术已成为国内外学术界的研究热点;电镀工艺成本低,但是涂层比较薄,与基体有结合界面;热喷涂技术具有效率高,但涂层中有孔隙和微裂纹,使得涂层过早失效;激光熔覆技术是利用高能激光束作为热源,将金属粉末或金属丝材熔合到基体上的沉积技术,是一种重要的绿色再制造方法,具有以下优点:①具有最小的稀释率、热影响区小、变形小,冶金结合强度良好;②可以熔覆高熔点的金属粉末和丝材,如Mo、W、Ti等;③根据金属构件的工况需求,灵活的制备表面涂层,以满足不同的功能需求;④激光熔覆工艺生产周期短,节约生产成本[3-6]。因此,激光熔覆技术是目前制备金属涂层最有效的方法之一。

由于工程应用的金属构件材料大部分都是钢铁材料,采用Fe基合金粉末使得涂层具有良好的润湿性,且价格低廉,在许多工程领域有着广泛的应用。范丽等[7]采用激光熔覆技术在30CrMo合金钢表面制备了铁基合金耐腐蚀涂层,由于复合氧化膜的钝化作用,使得涂层具有优良的耐蚀性能。张晓东等[8]采用Fe基粉末在45钢基体上进行激光多层熔覆技术,使得熔覆层硬度达到了760~780 HV,具有较好的冶金质量和耐磨性;唐英等[9]对在45钢上形成的激光熔覆层进行高温处理,发现微观组织中形成了新的碳化物相。基于以上研究,为了提高DH36海洋工程用钢的性能,本文在DH36钢表面上采用激光熔覆技术制备Fe基合金涂层,研究其微观组织、显

收稿日期:2019-01-02

基金项目:镇江市高等专科学校科研团队建设项目,镇江市校级课题资助项目(GZ2015120742)

作者简介:钱绍祥(1977-),江苏泰兴人,副教授.研究方向:激光加工技术研究.电话:15952880792,
E-mail:1021015886@qq.com

微硬度和耐蚀性能，为进一步研究 DH36 海洋工程用钢采用激光熔覆技术制备涂层提供一定的实验和理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 涂层和基体材料

基材选用 DH36 海洋工程用钢，尺寸为 60 mm×50 mm×10 mm，其化学成分如表 1 所示，在激光熔覆前用 80 目、120 目、180 目和 240 目砂纸对基体表面进行抛光，然后用无水乙醇对基材表面进行脱脂处理。激光熔覆材料按一定质量比例的粉末配比而成，其化学成分 w(%)为：Cr18、Mo30、C1.5、Si0.5、余量为 Fe；图 1 为 Fe 基粉末的 SEM 图，粉末粒度为 25~74 μm，主要呈现球形或近球形，有少量不规则形状，流动性好。

表1 DH36钢主要化学成分 w(%)
Tab.1 Main chemical composition of DH36 steel

C	Mn	Si	P	S	V	Fe
0.11	1.45	0.31	0.013	0.003	0.06	Balance

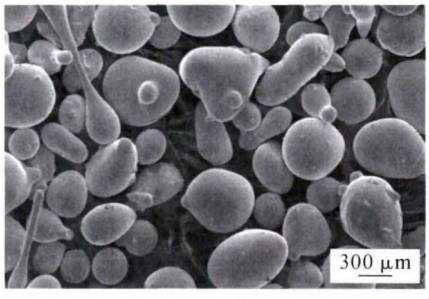


图 1 Fe 基粉末的 SEM 形貌
Fig.1 SEM morphology of Fe-based powders

1.2 激光熔覆实验

采用 ZKSX-2008 型横流 CO_2 激光器进行激光熔覆实验，优化后的工艺参数如表 2 所示。

表2 激光熔覆工艺参数
Tab.2 Laser cladding process parameters

参数	数值
激光功率 /kW	1.5
光斑直径 /mm	3
激光扫描速率 /(mm/s)	6
搭接率(%)	50
送粉速率 /(g/min)	8
氩气流量 /(L/min)	15

采用沸腾式送粉系统斜向同步送粉，将 Fe 基粉末准确送到激光光斑处，并使用 Ar 气保护熔池避免被氧化。

1.3 性能表征

用线切割机床沿激光扫描方向横向截取熔覆试样，采用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析；对试样熔覆层横截面进行打磨、抛光，采用 5%的硝酸酒精溶液腐蚀 6~8 s，采用 S-3400N 型扫描电子显微镜进行显微组织分析；采用 KB30S 显微硬度计对试样进行硬度测试，测定方法为沿涂层的熔深方向，即从熔覆区到基材区，点距为 0.2 mm，加载载荷为 200 g，加载时间为 10 s，测量 3 次，取平均值；借助 CHI600E 电化学工作站进行耐蚀性测试，采用三电极体系，样片为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝为辅助电极，测试用溶液为制备的人工海水，其成分见表 3，pH 值为 7.2，溶液温度为 22 ℃，试样工作面用砂纸打磨并抛光，用树脂密封，有效工作面积约为 1 cm^2，浸泡时间为 1 h，待腐蚀电位稳定后进行动电位极化曲线测试，测试参数为：初始电位 -0.6 V，终止电位 0.6 V，扫描速度为 0.01 V/s。

2 实验结果与分析

2.1 XRD 分析

图 2 所示为激光熔覆层的 X 射线衍射谱，熔覆层中$(Cr,Fe)_7C_3$、Fe_3C 硬质相，保证了熔覆层的力学性能，固溶体相对应的 XRD 衍射峰强度较高，Mo 元素的加入没有出现新相；这主要是由于激光熔覆是一个快速加热和快速冷凝的过程，极易出现固溶体的择优取向，但是 Mo 的熔点高达 2 890 K，在熔覆层的结晶过程中，部分 Mo 元素率先从熔池中析出，成为非自发形核的核心，使得固溶体的择优取向受到抑制，增强了碳化物的 XRD 衍射峰强度，增加

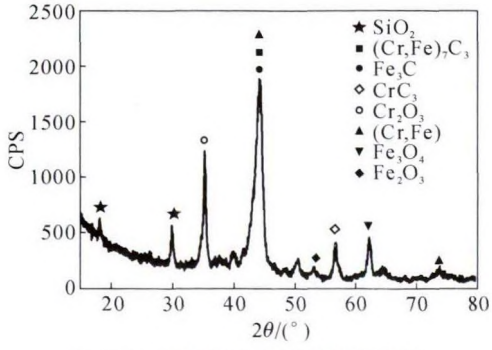


图 2 Fe 基涂层的 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD pattern of Fe-based coating

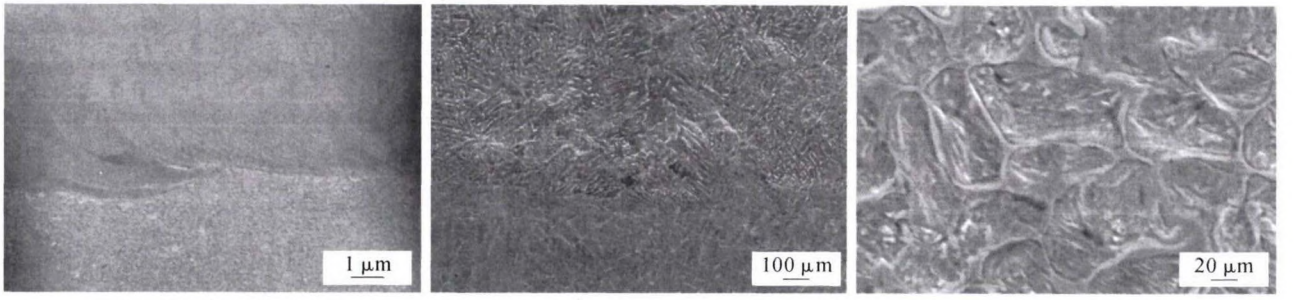
表 3 人造海水成分
Tab.3 Composition of artificial seawater

混合物	$MgCl_2·H_2O$	$CaCl_2$	$SrCl_2·H_2O$	KCl	$NaHCO_3$	KBr	H_3BO_3	NaF
C(g/L)	556.6	57.9	2.1	69.5	20.1	10	2.7	0.3

了碳化物的含量，同时 Mo 元素细化了枝晶组织，起到了细晶强化的作用[10,11]；由于激光熔覆的温度过高，熔覆层在凝固过程中产生了氧化反应，表面生成了 SiO_2 和 Cr_2O_3 双重氧化膜，阻止了合金中的元素被氧化，有效降低熔覆层的孔隙率。

2.2 显微组织分析

由图 3 可以看出，熔覆层和基体之间表现为平缓过渡且紧密结合，在高能激光束的辐射下，熔覆层和基体之间形成了微米宽的过渡层，表现为良好的冶金结合。涂层的结合区主要是由平面晶和定向生长的柱状晶组成，这主要是因为激光的高能量使得粉末和基体的表层迅速融化形成熔池，当激光束移开后，从熔池的底部开始结晶，底部温度梯度 G 很大，结晶速率 R 趋近与 0，成分过冷度很小，此时组织呈现平面状晶体生长；同时在快速凝固的过程中，热量主要向基体散去，热流方向几乎垂直于基体表面，因此产生了定向向上生长的柱状晶。随着距离熔池底部的增大，组织向细小树枝晶转变；一方面，结晶速率 R 值逐渐变大，温度梯度 G 逐渐变小，G/R 值变小，成分过冷度增大；另一方面，在激光熔覆的过程中，Fe、Cr、C、Si 等元素在熔池中发生复杂的化学反应，形成金属间化合物，这些化合物在熔池中粘附在液固界面上，满足枝晶生长，同时又作为异质核，阻隔枝晶继续生长，同时，粉末中的高熔点 Mo 元素作为异质核分散在涂层中，进一步促进晶粒细化和组织均匀化。涂层的底部存在少量的小孔洞，主要是激光熔覆过程中发生复杂的物理化学反应，存在熔池中的 O 元素与粉末中的 C 元素发生化学反应，生产 CO、CO_2，而这些物质在快速凝固前来不及从液相中上浮，从而固封在熔覆层内[12-14]。



(a)涂层宏观形貌　(b)涂层底部　(c)涂层中部

图 3 Fe 基涂层横截面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of cross section of Fe-based coating

2.3 硬度分析

Fe 基涂层的显微硬度如图 4 所示，涂层的平均显微硬度为 1 026.11 $HV_{0.2}$，约为基体 DH36 (约 197 $HV_{0.2}$)的 5.21 倍，这归因于激光熔覆过程中细化颗粒和反应生成的金属化合物，阻碍了位错的运动，提高了滑移阻力，形成了位错堆积，提高了涂层的力学性能。主要体现在以下几方面：熔覆粉末中的 Cr、Fe、Mo 等元素固溶在涂层中，形成了固熔强化；熔覆过程中反应生成了 $(Cr,Fe)_7C_3$、Fe_3C 等强化相化合物，使得涂层更加均匀，从而获得了良好的弥散强化效应；Mo 元素作为细化晶粒有利于获得细化组织，增强涂层的力学性能，产生细晶强化效应，从而提高涂层硬度。从图中可以看出，涂层的最高硬度不是出现在涂层表面，这主要是因为熔池在快速凝固的过程中，杂质和孔隙向涂层表面聚集；随着离涂层表面距离的变大，显微硬度逐渐降低，主要是由于强化相在流场的作用下容易浮在熔池的上部，从涂层表面到基体之间强化相化合物逐渐减少，另外基体对涂层的稀释作用也进一步降低了涂层底部的显微硬度[15]。

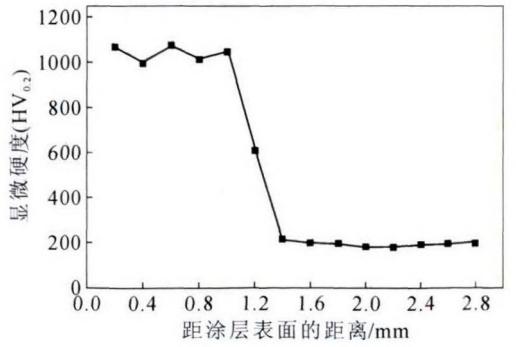


图 4 Fe 基涂层显微硬度曲线

Fig.4 Microhardness distribution of Fe-based coating

2.4 耐蚀性分析

分别将 Fe 基涂层和基体 DH36 钢浸没在人工配制的海水环境中进行电化学实验，测得的动电位极化曲线如图 5 所示，采用 Tafel 曲线外推法测定自腐蚀电流 I_{corr} 和自腐蚀电位 E_{corr}，I_{corr} 的值越小，反映材料的腐蚀速率越慢，E_{corr} 的值越小，说明材料的腐蚀倾向越大。由图可知，Fe 基涂层的 I_{corr} 为 $7.121\times e^{-11}$ A/cm^2，E_{corr} 为 -0.456 V；DH36 基体的 I_{corr} 为 $3.849\times e^{-10}$ A/cm^2，E_{corr} 为 -0.543 V；Fe 基涂层显著降低了单位面积的腐蚀电流，比基体具有更高的自

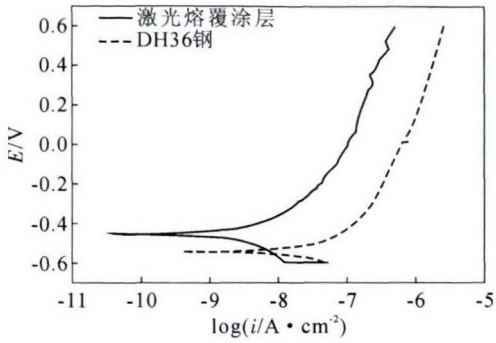


图 5 Fe 基涂层和基体的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of the Fe-based laser cladding coating and matrix

腐蚀电位，表明 Fe 基涂层有效改善了 DH36 基体的耐蚀性。

3 结论

(1)在 DH36 海洋结构钢上成功制备了 Fe 基合金涂层，涂层中生成 $(Cr,Fe)_7C_3$、Fe_3C 硬质相和双重致密的氧化膜，涂层的结合区主要为平面晶和定向向上生长的柱状晶，中上部为细小的树枝晶。

(2)涂层的硬度显著提高，由于合金元素的固熔强化、碳化物的弥散强化和细晶强化的共同作用，使得涂层的平均显微硬度为 1 026.11 $HV_{0.2}$，为基体硬度的 5.21 倍。

(3)涂层的耐蚀性能优于基体，Fe 基涂层显著降低了单位面积的腐蚀电流，比基体具有更高的自腐蚀电位。

参考文献：

[1] Jianhua Yao,Jie Zhan,Goulong Wu, et al. Microstructure and wear resistance of laser cladded composite coatings prepared from pre-alloyed WC-NiCrMo powder with different laser spots[J]. Optics and Laser Technology, 2018(101):520-530.

[2] 李美艳，韩彬，王勇，等. 激光熔覆 Ni-WC/Cr3C2 涂层组织及性能[J]. 焊接学报，2016，37(3):17-21.

[3] Chuan Shi, Jianbo Lei, Shengfeng Zhou, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon fibers strengthened Ni-based coatings by laser cladding: The effect of carbon fiber contents[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018(744): 146-155.

[4] Daichi Tanigawa , Yoshinori Funada, Nobuyuki Abe, et al. Suppression of dilution in Ni-Cr-Si-B alloy cladding layer by controlling diode laser beam profile [J]. Optics and Laser Technology, 2018(99):326-332.

[5] Gopinath Muvvala, Debapriya Patra Karmakar, Ashish Kumar Nath. Online monitoring of thermo-cycles and its correlation with microstructure in laser cladding of nickel based super alloy[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2017(88):139-152.

[6] 杨丹，宁玉恒，赵宇光，等. 工艺参数对 304 不锈钢表面激光熔覆 Ni 基合金涂层的组织、耐磨性、及耐腐蚀性的影响[J]. 材料导报 B，2017,32(12)：133-140.

[7] 范丽，陈海奥，董耀华，等. 激光熔覆铁基合金涂层在 HCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 金属学报，2018, 54(7)：1019-1031.

[8] 张晓东，董世运，王志坚，等. 激光再制造金属零件熔覆层组织及耐磨性能[J]. 焊接学报，2010,31 (2):75-79.

[9] 唐英，雷贻文，孙荣禄，等. 激光熔覆 Fe-Cr-Ni-C-Si-Mo 涂层高温处理后的组织[J]. 材料热处理学报，2010, 31(6):128-133.

[10] 侯清宇，何宜柱，高甲生. 等离子熔覆 Mo/Ni 基合金涂层的组织结构及耐磨性能[J]. 中国有色金属学报，2006，16(9):1595-1601.

[11] 李洁翡，尹付成，刘永雄，等. Si 对 FeMoCrNi 高温耐磨合金的组织和抗氧化性能的影响 [J]. 中国有色金属学报，2015,25(11): 3084-3091.

[12] Lin Ding, Sheng Hu, Xiumin Quan, et al. Effect of Ti on the microstructure evolution and wear behavior of VN alloy/Co-based composite coatings by laser cladding [J]. Journal of Materials Processing 2018(252):711-719.

[13] Iu.N. Maliutina a, H. Si-Mohandb, J. Sijobert b, et al. Structure and oxidation behavior of γ-TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2017 (319) : 136-144.

[14] Lin Ding, Shengsun Hua, Xiumin Quan, et al. Effect of Ti on the microstructure evolution and wear behavior of VN alloy/Co-based composite coatings by laser cladding [J]. Journal of Materials Processing Tech. 2018(252):711-719.

[15] Dariusz Bartkowski, Aneta Bartkowska. Wear resistance in the soil of Stellite-6/WC coatings produced using laser cladding method[J]. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017,64: 20-26.

[16] 陈智君，陈飞，孔建强，等. 直接输出半导体宽光束激光熔覆 Fe-C-Cr-Si-Mo 合金组合制造阀门研究 [J]. 应用激光，2015,35 (2)：182-187.

[17] 姜虎森，柳琪，王进，等. 基材硬度和涂层厚度对 AlCrN 多元复合纳米硬质涂层硬度的影响 [J]. 铸造技术，2017,38(10)：2401-2404.

(上接第 608 页)

powder metallurgy Cu-1%Cr-0.65%Zr alloy prepared by hot pressing[J]. Vacuum, 2016, 131: 156.

[6] 刘平，黄金亮，顾海澄，等. 快速凝固高强度高导电 Cu-Cr 合金的组织和性能[J]. 兵器材料科学与工程，1999，22(l): 12-l6

[7] I. S. Batra, G. K. Dey, U. D. Kulkarni, et al. Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 299(2): 91-100.

[8] 杨如增，金属材料及工艺学[M]. 上海：同济大学出版社: 75-78.

[9] 刘平，曹兴国，康布熙，等. 快速凝固 Cu-Cr 合金导电性分析[J]. 洛阳工学院学报，1998, 19(4): 1-5.