

激光熔覆工艺对铁基合金熔覆层耐蚀性影响的研究

马尧, 胡宇, 杜开平, 王立新

- (1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
2. 北矿新材料科技有限公司, 北京 102206;
3. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心, 北京 102206;
4. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室, 北京 102206)

摘要: 采用不同熔覆工艺进行了铁基粉末的熔覆试验, 结果表明, 随着熔覆功率的增大, 熔覆层组织逐渐变粗大, 耐蚀性下降。通过腐蚀位置组织结构观察发现, 腐蚀沿晶界从熔覆层表面向内部发展, 并逐渐向晶粒内部发展。枝晶间的硼化物成分组成改变及碳化物在冷却过程中析出造成基体进一步贫铬, 是熔覆层耐蚀性下降的主要原因。

关键词: 激光熔覆; 耐蚀; 凝固

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)12-0009-5
DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.04.009

Corrosion Resistance of Iron-based Alloy Coating by Laser Cladding

Yao Ma, Yu Hu, Du Kaiping, Lixin Wang

- (1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
2. BGRIMM Advanced Materials Science and Technology Co., Ltd, Beijing 102206;
3. Beijing Engineering Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102206;
4. Beijing Key Laboratory of Special Coating Materials and Technology, Beijing 102206)

Abstract: Cladding test of iron-based powder was carried out by different processes. The test result shows that the cladding structure gradually becomes coarser with the increasing of cladding power, and the corrosion resistance decreases. By observation of the structure of corrosion location, it is found that the corrosion develops from the cladding surface to the interior along the grain boundary, and then gradually into the grain interior. The change of boride composition between dendrites and the precipitation of carbides during cooling resulting in further chromium depletion in the matrix is the main reason for the deterioration of corrosion resistance of cladding.

Key words: Laser cladding; Corrosion-resistant; Solidification

0 引言

腐蚀危害遍及日常生活和几乎所有的行业, 如冶金、化工、能源、矿山、交通、机械、航空航天、农业、食品、医药、海洋开发、基础设施等。

据统计, 由于腐蚀引起的工厂的停产、更新设备、产品和原料流失、能源的浪费甚至发生爆炸事件等间接损失远比损耗的金属材料的价值大很多。各工业国家每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 1%~4%^[1]。

然而,越来越多的应用工况对材料的综合性能提出了更高的要求。如煤矿重载液压支架用支柱,除对耐腐蚀性能要求较高外,还需要兼具优越的摩擦和磨损性能^[2]。传统的煤矿液压支柱采用表面镀硬铬的方式进行防护,耐腐蚀性能较差,工件磨损后不易修复,且环保性较差。

粉末激光熔覆是一种经济可行的表面防护方式,采用绿色清洁能源作为热源,以最小的热量输入在工件表面制备高质量、致密、冶金结合的厚涂层。且激光熔覆既可以在新零件表面制备涂层,也可以将磨损部件进行再制造、再利用^[3-5]。因粉末材料成分可灵活选择,熔覆层可兼具良好的耐蚀性和较高的硬度。近些年,采用激光熔覆在煤矿液压支柱表面制备马氏体强化的耐蚀熔覆层逐渐成为主流工艺^[6,7]。

众多文献表明,通过调整工艺获取不同的微观组织结构^[8-17],材料的耐蚀性会有影响^[18-20]。但在激光熔覆涂层的情况下,以马氏体相变为主要强化机制的合金耐蚀性与微观组织的关系,则较少有研究。材料耐蚀性与熔覆工艺的关系也鲜有报道。本研究采用不同功率的激光熔覆方法,在 27SiMn 钢上制备了马氏体基熔覆层,分析了

快速凝固所产生的微观结构特征和相组成,进而讨论了微观结构变化对熔覆层硬度及耐蚀性的影响。

1 实验方法

采用北矿新材料科技有限公司生产的合金粉末(KF-JG-3)作为熔覆材料,成分如表1所示。通过碳硫分析仪(LECO CS744系统)测定碳含量,原子吸收光谱(AAS)测定硼含量,其余元素采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)进行测定。

采用 Thermal-cal 热力学软件预测平衡凝固的相组成。采用 MF-LC-4000 激光熔覆设备进行激光熔覆试验,采用的熔覆工艺及试样编号如表2所示。待试样充分冷却后,在磨床进行表面加工至熔覆层厚度 0.7mm。试样采用 5% 浓度的中性盐溶液进行盐雾腐蚀试验,沿试样径向切取腐蚀位置及未腐蚀位置样品,并进行金相制备。金相样品进行 XRD 分析后,采用王水对未腐蚀样品进行样品腐蚀,并采用扫描电镜(HITACHI, SU5000)对所有样品进行金相组织观察。

表1 熔覆粉末材料成分组成

Table 1 Composition of cladding powder materials

元素	Ni	Cr	B	Si	Fe	C 及其他
含量 (wt.%)	2.2	17	0.7	1	余量	<0.3

表2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Laser cladding process parameters

样品编号	试样尺寸	功率	速度	熔覆层厚度	熔覆层宽度
1#	Φ200mm × 300mm	3kw	6mm/s	1.2mm	250mm
2#	Φ200mm × 300mm	6kw	6mm/s	1.2mm	250mm
3#	Φ200mm × 300mm	9kw	6mm/s	1.2mm	250mm

2 实验结果及讨论

熔覆得到的3个样品48小时盐雾腐蚀结果如图1所示。从图中可以看出1#样品未发生明显腐蚀、2#样品发生少量腐蚀,3#样品腐蚀较为严重。

对3#样品腐蚀位置进行剖析,剖面组织照片

如图2所示。从图2(a)可以看出,腐蚀沿表面向内部呈深孔状发展。从图2(b)中可以看出,腐蚀沿晶界发展,并逐渐转向晶内。在腐蚀较为严重的区域,甚至发生了如图2(c)所示的晶粒脱落现象。



图 1 熔覆样品盐雾腐蚀结果：(a) 1# 样品；(b) 2# 样品；(c) 3# 样品

Fig. 1 Salt spray corrosion results of cladding samples: (a) 1# sample; (b) 2# sample; (c) 3# sample

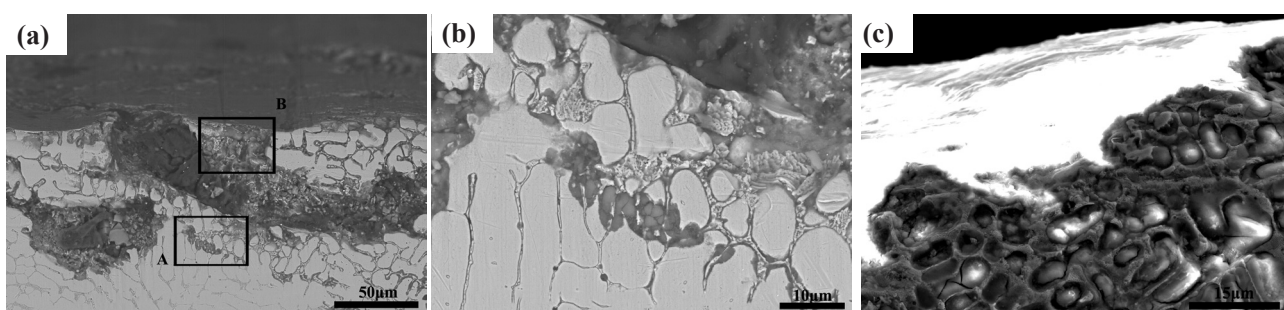


图 2 3# 样品腐蚀位置微观照片：(a) 腐蚀位置全貌；(b) 图 (a) 中位置 A；(c) 图 (a) 中位置 B

Fig. 2 Micrograph of corrosion location of the sample 3#:

(a) corrosion location overview; (b) position A in figure (a); (c) position B in figure (a)

通常在材料成分相同的情况下，不同的组织结构会导致材料的各项性能差异，而组织结构又很大程度上受制备工艺的影响。因此，对不同工艺下制备的熔覆组织结构进行分析，熔覆层显微

组织如图 3 所示。从图中可以看出，随着熔覆功率的增大，熔覆层的微观组织逐渐变得粗大。这可能与熔覆过程中的冷却速度存在较大关系。

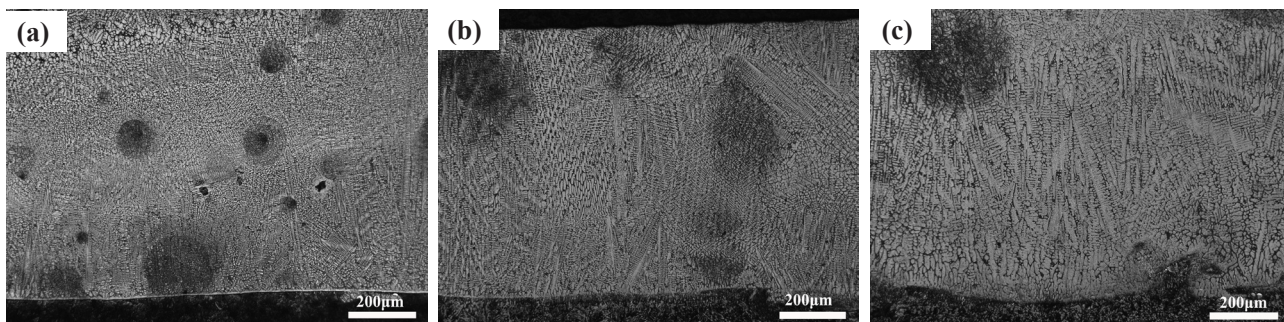


图 3 不同熔覆工艺熔覆层微观照片：(a) 1# 样品；(b) 2# 样品；(c) 3# 样品

Fig. 3 Micrographs of cladding layers with different cladding processes: (a) 1# sample; (b) 2# sample; (c) 3# sample

为进一步研究该材料的快速冷却过程，首先采用 Thermal-cal 对材料的平衡凝固过程进行了研究，分析结果如图 4 所示。在平衡凝固条件下，在液相中首先会析出 δ 铁素体及初生 M_3B_2 组织。随着温度进一步下降，开始发生包晶反应， δ 铁

素体相逐渐转变为奥氏体 γ 相，并在凝固末期在枝晶间形成奥氏体 $\gamma + Cr_2B$ 的共晶组织。凝固后的组织在后期快冷过程中会发生淬火马氏体转变。在接下来的冷却过程中或由于熔覆过程中不断的热量输入，可能会有部分 $M_{23}C_6$ 碳化物析出。

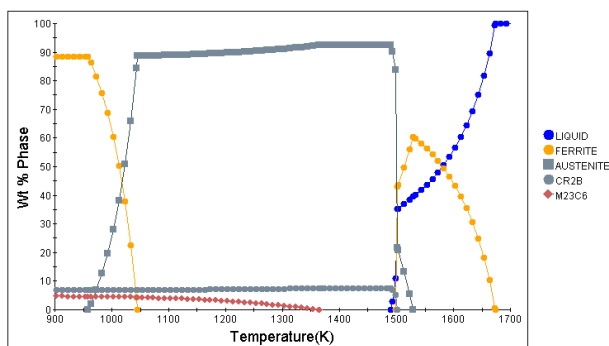


图4 熔覆层材料的平衡凝固组织转变

Fig. 4 Equilibrium solidification structure transformation of the cladding material

由于激光熔覆过程冷却速度较快,凝固过程将发生较为明显的差异。为验证激光熔覆快冷过程中的组织转变过程,首先对采用不同熔覆工艺制备的熔覆层进行XRD分析,分析结果如图5所示。熔覆层组织结构基本由马氏体组织、残余奥氏体及硼化物组成,SEM观察到的组织结构与XRD分析结果基本一致,如图6所示。从图5中还可以看出,随着熔覆功率的增大,熔覆层中硼化物发生明显改变,部分 FeCrB 相开始转变为 Cr_2B 相。随着熔覆功率的增大,虽然凝固开始时期,与基材接触部位冷却速度加快,枝晶变细小,但随着枝晶向内部不断生长,温度梯度逐渐减小,生产速度降低,从而组织变得粗大。随着凝固速率的降低,凝固过程更趋向于平衡凝固过程,有部分硼化物由亚稳态的 FeCrB 转变为更为稳定的 Cr_2B ,消耗了更多的Cr元素,导致基体更加贫Cr。另外,由于冷速较快,固溶在基体中的碳会

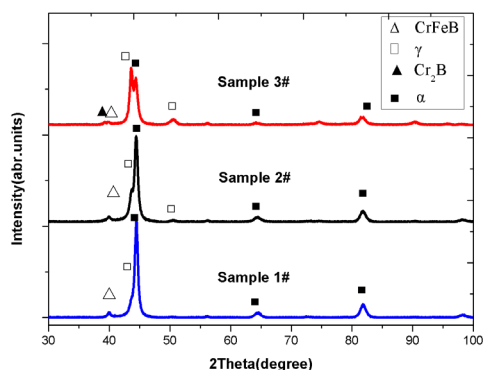
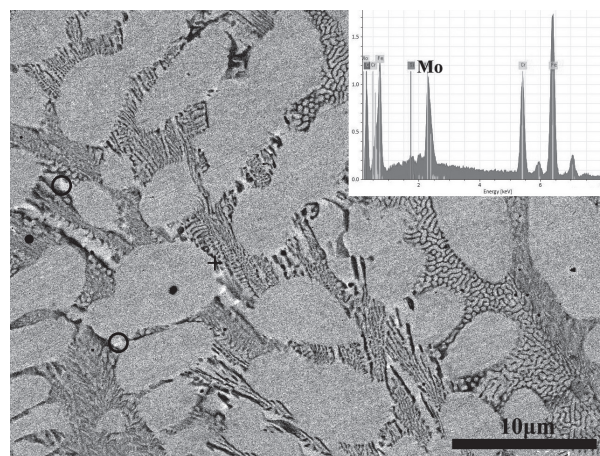


图5 熔覆层XRD分析结果

Fig. 5 XRD analysis results of the cladding layer

随凝固过程以铬碳化物的形式逐渐析出,晶界稳定性变差。不稳定的晶界导致耐蚀性变差,正如图2所示,腐蚀开始沿晶界自表面向内部发展,并逐渐向晶粒内部发展。

因熔覆冷却速率较大或含量较少,通过XRD分析未能发现碳化物及 M_3B_2 的存在(图中圆圈标记处)。但是通过BSE观察金相组织,可以发现弥散分布的富含Mo元素的初生 M_3B_2 存在,如图6所示。少量的 M_3B_2 对耐蚀性影响不大,在如图2所示的腐蚀开始位置,未发现明显的 M_3B_2 存在。

图6 枝晶间的共晶组织及富含Mo的初生 M_3B_2 Fig. 6 Eutectic structure between dendrites and primary M_3B_2 with rich Mo

3 结论

相对于平衡凝固,在激光熔覆快冷状态,由于激光熔覆冷却速率较快,元素扩散不均匀,导致硼化物相组成发生了变化。激光功率为3kw和6kw时,因快速冷却发生不平衡凝固,枝晶间硼化物以 CrFeB 为主。随着熔覆功率的增大至9kw,部分 CrFeB 转变为 Cr_2B ,部分碳化物析出,基体进一步贫铬是造成熔覆层耐蚀性下降的主要原因。

参考文献

- [1] 林臻,李国璋,白鸿柏,等.金属材料海洋环境腐蚀试验方法研究进展[J].新技术新工艺,2013,08: 68-72.
- [2] Kooi B J, Pei Y T, De Hosson J Th M. The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating[J]. Acta Materialia, 2003, 51(3): 831-845.

