

文章编号: 1001-3806(2004)03-0237-04

激光熔覆 316L 不锈钢涂层的结构与腐蚀性能

李 强¹, 张永忠², 李劲风³, 林庆彬¹, 张钦钊¹, 刘紫兰¹

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002; 2. 北京有色金属研究总院 复合材料工程中心, 北京 100088;
3. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 使用激光多道搭接法在 45# 钢基底表面熔覆 316L 不锈钢粉末涂层, 对比研究了激光涂层和对应商用棒材的微观结构及其分别在 2mol NaCl, 1mol FeCl₃ 和 0.5mol HCl 溶液中的阳极极化腐蚀行为。结果表明, 单层激光熔覆粉末涂层受基底钢材稀释的影响, 涂层最终的微观结构由马氏体和极少量的奥氏体组成。激光熔覆粉末涂层和商用棒材在上述溶液中表现出相似的极化行为, 阳极极化和阴极极化的超电位都遵循 Tafel 关系, 表现出很好的钝化性能和点蚀抗力。与商用棒材相比, 涂层材料的自腐蚀电流大、自腐蚀电位低、极化电阻小、抗腐蚀能力略有下降。

关键词: 激光熔覆; 316L 不锈钢; 微观组织; 阳极极化

中图分类号: TG156.9 **文献标识码:** A

Microstructure and corrosion performance of laser clad 316L stainless steel coating

LI Qiang¹, ZHANG Yong-zhong², LI Jin-feng³, LIN Qing-bin¹, ZHANG Qin-zhao¹, LIU Zi-lan¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 2. National Engineering Technology Research Center for Nonferrous Metals Composites, Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China; 3. School of Materials Science & Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: 316L stainless steel powders were clad onto AISI 1045 steel substrate using laser multi-track overlapping process. The microstructure and anodic polarization corrosion behavior in 2mol NaCl, 1mol FeCl₃ and 0.5mol HCl aqueous solutions of the clad layer and its commercial counterpart bulk 316L stainless steel were comparatively investigated. The chemical composition of the clad layer resulted from dilution from the substrate is quite different from that of the original 316L stainless steel powders, the final microstructure of the clad layer comprised predominant martensite and very small amount of residual austenite. The anodic polarization behavior of the clad layer was similar to that of its commercial counterpart bulk in the aqueous solutions mentioned above. There exists Tafel relationship between the superpotential of anodic and cathodic polarization and current for both the clad layer and the bulk. The clad layer displays good passive performance and pitting corrosion resistance. Compared with the bulk, however, the clad layer has larger self-corrosive current density, lower potential and smaller polarization resistance, and its corrosion resistance slightly degrades.

Key words: laser cladding; 316L stainless steel; microstructure; anodic polarization

引 言

激光表面熔覆较常规的表面改性技术具有许多优点, 如能够实现涂层和基底的冶金结合, 增大亚稳固溶度, 形成亚稳相, 细化晶粒, 消除一些有害相, 甚

至成为生产非晶态合金涂层的有效手段^[1~6]。要求暴露在腐蚀性环境的结构合金, 常常需要耐蚀涂层以提高其服役寿命。用高功率激光通过激光表面熔覆技术制备耐腐蚀涂层显示出良好的潜力^[6~10]。

不锈钢是一种传统的耐蚀材料, 从节约资源的角度出发, 一些研究工作尝试了在普通碳钢表面激光熔覆不锈钢涂层, 取得了令人鼓舞的结果^[7~10]。WEERASINGHE 等^[7]试验证明, 在低碳钢表面激光熔覆 316L 不锈钢涂层的性能优于 TIG 等离子弧、埋弧焊制备的涂层。LI 等^[8]在低碳钢表面激光熔覆 UNS S44700 优质铁素体不锈钢获得的表面合金

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (E9910009); 国家自然科学基金资助项目 (50205005)

作者简介: 李 强 (1962-), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光材料加工和制备技术的研究工作。

E-mail: qiangli @pub5. fz. fj. cn

收稿日期: 2003-08-18; 收到修改稿日期: 2003-11-05

在 0.5mol NaCl, 1mol FeCl₃ 和 0.6mol HCl 溶液中进行阳极极化试验表现出极好的钝化性能和点蚀抗力, 在 1mol FeCl₃ (pH0.4) 溶液中浸泡两个月后仅出现轻微的点蚀。LI 等^[9]和 ANIOS 等^[10]在普通碳钢上激光熔覆的 ASTM S31254 不锈钢涂层即使在极具腐蚀性的溶液中, 其阳极极化行为类似于大块材料, 长期暴露试验过程中涂层出现的腐蚀坑比在大块合金中小。本文中研究用送粉法在 45# 钢表面进行大面积激光多道搭接熔覆 316L 奥氏体不锈钢粉末涂层的微观组织及其形成特征, 并通过阳极极化腐蚀试验对比研究激光熔覆涂层和相应牌号商用棒材样品的阳极极化腐蚀行为。

1 试验材料及方法

试验用基底材料为 10mm 厚的热轧态 45# 钢板, 基底试样加工成 70mm × 30mm × 10mm 的长方体。涂层材料为 316L 不锈钢粉末(对应我国牌号为 00Cr17Ni14Mo3), 通过氮气雾化生产, 粒度小于 200 目, 其成分为: $w(\text{C}) < 0.03\%$, $w(\text{Ni}) = 13\%$, $w(\text{Cr}) = 17\%$, $w(\text{Mo}) = 2.75\%$, 其余为 Fe。进行对比试验的材料为对应牌号的商用不锈钢棒材。

激光熔覆试验采用 TJ-HL-T2000 横流电激励连续波 CO₂ 激光器在氩气保护下进行。激光熔覆条件为: 激光输出功率 $P = 1200\text{W}$, 扫描速度 $v = 2.5\text{mm/s}$, 光束直径 $D = 3\text{mm}$, 搭接率 $\alpha = 50\%$ 。不锈钢熔覆粉末采用 DPSF-II 送粉器经氩气流输送。

XRD 物相分析在 Philips Analytical X'pert 衍射仪上进行, 分析试样平行于熔覆面用线切割切取。用 Philips XL30 ESEM 环境扫描电镜进行结构观察与成分分析, 其试样沿涂层横向截取, 经研磨抛光后用 HF + HNO₃ 混合酸化学腐蚀。

阳极极化腐蚀试验在 SI1287 Electrochemical Interface 电化学测试仪上进行, 辅助电极用铂电极, 参比电极采用饱和甘汞电极(SCE)。阳极极化试验溶液为 2mol NaCl, 1mol FeCl₃ 和 0.5mol HCl。试验测试稳定时的开路电位测试范围 V_{op} 为 -0.3V ~ +1.3V, 扫描速率为 0.5mV/s。试验前, 激光熔覆涂层和商用棒材样品分别在相应的阳极极化试验溶液中浸泡 1h 对其表面进行稳定化处理。

2 试验结果与分析

2.1 激光熔覆 316L 不锈钢粉末涂层的微观组织结构

图 1 是激光熔覆 316L 不锈钢粉末涂层中不同部位组织的 SEM 形貌。其中, 图 1a 是熔覆层与基

底的结合区, 图 1b 是熔覆层的上部组织。可见, 涂层组织呈均匀、细小的柱状晶结构, 晶柱直径平均约 8μm ~ 10μm。由于受凝固过程中冷却热流方向的影响, 在不同部位, 柱状晶的生长取向不同。对柱状晶粒在高倍下沿其横向(见图 1c)和纵向(见图 1d)观察, 发现晶柱具有蜂窝状六边形特征, 晶粒大小均匀, 这与激光作用下的快速凝固过程有关。这个过程是个准稳态过程, 熔池形状不变, 熔池凝固过程能近似地看作一局部的定向凝固过程, 固/液界面的移动速度为凝固速度^[11]。

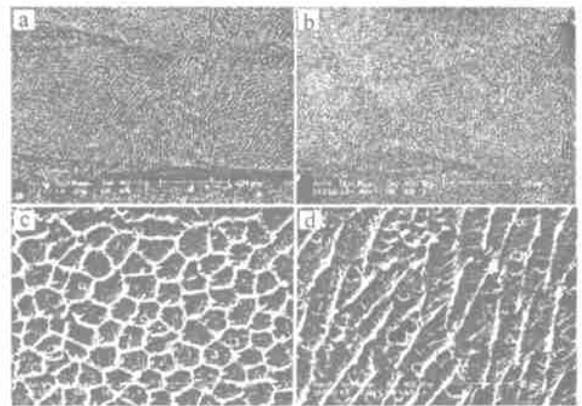


Fig. 1 SEM images showing the microstructure of the cross-section of laser clad 316L stainless steel coating

a — fusion bonding zone between the coating and substrate b — upper part of the coating c — morphology showing the cross-section of the columnar structure in the coating d — morphology showing the longitudinal cross-section of columnar structure in the coating

表 1 中给出了激光熔覆涂层和商用棒材的 SEM EDS 定量成分分析结果。显然, 在激光熔覆过

Table 1 SEM EDS compositional analysis of 316L stainless steel for the clad material and commercial bulk/ %

	w(Si)	w(Mo)	w(Cr)	w(Ni)	w(Fe)
clad material	0.80	1.29	9.87	6.86	81.18
bulk	1.17	2.76	17.28	12.56	66.23

程中, 熔覆层的成分发生了稀释。稀释率用成分法由下式计算^[12]:

$$\eta_c = \frac{\rho_p [w(X_{p+s}) - w(X_p)]}{\rho_s [w(X_s) - w(X_{p+s})] + \rho_p [w(X_{p+s}) - w(X_p)]} \quad (1)$$

式中, η_c 为成分稀释率, ρ_p 为熔化粉末合金的密度, ρ_s 为基底密度, $w(X_p)$ 为粉末合金中元素 X 的质量分数, $w(X_s)$ 为基底中元素 X 的质量分数, $w(X_{p+s})$ 为整个涂层中元素 X 的质量分数。忽略基底材料和不锈钢粉末熔化合金材料的密度差异, 使用表 1 中基底 45# 钢和 316L 不锈钢粉末的成分, 分别取 Cr, Ni 和 Mo 计算得涂层稀释率约为 40%。反过来,

按此稀释率计算得涂层受基底稀释引入的碳含量为 0.18%。此时,计算得涂层合金的镍当量[Ni]为 12.26%,铬当量[Cr]为 12.36%。根据不锈钢的镍当量[Ni]和铬当量[Cr]组织图^[13],激光熔覆表面涂层合金属于 A+M 不锈钢范畴。为分析涂层结构,图 2a 和图 2b 中分别给出了涂层和商用棒材样品的 XRD

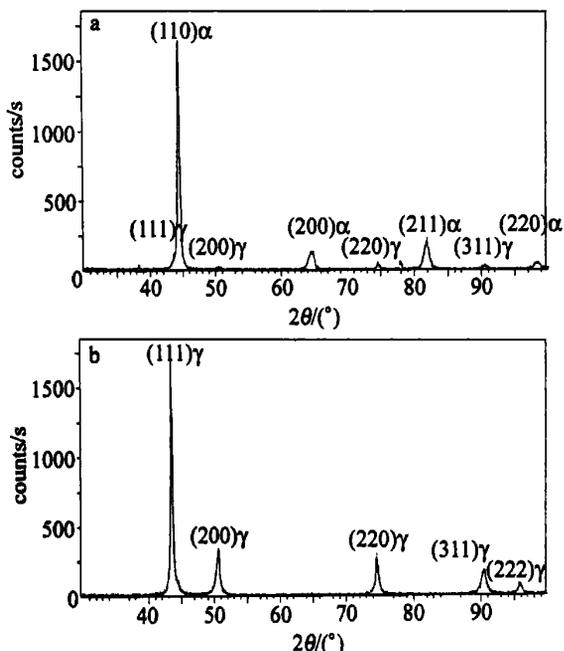


Fig.2 X-ray diffractograms of 316L stainless steel for the clad material and the commercial bulk

a—the clad material b—the commercial bulk

衍射结果,图 3 示出了商用 316L 不锈钢棒材样品的 SEM 组织形貌图。标定分析表明,棒材样的显微结构由单一的 γ 等轴晶粒组成,除位错露头的腐蚀坑外,没有表现出其它的腐蚀特征。涂层由 α 马氏体和极少量的残余奥氏体相组成,这与涂层的硬度测试结果一致(HRC38)。显然,图 1 所示涂层的柱状晶粒为原高温奥氏体晶粒,在激光熔覆的冷却阶段,发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变,并有极少量残余奥氏体存在。与 316L 奥氏体钢商用棒材相比,涂层的耐腐蚀性能将会下降。



Fig.3 SEM images showing the microstructure of commercial 316L stainless steel

a—SEM micrograph with a lower magnification b—details of Fig. 3a

2.2 激光熔覆层的阳极极化腐蚀行为

激光熔覆不锈钢涂层和商用 316L 棒材样品在

2mol NaCl, 1mol FeCl₃ 和 0.5mol HCl 溶液中进行阳极极化腐蚀试验的阳极极化曲线分别示于图 4~图 6, 其电化学腐蚀模拟参数如表 2 和表 3 所示。

Table 2 Electrochemical corrosion simulation parameters of laser clad 316L coating in different aqueous solutions

corrosion parameters	2mol NaCl	1mol FeCl ₃	0.5mol HCl
self-corrosive current I_0 / (A cm ⁻²)	6.7610×10^{-6}	4.3557×10^{-3}	1.6009×10^{-4}
self-corrosive potential E_0 / V	-3.5369×10^{-1}	-1.756×10^{-1}	-3.4821×10^{-1}
polarization resistance R_p / Ω	3.8585×10^3	5.9891	1.6295×10^2

Table 3 Electrochemical corrosion simulation parameters of the commercial 316L bulk in different aqueous solutions

corrosion parameters	2mol NaCl	1mol FeCl ₃	0.5mol HCl
self-corrosive current I_0 / (A cm ⁻²)	5.0921×10^{-8}	2.2312×10^{-3}	2.2984×10^{-5}
self-corrosive potential E_0 / V	-1.1165×10^{-1}	-2.0304×10^{-1}	-3.1298×10^{-1}
polarization resistance R_p / Ω	5.1231×10^5	1.1690×10^1	1.1690×10^3

在中性的 2mol NaCl 溶液中,如图 4 所示,涂层样品

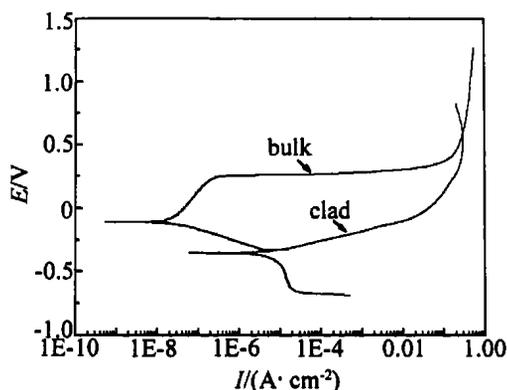


Fig.4 Anodic polarization curves for 316L stainless steels in 2mol NaCl aqueous solution for the commercial bulk and clad material

随着扫描电位的增加,腐蚀电流近乎呈线性增大,当腐蚀电位接近 0 V、电流密度达到约 0.1A/cm² 时开始钝化。随着电位进一步增加,钝化行为增强,当电位达到 0.5V 时,腐蚀电流下降,进入钝化态。而商用棒材样品在 0.25V 电位以下、电流密度在 10^{-7} A/cm² ~

10^{-8} A/cm^2 范围表现出一定的钝化行为,随之出现活化,在与涂层样品相近的区域又开始钝化。从电化学模拟参数分析,与棒材样品相比,涂层材料样品的自腐蚀电位低,自腐蚀电流密度高约2个数量级,极化电阻小约2个数量级。在强氧化性的 FeCl_3 溶液中,从图5可以看出,两者的阳极极化行为相似,

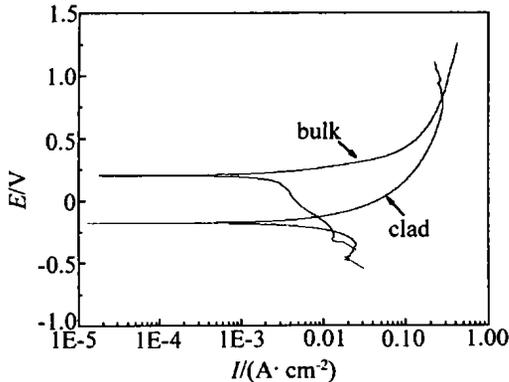


Fig.5 Anodic polarization curves for 316L stainless steels in 1mol FeCl_3 aqueous solution for the commercial bulk and clad material

活化区极其平缓,表现的腐蚀速率(以 $\Delta i/\Delta E$ 来度量)较在 NaCl 溶液中快得多。涂层样品在 0.1 V 和 0.1 A/cm^2 时开始钝化,而棒材样品的开始钝化电位高得多,达到 $0.4 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$ 。比较两者的电化学模拟参数,自腐蚀电流相近,但涂层样品的自腐蚀电位低,极化电阻小。当在 HCl 溶液中进行阳极极化腐蚀试验时,如图6所示,可以发现,无论在阳极极化还是阴极极化阶段,除商用316L棒材在极化初期表现出一个明显的钝化阶段外,电流密度和电位变化非常接近。

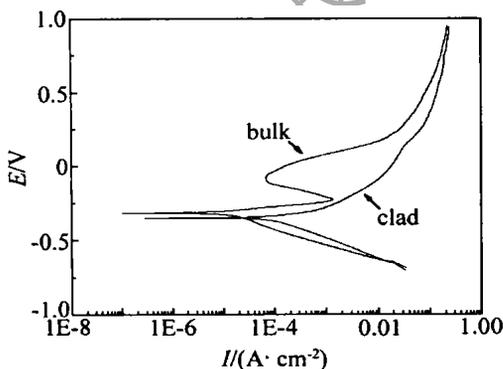


Fig.6 Anodic polarization curves for 316L stainless steels in 2mol NaCl aqueous solution for the commercial bulk and clad material

上述试验结果表明,激光熔覆316L不锈钢粉末涂层和商用棒材在 2 mol NaCl , 1 mol FeCl_3 和 0.5 mol HCl 溶液中表现出相似的极化行为,在阳极极化和阴极极化的超电位都遵循 Tafel 关系,表现出很好的钝化性能和点蚀抗力,但是,具有不同的阳极极化性能,激光熔覆涂层的腐蚀电流明显大于商用棒材,自

腐蚀电位低,极化电阻小。这表明激光熔覆涂层的耐蚀性降低,造成这一结果的主要原因是涂层材料受基底 $45\#$ 钢稀释,镍、铬、钼合金化元素含量减少,导致激光熔覆后的涂层材料为马氏体不锈钢。并且,激光涂层由于本身微观上的成分、组织和应力的不均匀,导致微区间电极电位的差异,形成了微阳极区和微阴极区,在电解质溶液的作用下,构成了腐蚀微电池。钢表面微阳区和微阴区之间的电阻很小,附近溶液的电阻也小,相当于短路状态,此时腐蚀系统产生了最大的腐蚀电流^[14]。

比较在3种溶液中的阳极极化曲线,在活化区表现的腐蚀速度不尽相同,以 $\Delta i/\Delta E$ 为度量时,显然在 FeCl_3 溶液中的腐蚀速度最快,这可以通过混合电位理论解释^[14]。

在合金元素中,铬、镍、锰、钼、硅等元素对提高钢的耐蚀性起到不同的作用。为了提高不锈钢涂层的抗腐蚀能力,必须控制基底熔化导致的涂层稀释、在激光熔覆过程中合金元素的烧损和凝固偏析。为了有效解决过于严重的涂层稀释问题,将进一步尝试在基底和涂层之间加涂一中间过渡层的方法。

3 结论

比较研究了在 $45\#$ 钢基底表面激光多道搭接熔覆316L不锈钢涂层和退火态商用棒材的微观组织结构及其分别在 2 mol NaCl , 1 mol FeCl_3 和 0.5 mol HCl 溶液中的阳极极化腐蚀行为。主要结论:(1)单层激光熔覆粉末涂层受基底钢材稀释的影响,涂层中合金化元素含量下降,导致激光熔覆表面涂层合金属于 $\gamma + \alpha$ 不锈钢范畴,原高温奥氏体呈均匀、细小的柱状晶结构,沿局部瞬时的热流方向生长,晶柱具有蜂窝状六边形特征。熔覆冷却阶段,发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变,涂层最终的微观结构由马氏体和极少量的奥氏体组成。(2)阳极极化试验表明,激光熔覆粉末涂层和商用棒材在 2 mol NaCl , 1 mol FeCl_3 和 0.5 mol HCl 溶液中表现出相似的极化行为,在阳极极化和阴极极化的超电位都遵循 Tafel 关系,表现出很好的钝化性能和点蚀抗力。与商用棒材相比,激光熔覆涂层的腐蚀电流明显大于商用棒材,自腐蚀电位低,极化电阻小。

参考文献

- [1] ATAMERT S, BHADESHIA H K D H. Comparison of the microstructure and abrasive wear properties of stellite hardfacing alloys deposited by arc welding and laser cladding [J]. Metall Trans A, 1989, 20A: 1037~1054.

时,由于热透镜效应,棱镜被损坏。同样的,温度降低过快时,棱镜的胶合层被破坏;同时发现,不同的温度变化速率,棱镜胶合层的破坏程度不同,也就是说,在温度变化较为缓慢的情况下,棱镜的破坏程度降低。由冰洲石晶体的热学性质和棱镜的结构及胶合剂的热学性质可知,当温度下降很快时,组成棱镜的两半块冰洲石晶体由于受到突然的方向不同的应力,不能再保持平行的结构,致使空气隙层发生了变化;而这时胶合剂在低温下变的固化和僵硬,所以,由于晶体和胶合剂在低温下性质的变化,致使棱镜遭到了破坏。但如果变化缓慢,破坏程度降低。根据实验结果,证明我所生产的偏光器件性能优良,可在变化缓慢的各种温度下使用。

2 结论

随着温度的升高,偏光器件的透射比降低、消光比增大,这将给实际使用带来一定的不便;而且光滑的余弦曲线随着温度的变化出现了扰动,讨论了如何改善曲线质量,选取合适的结构角和改变空气隙间隔厚度是有效的方法。最后,还对温度对器件的

破坏性进行了测试,结果表明,温度升高过快或者降低过快,均会破坏器件。因此,应尽量在室温下使用偏光器件;若温度需要变化,则应缓慢进行,不会破坏器件。

参 考 文 献

- [1] DRISCALL W G. Handbook of optics [M]. New York: McGraw-Hill, 1978. 43~45.
- [2] 冯克成,李凌,焦文韬 *et al.* 632.8nm 波长质子交换光波导型偏振器的研究 [J]. 光学学报,1997,17(7):941~945.
- [3] 吴福全,李国华,宋连科 *et al.* 激光高效偏光镜的研究 [J]. 中国激光,1995,A22(1):37~39.
- [4] WU F Q, LI G H, HUANG J Y *et al.* Calcite/barium fluoride ultraviolet polarizing prism [J]. Appl Opt, 1995, 34(19):3668~3670.
- [5] 李建利,王英伟,李艳红 *et al.* 冰洲石晶体偏光器件性能研究 [J]. 人工晶体学报,2002,31(4):413~416.
- [6] 李红霞,吴福全,范吉阳. 偏光棱镜调制器调制光强扰动的理论分析 [J]. 光学学报,2003,23(12):1456~1459.
- [7] 李国华,赵明山,吴福全 *et al.* 高消光比测试系统的研究 [J]. 中国激光,1990,17(1):51~53.
- [8] 刘训章,黎高平,杨照金 *et al.* 用单 1/4 波片法测量晶体消光比的研究 [J]. 中国激光,1999,26(7):589~601.
- [9] 王召兵,李国华,陆书龙 *et al.* 消光比自动测试系统的实验研究 [J]. 中国激光,2000,27(5):415~418.
- [10] LI Q, ZHANG D W, LEI T C *et al.* Comparison of laser clad and furnace melt Ni-based alloy microstructures [J]. Surf Coat Technol, 2001, 137(2~3):122~135.
- [11] LI Q, SONG G M, ZHANG Y Z *et al.* Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC [J]. Wear, 2003, 254(3~4):222~229.
- [12] MONSON P J E, STEEN W M. Comparison of laser hardfacing with conventional processes [J]. Surf Engng, 1990, 6(3):185~193.
- [13] YANG S, ZHONG M, LIU W. TiC particulate composite coating produced in situ by laser cladding [J]. Mater Sci Engng, 2003, A343:57~62.
- [14] RENAND L, FOUQUET F, MILLET J P *et al.* Microstructural characterization and comparative electrochemical behavior of Fe-Ni-Cr and Fe-Ni-Cr-P laser surface alloys [J]. Mater Sci Engng, 1991, A134:1049~1053.
- [15] WEERASINGHE V M, STEEN W M, WEST D R F. Laser deposited austenitic stainless steel clad layers [J]. Surf Engng, 1987, 3(2):147~153.
- [16] LI R, FERREIRA M G S, ANJOS M *et al.* Localized corrosion performance of laser surface clad UNS S44700 superferritic stainless steel on mild steel [J]. Surf Coat Technol, 1996, 88:96~102.
- [17] LI R, FERREIRA M G S, ANJOS M *et al.* Localized corrosion of laser surface clad UNS S31254 superaustenitic stainless steel on mild steel [J]. Surf Coat Technol, 1996, 88:90~95.
- [18] ANJOS M A, VILAR R, QIU Y Y. Laser cladding of ASTM S31254 stainless steel on a plain carbon steel substrate [J]. Surf Coat Technol, 1997, 92:142~149.
- [19] 毛协民,傅恒志, FRENKA *et al.* Co-Cr-C 合金激光重熔时 γ -Co 与 $\text{Cr}_7\text{-}_x\text{Co}_x\text{C}_3$ 的共晶共生生长研究 [J]. 材料科学进展, 1992, 6(4):295~300.
- [20] BRUCK G J. High-power laser beam cladding [J]. J Met, 1987, 2:10~13.
- [21] 崔昆. 钢铁材料及有色金属材料 [M]. 北京:机械工业出版社, 1981. 223~225.
- [22] SEDRICKS A J. Corrosion of Stainless Steel [M]. New York: John Wiley and Sons, 1979. 77~93.

(上接第 240 页)