

316L 不锈钢表面激光熔覆钴基合金组织及锌蚀机理

张春华¹, 刘杰¹, 吴臣亮¹, 张松¹, 关锰², 谭俊哲²

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870; 2. 沈阳鼓风机集团有限公司, 沈阳 110869)

摘要:采用半导体激光器在316L不锈钢表面制备钴基合金熔覆层,对激光熔覆层的组织形貌、成分、结构及锌蚀机理进行了系统研究。结果表明,选择优化的激光辐照工艺参数,获得的钴基合金熔覆层表面平整、无裂纹、与基材呈良好的冶金结合。钴基合金熔覆层主要由 γ -Co, $M_{23}C_6$ 及耐腐蚀性能优异的Laves相 Co_3Mo_2Si 和少量硬质耐磨相 Co_6W_6C 组成。在460℃熔融锌中腐蚀试验表明,钴基合金熔覆层的锌蚀机理为选择性腐蚀,熔覆层表层出现一层亮白色腐蚀过渡层,在过渡层内钴基固溶体基体优先发生腐蚀,导致Laves相剥落,从而形成了锌液对钴基合金熔覆层的进一步腐蚀。

关键词:激光熔覆; 钴基合金; 锌蚀; 过渡层; Laves相

中图分类号: TG 456 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2015)01-0019-04

0 序言

热镀锌技术是当今世界上应用最广泛、性价比优异的钢材表面处理方法。近几年国内热镀锌产品的需求量逐年增加,热镀锌技术也呈现出新的发展趋势^[1,2]。沉没辊、轴套是带钢连续热镀锌生产线的重要消耗部件,国内外沉没辊材质普遍采用316L不锈钢。在460℃±5℃热镀锌工艺温度下液态锌几乎对所有金属都具有强烈的腐蚀性,普通合金腐蚀严重,难以成形和应用,严重影响了镀锌产品质量的提高和生产成本的降低。因而如何采用特定的表面强化工艺措施来进一步提升不锈钢的表面性能,改善镀锌制品的质量,提高生产效率,节能降耗是材料工作者亟需解决的课题^[1-3]。

文中采用激光熔覆技术在316L不锈钢表面制备耐锌蚀钴基合金熔覆层,优化工艺参数和合金粉末成分配比,获得成形性好、性能优异的钴基合金改性层,研究其在熔融锌液中的腐蚀机制,探索新型的耐熔锌腐蚀表面涂层材料。

1 试验方法

基材为316L不锈钢,样品尺寸为80 mm×40 mm×20 mm,激光熔覆材料为自行配制的工业纯度

钴基合金粉末,其化学成分(质量分数,%)为C 0.07, Si 4.2, Mo 24.6, Cr 14.0, W 4.5, Ni 1.3, Fe 1.3, CeO₂微量, Co余量,合金粉末平均粒度为100 μm。基材经400号SiC金相砂纸打磨,丙酮清洗后烘干备用。采用半导体激光加工成套设备进行激光熔覆处理,预置合金粉末厚度为3 mm,激光辐照工艺参数:输出功率2.5 kW,光斑直径3 mm,扫描速度1 000 mm/min,激光束大面积扫描搭接率50%。

沿截面磨制金相样品,采用电化学腐蚀方法腐蚀样品表面,用S-3400N扫描电镜及能谱仪分析激光熔覆层微观组织形貌及成分。用XRD-7000X射线衍射仪分析涂层的物相结构。

将10 mm×10 mm×5 mm激光熔覆层试样置于装有熔融锌液的石墨坩埚中,在可控气氛炉中进行460℃,48 h锌蚀试验,待试验结束后,取出试样,清洗后连同其表面附着的金属锌一起镶嵌制成可供分析的金相样品,采用扫描电镜及能谱仪分析试样锌蚀后的组织形貌及演变规律,研究其锌蚀机制。

2 试验结果及分析

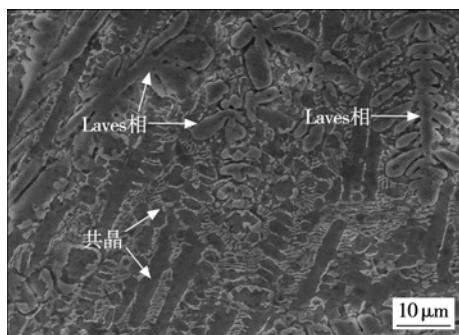
2.1 钴基合金激光熔覆层组织形貌

图1为钴基合金激光熔覆层组织形貌。熔覆层组织中呈灰色短棒状或花瓣状组织为Laves相的 Co_3Mo_2Si ,如图1a, b所示。图1c为钴基合金激光熔覆层界面组织形貌,可见熔覆层与基体交界处出现一条较窄白亮带,说明涂层与基体呈良好的冶金结合。EDS分析表明,涂层中Co, Mo, Si元素主要分

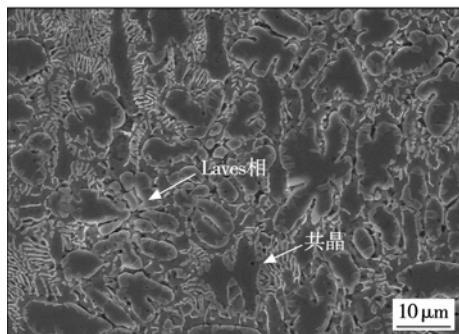
收稿日期: 2014-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271126); 辽宁省自然科学基金资助项目(2013020101); 沈阳市科技局计划项目资助课题(F13-318-1-52, F13-070-2-00)

布在硬脆的 Laves 相中，并含有少量的 Cr, W 元素，其化学成分(质量分数, %)为 Co 44.31, Mo 23.98, Si 9.19, Cr 11.52, W 4.21, 其四周的网状组织为钴基固溶体与少量 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 共晶化合物，含有较多的 Co, W, Cr 及较少的 Mo, Si 元素，其化学成分(质量分数, %)为 Co 54.41, W 10.01, Cr 14.40, Mo 7.80, Si 2.41, 相应的 EDS 谱线如图 2 所示。Si, Mo 元素含量的改变可导致 Laves 相所占体积分数的变化，从而使材料的耐锌蚀性能发生改变。



(a) 表层



(b) 中部

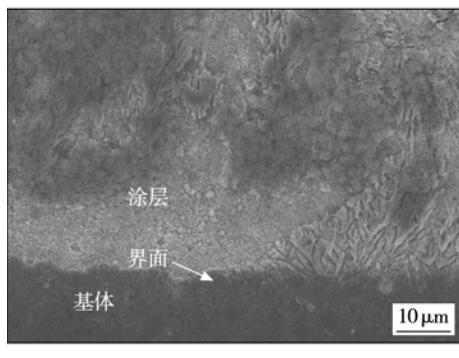
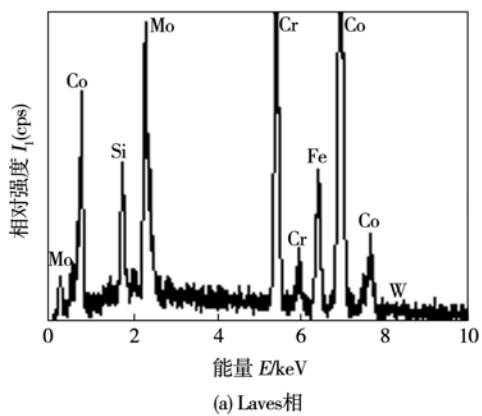


图 1 钴基合金激光熔覆层组织形貌

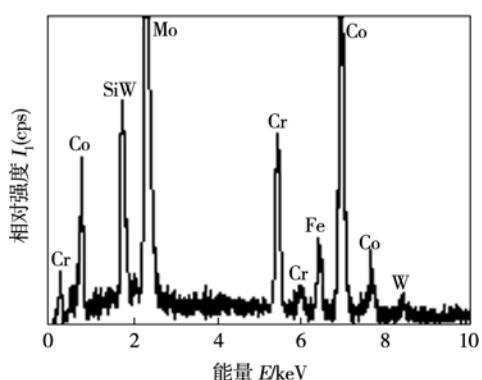
Fig. 1 Microstructure of laser cladding Co-based alloy layer

2.2 钴基合金激光熔覆层的相组成

图 3 为钴基合金激光熔覆层 X 射线衍射谱。由图 3 可见，激光熔覆层主要由 γ -Co, $M_{23}\text{C}_6$, $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 及少量的 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相组成，其中 $M_{23}\text{C}_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}$,



(a) Laves相



(b) 共晶组织

图 2 钴基合金激光熔覆层组织形貌的 EDS 图谱

Fig. 2 EDS of Microstructure of laser cladding Co-based alloy layer

Fe) 为面心立方晶体。 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 是 AB_2 (MgZn_2) 型金属间化合物，其中 Mo 相当于 A, Co 和 Si 相当于 B，属于 TCP 相中的 Laves 相，其显微硬度大约在 10 GPa 以上，本身具有良好的高温稳定性、热强性和优良的耐锌蚀性能^[4]。此外 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相对涂层硬度和耐锌蚀性能的贡献可归结为两个方面， $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 在激光熔覆凝固过程促进异质形核，提高了形核率，凝固组织得到明显细化；析出的细小碳化物弥散分布在熔覆层内，起到第二相弥散强化作用，进一步提高了涂层硬度和耐锌蚀性能。

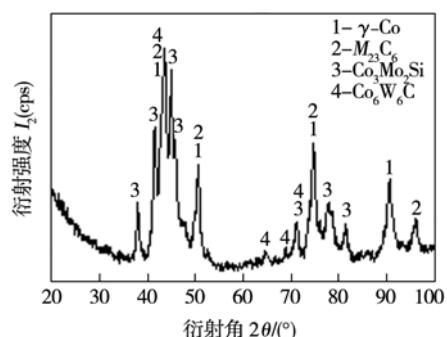


图 3 钴基合金激光熔覆层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of laser cladding Co-based alloy layer

2.3 钴基合金激光熔覆层的锌蚀机理

图4为316L不锈钢及钴基合金激光熔覆层锌蚀48 h截面组织形貌。由图4a可以看出,316L不锈钢腐蚀比较明显,出现局部剥落,腐蚀深度约为20 μm,其熔融锌液中腐蚀主要是Fe,Zn原子交互扩散的过程,从而导致新相形成,在热应力和锌液冲击应力以及新相生长拉应力的共同作用下,腐蚀层内产生裂纹、剥落并发生瓦解性腐蚀,以此方式反复进行,腐蚀产物剥落最终导致316L不锈钢失效。由图4c,d可以看出,钴基合金激光熔覆层表面有一薄层亮白色腐蚀过渡层,厚度约5~7 μm,明显小于316L基材的腐蚀深度。腐蚀过渡层分布着很多花瓣状的Laves相,仍保持其原有的组织形态。研究发现,共晶组织中由于Laves相的存在,耐锌蚀性能较高。但耐腐蚀性相对较差的钴基固溶体会与锌液反应,发生腐蚀,腐蚀产物依附在熔覆层与锌液的界面,随着腐蚀时间的增加,最终从熔覆层表面剥落漂移到锌液中。如图4d所示,右侧是钴基合金激光熔覆层,左侧是锌及腐蚀产物,中间是腐蚀过渡层。过渡层腐蚀缓慢,与锌液接触一侧仍保持熔覆层表面原有的平直状态,其耐锌蚀性能明显优于316L不锈钢基材。

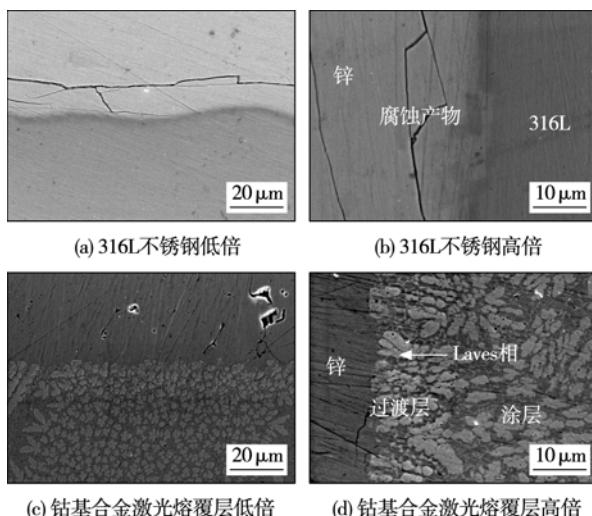


图4 316L不锈钢及钴基合金激光熔覆层与锌液反应界面组织形貌

Fig. 4 Microstructure of reaction interface for 316L stainless steel and laser cladding Co-based alloy layer in liquid zinc

图5为钴基合金激光熔覆层锌蚀腐蚀严重区域组织形貌,其中A,B,C,D为EDS选区分析位置。表1为钴基合金激光熔覆层锌蚀后各区域成分EDS分析结果,可以看出,区域A为与熔锌相连区域的腐

蚀产物,富钴固溶体随腐蚀时间的延长,细小腐蚀产物不断聚集,从熔覆层腐蚀界面处脱落,此区域主要是锌和钴发生反应形成的钴、锌化合物。区域B为含少量Mo,Cr,Si,W元素的深灰色富钴固溶体基体相。亮灰色相区域C为富含Co,Mo,Si元素的金属间化合物Laves相,可以看出,腐蚀界面附近Laves相较多,且仍基本保持其原有组织形貌,耐锌蚀能力明显优于其周围富钴固溶体。这是由于耐锌蚀性能优异的富Co,Mo,Si元素化合物相的存在,增强了熔覆层锌蚀抗力,导致熔覆层发生非均匀腐蚀。此外区域D为熔覆层内少量网状共晶组织,其含有少量的Co₆W₆C硬质相,起到了第二相弥散强化的作用,可进一步提高熔覆层的耐锌蚀性能。

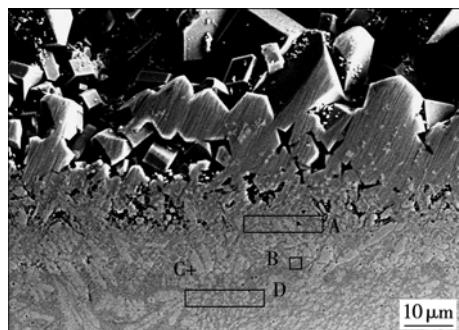


图5 钴基合金激光熔覆层锌蚀界面组织形貌

Fig. 5 Interface morphology of laser cladding Co-based alloys layer after zinc corrosion

表1 钴基合金激光熔覆层锌蚀后各区域EDS分析结果(质量分数,%)

Table 1 EDS results of laser cladding Co-based alloy layer in different regions after zinc corrosion

位置	Mo	Zn	Co	Cr	Si	W
A区域	—	96.18	3.82	—	—	—
B区域	15.81	44.8	21.39	13.24	2.97	7.92
C点	23.21	2.77	45.31	12.52	9.67	6.52
D区域	18.57	—	52.32	15.15	3.97	9.99

图6为钴基合金激光熔覆层锌蚀后截面组织形貌及对应的成分分布曲线。图6a中深灰色组织是由钴基固溶体组成的共晶组织,亮灰色短棒状组织是Laves相,图6b为图6a中沿AB线Zn,Co,Mo,Si 4种元素EDS成分定性线扫描分布曲线,反映了锌在钴基合金熔覆层表面的扩散及分布情况。研究发现,熔覆层内富Co,Mo,Si元素Laves相存在的区域,Co,Mo,Si元素“同步涨落”,且与Zn元素变化趋势相反。说明熔覆层内Laves相具有极强的耐锌液腐蚀能力。综上熔融锌液腐蚀钴基合金激光熔覆层

的方式是优先侵蚀钴基合金固溶体, 蚀空网状组织后, 而后侵蚀熔覆层内 Laves 相, 由于 Laves 相阻碍了部分腐蚀产物的迁移, 锌液的进一步浸入受到阻碍。可见熔覆层内富含 Co, Mo, Si 元素的 Laves 相是阻止 Co, Zn 元素反应扩散的主要因素。

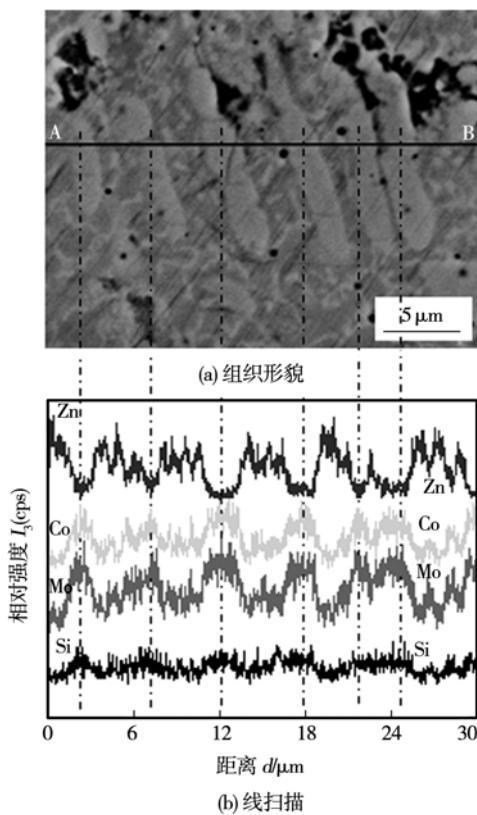


图 6 钴基合金激光熔覆层锌蚀后的横截面线扫描

Fig. 6 Cross section line scan of laser cladding Co-based alloy layer after zinc corrosion

锌液对钴基合金熔覆层的腐蚀过程可以概括为, 当熔融锌液浸润钴基合金后, Zn 原子会吸附在熔覆层表面, 并沿熔覆层钴基固溶体向内部扩散^[5], 但由于熔覆层内存在大量耐锌蚀性能优异的 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 相, 其原子间结合能很高, Zn 原子破坏结合键与之反应需要极高的激活能; 同时由于 Co 原子在锌液中溶解度极小, 两者难以形成固溶体, 且涂层中固溶体的键能比较弱, 因此锌液难以与 Laves 相直接腐蚀, 而优先对相间组织中钴基固溶体产生腐蚀, 形成组织选择性腐蚀^[6]。整个过程伴随着两种反应: 其一, 锌液迅速向钴基合金熔覆层内部侵蚀, 其二, 锌液对 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 晶粒相及其周围网状共晶化合物的缓慢腐蚀作用。如此往复, 反应扩散层向内推进, 形成了锌液对钴基合金激光熔覆层的腐蚀。

3 结 论

(1) 316L 不锈钢表面激光熔覆钴基合金, 可获得表面平整、无裂纹与基体呈良好冶金结合的熔覆层。钴基合金激光熔覆层主要由 γ -Co 固溶体, M_{23}C_6 , $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 及少量 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相组成。

(2) 钴基合金激光熔覆层锌蚀后表面形成了一薄层腐蚀过渡层, Laves 相 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 耐锌液腐蚀性能优异。熔覆层锌蚀机理是过渡层钴基固溶体基体优先发生腐蚀, 最终导致被包覆的 Laves 相剥落, 形成典型的组织选择性腐蚀。

参考文献:

- [1] 邓春明, 刘敏, 曾翠丽, 等. 耐锌液腐蚀热喷涂涂层的研发现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(6): 453–456.
Deng Chunming, Liu Min, Zeng Cuili, et al. Status of corrosion-resistant thermal spray coatings to molten zinc[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(6): 453–456.
- [2] 王赫莹, 李德元, 马骏. 热镀锌锅用钢的腐蚀机理分析及焊接对策的制定[J]. 焊接学报, 2007, 28(4): 81–84.
Wang Heying, Li Deyuan, Ma Jun. Analysis of corrosion process and its welding countermeasure of steel used for galvanizing vessel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(4): 81–84.
- [3] 彭竹琴, 王红芳, 卢金斌, 等. 316L 不锈钢等离子熔覆 Ni 基合金涂层的组织与性能[J]. 焊接学报, 2011, 32(3): 89–92.
Peng Zhuqin, Wang Hongfang, Lu Jinbin, et al. Microstructure and corrosion resistance of Ni-based alloy coating by plasma cladding on 316L stainless steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(3): 89–92.
- [4] 李靖, 郑红霞, 曹晓明, 等. Si 对钴基合金微观组织及锌液中耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(5): 313–315.
Li Jing, Zheng Hongxia, Cao Xiaoming, et al. Effect of Si on microstructure and corrosion resistance of Co-base alloys in molten zinc bath[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(5): 313–315.
- [5] Seong B G, Hwang S Y, Kim M C, et al. Reaction of WC/Co coating with molten zinc in a zinc pot-of-a continuous galvanizing line [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 138: 101–110.
- [6] Zhang Jifu, Deng Chunming, Song Jinbing. MoB-CoCr as alternatives to WC-12Co for stainless steel protective coating and its corrosion behavior in molten zinc[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235: 811–818.

作者简介: 张春华,男,1963年出生,博士,教授。主要研究方向为材料表面改性及激光先进制造技术。发表论文90余篇。Email: zhangch5858@126.com