

304 钢表面激光熔覆 Stellite12 钴基 涂层组织及腐蚀性能

欧阳昌耀¹, 李艳玲¹, 王蕊^{1,2}, 白峭峰¹, 闫献国¹, 张建广³

(1. 太原科技大学, 太原 030024; 2. 河北工程大学, 河北 邯郸 056009;
3. 西安航空职业技术学院 汽车工程学院, 西安 710089)

摘要: **目的** 对 304 不锈钢表面强化处理来提高其耐腐蚀性能。**方法** 使用激光熔覆技术将 Stellite12 涂层制备在 304 钢基体上。使用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)、三电极电化学工作站对涂层显微组织、元素分布、物相、电化学腐蚀行为进行测试与分析,并对涂层和 304 不锈钢的耐腐蚀性能进行了对比分析。**结果** 涂层物相主要由面心立方结构 α -Co 固溶体、 CoC_x 等化合物组成。由于温度梯度和凝固速度的不同,熔覆层截面下、中、上部呈现出了不同的组织形貌特征:依次由平面晶、胞状晶、树枝晶、细小树枝晶组成。涂层枝晶间为 Co 和碳化物的共晶组织,枝晶内主要为 α -Co 的初生相。在进行电化学腐蚀后,涂层的自腐蚀电位为 -504.5 mV , 304 钢的自腐蚀电位为 -579.7 mV ,涂层的腐蚀电位较 304 钢偏正,比 304 钢耐腐蚀。涂层表面出现了腐蚀点,腐蚀点位分布均匀、且程度较轻。304 钢表面发生了严重的腐蚀,明显可见深度和面积较大的腐蚀孔洞。**结论** Stellite12 合金涂层能够有效地提高 304 不锈钢表面耐腐蚀性能。

关键词: 激光熔覆; Stellite12 涂层; 304 不锈钢; 电化学腐蚀; 腐蚀机理

中图分类号: TG178 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)11-0295-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.11.028

Microstructure and Corrosion Properties of Laser Cladding Stellite12 Coating on 304 Steel

OUYANG Chang-yao¹, LI Yan-ling¹, WANG Rui^{1,2}, BAI Qiao-feng¹, YAN Xian-guo¹, ZHANG Jian-guang³

(1. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056009, China; 3. School of Automotive Engineering, Xi'an Aviation Vocational and Technical College, Xi'an 710089, China)

ABSTRACT: In practical applications, 304 stainless steel is prone to pitting and crevice corrosion damage, which will

收稿日期: 2021-09-04; 修订日期: 2022-03-22

Received: 2021-09-04; Revised: 2022-03-22

基金项目: 山西省重点研发计划项目(201903D121051); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2020JM-713); 西安航空职业技术学院院级重点项目(18XHZY-04)

Fund: Shanxi Provincial Key R&D Project (201903D121051); Shaanxi Provincial Natural Science Basic Research Project (2020JM-713); Xi'an Aviation Vocational and Technical College Key Project (18XHZY-04)

作者简介: 王蕊(1979—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: OUYANG Chang-yao (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 王蕊(1979—), 女, 博士生, 讲师, 主要研究方向为再制造工程。

Corresponding author: WANG Rui (1979-), Female, Ph. D. student, Lecturer, Research focus: remanufacturing engineering.

引文格式: 欧阳昌耀, 李艳玲, 王蕊, 等. 304 钢表面激光熔覆 Stellite12 钴基涂层组织及腐蚀性能[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 295-304.

OUYANG Chang-yao, LI Yan-ling, WANG Rui, et al. Microstructure and Corrosion Properties of Laser Cladding Stellite12 Coating on 304 Steel[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 295-304.

adversely affect the performance of the product. In order to further improve the corrosion resistance and other related properties of 304 stainless steel, surface modification treatment can be carried out on it. At present, the surface modification treatment of laser cladding technology is widely used at home and abroad.

The test used a 304 stainless steel plate as the cladding substrate, and the cladding material was Stellite12 alloy powder with an average particle size of 45 μm and a spherical powder morphology. After many experimental studies, the processing parameters were set to a laser power of 1 400 W, a spot diameter of 3 mm, and a scanning speed of 15 mm/s. Field emission scanning electron microscope SEM (FEI, ZEISS) and OXFORD Ultim Extreme energy spectrometer (EDS) were used to observe the microstructure morphology of the coating, the corrosion morphology of the coating and the substrate, and element analysis. An Empyrean X-ray diffractometer was used to determine the phase structure of the coating. An electrochemical workstation with RST5000 three-electrode system was used to conduct electrochemical experiments on the samples.

The overall surface of the stellite12 coating was light green, and the overall perfection of the coating showed no obvious defects. The penetrant inspection of the sample did not find defects such as coating surface cracks, and the coating surface roughness $Ra=40.1 \mu\text{m}$. The upper, middle and lower parts of the coating cross-section showed different microstructure characteristics. The cross-section elements of the coating had abrupt changes in the transition zone, which proved that the coating and the substrate were diluted under strong metallurgical bonding. The dilution rate was calculated to be about 16.9% based on the composition of Fe element in the coating. The coating surface was mainly columnar crystals, small planar crystals, and short dendrites. Compared with the cross-section of the coating, the growth direction of the surface structure of the coating became more disordered. This was because the surface coating had a wide molten pool area and more diversified heat dissipation.

The main phase of the coating was $\alpha\text{-Co}$, CoC_x and other compounds. The open circuit potential, Tafel polarization curve, Nyquist plot, and Bode plot of the coating and the substrate in the 3.5wt.% sodium chloride test solution. It can be seen from the figure that the open circuit potential measured by the coating and the substrate remains in a stable state, the self-corrosion potential of the coating was -504.5 mV , and the self-corrosion potential of the substrate was -579.7 mV . The corrosion potential of the coating was more positive than that of the substrate, and it was more resistant to corrosion than the substrate. At the same time, the annual corrosion rate of the coating was 0.002 mm/a far less than the substrate rate of 0.05 mm/a.

A Stellite12 coating was prepared on a 304 stainless steel substrate, and the structure, phase and electrochemical corrosion performance of the coating and the substrate are studied. The interdendritic was a eutectic structure of Co and carbides, and the primary phase of $\alpha\text{-Co}$ was mainly contained in the dendrites. The main components of the coating phase were $\alpha\text{-Co}$, CoC_x and other compounds. The self-corrosion potential of the coating was -504.5 mV , and the self-corrosion potential of the substrate was -579.7 mV . The corrosion potential of the coating was more positive than that of the substrate. Stellite12 coating can improve the corrosion resistance of 304 stainless steel.

KEY WORDS: laser cladding; stellite12 alloy coating; 304 stainless steel; electrochemical corrosion; corrosion mechanism

304 不锈钢具有良好的塑韧性、耐腐耐磨及耐高温性等性能,被广泛应用于食品、机械制造、石油化工等领域^[1-3]。但是在 304 不锈钢实际应用过程中,其容易出现点蚀与缝隙腐蚀的破坏,对产品使用性能造成不利影响^[4]。同时 304 不锈钢也是广泛应用于海洋环境的不锈钢。由于海水介质条件的多样性,不锈钢在海水中发生腐蚀,不仅与自身的成分、组织有关,还与所处的环境密切相关^[5]。为进一步提高 304 不锈钢耐腐蚀性能以及其他相关的性能,可通过对其表面改性处理。目前,激光熔覆作为快速无污染制造技术对材料表面改性在国内外广泛的得以应用^[6];激光熔覆技术是通过高能激光束将金属粉末熔覆在基体表面来达到材料表面强化的目的。通过激光熔覆技术可以在保证基体性能的同时有效提高基体表面的耐磨、

耐腐蚀等性能^[7-8],并且在 304 不锈钢表面也得到了相关的应用。韩晨阳等^[9]使用激光熔覆技术熔覆 Ni60 合金粉末在 304 不锈钢基体上,结果表明熔覆质量良好的 Ni60 涂层硬度、耐磨及耐腐蚀性较基体有很大的提升。姜慧玲^[10]在 304 钢表面通过激光合金化制备 FeMnSi 记忆合金层,研究结果证明制备的 FeMnSi 记忆合金能够显著提高在海水环境中的耐腐蚀性能。304 不锈钢表面激光熔覆常选用高熵合金粉末^[11-12]、镍基合金粉末^[13]和添加元素的合金粉末^[14-15]对其改性处理,熔覆钴基合金粉末提高其耐腐蚀性能研究较少。

钴基合金主要由高硬度、高熔点的硬质相与润湿性良好的韧性黏结相钴组成,整体强度、韧性和耐磨性极佳。同时钴具有优良的耐蚀性能,它在常温下耐水、耐潮湿大气、耐碱和有机酸^[16-17]。同时有不少学

者使用激光熔覆技术制备钴基合金涂层来提高基体材料的相关性能。Feng 等^[18]在钛合金表面制备了钴基涂层,研究了钴基涂层在不同腐蚀液下的耐腐蚀性能和高温摩擦磨损条件下的氧化磨损机理。邵延凡等^[19]在双相不锈钢表面激光熔覆耐磨和耐腐的钴基合金涂层。针对 304 不锈钢在腐蚀较为严重的恶劣工作环境下的应用,结合钴合金优良的性能,可以使用激光熔覆在 304 钢表面熔覆钴基合金涂层提高其耐腐蚀性能。目前 304 不锈钢表面激光熔覆钴基合金提高其耐腐蚀性研究较少,对其相关报告不全面。因此在 304 不锈钢表面激光熔覆钴基合金涂层提高其耐腐蚀性能具有一定的意义。

为提高 304 不锈钢在海水、石油、化工等腐蚀情况较为严重的工作环境中的耐腐蚀性能,通过激光熔覆技术在其表面熔覆钴基合金涂层提高其耐腐蚀性能。本文采用激光熔覆技术在 304 不锈钢基体上制备

了钴基合金 (Stellite12) 涂层,研究了涂层的组织、物相及涂层和基体的电化学腐蚀性能。

1 试验

试验使用尺寸为 200 mm×120 mm×10 mm 的 304 不锈钢板块作为熔覆基体,熔覆前用砂纸打磨使表面平整光洁,最后用乙醇清洗干净,风干待用。熔覆材料为平均粒径为 45 μm、粉末形貌为球形的 Stellite12 合金粉末。成分如表 1 所示。

采用 LDF 3000-60 型激光器 (最大激光功率为 3.3 kW,激光波长为 980~1040 nm,光斑直径为 3 mm),RC-PGF-D 型送粉器 (保护气及送粉气均为 Ar),搭配 kuka 机械臂带动激光熔覆头实现空间位移转化对基体进行同步送粉熔覆试验。经过多次实验研究,选择的激光熔覆工艺参数如表 2 所示。

表 1 304 钢和 Stellite12 合金粉末化学成分
Tab.1 Chemical compositions of 304 steel and Stellite12 alloy powder

												wt. %
C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cr	W	Nb	Fe	Co	
304	0.08	0.77	1.60	0.03	0.02	8.04	—	18.04	—	—	Bal.	—
Stellite12	1.37	1.32	0.07	—	—	2.21	0.33	30.11	8.11	—	2.28	Bal.

表 2 Stellite12 涂层激光熔覆工艺参数
Tab.2 Stellite12 coating laser cladding process parameters

Laser power/W	Powder feeding/ (r·min ⁻¹)	Scanning velocity/ (mm·min ⁻¹)	Shielding gas flow/ (L·min ⁻¹)	Carrier gas flow/ (L·min ⁻¹)	Overlap rate/%
1 400	1	900	20	5	66.7

将激光熔覆后的试样电火花线切割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 含熔覆层的立方体小块。使用光学显微镜 (OM)、场发射扫描电子显微镜 SEM (FEI、ZEISS) 搭配 OXFORD Ultim Extreme 能谱仪 (EDS) 观察涂层的显微组织形貌、涂层与基体的腐蚀形貌以及元素分析。用 Empyrean X-射线衍射仪 (Cu Kα 衍射, λ=0.154 060 nm), 扫描步长为 0.02°, 扫描范围为 20°~90°, 对涂层的物相结构进行测定。采用三电极体系的电化学工作站 RST5000 对试样进行电化学实验。电化学腐蚀试验以 3.5% NaCl 溶液作为电解质溶液、工作电极为 1 cm² 的抛光表面、以饱和甘汞电极作为参比电极,以金属铂片作为辅助电极。在开路电位稳定的情况下,设置试验的测试频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz、交流电幅度为 10 mV 进行阻抗试验。设置以 0.5 mV/s 的扫描速率在-1~1.5 V 的范围内进行动电位极化测试。

2 分析与讨论

2.1 涂层的宏观形貌

如图 1a 所示, Stellite12 涂层表面整体呈现浅绿

色,涂层整体完善未见明显的缺陷,对试样进行渗透探伤未发现涂层表面裂纹等缺陷 (见图 1c)。图 1b 所示测量涂层表面粗糙度 Ra=40.1 μm,影响涂层表面粗糙度的主要原因为涂层表面颗粒状的熔渣以及凹陷的搭接区。

2.2 显微组织及元素分析

2.2.1 截面组织

图 2 是涂层截面的显微组织结构特征。从图 2A 中可以看出,涂层总厚度约为 1.1 mm,熔覆层内未见裂纹和气孔等明显缺陷,熔覆层和基体间呈现良好的结合。从图 2a—i 可见,涂层截面的组织形貌在上中下部的特征不同。这是由于温度梯度 G 和凝固速度 R 在熔覆层各区域不同造成的,G/R 是控制组织生长形态的主要参数^[20-21]。

涂层下部区域由于基体温度低,当金属粉末以熔融态进入熔池时,其主要的散热方式是通过基体来发生凝固。因此这使得液固界面处温度梯度大于零,同时液固界面以缓慢的速度向前推进。G/R 数值较大,故晶粒以平面晶的方式生长。搭接区组织以细小的块状枝晶存在,这是因为重熔使得该区域的金属再次熔

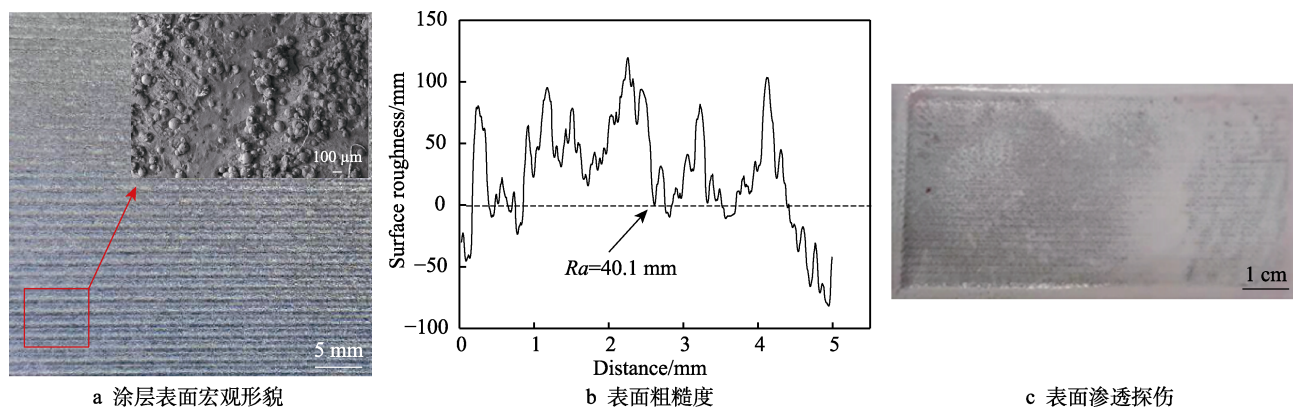


图1 涂层表面宏观形貌及表面粗糙度

Fig. 1 Macro morphology and surface roughness of the coating surface: a) macro morphology of coating surface; b) surface roughness; c) surface penetrating flaw detection

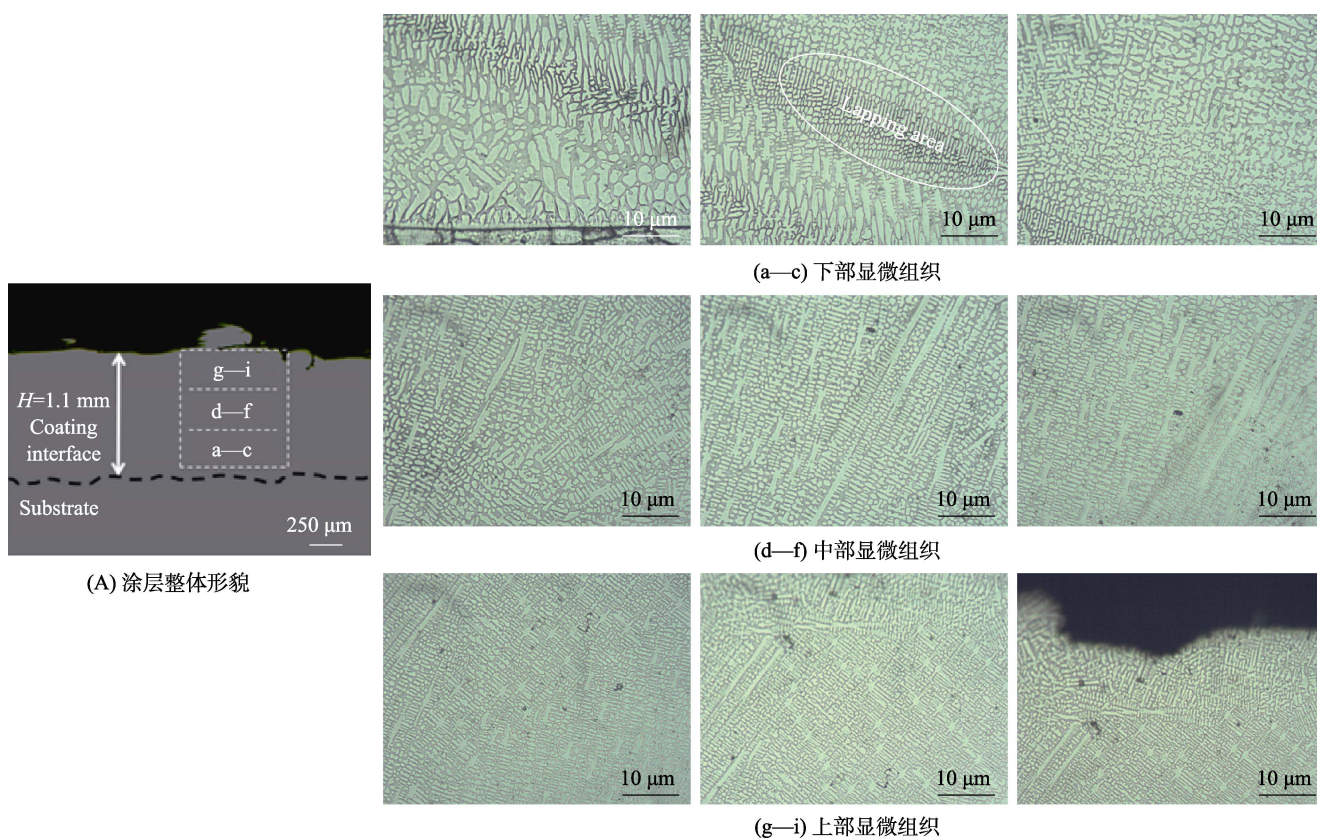


图2 涂层截面的显微组织结构特征: (A) 涂层整体形貌; (a-c) 下部显微组织; (d-f) 中部显微组织; (g-i) 上部显微组织

Fig. 2 Cross-section Microstructure characteristics of coating: (A) Overall morphology of the coating; (a-c) Lower microstructure; (d-f) middle microstructure; (g-i) upper microstructure

化后,出现再结晶,其厚度增加,如图2a—c所示。随着液固界面的推进, G/R 数值减小,满足了平面晶向胞状晶、树枝晶的转变条件。枝晶沿逆热流外延生长,如图2d—f所示。涂层表面与空气直接接触,热量可向不同方向散失,形成了方向性不明显的细小枝晶,如图2g—i所示。文献[20,22]中也报道过激光熔覆涂层类似的组织形貌,相比于他们所研究的不锈钢涂层和Co50涂层,Stellite12涂层组织这种梯度生长表现得更为明显。

图3所示为涂层截面沿线性扫描方向的元素分布情况,可见元素在过渡区发生了突变,这证明了涂层与基体之间在强冶金结合下发生了稀释现象。通过涂层Fe元素的成分可计算稀释率,公式如下^[23-24]:

$$\eta_{\text{dilution}} = \frac{\rho_{\text{powder}}(X_{\text{coating}} - X_{\text{powder}})}{\rho_{\text{substrate}}(X_{\text{substrate}} - X_{\text{coating}}) + \rho_{\text{powder}}(X_{\text{coating}} - X_{\text{powder}})} \quad (1)$$

式中: ρ 是粉末或基体的密度, X 是涂层、基体或粉末中元素X的重量百分比。根据元素铁的能谱

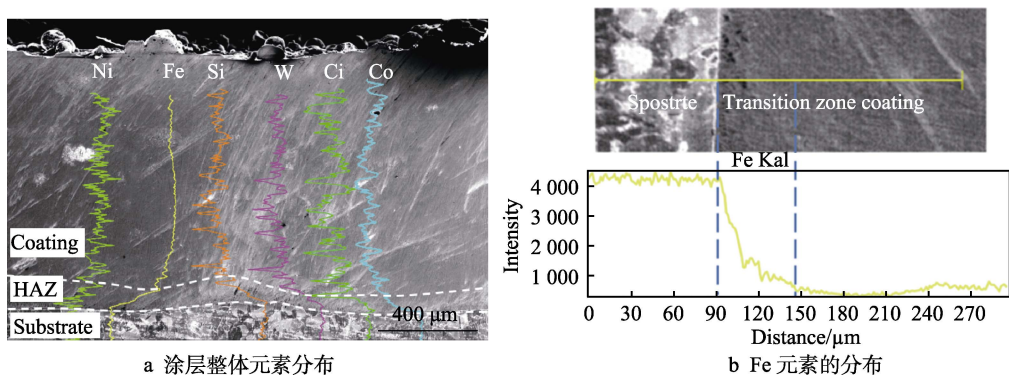


图 3 涂层截面沿线性扫描方向的元素分布
Fig. 3 Element distribution of the coating cross-section along the linear scanning direction: a) the overall element distribution of the coating; b) Fe distribution

分析结果, 计算出稀释率约为 16.9%。

2.2.2 表面组织

图 4 为涂层表面显微组织特征。涂层表面主要为柱状晶、尺寸较小的平面晶, 以及短小的树枝晶。相较于涂层截面, 涂层表面组织生长方向变的更为紊乱。这是由于表面涂层其熔池面积宽, 散热更具有多样性。表 3 显示了图 4b 标记点 (点 1 在枝晶内, 点 2 在枝晶间) EDS 元素含量, 能谱分析结果表明枝晶间和枝晶内存在较大的区别。亮白色枝晶间 C、Cr、W 元素相较于枝晶内含量较多, Cr、W 元素与 C 元素结合形成 Cr_3C_2 、 W_2C ^[25], 枝晶间为 Co 和碳化物的共晶组织。文献[26]指出根据碳含量的占比可分类成不同类型的共晶合金, 并报道 Stellite12 合金是一种亚共晶合金。深灰色的枝晶内主要为 α -Co 的初生

相, 它是一种含有大量其他元素的固溶体, Cheng 等^[27]也曾报道过相关的结论。

2.3 物相分析

图 5 是涂层的 XRD 图谱。可知涂层主要成分是 α -Co、 CoC_x 等化合物。根据温度的不同, Co 具有面心立方结构 α -Co (417 °C 以上) 和密排六方结构 ϵ -Co (417 °C 以下)。Ni 元素能起到稳定面心立方点阵结构, 而 Stellite12 约含有 2.21% 的 Ni。同时, 激光熔覆冷却是速度较快的动态过程。二者共同作用限制了面心立方结构向密排六方结构的转变, 使大量的 α -Co 来不及转变为 ϵ -Co。导致常温下涂层内主要为韧性、耐蚀性良好的亚稳相 α -Co 固溶体。相比较于其他学者^[28]研究的 Co 基涂层, 本次涂层还残留少量的 ϵ -Co。

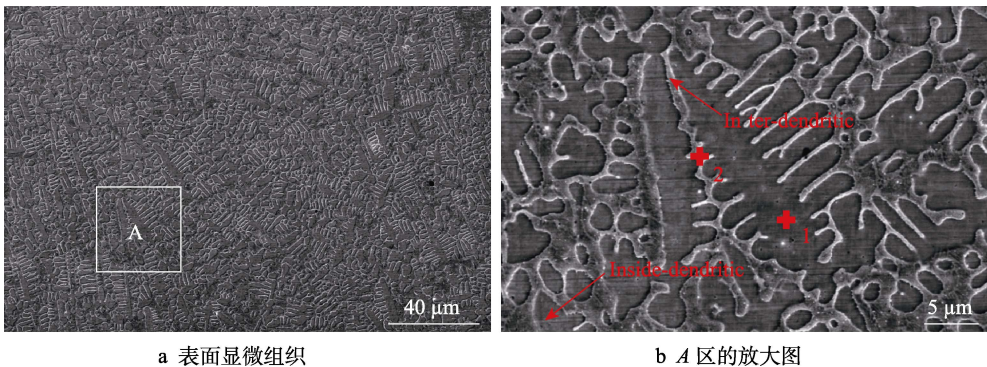


图 4 涂层表面显微组织特征
Fig.4 Microstructure characteristics of coating surface: a) microstructure of coating surface; b) enlarged view of area A

表 3 图 4(b)标记点 EDS 元素含量
Table 3 EDS results at point marked in fig.4b

EDS point	at. %						
	C	Si	Cr	Fe	Co	Ni	W
1	3.01	0.98	25.43	3.06	58.45	2.50	6.57
2	6.66	0.99	35.60	2.19	42.64	1.70	10.22

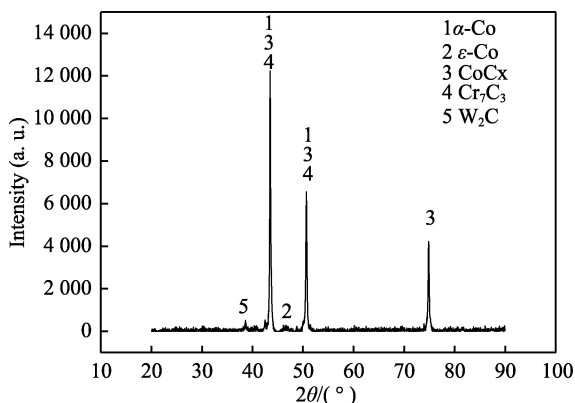


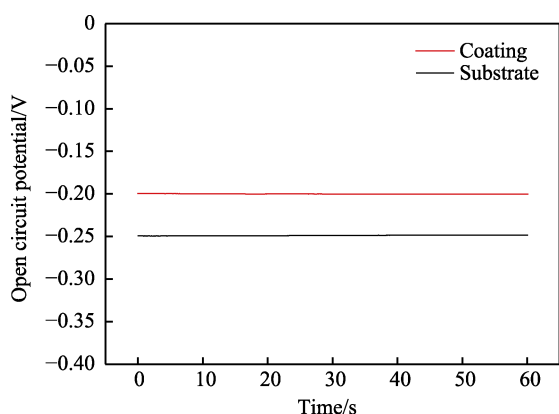
图5 涂层X射线衍射图谱
Fig.5 XRD pattern of coating

2.4 电化学腐蚀

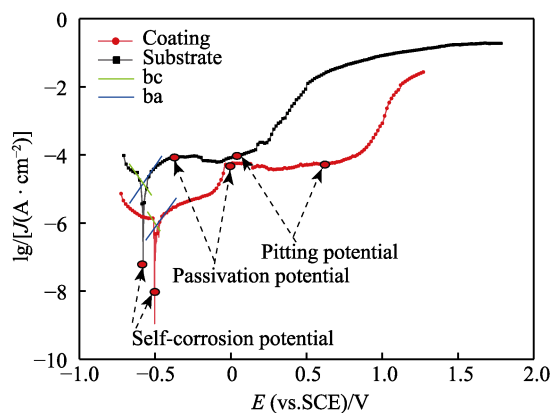
涂层与基体在 3.5%氯化钠测试溶液的开路电位如图 6a 所示。开路电位法 (OCP) 是在没有外加电流的稳定自然环境中测量材料腐蚀微电位和参比电极之间的总电位差。由图 6a 可见涂层和基体测得的开路电位保持于一个相对稳定状态, 表示系统未施加交流电时处于相对稳定^[18], 可对试样进行进一步的电化学测试分析。

图 6b 为涂层和基体的极化曲线。表 4 为采用塔菲尔外推法对基体和涂层极化曲线参数拟合结果, 可得涂层的自腐蚀电位 (E_{corr}) 为 -504.5 mV , 基体的自腐蚀电位 E_{corr} 为 -579.7 mV 。 E_{corr} 的高低可以表征材料的耐腐蚀倾向, E_{corr} 越低表明材料被腐蚀倾向越高^[29]。涂层的腐蚀电位较基体偏正, 比基体耐腐蚀; 同时通过电化学工作站测试系统拟合可得, 涂层年平均腐蚀速率为 0.002 mm/a 远小于基体年平均腐蚀速率 0.05 mm/a (如表 4 所示)。基体的钝化电位为 -403.3 mV , 点蚀电位为 -48.4 mV ; 涂层的钝化电位为 -32.6 mV , 点蚀电位为 626.7 mV 。相比较于基体涂层的钝化电位和点蚀电位较高, 表示其抗蚀性能较好。图 6c 奈奎斯特图显示的频率区间中可以观察到涂层曲线偏离半圆轨迹更大, 证明涂层的阻抗远大于基体的阻抗, 说明涂层形成钝化膜的耐蚀性较好。图 6d 波特图中涂层阻抗模量远大于基体, 进一步说明涂层的耐蚀性好, 这与极化曲线、奈奎斯特图的结果相互验证。

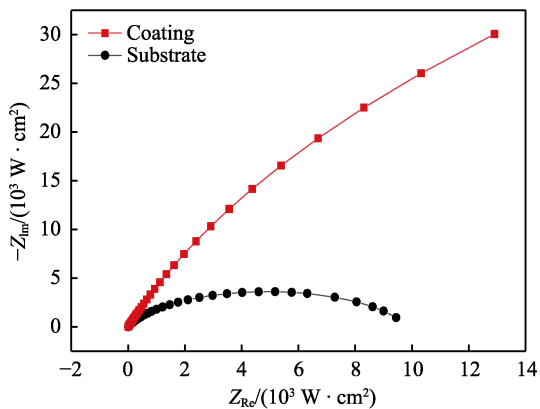
为了更好地研究涂层和基体的电化学性能, 根据涂层和基体材料的腐蚀行为及曲线的特征。根据阻抗谱特征, 利用相似理论进行拟合。图 6d 中显示相位角有一个较宽的峰 (驼峰), 说明该系统只具有一个



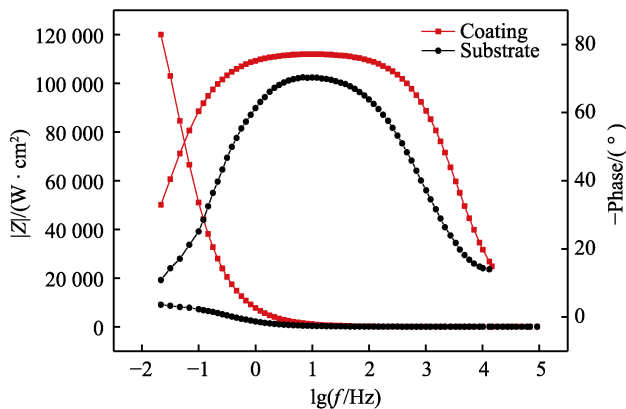
a 开路电位



b 极化曲线



c 奈奎斯特图



d 波特图

图6 涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中 EIS 图

Fig.6 EIS diagram of coating and substrate in 3.5wt.% NaCl solution: a) open circuit potential diagram; b) polarization curve fitting diagram; c) Nyquist diagram; d) Bode diagram

表 4 基体和涂层极化曲线参数拟合结果
Table 4 Fitting results of polarization curve parameters of substrate and coating

Specimen	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$J_c/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$J_a/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Corrosion rate/ $(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
Substrate	-579.7	62.12	7.14×10^{-6}	49.77	4.27×10^{-6}	0.050 29
Coating	-504.5	256.5	1.45×10^{-6}	144.7	2.02×10^{-7}	0.002 38

时间常数, 等效电路模型如图 7 所示。在等效电路中, R_s 表示溶液电阻, 用 CPE 表示相角为常数的元件同时补偿腐蚀过程中的不均匀性, R_b 代表电荷转移电阻。CPE 的阻抗由式 (2) 定义, 其中 n 的数值可评估常相位角元件与理想电容的偏差程度。阻抗函数由等式 (3) 定义。

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q}(j\omega)^{-n} \tag{2}$$

$$Z_{\text{Total}} = R_s + \frac{R_b}{1 + j\omega R_b C_b} \tag{3}$$



图 7 涂层和基体的等效电路模型
Fig.7 Equivalent circuit models of coating and substrate

表 5 列出了涂层和基体阻抗拟合数据。从拟合结果中可以看出, 涂层的 $R_b=166.06\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 远高于基体 $R_b=9.836\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。表明涂层相比于基体电荷转移阻力较高, 这些结果与动电位极化曲线一致。这证明了在 304 不锈钢基体上激光熔覆 stellite12 涂层, 可有效提高其耐腐蚀性能。

表 5 涂层和基体阻抗拟合数据
Tab.5 Coating and substrate impedance fitting data

Specimen	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_b/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_b/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n
Substrate	7.057	9.836	1.01×10^{-4}	0.805
Coating	6.667	166.06	2.61×10^{-5}	0.865

2.5 腐蚀机理

涂层与基体动电位极化之后的表面形貌见图 8、图 9。从图 8a、9a 中可以观察到, 涂层在电化学腐蚀

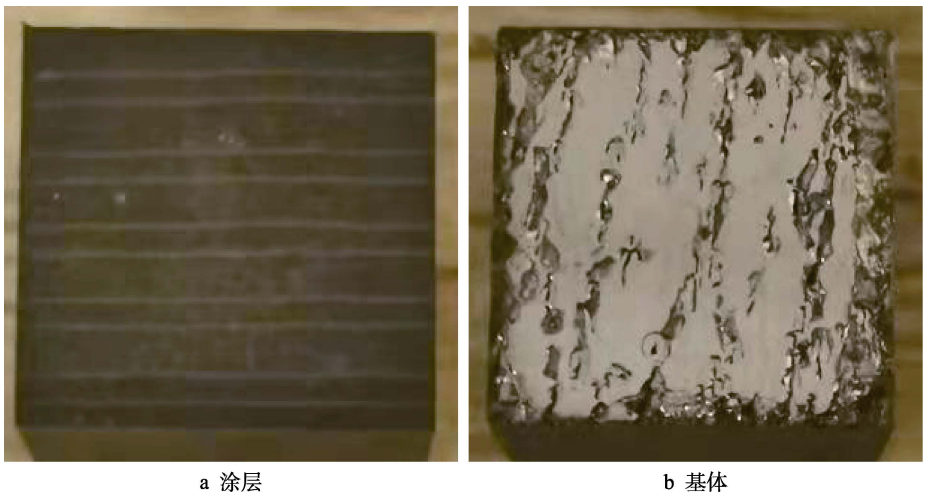


图 8 涂层与基体的电化学腐蚀表面形貌
Fig.8 Electrochemical corrosion surface morphology of coating (a) and substrate (b)

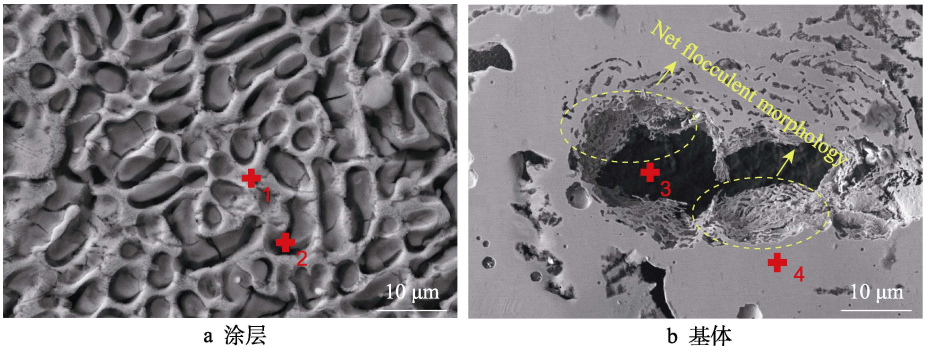


图 9 涂层与基体的电化学腐蚀微观形貌
Fig. 9 Electrochemical corrosion micromorphology of coating (a) and substrate (b)

之后表面发生了点蚀出现了均匀且较多、程度较轻的腐蚀点,腐蚀试样表面还出现轻微的腐蚀裂纹。基体在电化学腐蚀之后表面发生了不均匀腐蚀,出现了大量深度及面积较大的腐蚀坑和腐蚀孔洞,少量的表面未出现明显腐蚀迹象(见8b、9b)。腐蚀坑区域中出现类似“网絮状”的腐蚀形貌特征,这是由于坑内被严重腐蚀所引起的。这主要是Co基合金涂层内具有较多的Co元素(钴元素标准还原电位 Φ^0 (V, vs. SHE, 25℃)为 $-0.277^{[30]}$)其还原电位远高于304不锈钢基体内大量存在的Fe元素(铁元素标准还原电位 Φ^0 (V, vs. SHE, 25℃)为 $-0.440^{[30]}$),使得Co基合金涂层在电化学腐蚀过程中还原电位高于304不锈钢基体,相较于304不锈钢基体不易被腐蚀,耐腐蚀性能较好。并且合金内大量的Cr元素容易形成致密的钝化膜,保护了合金并提高其耐腐蚀性能。

表6为图9标记点能谱成分图。涂层腐蚀点内Co、Cr元素被腐蚀,Cl元素的存在主要是由于NaCl电解质溶液中阴离子 Cl^- 的侵蚀和残留引起的。O元素的存在方式是以氧化物的形成,由于腐蚀较为剧烈,氧化物在短时间内产生未能形成致密的氧化膜。304不锈钢中Cr元素会在表面形成一层钝化膜,这层钝化膜能够有效防止腐蚀。而在实际环境中,当接触到 Cl^- 时, Cl^- 会附着在钝化膜上,替换掉钝化膜中

的氧原子,使其转变为可溶性的氯化物,使钝化膜丧失保护能力,此时失去保护的金属基体表面会形成点蚀核,随后不断发展最终形成点蚀孔,这也是304不锈钢中较为常见的腐蚀情况^[31]。同时,304不锈钢Fe元素容易被大量的腐蚀,形成了程度较深的腐蚀坑。基体中Fe元素腐蚀情况:阳极: $Fe-2e^- \rightarrow Fe^{2+}$;阴极: $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$;总反应方程式 $2Fe+O_2+2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ 可以继续与溶液中的氧反应 $4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ 。

Stellite12涂层中富含Co、Cr等耐蚀性较强的元素,使得涂层具有较低的腐蚀倾向。同时涂层表层组织细小、均匀,能够形成较为均匀的钝化膜,增加涂层耐蚀性。Cr元素在腐蚀中会逐渐形成一层致密的钝化膜来保护涂层内部,结合图4涂层表面显微组织特征,枝晶间处Cr元素较多,使得其在腐蚀过程更容易产生较多的钝化膜。根据文献^[32]相关学者在研究铁基非晶合金涂层电化学中报道,Cr在钝化区形成钝化膜为 Cr_2O_3 ,到过钝化区无法承受腐蚀变成 CrO_3 ,慢慢溶于水消失。Stellite12含有大量的Cr元素,这极大的提高了其耐腐蚀能力,尤其是晶间腐蚀。涂层中Co元素腐蚀情况:阳极: $Co-2e^- \rightarrow Co^{2+}$;阴极: $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$;总反应方程式 $Co+O_2+2H_2O \rightarrow Co(OH)_4$ 。

表6 图9标记点能谱数据
Tab.6 Marked point energy spectrum data in fig.9

EDS point	Cr	Co	O	Fe	Cl	W	Ni	Others
1	42.9	35.5	1.2	2.0	0.2	11.9	0.8	6.3
2	31.4	17.7	11.0	2.1	1.4	31.5	0.7	4.9
3	19.7	—	—	59.8	0.3	—	10.4	9.8
4	19.1	—	—	71.5	—	—	8.0	1.3

3 结论

1) 在304不锈钢基体上制备了Stellite12涂层,涂层表面整体呈现浅绿色,涂层整体完善未见明显的缺陷,测量涂层表面粗糙度 $Ra=40.1\ \mu m$ 。

2) 涂层与基体之间在强冶金结合下在过渡区元素发生了突变,出现了稀释现象,稀释率约为16.9%。涂层枝晶间为Co和碳化物的共晶组织,枝晶内主要为 α -Co的初生相,它是一种含有大量其他元素的固溶体。涂层物相主要成分是 α -Co、 CoC_x 等化合物组成。

3) 涂层的自腐蚀电位为 $-504.5\ mV$,基体的自腐蚀电位为 $-579.7\ mV$ 。涂层的腐蚀电位较基体偏正,比基体耐腐蚀。涂层在腐蚀之后表面发生了程度较轻的腐蚀点。基体在腐蚀之后表面发生了深度和面积较大的腐蚀坑和腐蚀孔洞。Stellite12涂层可以提高304不锈钢的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 陈勇, 徐育煌, 李勤涛, 等. 304不锈钢TIG焊与激光焊工艺对比研究[J]. 焊接技术, 2021, 50(2): 41-45.
CHEN Yong, XU Yu-lang, LI Qin-tao, et al. Comparative Study on TIG Welding and Laser Welding Technology of 304 Stainless Steel[J]. Welding Technology, 2021, 50(2): 41-45.
- [2] YANG Jing-jing, WANG Yun, LI Fang-zhi, et al. Weldability, microstructure and Mechanical Properties of Laser-Welded Selective Laser Melted 304 Stainless Steel Joints[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(9): 1817-1824.
- [3] 丁浩晨, 赵艳君, 胡治流, 等. 基于3D热加工图的SUS304奥氏体不锈钢热变形特性研究[J]. 精密成形工程, 2021, 13(3): 97-103.
DING Hao-chen, ZHAO Yan-jun, HU Zhi-liu, et al. Hot

- Deformation Characterization of SUS304 Stainless Steel Based on 3D Processing Map[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2021, 13(3): 97-103.
- [4] 戴红霞, 冯晓丽. 厚度对车用 304 不锈钢表面激光熔覆钛涂层组织性能的影响[J]. 应用激光, 2020, 40(4): 626-630.
- DAI Hong-xia, FENG Xiao-li. Effect of Thickness on Microstructure and Properties of Laser Cladding Titanium Coating on Automotive 304 Stainless Steel[J]. Applied Laser, 2020, 40(4): 626-630.
- [5] 彭文山, 刘少通, 郭为民, 等. 两种不锈钢在港口海水环境中的腐蚀行为和规律研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(7): 76-83.
- PENG Wen-shan, LIU Shao-tong, GUO Wei-min, et al. Corrosion Behavior and Regularities of Two Stainless Steels in Seawater Environment of Different Harbors[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(7): 76-83.
- [6] NIE Jin-hao, LI Yu-xin, LIU Si-yuan, et al. Evolution of Microstructure of Al Particle-Reinforced NiCoCrAlY Coatings Fabricated on 304 Stainless Steel Using Laser Cladding[J]. Materials Letters, 2021, 289: 129431.
- [7] LI Mei-yan, HAN Bin, SONG Li-xin, et al. Enhanced Surface Layers by Laser Cladding and Ion Sulfurization Processing towards Improved Wear-Resistance and Self-Lubrication Performances[J]. Applied Surface Science, 2020, 503: 144226.
- [8] 胡登文, 刘艳, 陈辉, 等. Q960E 钢激光熔覆 Ni 基 WC 涂层组织及性能[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 239-245.
- HU Deng-wen, LIU Yan, CHEN Hui, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding Ni-Based WC Coating on Q960E Steel[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 239-245.
- [9] 韩晨阳, 孙耀宁, 徐一飞, 等. 激光熔覆镍基合金磨损及电化学腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 103-110.
- HAN Chen-yang, SUN Yao-ning, XU Yi-fei, et al. Research on Wear and Electrochemical Corrosion Properties of Laser Cladding Nickel Base Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(11): 103-110.
- [10] 姜慧玲. 304 不锈钢表面激光合金化制备 FeMnSi 记忆合金层研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2020.
- JIANG Hui-ling. Preparation of FeMnSi Memory Alloy Layer by Laser Alloying on 304 Stainless Steel Surface[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020.
- [11] WU H, ZHANG S, WANG Z Y, et al. New Studies on Wear and Corrosion Behavior of Laser Cladding FeNiCoCrMo_x High Entropy Alloy Coating: The Role of Mo[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 102: 105721.
- [12] LIU S S, ZHANG M, ZHAO G L, et al. Microstructure and Properties of Ceramic Particle Reinforced FeCoNiCrMnTi High Entropy Alloy Laser Cladding Coating[J]. Intermetallics, 2022, 140: 107402.
- [13] BHATNAGAR S, MULLICK S, GOPINATH M. A Lumped Parametric Analytical Model for Predicting Molten Pool Temperature and Clad Geometry in Pre-Placed Powder Laser Cladding[J]. Optik, 2021, 247: 168015.
- [14] LIU Chang-yu, XU Peng, ZHA Gang-qiang, et al. Microstructure and Properties of a Ti Doped Fe-Based SMA Coating Produced by Laser Cladding[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 2441-2450.
- [15] SHAO Y, XU P, LIU C Y. Effect of WC Particle Size and Doping Amount on the Structure and Properties of a WC Reinforced Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy (SMA) Laser Clad Onto Stainless Steel[J]. Lasers in Engineering, 2021, 50(1-3): 159-171.
- [16] 刘培生. 钴基合金铝化物涂层的高温氧化行为[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- LIU Pei-sheng. Oxidation behavior of aluminide coating on cobalt-based alloy at high temperature[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [17] 苗文卷, 曹睿, 车洪艳, 等. Stellite12 钴基合金的疲劳性能及其断裂机理研究[J]. 材料工程, 2021, 49(1): 153-159.
- MIAO Wen-juan, CAO Rui, CHE Hong-yan, et al. Fatigue Properties and Fracture Mechanism of Stellite12 Cobalt-Based Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(1): 153-159.
- [18] SHU Feng-yuan, WANG Bin, ZHANG Si-xu, et al. Microstructure, High-Temperature Wear Resistance, and Corrosion Resistance of Laser Cladded Co-Based Coating[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(5): 3370-3380.
- [19] 邵延凡, 王泽华, 李潇, 等. 双相不锈钢表面激光熔覆钴基合金组织和性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 299-305.
- SHAO Yan-fan, WANG Ze-hua, LI Xiao, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding Co-Based Alloys on Duplex Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 299-305.
- [20] 牟军伟. H13 钢表面制备钴基合金覆层的组织性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- (MOU/MU) Jun-wei. Research on Microstructure and Properties of Co-Based Alloy Coatings Prepared on H13 Steel[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
- [21] 马幼平, 许云华. 金属凝固原理及技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- MA You-ping, XU Yun-hua. Principle and technology of metal solidification[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [22] 王彦芳, 赵晓宇, 陆文俊, 等. 抽油杆接箍表面高速激光熔覆不锈钢涂层的组织与性能[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 175-184.
- WANG Yan-fang, ZHAO Xiao-yu, LU Wen-jun, et al. Microstructure and Properties of High Speed Laser Cladding Stainless Steel Coating on Sucker Rod Coupling Surfaces[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 175-184.
- [23] SONG B, HUSSAIN T, VOISEY K T. Laser Cladding of Ni₅₀Cr: A Parametric and Dilution Study[J]. Physics Procedia, 2016, 83: 706-715.

- [24] LOU Li-yan, ZHANG Yu, JIA Yun-jie, et al. High Speed Laser Cladded Ti-Cu-NiCoCrAlTaY Burn Resistant Coating and Its Oxidation Behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 392: 125697.
- [25] CUI Gang, HAN Bin, ZHAO Jian-bo, et al. Comparative Study on Tribological Properties of the Sulfurizing Layers on Fe, Ni and Co Based Laser Cladding Coatings[J]. Tribology International, 2019, 134: 36-49.
- [26] 任博. 激光增材制造 CoCrW 合金及热处理的组织与性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- REN Bo. Study on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Additive Manufactured and Heat Treated CoCrW Alloy[D]. Suzhou: Soochow University, 2018.
- [27] CHENG Qi-ran, SHI Hai-chuan, ZHANG Pei-lei, et al. Microstructure, Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Stellite 12 Composite Coating Doped with Submicron TiC/B₄C by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 395: 125810.
- [28] 于坤, 祁文军, 李志勤. TA15 表面激光熔覆镍基和钴基涂层组织和性能对比研究[J]. 材料导报, 2021, 35(6): 6135-6139.
- YU Kun, QI Wen-jun, LI Zhi-qin. Comparative Study on Microstructure and Properties of Laser Cladding Nickel-Based and Cobalt-Based Coatings on TA15 Surface[J]. Materials Reports, 2021, 35(6): 6135-6139.
- [29] FENG Kai, ZHANG Yue, LI Zhu-guo, et al. Corrosion Properties of Laser Cladded CrCoNi Medium Entropy Alloy Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 397: 126004.
- [30] 杜元龙. 金属设备的卫士[M]. 济南: 山东教育出版社, 2001.
- DU Yuan-long. Defender of metal[M]. Jinan: Shandong Education Press, 2001.
- [31] 方振兴, 祁文军, 李志勤. 304 不锈钢激光熔覆搭接率对 CoCrW 涂层组织与耐磨及耐腐蚀性能的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(12): 12123-12129.
- FANG Zhen-xing, QI Wen-jun, LI Zhi-qin. Effect of Laser Cladding Lap Ratio of 304 Stainless Steel on Microstructure, Wear Resistance and Corrosion Resistance of CoCrW Coating[J]. Materials Reports, 2021, 35(12): 12123-12129.
- [32] LIN T J, SHEU H H, LEE Chun-ying, et al. The Study of Mechanical Properties and Corrosion Behavior of the Fe-Based Amorphous Alloy Coatings Using High Velocity Oxygen Fuel Spraying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 867: 159132.

(上接第 278 页)

- [33] 程基伟, 王天民. TWINTX 纤维增强塑料的应力腐蚀开裂[J]. 材料研究学报, 2005(3): 269-276.
- CHENG Ji-wei, WANG Tian-min. Stress Corrosion Cracking of TWINTX Fiber Reinforced Plastics [J]. Journal of Materials Research, 2005 (3): 269-276.
- [34] DHIMAN G, KUMAR V. Seagull Optimization Algorithm: Theory and its Applications for Large-Scale Industrial Engineering Problems[J]. Knowledge-Based Systems, 2019, 165: 169-196.
- [35] HAUPT R, HAUPT S. Practical Genetic Algorithm[M]. New York: John Wiley and Sons, 2004: 51-65.
- [36] 汤安迪, 韩统, 徐登武, 等. 基于混沌麻雀搜索算法的无人机航迹规划方法[J]. 计算机应用, 2021, 41(7): 2128-2136.
- TANG An-di, HAN Tong, XU Deng-wu, et al. Path Planning Method of Unmanned Aerial Vehicle Based on Chaos Sparrow Search Algorithm[J]. Journal of Computer Applications, 2021, 41(7): 2128-2136.
- [37] 张严, 秦亮曦. 基于 Levy 飞行策略的改进樽海鞘群算法[J]. 计算机科学, 2020, 47(7): 154-160.
- ZHANG Yan, QIN Liang-xi. Improved Salp Swarm Algorithm Based on Levy Flight Strategy[J]. Computer Science, 2020, 47(7): 154-160.
- [38] 唐朝国. 基于改进 Levy 飞行的 PSO 湿度传感器补偿算法[J]. 电子测量与仪器学报, 2020, 34(3): 119-125.
- Tang Chao-guo. PSO Humidity Sensor Compensation Algorithm Based on Improved Levy Flight[J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2020, 34(3): 119-125.
- [39] SIMOPOULOS D N, KAVATZA S D, VOURNAS C D. Unit Commitment by an Enhanced Simulated Annealing Algorithm[J]. IEEE Trans on Power Systems, 2006, 21(1): 68-76.
- [40] 陈久梅, 张松毅, 但斌. 求解多隔室车辆路径问题的改进粒子群优化算法[J]. 计算机集成制造系统, 2019, 25(11): 2952-2962.
- CHEN Jiu-mei, ZHENG Song-yi, DAN Bin. Improved Particle Swarm Optimization for Multi-Compartment Vehicle Routing Problem[J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2019, 25(11): 2952-2962.
- [41] 郭彩杏, 郭晓金, 柏林江. 改进遗传模拟退火算法优化 BP 算法研究[J]. 小型微型计算机系统, 2019, 40(10): 2063-2067.
- GUO Cai-xing, GUO Xiao-jin, BAI Lin-jiang. Research on Improved BP Algorithm for Genetic Simulated Annealing Algorithm[J]. Journal of Chinese Computer Systems, 2019, 40(10): 2063-2067.
- [42] TANG J, DENG C, GUANG G B. Extreme Learning Machine for Multilayer Perceptron[J]. IEEE Transactions on Neural Networks & Learning Systems (S2162-237X), 2016, 27(4): 809-821.
- [43] HUANG G B, ZHOU H, DING X, et al. Extreme Learning Machine for Regression and Multiclass Classification[J]. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, Part B: Cybernetics, 2012, 42(2): 513-529.
- [44] HUANG G B, BAI Z, KASUN L L C, et al. Local Receptive Fields Based Extreme Learning Machine[J]. IEEE Computational Intelligence Magazine, 2015, 10(2): 18-27.