

# 激光功率对低碳钢表面激光熔覆钛合金涂层组织和性能的影响

高伟<sup>1</sup>, 俞宏英<sup>1,3</sup>, 蒋旭洲<sup>2</sup>, 斯佳佳<sup>1,3</sup>, 孙冬柏<sup>2,3</sup>

(1.中山大学 材料学院, 广东 深圳 518107; 2.中山大学 材料科学与工程学院, 广州 510006;  
3.南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519080)

**摘要:** **目的** 利用激光熔覆简便、高效的特点, 在低碳钢表面开发低成本、短流程的耐蚀钛合金涂层, 拓宽钛合金在海洋工程装备上的应用。**方法** 选择球形纯钛粉末, 采用同步送粉式激光熔覆技术在低碳钢表面制备一层薄的钛合金涂层。通过单色红外测温仪对熔池的温度变化进行监测。利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD)等表征涂层的宏观形貌、微观形貌和相组成。借助万能试验机和维氏硬度计测试涂层的结合强度、剪切强度和硬度。使用电化学工作站在 NaCl (质量分数 3.5%) 溶液中测试涂层的极化曲线和阻抗(EIS), 以评价涂层的耐蚀性能。**结果** 采用激光熔覆技术在低碳钢表面成功制备了一层薄的耐蚀钛合金涂层。激光功率的选择对在低碳钢表面制备性能良好的钛合金涂层至关重要。一方面, 激光功率会影响熔池的温度演变, 随着功率的降低, 熔池的最高温度降低, 熔池寿命缩短。通过引入粉末沉积密度( $\rho_{\text{PDD}}$ )和单位面积有效能量输入( $E_{\text{eff}}$ )进一步描述工艺参数与涂层质量之间的关系。结果表明, 在  $\rho_{\text{PDD}}$  ( $0.009 \text{ g/mm}^2$ ) 不变的情况下, 要获得表面质量良好的涂层, 需要将  $E_{\text{eff}}$  控制在一定范围 ( $45\sim 54 \text{ J/mm}^2$ ) 内。另一方面, 激光功率会影响铁元素的热扩散, 功率的增大会导致涂层表面的铁元素增多。由于铁元素在熔覆过程中的剧烈扩散, 涂层的平均硬度皆大于 400HV, 预期对涂层的耐磨性能有正面影响。受到粉末束流对熔池的搅动作用, 界面处形成了 TiFe 和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  的混合区域, 此时涂层的结合强度降低。通过调控功率来减少涂层表面的铁元素含量, 有利于提高涂层的耐蚀性能, P10 涂层表面铁元素的含量最少, 其自腐蚀电位最正 ( $-0.298 \text{ V}$ ), 自腐蚀电流密度 ( $1.117 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ) 最低, EIS 结果也进一步证实 P10 涂层具有良好的耐蚀性。**结论** 选择合适的激光功率可以在保证良好结合性能的同时, 使熔覆层获得优异的耐蚀性。文中以激光熔覆方式在低碳钢表面制备了高性能的钛合金涂层, 为钛合金在海洋工程装备上实现低成本、大面积应用奠定了基础。

**关键词:** 激光熔覆; 钛合金涂层; 低碳钢; 结合强度; 耐蚀性能; 海洋应用

收稿日期: 2022-02-12; 修订日期: 2022-05-23

Received: 2022-02-12; Revised: 2022-05-23

基金项目: 广东省促进经济高质量发展专项资金海洋经济发展项目(GDOE[2019]A16); 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海)创新团队建设项目(311020012)

Fund: Guangdong MEPP Fund (GDOE[2019]A16); Project supported by Innovation Group Project of Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai) (311020012)

作者简介: 高伟(1994—), 男, 博士生, 主要研究方向为钛合金涂层激光熔覆技术。

Biography: GAO Wei (1994-), Male, Doctoral candidate, Research focus: laser cladding of titanium coatings.

通讯作者: 俞宏英(1961—), 女, 硕士, 教授, 主要研究方向为腐蚀防护。

Corresponding author: YU Hong-ying (1961-), Female, Master, Professor, Research focus: material corrosion protection.

通讯作者: 孙冬柏(1959—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀防护。

Corresponding author: SUN Dong-bai (1959-), Male, Doctor, Professor, Research focus: material corrosion protection.

引文格式: 高伟, 俞宏英, 蒋旭洲, 等. 激光功率对低碳钢表面激光熔覆钛合金涂层组织和性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 246-254.

GAO Wei, YU Hong-ying, JIANG Xu-zhou, et al. Effects of Laser Power on Microstructure and Properties of Titanium Alloy Coatings Prepared on Low Carbon Steel by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 246-254.

中图分类号: TG174.4; TG665 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)03-0246-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.022

## Effects of Laser Power on Microstructure and Properties of Titanium Alloy Coatings Prepared on Low Carbon Steel by Laser Cladding

GAO Wei<sup>1</sup>, YU Hong-ying<sup>1,3</sup>, JIANG Xu-zhou<sup>2</sup>, SI Jia-jia<sup>1,3</sup>, SUN Dong-bai<sup>2,3</sup>

(1. School of Materials, Sun Yat-sen University, Guangdong Shenzhen 518107, China; 2. School of Material Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China; 3. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Guangdong Zhuhai 519080, China)

**ABSTRACT:** The work aims to take advantage of the simplicity and high efficiency of laser cladding to develop low cost, short process and corrosion resistant titanium alloy coatings on the surface of low carbon steel to broaden the application of titanium alloy in marine engineering equipment.

With spherical pure titanium powder as raw material, a thin titanium alloy coating was prepared on the surface of low carbon steel by laser cladding. The temperature change of the molten pool during the cladding process was monitored by a monochromatic infrared thermometer. The macrostructure, microstructure and phase composition of the coating were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The hardness, shear strength and adhesive strength of the coatings were measured by Wechsler hardness tester and universal testing machine, respectively. An electrochemical workstation was used to test the polarization curve and electrochemical impedance (EIS) of the coatings in 3.5wt.% NaCl solution to evaluate the corrosion resistance of the coating.

A thin corrosion resistant titanium alloy coating was successfully prepared on low carbon steel by laser cladding. The results showed that the laser power was critical for preparing excellent performance titanium alloy coatings on low carbon steel. On the one hand, the laser power affected the temperature change of the molten pool. With the decrease of the laser power, the maximum temperature and the lifetime of the molten pool decreased. The powder deposition density ( $\rho_{\text{PDD}}$ ) and the effective energy per unit area ( $E_{\text{eff}}$ ) were introduced to further describe the relationship between process parameters and the coating quality. When the  $\rho_{\text{PDD}}$  was constant ( $0.009 \text{ g/mm}^2$ ), it was necessary to control  $E_{\text{eff}}$  within a given range ( $45\text{-}54 \text{ J/mm}^2$ ) to obtain a coating with good surface quality by changing the laser power. On the other hand, the laser power affected the thermal diffusion of iron, and the increase of laser power lead to the increase of iron on the coating surface. Due to the intense diffusion of iron during the cladding process, the average hardness values of the coatings were all greater than 400HV, which was expected to have a positive effect on the wear resistance of the coatings. The adhesive strength of the coating decreased when the mixing zone of TiFe and  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  was formed at the interface due to the stirring effect of powder beam on the molten pool. Reducing iron content on the coating surface by power regulation was conducive to improving the corrosion resistance of the coating. P10 coating had the most positive corrosion potential ( $-0.298 \text{ V}$ ) due to the lowest iron content on the surface, and its corrosion current density ( $1.117 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ) was the lowest. EIS results further confirmed the excellent corrosion resistance of P10 coating.

Therefore, choosing appropriate laser power can ensure good interfacial adhesive performance and excellent corrosion resistance of the laser coating. In this paper, high performance titanium alloy coating is prepared on the low carbon steel by laser cladding, which shed a light on the low cost and large scale application of titanium alloy in marine engineering equipment.

**KEY WORDS:** laser cladding; titanium alloy coating; low carbon steel; adhesive strength; corrosion resistance; marine application

低碳钢具有低廉的成本和良好的力学性能,被广泛应用于海洋工程装备中<sup>[1-3]</sup>。由于海洋环境恶劣,在服役过程中低碳钢极易发生腐蚀失效<sup>[4-5]</sup>,造成重大的经济损失,因此一般在服役前会采用有机或无机涂料等对低碳钢材进行保护。在盐雾和强紫外线照射的海洋服役环境中,涂料服役一定时间后其性能会急剧下降<sup>[6-7]</sup>,不能给予基体长时间的保护。钛合金具有轻质、高强、耐蚀性好等特点,被誉为“海洋金属”,但其昂贵的价格限制了它在海洋环境中的广泛应用<sup>[8-9]</sup>。如果在低碳钢表面制备钛合金涂层,既利用了低碳钢低廉的成本和良好的力学性能,又利用了钛优异的耐蚀性能。同时在满足使用性能的前提下,控制适当的涂层厚度,尽可能降低涂层成本,兼顾耐蚀性与成本,就能为钛大规模应用于海洋工程装备提供一个可行路径,为新型海洋工程装备用复合材料的开发奠定基础。

激光熔覆技术<sup>[10-11]</sup>具有低热输入、优异的冶金结合、低稀释率等特点,可以近净成型,进而缩短生产工序,已被广泛应用于金属的表面改性,它是将钛金属熔融并制备在低碳钢表面形成涂层的有效工艺选择。目前,科研人员多将激光熔覆技术用于钢材和钛合金等材料的再修复<sup>[12-14]</sup>,或者用于表面耐磨和耐蚀性能的改善等方面<sup>[15-16]</sup>,通过调控工艺参数<sup>[17-19]</sup>获得耐磨、耐腐蚀、性能优异的熔覆层。对于低碳钢-钛体系,Fe和Ti这2种元素的热物性参数相差较大,在熔覆过程中易产生应力,导致涂层开裂。同时,由于Fe和Ti在高温下会生成金属间化合物脆性相<sup>[20-21]</sup>,会恶化涂层界面和表面性能。由此可见,通过调控熔覆工艺参数,在低碳钢表面制备耐蚀性良好钛合金涂层的同时,确保低碳钢与涂层之间的良好结合力,是满足实际应用需求的关键。

文中采用激光熔覆工艺在低碳钢表面制备钛合金涂层,并研究不同激光功率下涂层组织和性能的变化情况。通过监测熔覆过程的热历史,探究激光熔覆的热过程对基体及涂层微观结构演变、铁钛相互扩散、各物相分布规律的影响。建立涂层微观结构、各物相分布与电化学性能及界面力学性能之间的联系。文中的研究成果将在一定程度上降低钛金属在海洋工程装备上的使用成本,并发挥钛金属在海洋环境中独特的耐蚀性优势,为海洋工程装备服役性能的提升奠定有力的基础。

## 1 实验

将 10 mm×10 mm×8 mm 的低碳钢板(C、Si、Mn、S、P 的质量分数分别为 0.17%、0.16%、0.44%、0.02%、0.025%,Fe: Bal.)作为基体材料,粉末材料为球形纯钛粉(纯度>99.9%)。钢材表面使用 60#砂纸打磨,然后放入乙醇溶液中超声清洗 10 min,并吹干备用。采用

半导体激光机(LDM3000100, Laserline)以不同激光功率在低碳钢表面制备钛涂层。熔覆过程在保护气(氩气,纯度>99.999%)条件下进行,具体的熔覆参数如表 1 所示。实验用纯钛粉的微观形貌如图 1 所示,粉末粒径为 50~150 μm(中值粒径为 105 μm)。在熔覆过程中使用单色红外测温仪(M31605003300CE-L, Sensortherm)对熔池的温度变化进行监测,响应时间<1 ms。

熔覆完毕后采用 240#的 SiC 砂纸对涂层表面进行打磨,并在乙醇中超声清洗、干燥,然后使用 X 射线衍射仪(XRD, D-MAX 2200 VPC, RIGAKU)进行物相检测,扫描角度为 20°~80°。使用扫描电子显微镜(EVO MA10(W), CarlZeiss)的背散射模式(BSE)对涂层截面微观形貌进行分析。采用维氏硬度计(HVS-1000, Veiyee)检测涂层的硬度,测试力为 1 N,在涂层的表面测量 3 个有效值,取其平均值作为涂层的硬度。

表 1 激光熔覆参数  
Tab.1 Parameters for laser cladding

Property	Value
Laser beam diameter/mm	2.8
Laser power/W	1 000 (P10), 1 200 (P12), 1 400 (P14), 1 600 (P16)
Cladding speed/(mm·s <sup>-1</sup> )	8
Powder feeding rate/(g·min <sup>-1</sup> )	6
Powder feeding gas flow/(L·h <sup>-1</sup> )	350
Hatch distance/mm	1.68

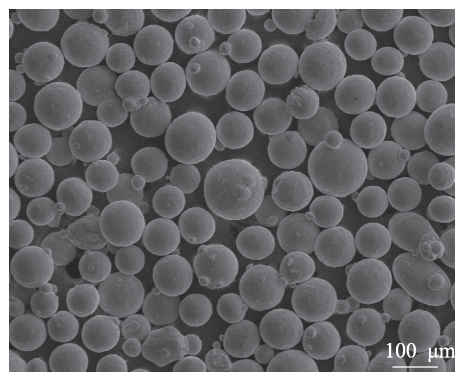


图 1 纯钛粉末微观形貌  
Fig.1 Microstructure of pure titanium powder

使用万能试验机(DNS50, Sinotest Equipment)测试涂层的结合强度,测试过程按照 ASTM C633 进行,样品被切成直径为 25 mm 的圆柱,圆柱两面分别用 60#砂纸打磨平整,用高强度胶片(FM1000)将样品与测试夹具连接在一起,在试验机上施加轴向力,直至涂层与基体分离,分离时的最大试验力除以试验面积即为涂层与基体的结合强度。涂层的剪切强度按照 GB/T 6396 进行。使用电化学工作站

(Interface 101E, Gamry) 测试涂层极化曲线和阻抗 (EIS), 测试使用铂片对电极和 Ag/AgCl 参比电极的三电极电池体系, 电解质为 NaCl(质量分数 3.5%) 溶液。将涂层样品打磨到 2000#, 在空气中放置 24 h, 放在 NaCl(质量分数 3.5%) 溶液中浸泡 1 h 后开始测试。

## 2 结果和讨论

### 2.1 涂层熔覆过程熔池的演化分析

激光熔覆是个快速加热和凝固的过程, 由于热传导和液/固界面处的相互作用, 其熔池在热力学上是不稳定的, 温度的变化直接关系到熔池的形状及热传导<sup>[13,22]</sup>。在熔覆过程中, 粉末和基体在激光束的照射下迅速熔化, 温度迅速上升, 功率的大小直接影响熔池的寿命和熔池的最高温度。

图 2 显示了不同功率下钛合金涂层的熔池热历史。由图 2a 的熔池温度变化曲线可知, 随着激光功率的增大, 熔池的最高温度增高。在熔覆过程中, 熔池寿命和冷却速率的变化情况如图 2b 所示, 可以看

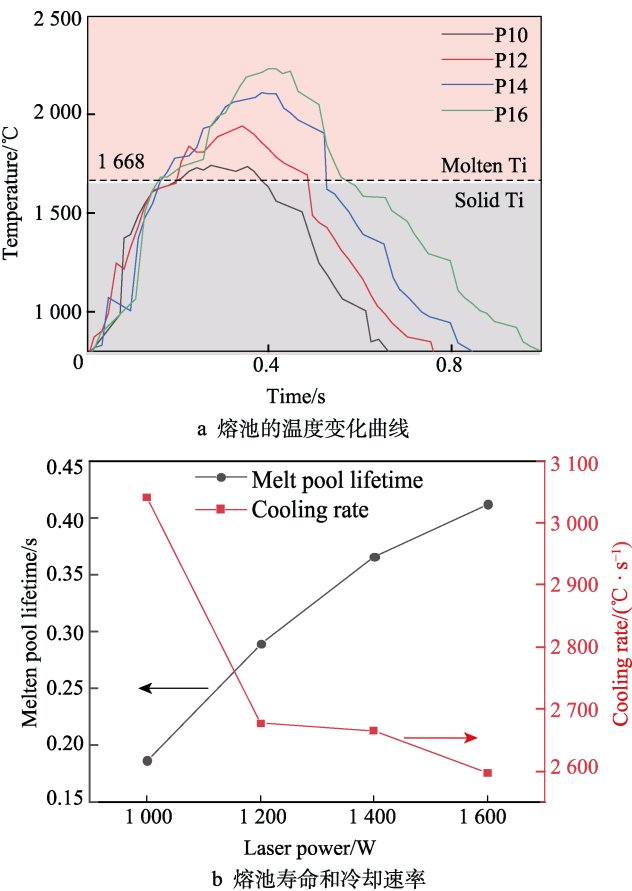


图 2 不同功率下钛合金涂层的熔池热历史  
Fig.2 Molten pool thermal history of the titanium alloy coatings at different laser power: a) temperature curves of molten pool; b) life time and cooling rates of molten pool

到, 熔池的寿命与激光功率呈正相关。值得注意的是, 随着激光功率的增加, 熔池尺寸变大, 导致散热面增大, 熔融的金属可以更快地由液态冷却到固态, 故而熔池的寿命呈非线性变化。在熔覆过程中, 激光束会持续对基体进行加热。在激光功率较小时, 激光束输入的能量较少, 基体温度较低, 在冷却过程中涂层与基体间的温度梯度较大, 因此 P10 涂层显示出最高的冷却速率。随着激光功率的增大, 基体的升温导致熔池附近的温度梯度降低, 故而熔池的冷却速度呈下降趋势。熔池的演化过程对涂层显微形貌和性能的影响将在后面进行讨论。

### 2.2 涂层宏观形貌及表面物相分析

激光熔覆过程中的 2 个参数, 即单位面积有效能量 ( $E_{\text{eff}}$ ) 和粉末沉积密度 ( $\rho_{\text{PDD}}$ ), 是分析激光熔覆工艺所必需的参数<sup>[23-24]</sup>。其中,  $E_{\text{eff}}$  用于表征粉末和基体材料的熔化, 可以通过式 (1) 进行计算<sup>[25]</sup>。

$$E_{\text{eff}} = \frac{P}{vD_L} \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{eff}}$  为单位面积有效能量,  $\text{J}/\text{mm}^2$ ;  $P$  为激光功率,  $\text{W}$ ;  $v$  为熔覆速度,  $\text{mm}/\text{s}$ ;  $D_L$  为激光光斑直径,  $\text{mm}$ 。

$\rho_{\text{PDD}}$  为运输到激光束内单位面积上的粉末量 ( $\text{g}/\text{mm}^2$ ), 可由式 (2) 进行定义<sup>[25]</sup>。

$$\rho_{\text{PDD}} = \frac{R}{vD_L} \quad (2)$$

式中:  $R$  为送粉速率,  $\text{g}/\text{min}$ ;  $D_p$  为喷嘴直径,  $\text{mm}$ 。

在不同激光功率下,  $E_{\text{eff}}$  和  $\rho_{\text{PDD}}$  的数据见表 2。其中,  $\rho_{\text{PDD}}$  为恒定值, 涂层的质量受到  $E_{\text{eff}}$  的控制。采用不同激光功率制备涂层的表面形貌如图 3 所示, 可以看出, 在低激光功率下, 即  $E_{\text{eff}}$  最小, P10 涂层呈现不平整的表面形貌。随着激光功率的增大, 涂层表面趋于平整, 见图 3b 中的 P12 涂层, 但该涂层表面存在细小的沿垂直于熔覆方向的裂纹。当功率进一步增大时, 在 P14 和 P16 涂层表面观察到明显的大裂纹, 如图 3c、d 所示。较高的  $E_{\text{eff}}$  和较低的  $\rho_{\text{PDD}}$  均有利于获得致密的熔覆层, 但在  $\rho_{\text{PDD}}$  保持一定值 ( $0.009 \text{ g}/\text{mm}^2$ ) 的情况下, 要获得表面质量良好的涂层, 需要将  $E_{\text{eff}}$  控制在一定范围 ( $45 \sim 54 \text{ J}/\text{mm}^2$ ) 内。

表 2 不同激光功率的  $E_{\text{eff}}$ 、 $\rho_{\text{PDD}}$  和涂层表面质量  
Tab.2  $E_{\text{eff}}$ ,  $\rho_{\text{PDD}}$  and surface quality at different laser power

Parameters	$E_{\text{eff}}/(\text{J} \cdot \text{mm}^{-2})$	$\rho_{\text{PDD}}/(\text{g} \cdot \text{mm}^{-2})$	Surface quality
P10	45	0.009	Unflat surface with no crack
P12	54	0.009	Flat surface with tiny cracks
P14	63	0.009	Flat surface with cracks
P16	71	0.009	Flat surface with cracks



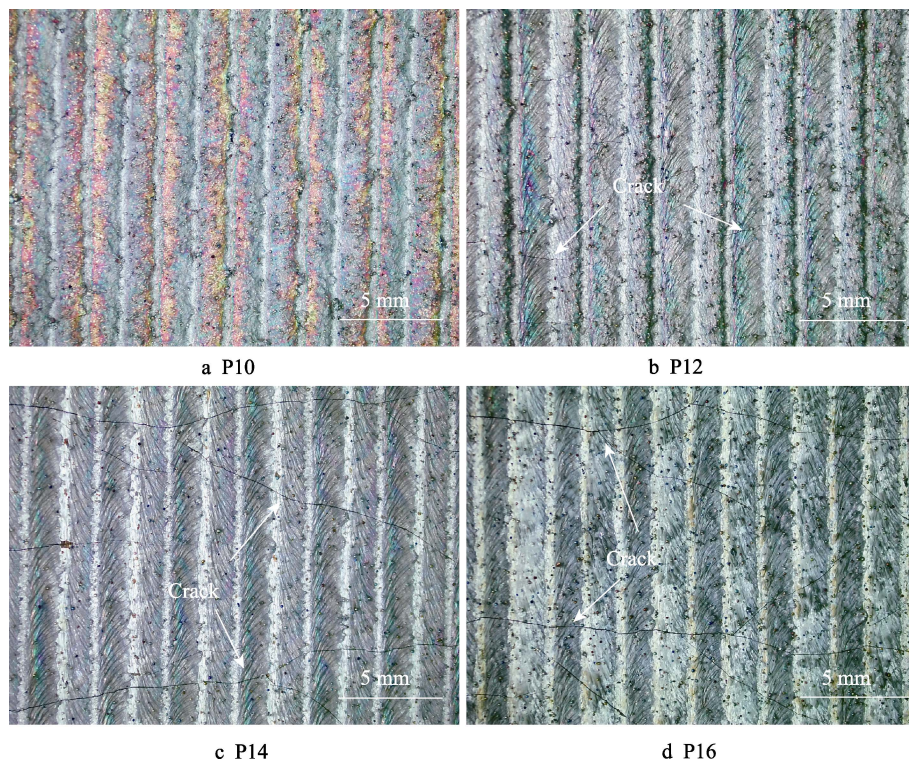


图3 激光熔覆钛合金涂层表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of titanium alloy coatings by laser cladding

涂层样品的 XRD 衍射图谱如图 4 所示。由于铁元素在高温下会剧烈扩散,因此 P10、P12 和 P14 涂层表面的主要物相为  $\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}$ 。P16 涂层由于扩散到涂层表面的铁元素更多,因此其主要物相为  $\text{TiFe}$ 。P10 涂层的  $E_{\text{eff}}$  较小,涂层未充分熔融和扩散,因此在其表面还检测到明显的  $\alpha\text{-Ti}$  相。随着  $E_{\text{eff}}$  的增大,涂层充分熔融和扩散,在 P14 和 P16 涂层的表面未检测到  $\alpha\text{-Ti}$  相。 $E_{\text{eff}}$  的增大也会导致涂层表面铁-钛金属间的化合物增加,在图 4 中表现为  $\text{TiFe}$  衍射峰信号的增强。当  $E_{\text{eff}}$  达到  $71 \text{ J/mm}^2$  时,过高的铁含量导致表面生成了  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 。此外,由于保护气(氩气)不能完全隔绝氧气,因此在 P10 表面还检测到少量的  $\text{Ti}_3\text{O}$ 。

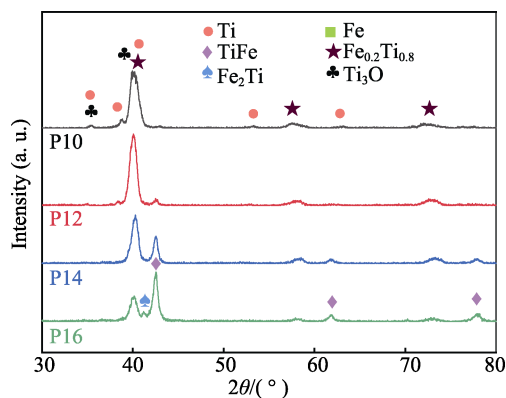


图4 不同激光功率下钛合金涂层的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of titanium alloy coatings at different laser power

## 2.3 涂层的显微形貌分析

在不同激光功率下,钛合金涂层截面的微观形貌如图 5a—d 所示, P10、P12、P14 和 P16 涂层的平均厚度分别为  $(611 \pm 187)$ 、 $(832 \pm 42)$ 、 $(1042 \pm 31)$ 、 $(1237 \pm 49) \mu\text{m}$ 。其中, P10 由于热量输入较低,使得单道次熔覆层的宽度小于激光束直径,在熔覆时相邻道次间搭接位置的涂层厚度最薄。同时,在 P10 涂层中可以观察到大量未充分熔融和扩散的球形钛粉颗粒(图 5a)。随着激光功率的增加,基体和粉末材料得到充分熔化和扩散, P12 涂层的厚度在  $42 \mu\text{m}$  左右波动,涂层表面趋于平整(图 5b)。较高的热量输入会导致涂层中出现裂纹,部分裂纹贯穿整个涂层,到达基体/涂层界面,导致涂层的性能下降(图 5c、d)。研究发现,在熔覆过程中,铁在涂层中扩散的驱动力一部分来自激光束的能量输入,另一部分来自粉末束流对熔池的搅动作用,而涂层表界面的性能直接受到涂层中铁元素分布的影响。

涂层/基体界面处的组织形貌决定涂层的力学性能,不同功率下涂层界面处的微观组织形貌如图 5e—h 所示, EDS 结果见表 3。可以看出,铁与钛在界面处发生了反应,生成了大量的  $\text{TiFe}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  金属间化合物(见表 3 中的 EDS 1 和 EDS 2)。在  $E_{\text{eff}}$  较高时,输入的激光热量形成了较深的熔池,粉末束流对熔池的搅动作用主要位于熔池的上半区域,涂层界面处的组织形貌主要受到铁高温扩散的控制,因此在 P16 涂层的界面处,金属间化合物的分层较为明显(图 5h),

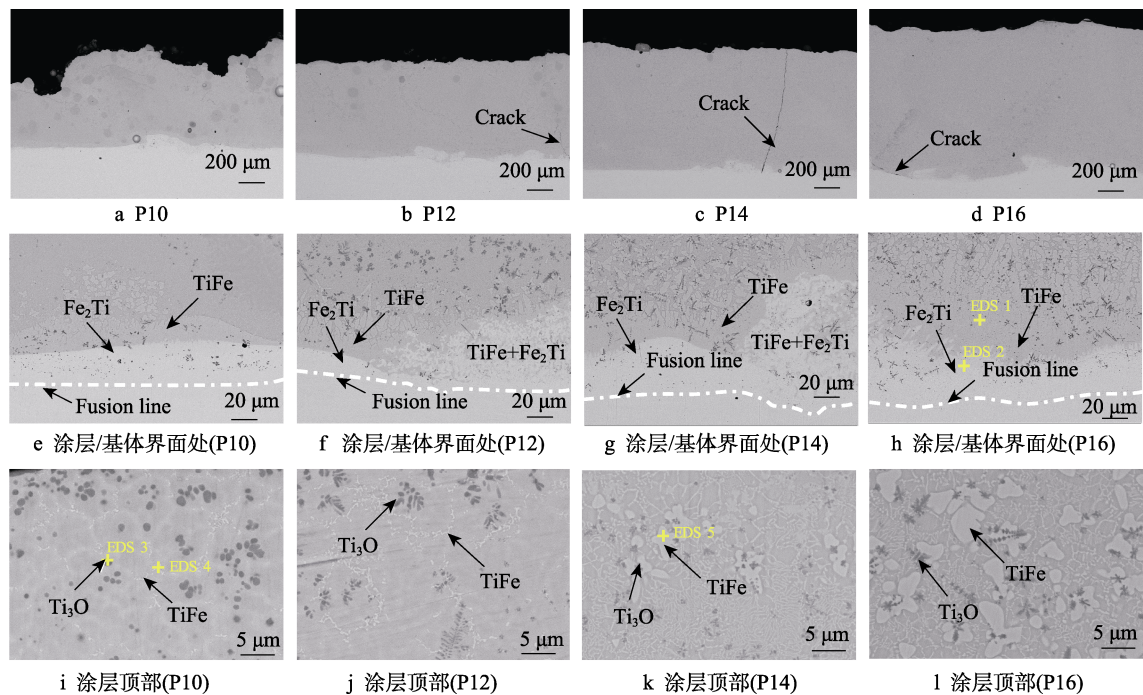


图 5 钛合金涂层截面扫描电镜背散射模式 (BSE) 形貌

Fig.5 BSE images of the cross-section of titanium alloy coatings: a) P10; b) P12; c) P14; d) P16; e) coating/steel interface of P10; f) coating/steel interface of P12; g) coating/steel interface of P14; h) coating/steel interface of P16; i) top of the coating (P10); j) top of the coating (P12); k) top of the coating (P14); l) top of the coating (P16)

表 3 图 5 中标记处的 EDS 结果  
Tab.3 EDS results of marked points in Fig.5

Point	Mass fraction/%		
	Ti	Fe	O
EDS 1	46.46	53.56	
EDS 2	32.14	67.86	
EDS 3	89.07	3.28	7.64
EDS 4	70.06	27.96	1.98
EDS 5	50.36	49.64	

即从基体至涂层方向依次为  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  层和  $\text{TiFe}$  层。其中,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  呈浅灰色,  $\text{TiFe}$  呈深灰色。受到温度梯度的影响,  $\text{TiFe}$  层沿热流方向呈柱状晶生长, 这与 Fu 等<sup>[26]</sup>观察到的熔池凝固行为一致。随着  $E_{\text{eff}}$  的降低, 熔池的尺寸减小, 涂层界面处的组织形貌主要受到粉末束流对熔池的搅动作用控制, 在 P12 和 P14 涂层的界面处形成了深灰色  $\text{TiFe}$  和浅灰色  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  的混合区域, 如图 5f、g 所示。由于熔池寿命的降低, 因此  $\text{TiFe}$  柱状晶的尺寸相应减小。随着  $E_{\text{eff}}$  的降低, 伴随着熔池寿命的降低和冷却速率的急剧上升, 在 P10 涂层的界面处观察到分层明显的金属间化合物。与高  $E_{\text{eff}}$  工艺不同的是, P10 涂层界面处的金属间化合物相对减少, 且  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  层顶部分布的  $\text{TiFe}$  以等轴晶形式生长, 如图 5e 所示。

涂层表面的物相组成对其耐蚀性有着极大的影响, P10—P16 为涂层表面的 BSE 形貌如图 5i—l 所示, EDS 结果见表 3。由于激光功率较小, 在 P10 涂

层中存在大量未充分熔化的钛粉, 部分残余的钛粉在凝固时与熔池中的氧发生反应, 生成了深褐色的小颗粒, 弥散分布在涂层表面, 结合能谱结果 (见表 3 中的 EDS 3) 和 XRD 结果可知, 这些暗褐色的富氧小颗粒为  $\text{Ti}_3\text{O}$ 。由于 P10 涂层较薄, 因此即使熔池的寿命极短, 冷却速率较快, 也有少量铁扩散到涂层表面, 并与钛反应, 生成了细条状的富铁相 (表 3 中的 EDS 4)。可能因细条状的富铁相较少, 受到涂层中钛元素的影响, 在 EDS 中显示出钛的含量较高。随着激光功率的增大, 熔池温度升高, 熔池寿命延长, 更多的铁元素扩散到涂层表面, 导致表面细条状的富铁相增多 (见图 5j), 在 P14 涂层表面甚至可以观察到块状的富铁相 (图 5k)。根据能谱结果 (见表 3 中的 EDS 5) 和 XRD 结果可知, 这些富铁相为  $\text{TiFe}$ 。当激光功率进一步增大时, 在 P16 涂层表面观察到大量块状的  $\text{TiFe}$ , 在该工艺参数下, 涂层表面物相以  $\text{TiFe}$  为主, 且在部分铁富集区域形成了  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  (图 4)。由此可见, 通过改变激光功率, 可以调控涂层中铁元素含量和析出相的分布, 将激光功率设定为一定值, 可以控制扩散到涂层表面的铁元素含量, 进而对涂层表面的性能进行调控。

## 2.4 涂层的力学性能分析

通过测试涂层的剪切强度和结合强度来评估涂层的力学性能, 不同激光功率下涂层的平均剪切强度和结合强度如图 6a 所示。P10、P12、P14 和 P16 涂层的平均剪切强度分别为  $(34.5\pm6.5)$ 、 $(27.8\pm9.7)$ 、



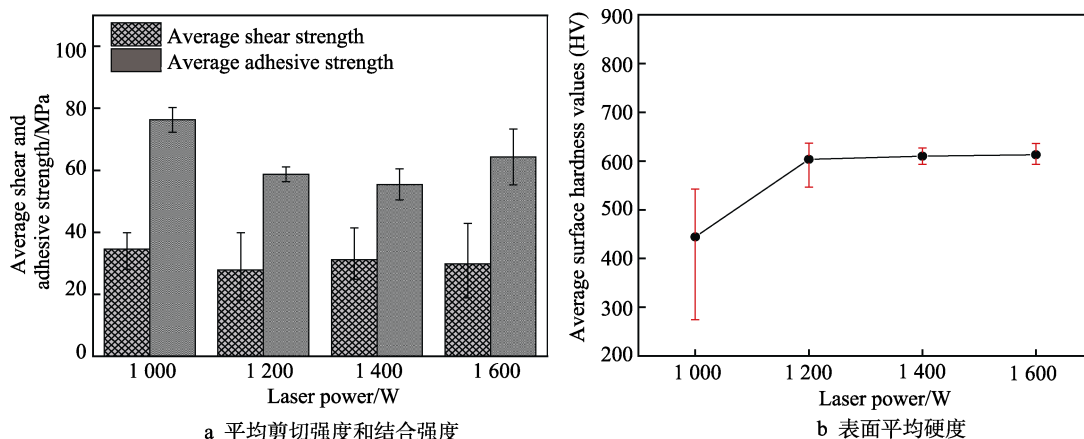


图6 钛合金涂层的力学性能

Fig.6 Mechanical properties of titanium alloy coatings: a) average shear and adhesive strength; b) average surface hardness values

( $31.2 \pm 10.2$ )、( $29.9 \pm 11$ ) MPa, 结合强度分别为 ( $76.3 \pm 4$ )、( $58.7 \pm 2.4$ )、( $55.5 \pm 5$ )、( $64.3 \pm 9$ ) MPa。可以看出, 涂层的平均结合强度均大于其剪切强度 (约2倍), 最高的结合强度和剪切强度皆出现在 P10 涂层。在涂层/基体界面处生成的 FeTi 和 Fe<sub>2</sub>Ti 是脆性金属间化合物, 当进行涂层结合力测试时, 钛涂层和低碳钢基体易从 FeTi 和 Fe<sub>2</sub>Ti 处发生断裂。P10 涂层的熔池寿命较短, 冷却速率较大, 较少的金属间化合物在界面处生成, 使其具有较好的结合强度。随着热量输入的增大, 界面处的金属间化合物增多, P12、P14 和 P16 涂层的结合强度降低。由此可见, 钛涂层与低碳钢基体的结合力取决于金属间化合物的多少, 即如果界面处生成相对较少的铁钛金属间化合物, 钛涂层的结合力较好。值得注意的是, P16 涂层的结合强度大于 P12 和 P14 涂层。由图 5f—h 可知, 当涂层界面处存在 TiFe 和 Fe<sub>2</sub>Ti 的混合区域时 (P12 和 P14 涂层), 其结合性能降低。涂层的剪切强度同样取决于界面金属间化合物的多少, 金属间化合物较少的 P10 涂层具有最高的剪切强度。同时, 由于界面处金属间化合物的量和分布存在一定起伏, 造成涂层的剪切强度值在一定范围内波动。剪切强度和结合力都可以评价钛涂层和低碳钢基体间的结合情况, 由于作用力方向的不同, 即在测试剪切强度时, 作用力的方向平行于涂层/基体界面, 而在测试结合力时, 作用力的方向垂直于钛涂层/低碳钢基体界面, 所以剪切强度低于结合强度。

涂层的表面硬度在一定程度上反映了涂层的耐磨损性能, 涂层表面的平均硬度如图 6b 所示, 所有涂层样品表面的平均硬度皆大于 400HV。涂层中铁元素在钛中固溶形成了 Fe<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>, 固溶强化导致铁元素的含量较高时, 涂层具有较高的硬度值。当表面的铁元素含量超过一定值时, 表面部分区域生成了 TiFe (如图 5 所示), 涂层的硬度进一步提高。根据 XRD 和 EDS 的结果可知, P10 涂层扩散到表面的铁元素最少, 使其硬度最小。由于 P12、P14 和 P16 涂层扩散

到涂层表面的铁元素增多, 表面部分区域生成了 TiFe 金属间化合物, 其硬度增大。这一结果表明, 在激光熔覆钛合金涂层后, 涂层表面的硬度相较于纯钛 (195HV)<sup>[27]</sup>得到大幅提高, 预期对涂层的耐磨性能有正面影响。

## 2.5 涂层电化学性能测试

为了评估涂层的耐蚀性能, 在 NaCl (质量分数 3.5%) 溶液中进行电化学性能测试。不同激光功率下涂层和低碳钢基体的极化曲线如图 7a 所示。采用 Tafel 法<sup>[28]</sup>对极化曲线进行拟合, 得到的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 参数见表 4。低碳钢的自腐蚀电位最低、自腐蚀电流最大, 表明它的耐蚀性最差。激光熔覆钛合金涂层试样的自腐蚀电位正移, 从热力学的角度来说其腐蚀倾向减缓; 从动力学的角度来看, 钛合金涂层的自腐蚀电流密度相较于低碳钢减小, 表明涂层改善了低碳钢的耐蚀性。对于涂层样品, P10 涂层的耐蚀性能大于其余 3 种涂层, P10 涂层的自腐蚀电位 ( $-0.298$  V) 分别比 P12 涂层 ( $-0.418$  V)、P14 涂层 ( $-0.416$  V) 和 P16 涂层 ( $-0.331$  V) 高 0.120、0.118、0.033 V。同时, P10 涂层的自腐蚀电流密度 ( $1.117 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) 与 P12 涂层 ( $9.845 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>)、P14 涂层 ( $1.910 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) 和 P16 涂层 ( $8.552 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) 相比最低。P10 涂层优异的耐蚀性主要归因于 2 个方面: 铁元素对涂层耐蚀性能存在不良影响, P10 涂层表面较少的铁元素有利于提高其耐蚀性; P10 涂层不存在裂纹, 而其余 3 种涂层由于热量输入较大, 均可以观察到其表面存在裂纹, 溶液通过这些裂纹进入涂层内部, 甚至到达基体表面, 使得涂层的耐蚀性降低。

涂层样品的 Nyquist 图如图 7b 所示。涂层的阻抗弧半径依次为 P10>P16>P12>P14。材料的耐蚀性能与阻抗弧的半径有关, 阻抗弧的半径越大, 耐蚀性能越好<sup>[29]</sup>。通过图 8 所示等效电路对 Nyquist 图进行拟合, P10 涂层的表面无明显裂纹, 其等效电路如

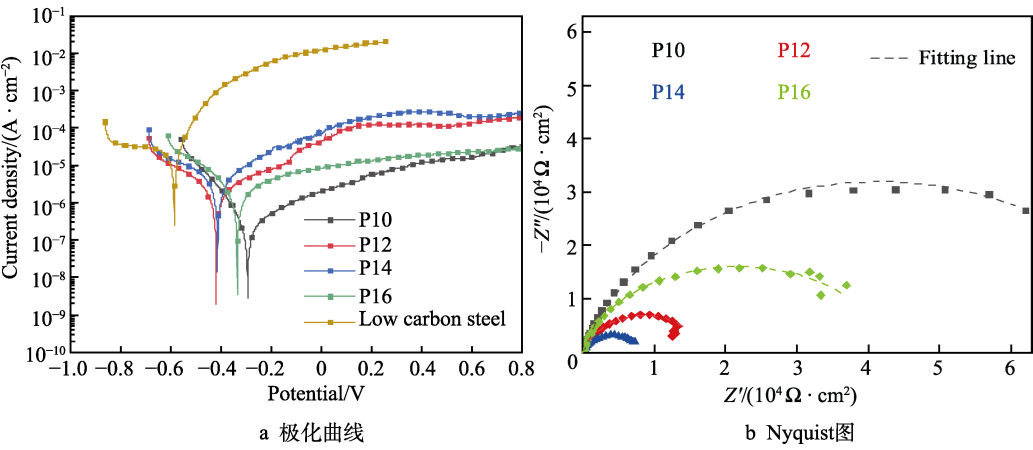


图 7 钛合金涂层和基体的电化学性能  
Fig.7 Electrochemical properties of titanium alloy coatings and the matrix:  
a) polarization curves; b) Nyquist plots

表 4 钛合金涂层和低碳钢的极化曲线拟合数据

Tab.4 Fitting data of polarization curves of titanium alloy coatings and low carbon steel

Materials	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
P10	-0.298	$1.117\times10^{-7}$
P12	-0.418	$9.845\times10^{-7}$
P14	-0.416	$1.910\times10^{-6}$
P16	-0.331	$8.552\times10^{-7}$
Low carbon steel	-0.590	$1.052\times10^{-5}$

图 8a 所示。P12、P14 和 P16 涂层存在明显裂纹，溶液可以通过裂纹进入涂层内部，其等效电路如图 8b

所示，相关拟合参数见表 5。等效电路中的  $R_s$ 、 $R_{sc}$ 、 $R_p$ 、 $R_b$ 、 $Q_p$  和  $Q_b$  分别表示溶液电阻、裂纹内溶液电阻、溶液/涂层界面反应电阻、溶液/基体界面反应电阻、溶液/涂层电容和溶液/基体界面电容。样品的耐蚀性与  $R_p$  和  $R_b$  相关， $R_p$  和  $R_b$  越大，腐蚀速率越低<sup>[29-30]</sup>。根据拟合结果可知，P12、P14 和 P16 涂层的  $R_p$  和  $R_b$  远小于 P10 涂层的  $R_p$ ，这意味着裂纹的存在弱化了涂层的耐蚀性能，与极化曲线结果一致。值得注意的是，由于 P16 涂层的热量输入最大，熔池寿命较长，大量的金属间化合物在熔池底部形成，导致 P16 涂层的  $R_p$  和  $R_b$  大于 P12 涂层和 P14 涂层。

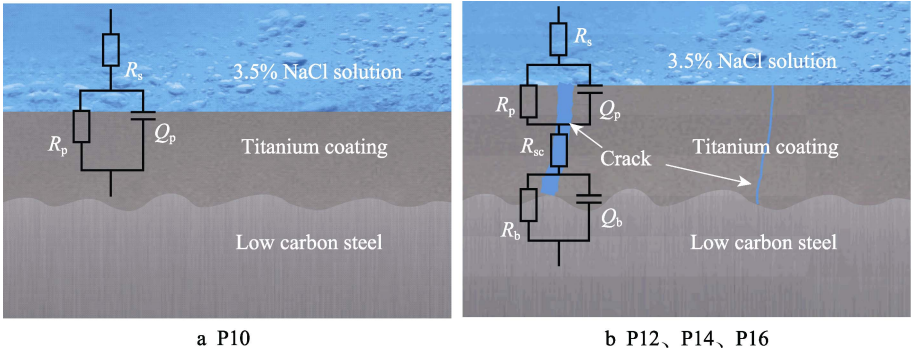


图 8 等效电路  
Fig.8 Equivalent electrical circuits

表 5 钛合金涂层的 EIS 拟合结果

Tab.5 EIS fitting results of titanium alloy coatings

Parameter	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_p/(10^3\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_p/(10^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^n)$	$n_1$	$R_{sc}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_b/(10^3\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_b/(10^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^n)$	$n_2$
P10	33.89	82.96	5.35	0.836 3				
P12	24.97	1.57	52.49	0.905 6	9.15	15.61	7.61	0.858 8
P14	18.76	8.41	11.10	0.803 2	15.04	3.43	961.20	1
P16	25.82	19.01	9.78	0.878 7	7.19	23.80	21.90	0.887 3

3 结论

采用激光熔覆技术在低碳钢表面成功制备了钛

合金涂层，研究了激光功率对涂层组织形貌、成分、相分布和性能的影响，得出以下结论。

1) 通过引入单位面积有效能量 ( $E_{\text{eff}}$ ) 和粉末沉



积密度 ( $\rho_{\text{PDD}}$ ) 2 个参数研究熔覆工艺可知, 在  $\rho_{\text{PDD}}$  ( $0.009 \text{ g/mm}^2$ ) 不变的情况下, 要获得表面质量良好的涂层, 需要将  $E_{\text{eff}}$  控制在一定范围 ( $45 \sim 54 \text{ J/mm}^2$ ) 内。

2) 铁元素的扩散行为受到激光束能量输入和粉末束流对熔池搅动作用的共同影响, 当能量输入较大时 (P16 涂层), 熔池较深, 粉末束流对熔池的搅动作用不能直接到达熔池底部, 使得界面处金属间化合物分层较明显。随着能量输入的降低, 熔池尺寸减小, 在 P12 和 P14 涂层的界面处, 由于熔池受到粉末束流的搅动充分, 因此形成了 TiFe 和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  的混合区域。随着能量输入的增大, 涂层表面的铁元素含量增多, 在涂层表面生成了较多的金属间化合物。尤其是 P16 涂层, 大量的铁元素扩散, 导致其表面的主要物相为 TiFe。

3) 由于 P10 涂层的界面处存在较少的金属间化合物, 使其具有较高的结合强度和剪切强度。界面处 TiFe 和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  混合区域的存在会弱化涂层的结合性能, 导致 P12 涂层和 P14 涂层的结合强度较低。由此可见, 控制铁钛金属间化合物的生成和避免界面处 TiFe 和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  混合区的存在, 有利于提高涂层的力学性能。

4) 受到铁元素扩散的影响, 涂层表面的平均硬度皆大于 400HV, 预期对涂层的耐磨性具有正面的影响。表面过多的铁元素对涂层的耐蚀性有着不良的影响, 通过对激光功率的调控可以控制涂层表面铁元素的含量, 进而改善涂层的耐蚀性能。

5) 通过改变激光功率, P10 涂层获得了较好的综合性能, 平均结合强度达到 76.3 MPa, 满足基本使用要求, 且它具有较好的耐蚀性能: 自腐蚀电位为  $-0.298 \text{ V}$ , 自腐蚀电流密度为  $1.117 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , EIS 结果也证实它具有良好的耐蚀性能。

#### 参考文献:

- [1] YAN Jia-bao, RICHARD LIEW J Y, ZHANG Min-hong, et al. Mechanical Properties of Normal Strength Mild Steel and High Strength Steel S690 in Low Temperature Relevant to Arctic Environment[J]. Materials & Design, 2014, 61: 150-159.
- [2] AHMAD Z, ALLAM I M, ABDUL ALEEM B J. Effect of Environmental Factors on the Atmospheric Corrosion of Mild Steel in Aggressive Sea Coastal Environment[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2000, 47(4): 215-226.
- [3] YANG Hong-qi, ZHANG Qi, LI Yi-min, et al. Effects of Mechanical Stress and Cathodic Protection on the Performance of a Marine Organic Coating on Mild Steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 261: 124233.
- [4] PAUL S, MONDAL R. Prediction and Computation of Corrosion Rates of A36 Mild Steel in Oilfield Seawater[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(6): 3174-3183.
- [5] PAUL S. Estimation of Corrosion Rate of Mild Steel in Sea Water and Application of Genetic Algorithms to Find Minimum Corrosion Rate[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2010, 49(1): 99-106.
- [6] VINODHINI S P, XAVIER J R. Evaluation of Corrosion Protection Performance and Mechanical Properties of Epoxy-Triazole/Graphene Oxide Nanocomposite Coatings on Mild Steel[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(11): 7094-7110.
- [7] TÜKEN T, YAZICI B, ERBİL M. A New Multilayer Coating for Mild Steel Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(2): 115-122.
- [8] GORYNIN I V, ORYSHCHENKO A S, LEONOV V P, et al. Titanium Application in Marine Engineering and Nuclear-Power Engineering[M]// Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2016: 1797-1805.
- [9] GORYNIN I V. Titanium Alloys for Marine Application[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 263(2): 112-116.
- [10] ZHU Li-da, XUE Peng-sheng, LAN Qing, et al. Recent Research and Development Status of Laser Cladding: A Review[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 138: 106915.
- [11] WENG Fei, CHEN Chuan-zhong, YU Hui-jun. Research Status of Laser Cladding on Titanium and Its Alloys: A Review[J]. Materials & Design, 2014, 58: 412-425.
- [12] LI Kai-bin, LI Dong, LIU Dong-yu, et al. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Multiple-Layer Laser Cladding Coating of 308L Stainless Steel[J]. Applied Surface Science, 2015, 340: 143-150.
- [13] THOMPSON S M, BIAN Lin-kan, SHAMSAEI N, et al. An Overview of Direct Laser Deposition for Additive Manufacturing; Part I: Transport Phenomena, Modeling and Diagnostics[J]. Additive Manufacturing, 2015, 8: 36-62.
- [14] RICHTER K H, ORBAN S, NOWOTNY S. Laser Cladding of the Titanium Alloy Ti6242 to Restore Damaged Blades[C]// International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics, 2004: 1506.
- [15] SAMPEDRO J, PÉREZ I, CARCEL B, et al. Laser Cladding of TiC for Better Titanium Components[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 313-322.
- [16] CANDEL J J, AMIGÓ V, RAMOS J A, et al. Sliding Wear Resistance of  $\text{TiC}_p$  Reinforced Titanium Composite Coating Produced by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(20): 3161-3166.
- [17] ZHOU Yue, CHEN Sui-yuan, CHEN Xue-ting, et al. The Evolution of Bainite and Mechanical Properties of Direct Laser Deposition 12CrNi<sub>2</sub> Alloy Steel at Different Laser Power[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 742: 150-161.
- [18] FENG Xiao-tian, LEI Jian-bo, GU Hong, et al. Effect of Scanning Speeds on Electrochemical Corrosion Resistance of Laser Cladding TC4 Alloy[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(2): 026802.
- [19] LI X P, VAN HUMBEECK J, KRUTH J P. Selective Laser Melting of Weak-Textured Commercially Pure Titanium with High Strength and Ductility: A Study from Laser Power Perspective[J]. Materials & Design, 2017, 116: 352-358.

(下转第 265 页)