

激光熔敷镍基合金的耐蚀性<sup>①</sup>

周 融 张祥宝 司云森<sup>†</sup>  
(昆明理工大学材料系, † 基础部, 昆明 650093)

**摘 要** 利用激光表面重熔和激光熔敷镍基合金的方法, 对 2Cr13 钢汽轮机末级叶片进行了表面改性处理。经显微组织观察、物相分析和阳极极化曲线测定证明, 激光处理后的合金组织更细小, 表面耐蚀性比处理前更好, 熔敷镍基 G112 合金后的耐蚀性提高尤其显著。实验得出了提高其耐蚀性的优化工艺条件。

**关键词** 镍基合金 激光表面重熔 激光熔敷 耐蚀性

**中图法分类号** TG113.23 TG146.1

国内火电厂千瓦级汽轮机末级叶片的材料大多采用调质态 2Cr13 钢, 在应力和水滴的冲击作用下, 其进气边常加速腐蚀并最终导致整片失效, 为此常常需要停产更换或修复。为提高其耐蚀性, 人们曾采用局部淬火、镀铬、局部镶嵌司太立合金、表面热喷涂等多种处理方法, 但都因技术要求高、不经济, 存在涂层表面缺陷或涂层与基体金属间的机械结合导致使用中易脱落等原因, 未能达到要求。近来也有对 2Cr13 钢表面进行激光处理的<sup>[1-3]</sup>, 但对处理结果与耐蚀性能间的关系研究甚少。为此, 我们对 2Cr13 钢的激光重熔、熔敷处理进行了较系统的研究。

1 实验方法

试样用的是 5 mm × 4 mm × 15 mm 的棱柱状调质态 2Cr13 钢。经表面磨削去油污和氧化层处理, 将试样分成 3 组。第 1 组用连续 CO<sub>2</sub> 激光进行表面重熔。第 2, 3 组先用 SPH-Z/H 型金属粉末喷焊炬及氧-乙炔火焰喷涂法, 分别将粒度约 0.1~0.05 mm 目的镍基 G112 合金粉及镍基 WC105 合金粉(合金粉成分见表 1)预涂在 2Cr13 钢表面上, 其热喷涂工艺完全相同(见表 2); 接

着用连续 CO<sub>2</sub> 激光器进行熔敷处理。激光处理前所有试样均需进行黑化处理。激光处理时用氩气保护, 处理工艺见表 3。

表 1 镍基合金粉末成分(%)  
Table 1 Composition of Ni based alloy powders(%)

| Powder       | C       | Cr    | B       | Si      | Fe  | Ni      | WC                          |
|--------------|---------|-------|---------|---------|-----|---------|-----------------------------|
| G112 powder  | 0.8~1.0 | 14~18 | 3.5~4.5 | 3.5~4.5 | ≤14 | Balance |                             |
| WC105 powder |         |       |         |         |     |         | G112 powder + 50% WC powder |

表 2 热喷涂工艺  
Table 2 Flame Spray technique

| Distance between specimen and spray nozzle / mm | Flame spray speed/ (mm·s <sup>-1</sup> ) | Oxygen pressure: Acetylene pressure | Average thickness of coating/ mm |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 120~130                                         | 40~60                                    | 49.05/ 6.87~9.81                    | 0.8                              |

激光处理后的 3 类试样, 均用阳极极化的电化学方法, 使试样由原来的活化状态变为钝化, 用以比较它们的耐蚀性能。用 DHZ-1 型电化学综合测试仪控制极化电位, 用饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, Pt 片作为辅助电极。电位扫描速度为 1.25 mV/s。实验用介质为未除氧

① 收稿日期: 1998-05-25; 修回日期: 1998-09-18 周 融, 女, 52 岁, 副教授

分析纯试剂和蒸馏水配制的 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。实验温度 25 ±1 ℃, 电化学试样上非工作面用石蜡涂封。开路电位- 0.5 V, 取样电阻 100 Ω。用 D/ max-RC 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 在 ASM-SX 型电子探针上进行形貌观察及微区成分分析。

表 3 激光处理工艺

Table 3 Laser treatment technique

| Sample No. | Power /kW | Scanning speed/( mm•s <sup>-1</sup> ) | Distance between focus and surface of sample/mm |
|------------|-----------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 0105       | 1.0       | 5                                     | 0                                               |
| 01010      | 1.0       | 10                                    | 0                                               |
| 01020      | 1.0       | 20                                    | 0                                               |
| 0135       | 1.3       | 5                                     | 0                                               |
| 01310      | 1.3       | 10                                    | 0                                               |
| 2135       | 1.3       | 5                                     | 20                                              |
| 3135       | 1.3       | 5                                     | 30                                              |
| 73         | 0.5       | 2                                     | 0                                               |
| 74         | 0.7       | 2                                     | 0                                               |
| 75         | 0.5       | 3                                     | 0                                               |
| 79         | 0.7       | 3                                     | 0                                               |
| 135        | 1.3       | 5                                     | 0                                               |
| 1310       | 1.3       | 10                                    | 0                                               |
| 83         | 1.1       | 10                                    | 0                                               |

2 实验结果与分析讨论

在金属的腐蚀系统中, 其致钝电流值  $J_{pp}$  愈小, 致钝电位  $E_{pp}$  愈低, 金属愈易钝化; 稳定钝化电位的范围越宽, 其钝化性能越好。因此, 可以用金属或合金的阳极溶解行为来定量地确定其钝化性能<sup>[4]</sup>。图 1 是激光重熔 2Cr13 钢的部分阳极极化曲线。可以看出 2Cr13 钢在硫酸介质中不钝化(1<sup>#</sup> 曲线), 经激光表面重熔处理后, 所有试样均出现了活化—钝化的转变。相比较, 01310 及 2135 试样较易钝化, 而 0135 试样的钝化性能较好。

这是由于激光加热重熔处理后, 改变了原来 2Cr13 钢中铁、铬碳化物的分布, 铁铬生成了固溶体单相合金, 随功率增大, 加热温度越高, 固溶到铁基体中的铬原子越多, 减少了组织不均匀性, 合金各部份电极电位更趋相同, 不易在介质中形成腐蚀电池, 从而使合金的耐蚀性明

显提高。在其它条件不变时, 重熔区耐蚀性随扫描速度或离焦量的增加而逐渐降低(图 1 中 2<sup>#</sup> 与 3<sup>#</sup> 曲线)。这是因为扫描速度提高, 加热时间减少; 离焦量增加, 激光的功率密度下降, 加热温度降低, 杂质及第二相导致的成分及组织不均匀性仍存在, 构成腐蚀微电池, 使重熔区耐蚀性下降。可见耐蚀性随处理工艺参数不同而不同。表 4 给出了激光熔敷镍基合金试样的阳极极化曲线的主要电化学参数值。从中可看出, 激光熔敷镍基合金的耐蚀性一般都比激光直接重熔 2Cr13 钢及热喷涂层的耐蚀性好, 其中激光熔敷 G112 合金层的致钝电流  $J_{pp}$  比热喷涂层的减少了一个数量级, 其耐蚀性的提高特别显著。而激光熔敷 Ni 基 WC105 合金的耐蚀性又比 Ni 基 G112 合金的耐蚀性好, 因此耐蚀性还与熔敷材料的组织成分有关。由图 2 看出热喷涂层不致密, 孔隙较多, 与基体金属间只是机械结合, 在腐蚀介质作用下, 合金粉末颗粒易被腐蚀、脱落。涂层与基体金属间的电极电位差形成双金属电池, 将导致基体金属腐蚀。另一方面因热喷涂层表面粗糙及多孔, 故具有较低的抗冲蚀力。经激光重熔后, 热喷涂层组织致密, 枝晶细小, 无孔隙, 与基体金属达到了冶金结合(图 3)。

对激光熔敷层进行 X 射线衍射物相分析(图 4), EPMA 面扫描(图 5) 及成分分析得知,

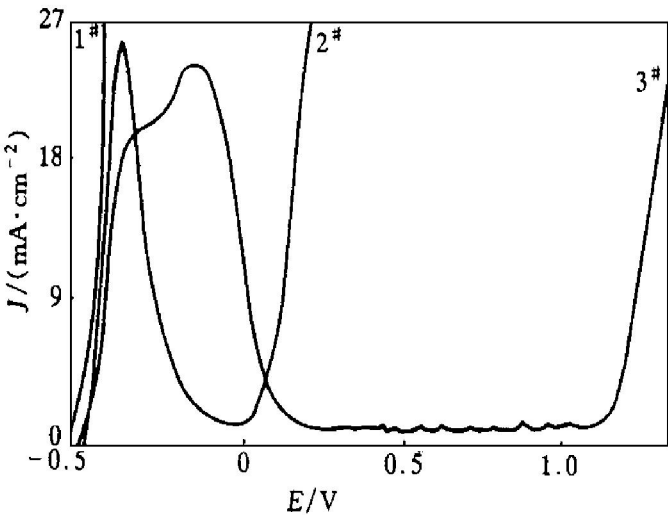


图 1 激光重熔2Cr13 钢前后的阳极极化曲线  
Fig 1 Anodic polarization curves of 2Cr13 steel before and after laser remelting

表 4 激光熔敷镍基合金的阳极极化实验结果

Table 4 Anodic polarization experimental results for laser clad Ni base alloys

| Alloy                               | No.  | Critical<br>passive current<br>/(mA·cm <sup>-2</sup> ) | Critical<br>passive<br>potential/ V | Keeping<br>passive current<br>/(mA·cm <sup>-2</sup> ) | Keeping<br>passive<br>potential/ V | Width of<br>passive zone<br>/ V |
|-------------------------------------|------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Clad Ni<br>base G112<br>alloy       | 73   | 14.40                                                  | - 0.16                              | 9.00                                                  | 0.02                               | 0.20                            |
|                                     | 74   | 0.94                                                   | 0.10                                | 0.70                                                  | 0.22                               | 0.20                            |
|                                     | 75   | 15.96                                                  | - 0.11                              | 5.20                                                  | 0.05                               | 0.22                            |
|                                     | 79   | 6.18                                                   | - 0.14                              | 0.88                                                  | 0.11                               | 0.20                            |
| Clad Ni base<br>WC105 alloy         | 135  | 5.91                                                   | - 0.01                              | 1.92                                                  | 0.08                               | 0.20                            |
|                                     | 1310 | 5.24                                                   | - 0.12                              | 2.51                                                  | 0.20                               | 0.60                            |
|                                     | 83   | 0.93                                                   | - 0.31                              | 0.51                                                  | - 0.22                             | 0.20                            |
| Coating of Ni base<br>G112 powders  |      | 269.83                                                 | 0.21                                | 154.54                                                | 0.33                               | 0.37                            |
| Coating of Ni base<br>WC105 powders |      | 8.26                                                   | - 0.39                              | 0.51                                                  | - 0.27                             | 0.32                            |

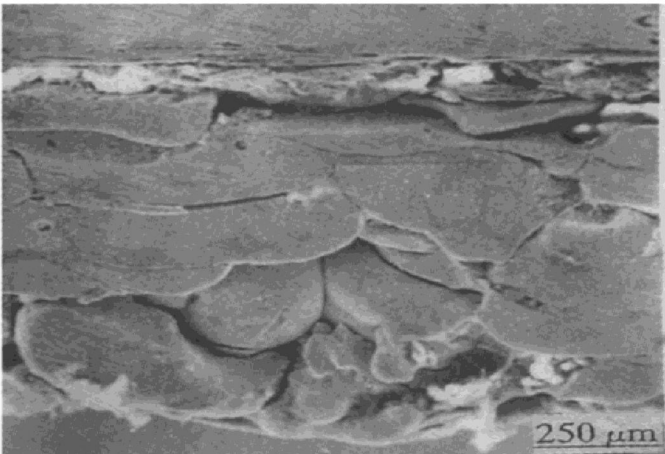


图 2 热喷涂层 SEM 形貌像

Fig. 2 SEM morphology of flame  
spray coating

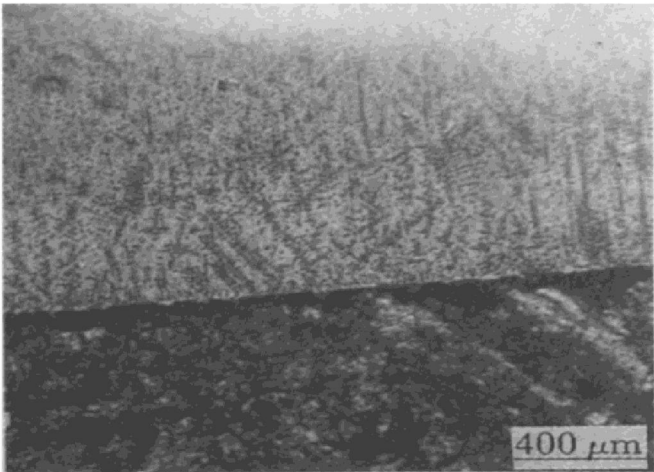


图 3 激光熔敷后涂层与底金属结合界面

Fig. 3 Interface between coating and  
substrate after laser cladding

激光熔敷镍基 G112 合金是以  $\gamma(\text{Ni})$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$

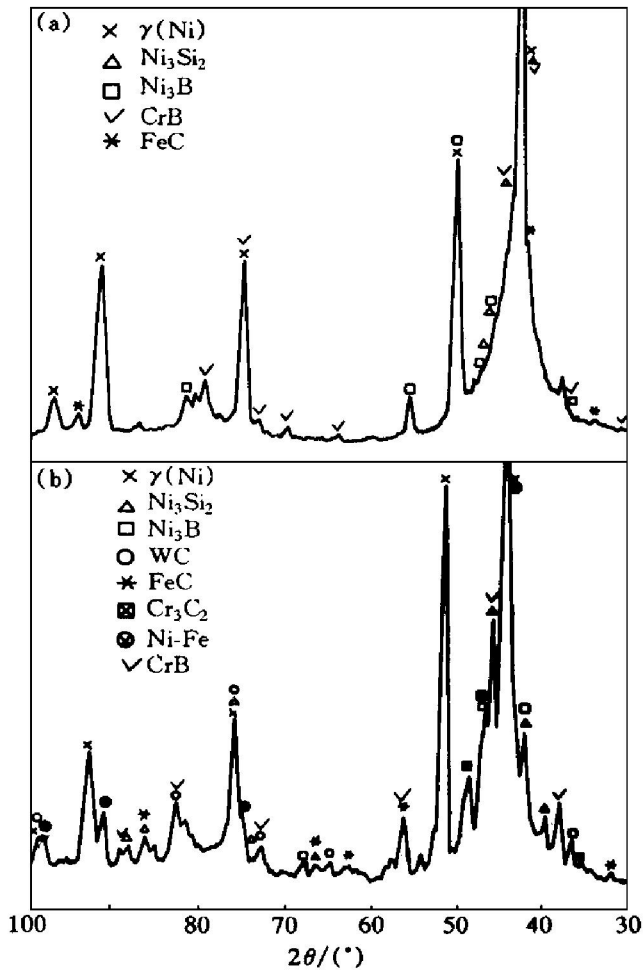


图 4 激光熔敷镍基 G112 合金及  
WC105 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD spectra of laser clad Ni  
base G112 and WC105 alloys  
(a) —G112; (b) —WC105

枝晶为基; 其枝晶间为  $\gamma(\text{Ni})$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  与  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  
 $\text{CrB}$  及少量  $\text{FeC}$  组成的共晶组织。由 TEM 明

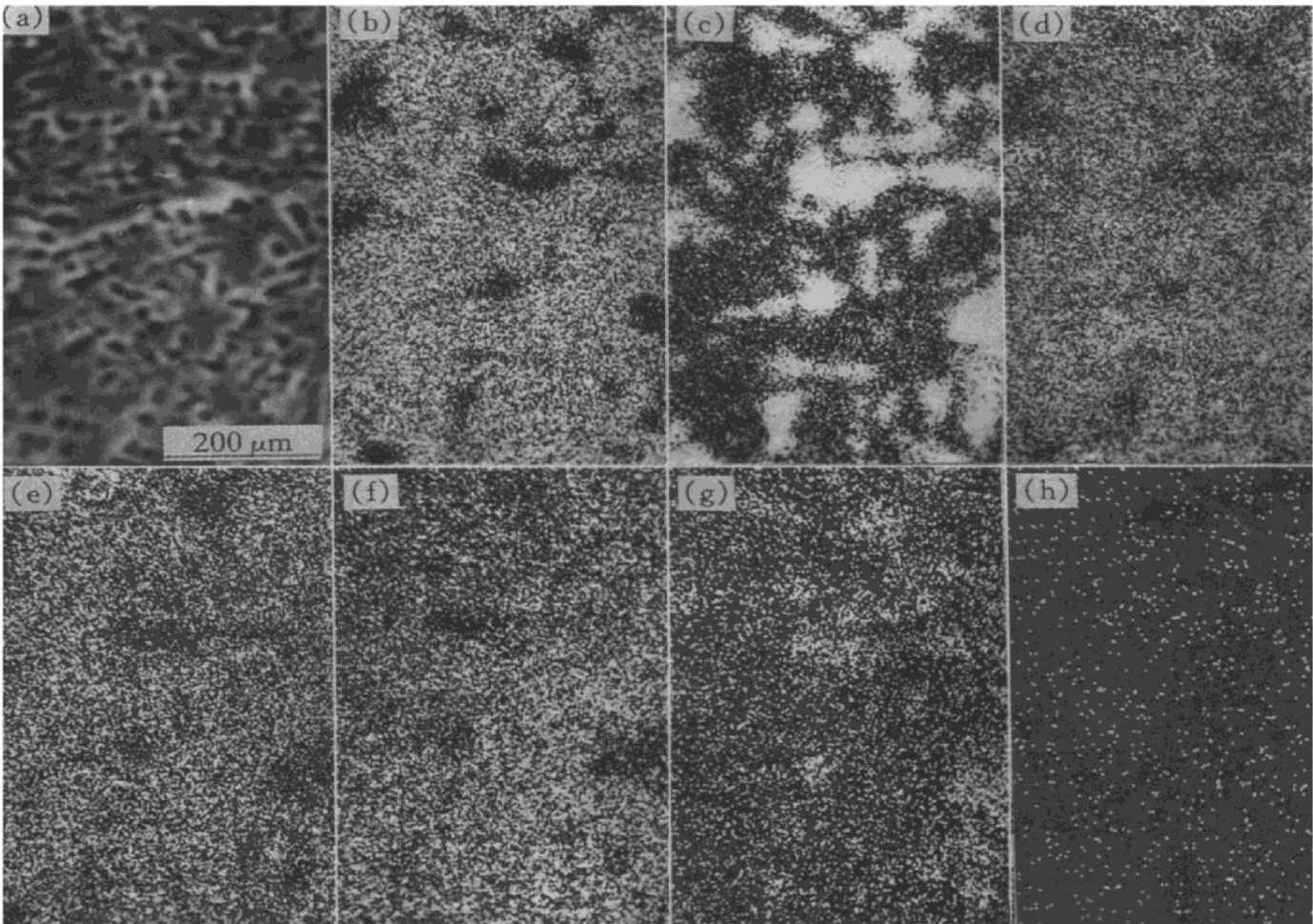


图 5 激光熔敷镍基 WC105 合金的 EPMA 面扫描像

Fig. 5 EPMA planar scanning images for laser clad Ni base WC105 alloy

(a) —Se×750; (b) —NiK<sub>α</sub>; (c) —CrK<sub>α</sub>; (d) —FeK<sub>α</sub>;  
(e) —CK<sub>α</sub>; (f) —SiK<sub>α</sub>; (g) —WK<sub>α</sub>; (h) —BK<sub>α</sub>

场像观察到的骨架状共晶形态(图 6), 经 X 射线及电子衍射联合分析均不能将其标定为常见的  $M_7C_3$  或  $M_{23}C_6$  碳化物, 有待进一步鉴定。

镍基 WC105 熔敷合金是以  $\gamma(Ni)$ ,  $Ni_3Si$  为基, 其枝晶间是  $\gamma(Ni)$ ,  $Ni_3Si$ ,  $NiFe$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $CrB$ ,  $Ni_3B$  及少量  $FeC$  组成的复杂共晶组织。另外还有一些块状及细小均匀分布在  $\gamma(Ni)$  基体上的 WC 存在, 前者是未溶相; 后者是固溶了大量 Fe, Cr, W, C 的  $\gamma(Ni)$  过饱和固溶体在凝固过程中产生的析出相。

激光处理后, 镍基合金中 FCC  $\gamma(Ni)$  过饱和固溶体的存在, 可以抑制更多的第二相析出, 从而减少了微电池腐蚀, 使钝化膜免遭破坏。同时由于  $\gamma(Ni)$  中固溶了更多的自钝化元素 Cr, 合金表面可形成更稳定的  $Cr_2O_3$  钝化膜, 提高了

电极电位<sup>[5]</sup>, 阻碍介质向表面扩散

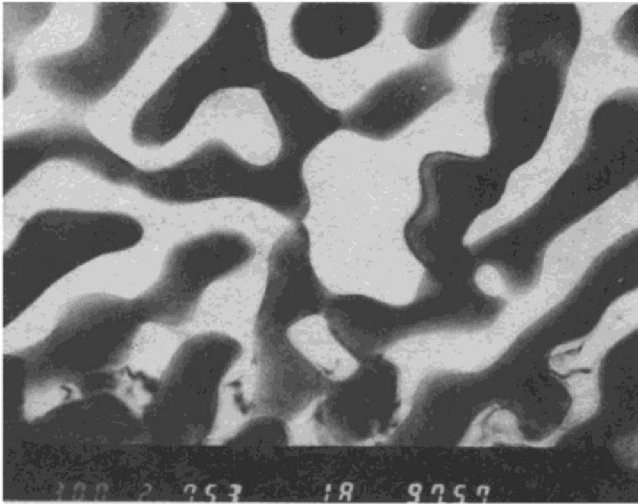


图 6 镍基合金中共晶碳化物的 TEM BF 像

Fig. 6 TEM BF image of eutectic carbide in Ni base alloy

并阻滞金属的阳极溶解过程。W 是固溶强化元素, 它可提高Ni在酸中的耐蚀能力<sup>[6]</sup>。另外因固溶的合金元素大都较 Ni 原子半径大, 可增加  $\gamma$  (Ni) 固溶体的点阵畸变。大量位错的存在以及超点阵结构  $\text{Ni}_3\text{Si}$ <sup>[7, 8]</sup> 及硼化物、碳化物的出现, 使镍基合金得到了强化(图 7)。

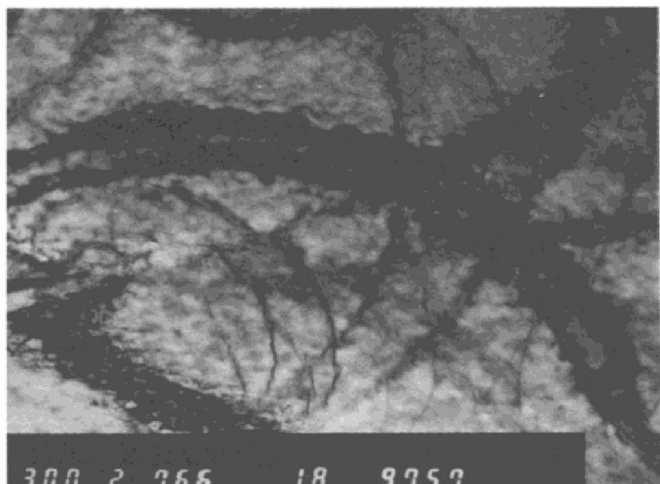


图 7  $\gamma$ (Ni) 中通过弯曲消光轮廓的位错

**Fig. 7** Dislocations passing through bend extinction contour in  $\gamma$ (Ni)

快速凝固使激光熔敷层组织出现的定向生长、枝晶细化(图 3)及熔敷层强化均可减弱应力腐蚀和腐蚀疲劳, 同时提高抗冲蚀性能。

## REFERENCES

- 1 Song Shizhe (宋诗哲), Tang Zilong (唐子龙) and Wang Wei (王为). J Chin Soc Corros Protec(中国腐蚀与防护学报), 1991, 11(4): 378–385.
- 2 Zhu Beidi (朱蓓蒂), Zeng Xiaoyan (曾晓雁), Li Hongyu (李红雨) *et al.* J Chin Laser(中国激光), 1996, 23(1): 91.
- 3 Zhang Song (张松), Kang Yuping (康煜平), Zhu Jingpu (朱荆璞) *et al.* J Chin Laser(中国激光), 1995, 22(5): 395–399.
- 4 Jiang Jinxun (蒋金勋). Metallic Corrosion. Beijing: National Defense Industry Press, 1986: 77, 89.
- 5 Physics Chemistry Teaching Research Group of Shanghai Jiao Tong University. Metallic Corrosion. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1980: 2–23.
- 6 Zhang Chengzhong (张承忠). Metallic Corrosion and Protection. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 148.
- 7 Jiang Xiaoxia (姜晓霞) and Wang Jingyun (王景韞). Electrochemistry of Alloy Phase. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984: 47.
- 8 Yang Xichen (杨洗陈). J Chin Soc Corros Protec(中国腐蚀与防护学报), 1989, 9(1): 67–70.

## CORROSION RESISTANCE OF LASER

### CLAD Ni BASE ALLOYS

Zhou Rong, Zhang Xiangbao and Si Yunsen<sup>†</sup>

*Department of Materials, † Basic Department,*

*Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China*

**ABSTRACT** The laser surface remelting and clad Ni base alloys being used, the surface of last stage blades of 2Cr13 steel in steam turbines was modified to improve corrosion resistance. The microstructures, the phase analysis and the anodic polarization curves were examined. The results showed that the microstructure is more fine and the surface possesses better corrosion resistance than that before laser treatment. The optimal processing has been given for improvement surface corrosion resistance, through experiments.

**Key words** Ni base alloy laser surface remelting laser cladding corrosion resistance

(编辑 黄劲松)