

功率对激光熔覆 Al-TiC-CeO₂ 复合涂层组织与性能的影响

贺 星^{1,2}, 孔德军^{2,3}, 宋仁国^{1,2}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

(2. 常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

(3. 常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164)

摘 要: 采用激光熔覆技术制备 Al-TiC-CeO₂ 复合涂层, 并利用扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度计、摩擦磨损试验机、X 射线应力测定仪、电化学工作站研究了不同的激光功率对涂层的组织、硬度、耐磨性、耐蚀性以及残余应力与裂纹的影响。结果表明: 不同功率制备的涂层均出现 Al-Fe 相, 与基体都呈现出良好的冶金结合, 随着激光功率的增加, 涂层的稀释率逐渐增加, 涂层由块状和短棒状组织转变为细小颗粒状组织, 细晶强化作用明显, 涂层内各组织成分分布较均匀。此外, 随着激光功率的增加, 涂层表面显微硬度和耐磨性先减小后增大, 涂层表面的残余应力均为拉应力, 裂纹随着应力的升高而变大, 当功率为 1.6 kW 时, 涂层表现出较高的耐蚀性。

关键词: 激光熔覆; 功率; Al-TiC-CeO₂ 复合涂层; 组织; 性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3634-09

S355 作为海洋平台特种用钢, 因其使用环境苛刻, 容易产生各种腐蚀问题, 且服役期长, 受力强度高。因此, 需要较高的强度、耐蚀、耐磨等特性。目前, 海洋平台长效防腐蚀一般采用表面涂层技术, 涂层要求达到长久的防腐效果^[1], 所采用的涂层必须是高性能复合涂层材料, 尽量减少涂层维修次数, 延长维护周期。激光熔覆是一种先进的表面改性技术, 它通过以不同的填料方式将熔覆粉末添加到基材表面, 经激光辐照使之和基材表面薄层一起熔凝, 并快速凝固使之与基材呈冶金结合的表面熔覆层, 从而显著改善基材表面的耐磨、耐蚀、耐疲劳、抗氧化等的一种表面强化方法^[2], 与传统的技术相比, 激光熔覆可控安全、热影响区小, 熔覆过程不产生污染物, 不会对海洋环境产生危害, 同时激光熔覆温度高, 利用激光热处理工件热变形小的优势, 精确控制涂层厚度, 达到热处理后工件表面完整性高的工艺要求^[3-6]。高功率激光熔覆可以在涂层结合界面处发生 Al-Fe 化合物反应, 形成冶金结合界面, 提高涂层抗海水冲蚀能力^[7]。由于铝金属涂层具有一定的防腐性能, 激光熔覆铝涂层已成为一种成熟的近海和海洋钢铁设施的防护技术, 经过适当封闭的熔覆铝涂层在室温和高温下对处于飞溅区的钢结构均表现出优良的防腐蚀性能^[8,9]。尽

管国内外关于激光熔覆 Al 基复合涂层的研究很多^[10], 但涂层硬度较小, 耐磨和耐蚀性不理想的弊端也逐渐暴露出来, 不利于在海洋工程中的应用, 因此如何改善涂层组织提升涂层性能成为当下研究的热点。而常用的碳化物陶瓷粉末不仅具有熔点高、硬度高、化学性能稳定的特点, 又能显示出一定的金属性能, 是激光熔覆领域制备高耐磨涂层的重要材料。已有研究表明, CeO₂ 能够细化晶粒, 有效改善涂层的显微组织, 提高涂层的抗高温氧化性和耐腐蚀性能^[11]。目前, 用激光熔覆技术来制备海洋钢表面高性能的 Al-TiC-CeO₂ 复合涂层还不多见。基于此, 本研究采用激光熔覆技术, 以 Al-TiC-CeO₂ 混合粉末为熔覆粉末, 在 S355 海洋钢上制备高性能复合涂层, 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射 (XRD) 仪、能谱 (EDS) 仪对熔覆层的组织和物相进行观察与分析, 运用数字显微硬度计、摩擦磨损试验机、X 射线应力测定仪、电化学工作站对涂层性能进行测试分析, 重点分析激光功率对 Al-TiC-CeO₂ 复合涂层组织与性能的影响。

1 实 验

试验喷涂粉末材料为 Al 粉 (平均粒径 50~95 μm) 和 TiC 粉末 (平均粒径 40 nm), 按质量比 5:1 混合

收稿日期: 2018-11-15

基金项目: 江苏省重点研发计划资助项目 (BE2016052)

作者简介: 贺 星, 男, 1991 年生, 硕士生, 常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164, 电话: 0519-86330069, E-mail: hx_ccu@163.com

后加入 0.6%CeO₂ (平均粒径 20 nm), 然后用行星式球磨机混合均匀。试验以欧标 S355 海洋钢为基材和试验对比材料, 质量分数(%): C 0.17, Si 0.55, Mn 0.94, P 0.035, Cr 0.065, S 0.035, Ni 0.065, Mo 0.30, Zr 0.15, 其余为 Fe。实验前先用砂纸打磨试样, 再用乙醇和丙酮反复清洗。

激光熔覆试验机器采用 ZKSX-2008 型 2 kW 横流 CO₂ 激光器, 熔覆方式采用同步送粉熔覆, 熔覆时氩气作为送粉动力源, 实现同步送粉, 同时工作台上液氮冷却系统同步冷却, 以加快材料冷却速率。激光熔覆工艺参数如表 1 所示。

熔覆试验结束后得到功率为 1 kW 制备的涂层 I、1.2 kW 制备的涂层 II、1.4 kW 制备涂层 III、1.6 kW 制备的涂层 IV。用线切割的方法将熔覆后的试样切割成 10 mm×10 mm×3 mm 的矩形方块, 表面用砂纸逐级打磨, 后用 Al₂O₃ 抛光液进行机械抛光。采用超景深三维显微系统 VHX-6000 显微镜分析涂层的低倍显微组织。用 JSM-6510 扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDS)仪观察涂层的高倍组织与成分, 试样表面喷镀 Pt, 采用 Rigaku D/max-2005 X 射线衍射 (XRD) 仪对涂层物相进行分析。用 HMV-1T 数字显微硬度计测量熔覆层的显微硬度, 加载载荷为 200 g, 加载时间为 15 s, 在截面上从熔覆层表面往基体方向每隔 100 μm 打一个点, 同一深度水平上测量 3 次取平均值。摩擦磨损试验采用 CFT-1 型材料表面性能综合测试仪, 对磨材料为 45#钢, 加载载荷为 200 g, 电机转速为 500 r/min, 采用往复滑动模式, 磨痕半径为 3 mm, 运行时间为 30 min, 磨损介质为空气, 测量完成后采用 BT25S 电子分析天平称量磨损失重, 磨损完后对磨损试样进行观察分析。用 X-350A 型 X 射线应力测定仪测量涂层表面沿层深方向的纵向残余应力, 测量角度为 0°、25°、35°、45°, 2θ 扫描起始角到终止角为 155°~135°, 步距为 0.1°。电化学测试采用 CS350 电化学工作站, 工作电极为试样, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 扫描速率 1 mV/s, 采样频率为 0.5 Hz, 测量温度为 25 °C, 测试前先在 5% NaCl 溶液中浸泡 30 min 直到开路电位稳定。

表 1 激光熔覆工艺参数

Table 1 Laser cladding process parameters

Parameter	Values
Laser power/kW	1.0, 1.2, 1.4, 1.6
Laser scanning rate/mm·min ⁻¹	420
Powder feeding rate/g·min ⁻¹	8
Argon gas velocity/L·min ⁻¹	15
Spot diameter/mm	3

2 结果与分析

2.1 激光功率对涂层结构的影响

图 1 为涂层截面形貌与 EDS 元素线扫描图。可以看到, 4 种不同功率制备的涂层截面主要元素为 C、Al、Ti、Fe, 如图 1a 所示, 涂层 I 的热影响区为 80 μm 左右, Al 元素从其热影响区开始, 含量逐渐增大, C、Ti 元素含量分布平稳。其中在涂层中检测到 Fe 元素, 表明基体中元素扩散到涂层, 与涂层形成冶金结合。涂层 II (图 1b) 的热影响区为 70 μm 左右, 基体部分 O 元素较多, 氧化较严重, C、Ti 元素含量分布平稳, 涂层中仍分布微量的 Fe 元素, 表明涂层与基体形成冶金结合。涂层 III (图 1c) 的热影响区为 50 μm 左右, Al 元素含量在逐渐增多, C、Ti 元素含量分布平稳, 微量的 Fe 元素扩散到涂层中, 与涂层形成较好的冶金结合。涂层 IV (图 1d) 的热影响区为 55 μm 左右, Fe 元素含量分布较少, Al 元素含量进一步增多, C、Ti 元素含量分布均匀平稳, 涂层与基体形成良好的冶金结合。由于稀释率大小直接影响涂层的性能, 稀释率 λ 由公式(1)表示:

$$\lambda = \frac{h}{H+h} \times 100\% \quad (1)$$

式中, H 为熔覆层高度, h 为基材熔深, 可以计算出涂层 I、II、III、IV 的稀释率分别为 5.26%、5.88%、6.25%、6.87%, 一般认为涂层的稀释率在 10% 以下为宜。功率越大, 比能量 E_s 越大, 导致基材熔化越多, 稀释率变大。

图 2 为不同涂层表面 XRD 图谱。可以看到在 44° 左右涂层 I、II、III、IV 都出现了 α -Al 相的衍射主峰。在 82° 以及 34° 左右出现了 AlFe₃ 相的晶态衍射主峰, 表明在涂层中, Al 和 Fe 之间不仅相互扩散, 而且相互结合形成新物相, 使得涂层与基体之间呈现冶金结合, 从而提高了界面的结合强度, 增加了涂层的可靠性。在 38°、42°、65° 左右检测出了增强相 TiC, 并且在 65° 和 73° 时出现了 Al₂O₃ 相低晶态衍射主峰, 表明涂层在熔覆时可能存在轻微的氧化。其中涂层 I、II 在 30° 和 55° 左右没有出现 AlCe₃, 这可能是由于在较低的功率时, 涂层表面聚集的能量较少, 熔池内对流强度不高, 熔化不充分, 凝固时间不足, 导致 CeO₂ 来不及在熔池内来不及与 Al 反应。

图 3 为涂层 I 的表面形貌以及 EDS 元素面扫描分析结果。涂层内组织主要由块状和短棒状组织构成, 硬质增强相 TiC 散乱分布在表面, 表面不平整, 同时涂层表面出现大量形状不规则的气孔, 对图 3aEDS 面扫描结果为: Al 60.62、C 2.06、Ti 8.26、O 20.16,

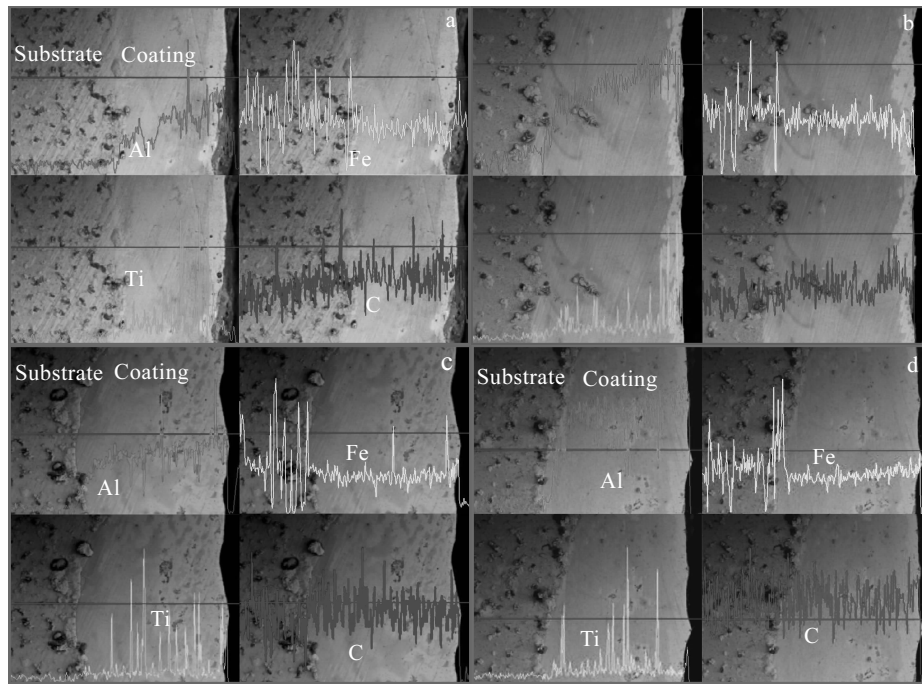


图 1 涂层截面 EDS 元素线扫描图

Fig.1 EDS element line scanning of coatings cross-section: (a) coating I, (b) coating II, (c) coating III, and (d) coating IV

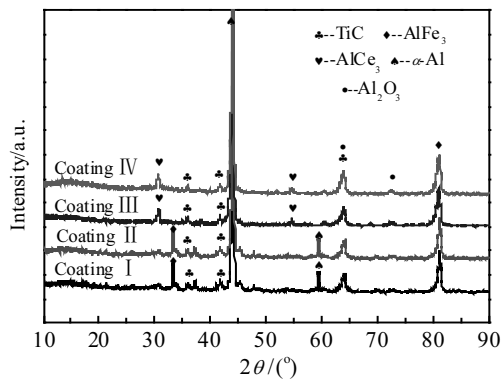


图 2 不同功率制备的涂层 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of coatings prepared at different laser powers

Fe 7.80) (质量分数, %)。Al 元素分布不均匀, 出现了局部富集区, 如图 3b 所示。这是因为在较低功率时, Al 扩散能力降低, 随着熔池温度的降低, Al 容易在熔覆层局部聚集, 使得熔覆层具有很大的脆性, 导致裂纹和气孔产生。C、Ti、Fe 元素在涂层表面分布均匀, 其中 Fe 主要来自于基体与涂层扩散层。

涂层 II 的表面形貌图以及 EDS 面扫描分析结果图 4 所示。可以看到涂层表面出现了短棒状组织, 孔洞大而少, 形状不规则、具有棱角, 这与 CO 气孔特征相符, 主要是由于高温熔池中产生的 CO 气体在结晶过程中来不及逸出而在熔池内形成气孔, 其中气孔内壁附着黑色氧化物, 主要为没有熔化的氧化物以固体的形式凝结而形成夹渣。表面增强相 TiC 分布较少。

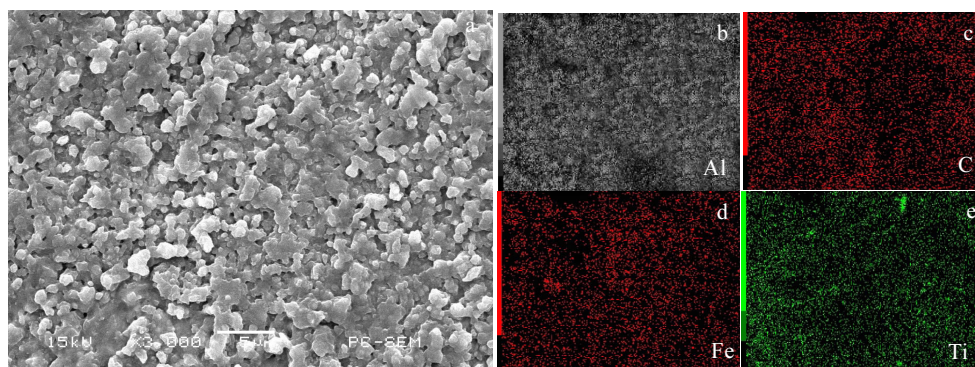


图 3 涂层 I 表面形貌及 EDS 元素面扫描分析

Fig.3 Surface morphology (a) and EDS element mapping (b~e) of coating I : (b) Al, (c) C, (d) Fe, and (e) Ti

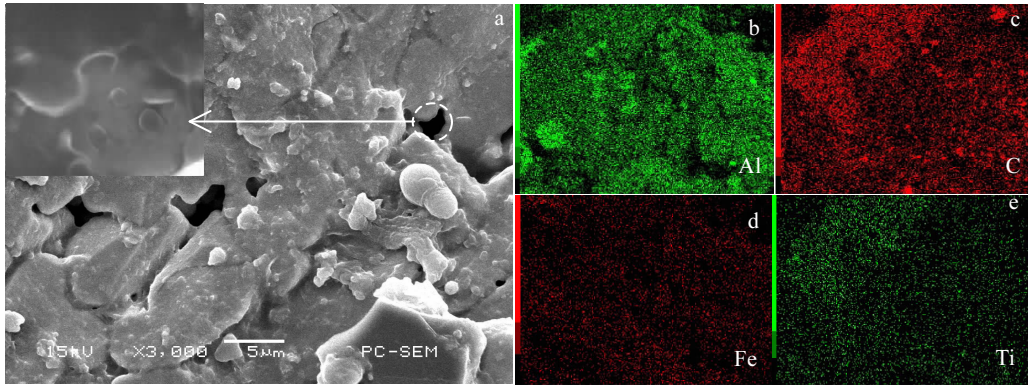


图 4 涂层 II 表面形貌与 EDS 元素面扫描分析

Fig.4 Surface morphology (a) and EDS element mapping (b~e) of coating II: (b) Al, (c) C, (d) Fe, and (e) Ti

对图 4a EDS 面扫描结果为: Al 60.48、C 2.72、Ti 8.56、O 19.47、Fe 8.77(质量分数, %)。从图 4b~4e 可以看到 Al 元素表面存在局部富集区, C、Ti 元素表面分布不均匀, 这是由于功率增加时, 一部分基材进入熔池, 使得涂层稀释率增大, 因而单位面积内增强相分布较少。从基体扩散到涂层表面的 Fe 分布较均匀。

图 5 为涂层 III 形貌与能谱分析。如图 5a 所示, 涂层表面较平整, 气孔变得少而小, 熔覆层内主要形貌为片状或块状组织。对图 5a EDS 面扫描结果为: Al 52.29、C 2.58、Ti 10.23、O 25.27、Fe 9.63 (质量分数, %)。Al、C、Ti、Fe 元素分布较均匀, 其中 Fe 元素含量明显增加, 这是因为功率越大, 粉末合金熔化的时间越短, 即有更多的基体参与到熔池的反应中去, 增加了与基材的作用时间, 使得各成分之间熔化的更加充分, 因而稀释率也就变大, 与此同时涂层表面各元素也分布更加均匀, 这也与涂层 III 表面形貌图观察到的结果相一致。

当功率提升至 1.6 kW 时, 涂层 IV 内组织转变为细

小颗粒状或块状组织, 组织有连接长大的趋势, 增强相 TiC 均匀分散在涂层表面, 如图 6a 所示。对图 6a EDS 面扫描结果: Al 51.66、C 2.69、Ti 10.74、O 24.75、Fe 10.43(质量分数, %)。涂层内各元素分布都较均匀, 如图 6b~6e 所示, 这是由于随着功率的增大, 预置涂层各成分之间熔化更加充分, 激光熔池内对流强度也越高, 更利于成分的均匀性; 另一方面, 在高功率时, 出现了 AlCe₃ 相, AlCe₃ 为六方晶系, 具有良好的细晶强化作用, 因而组织更加细小均匀^[11]。

综合上述的测试分析结果, 结合涂层表面的组织形态与 EDS 元素面分析可以发现, 随着功率的增加, 熔覆层内的组织形态由片状和短棒状组织变为块状和细小颗粒状, 熔覆层表面气孔逐渐减少, 表面平整度逐渐提高。由于功率在一定程度的增加, 熔覆层单位面积吸收的能量增多, 进而使得熔覆层表面温度升高, 熔深增加, 表面温度梯度变化明显, 冷却驱动力减小, 冷却速率减小, 从而减小熔覆层结晶时的温度梯度, 使熔覆层表面结晶更加均匀细化, 提高熔覆质量。

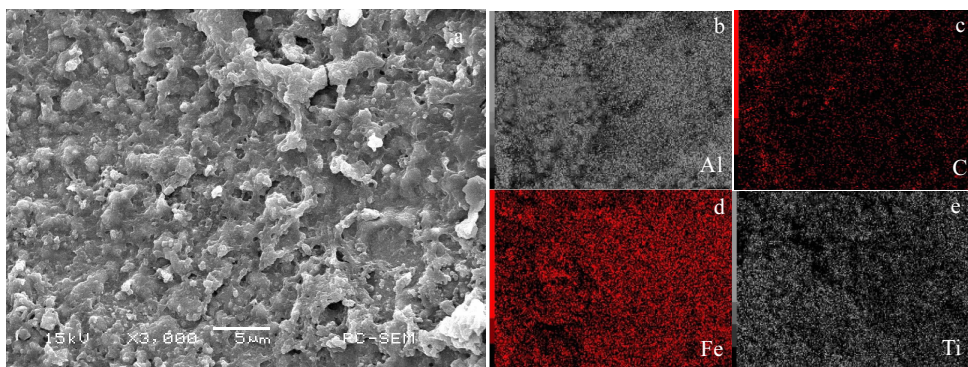


图 5 涂层 III 表面形貌与 EDS 元素面扫描分析

Fig.5 Surface morphology (a) and EDS element mapping (b~e) of coating III: (b) Al, (c) C, (d) Fe, and (e) Ti

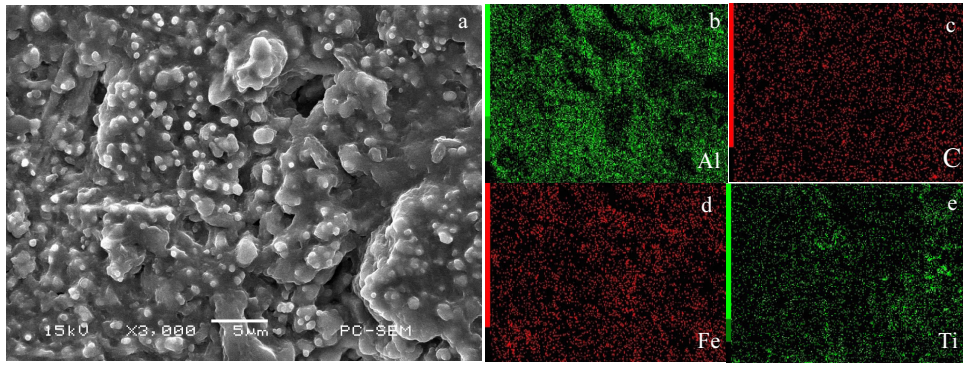


图 6 涂层IV表面形貌与 EDS 元素面扫描分析

Fig.6 Surface morphology (a) and EDS element mapping of coating IV: (b) Al, (c) C, (d) Fe, and (e) Ti

2.2 激光功率对涂层硬度的影响

图 7 为熔覆层表面至基材的显微硬度分布。可以看出，涂层相较于基体，显微硬度都有很大的提高，最大约可以提高 3.5 倍。在激光功率为 1 和 1.6 kW 时，涂层显微硬度相对较高，在 1.6 kW 时，显微硬度曲线相对平缓，在距表面约为 300 μm 处，显微硬度(HV_{0.2})达到最大值 9643 MPa，因为在较高的功率时，熔池的深度和宽度变大，喷涂粉末熔化得更加充分，熔池内对流强度增大，使得增强相 TiC 分布均匀，TiC 形貌变为细小颗粒状。同时对比 XRD 图谱可知，熔覆层内含有较多的 α-Al₂O₃，这也进一步促进了硬度的提升。在功率为 1 kW 时，熔覆层内形貌较为单一，但增强相 TiC 分布较为密集；在 1.2 kW 时，增强相形貌由短棒状组成，在熔覆层中分布更加稀疏，因而硬度较低。但当功率提升至 1.4 kW 时，此时细晶强化作用不太明显，同时熔覆层表面有较多的气孔和微小的裂纹，因此这也在一定程度上削弱了显微硬度的提升。

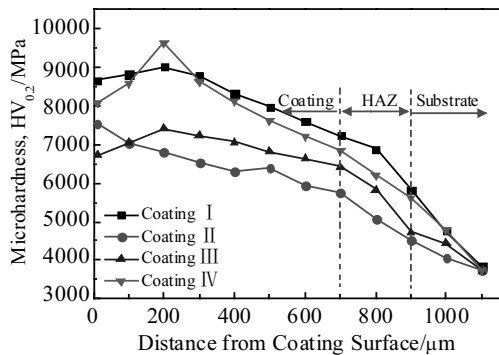


图 7 不同功率下熔覆层沿层深的显微硬度分布

Fig.7 Microhardness profiles of the coatings at different powers

2.3 激光功率对涂层耐磨性的影响

图 8 为熔覆涂层在空气中摩擦系数随时间的变化曲线。可以看到基体在 0~3 min 的时间内，其摩擦系数迅速上升至 1.2，后在 1.2 处来回波动，这是因为基体表面可能生成一层氧化膜，在氧化膜未划破之前，摩擦力逐渐上升，因而摩擦系数也迅速上升，直至对磨材料 45#钢划破氧化膜和 S355 钢直接接触，摩擦系数逐渐趋于稳定。对于功率为 1.2 和 1.4 kW 制备的涂层试样，可以看到在开始的几分钟内其摩擦系数先缓慢上升至 0.8 左右，然后在 0.8 处来回波动直至摩擦系数稳定在 0.7 左右，由于两涂层表面都分布有不均匀的硬质增强相 TiC，其表面平均硬度略微高于对磨材料，因此在磨损过程中，对磨材料既有可能对熔覆层产生轻微的切削，又有可能产生擦划，随着磨损的进行，接触表面的硬度在逐渐减小，其磨损方式又回到显微切削，最后逐渐趋于稳定。对于激光功率为 1 和 1.6 kW 制备的熔覆层，由于其表面较为平整光滑，且其硬度要明显高于对磨材料。因此，对于涂层来说，其磨损方式主要为少量的擦划，因而其摩擦系数曲线整体波动较小，摩擦系数曲线最终稳定在 0.5 左右。相对耐磨性是一种能够直接体现耐磨性能的指标，具体为标准试样的磨损质量与被测试样磨损量之比。可以看出熔覆层的耐磨性较原始基体都有明显提高，在 1.2 和 1.4 kW 时分别为 2.48 和 2.92，其中在功率为 1 和 1.6 kW 时，熔覆层的相对耐磨性较高，分别为 3.93 和 4.69，这也与图 8 中所得的结论相一致，之所以出现这种现象，主要还是由于在这 2 种功率下涂层硬度较高，减磨能力较好，表现出良好的耐磨性。

图 9 为不同功率制备涂层表面磨痕照片。可以看到，涂层 I 表面有轻微的划痕，局部有凹坑，涂层 II 和涂层 III 表面较粗糙，分布有较多的凹坑和较浅的犁沟，表面局部破损，其磨损机理主要为显微切削，涂

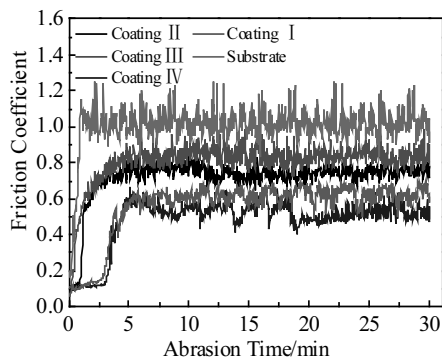


图 8 不同激光功率下基体和涂层的摩擦系数

Fig.8 Friction coefficients of the substrate and coatings at different laser powers

层IV表面较光滑，表面只有一些微小的凹坑，这主要是由于涂层表面分布有较多的高硬度 TiC，对涂层起到硬质骨架支撑作用，4 种涂层磨损表面基本无塑性变形和粘着磨损的迹象，这主要是由于各涂层硬度都较高，屈服强度大，实际接触面积小，发生粘着磨损的可能性也就较小。

2.4 激光功率对涂层残余应力与裂纹的影响

图 10 为熔覆层沿层深方向的纵向残余应力。可以看出各熔覆层的残余应力均为拉应力。熔覆层表面(功率由低到高)的残余应力依次为 272.4、153.3、84.1、

99.7 MPa，涂层表面的残余应力有先减小后增大的趋势，但各熔覆层沿层深方向的变化趋势基本相同。在距熔覆层表面约 1300 μm 以后，残余应力变为压应力，由于此时靠近熔覆层与基体的热影响区，其组织不可避免的发生变化，体积可能因此发生变化，导致熔覆层的收缩受到基体的抑制，而产生一张力在熔覆层上形成拉应力，由作用力与反作用力原理，相应的在基体边缘上形成了一均匀分布的压应力^[12]。

图 11 为涂层断面裂纹分布。可以看到涂层 I 有两处明显较宽的裂纹，裂纹宽度为 0~10 μm，裂纹延伸到涂层界面处；涂层 II 裂纹宽度有所减小，但裂纹数量依然为 2 条，裂纹并未延伸到界面处；涂层 III 裂纹数量减小到 1 条，裂纹宽度为 0~3 μm，表面较平整；涂层 IV 裂纹数量保持不变，但裂纹宽度减小。各涂层的裂纹率依次为 14、10、4、7 m⁻¹，这主要是由于随着激光功率的增大，涂层的稀释率先减小后增大，基体到熔覆层间不同温度差导致熔覆层表面的残余应力先减小后增大，同时基体材料和熔覆层材料热膨胀系数相近，熔覆层凝固后温度比基体高，在冷却至室温时收缩量比基体大，基体受压，熔覆层受拉，导致裂纹的产生^[13]。

2.5 激光功率对涂层耐蚀性的影响

图 12 为涂层和基体在 5%NaCl 溶液中的极化曲线。结合图表中电化学拟合后的结果，可以看到当激光功率为 1.2 和 1.4 kW 时，两者的自腐蚀电位都较接近 -0.8 V，当电位范围在 -0.8~-0.3 V 之间时，曲线有

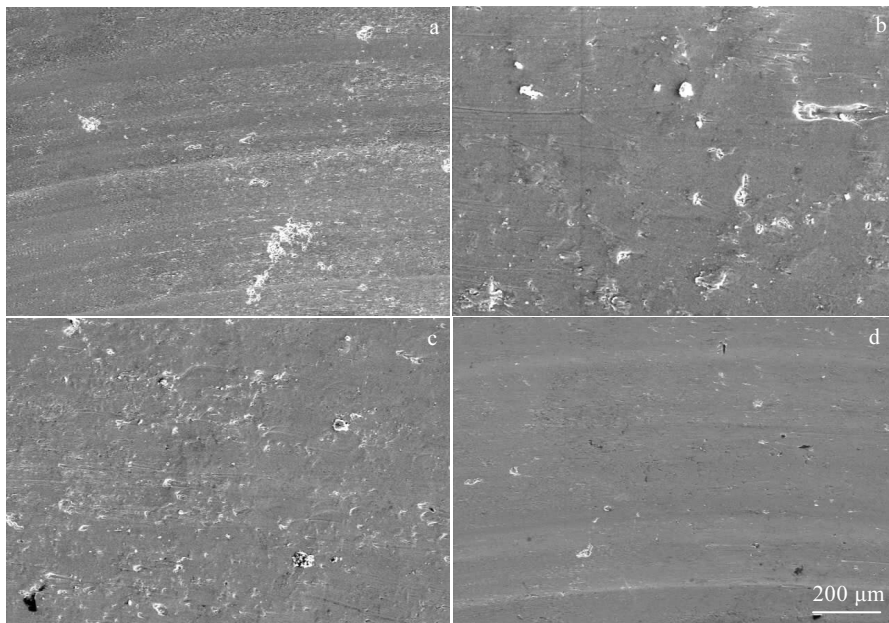


图 9 涂层表面磨损形貌

Fig.9 Micrographs of the worn surface: (a) coating I, (b) coating II, (c) coating III, and (d) coating IV

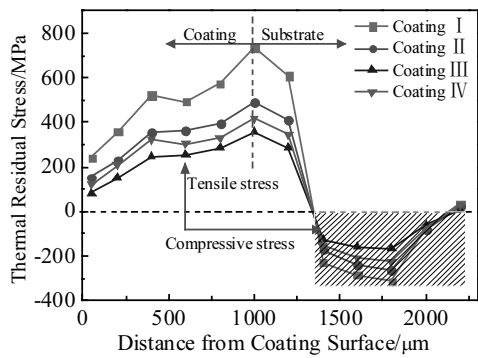


图 10 涂层沿层深方向的残余应力

Fig.10 Residual stress distribution along the depth of coatings

明显的钝化现象，这是由于腐蚀物沉积于基体表面对于金属的溶解有阻碍作用，当电位达到-0.3 V 之后，涂层表面的钝化膜被击穿，从而腐蚀电流迅速上升^[14]。当激光功率为 1.0 和 1.6 kW 时，此时两者的自腐蚀电位接近于-0.5 V，但涂层IV的腐蚀电流密度要明显小于其他涂层。一般较大的腐蚀电位和较小的腐蚀电流表明耐蚀性较好，这也与测得的腐蚀速率一致。

图 13 为涂层在极化后腐蚀表面的 XRD 图谱。可以看到，涂层极化后的表面除了原有的相外，增加了 Al₂O₃ 相、AlCl₃ 相和 AlOOH 相，说明涂层极化后的

腐蚀产物主要为 Al₂O₃、AlCl₃、AlOOH。Al₂O₃ 主要为涂层表面生成的钝化膜，当钝化膜被击穿后，Cl⁻ 不断透过击穿孔，促进坑内发生阳极溶解，生成 AlCl₃，而 AlOOH 主要为 Al₂O₃ 的水解反应所致。

图 14 为熔覆涂层和基体 Nyquist 图，其中 Z' 为阻抗实部，Z'' 为阻抗虚部。可以看出，涂层IV和涂层 I 表现出较高的全阻抗^[15]，且涂层的阻抗最大能达到 25 kΩ 左右，此时在高频区域出现了很大的容抗弧，电容回路半径较大，因而耐蚀性表现较好。涂层 II 和涂层 III 在高频区均出现了容抗弧，容抗弧半径较小，耐蚀性较差，基体的 Nyquist 图出现了 2 个容抗弧，在高频时容抗弧半径较小，低频时容抗弧半径较大，说明基体在溶液中均有点蚀的萌生。在拟合的等效电路图，相位原件由 Q 和 n 表征，当 n 为 1 时，CPE 视为理想电容，在电路图中，R_s 代表 NaCl 溶液电阻，R_t 是与恒相位角原件 CPE_t 并联的溶液与基体界面的电阻，用来描绘电化学阻抗谱中的容抗弧；图 14b 中的电路图为涂层电化学阻抗谱等效电路图，R_s 代表溶液电阻，R₀ 是与恒相位角原件 CPE₀ 平行的传递电阻，R_t 是与恒相位角原件 CPE_t 平行处理过的涂层的阻挡层电阻。

表 2 是根据 EIS 电路图拟合得出的结果。可知，涂层 I、II、III、IV 的阻挡层电阻 R_t 依次为 2.349、8.332、4.633、10.348 kΩ·cm²，比基体阻挡层电阻要高出 1 个数量级，同时，涂层的电容明显要低于基体 1 个数量级，因而涂层对基体表现出较好的耐蚀性，其中涂层 IV 耐蚀性最好。

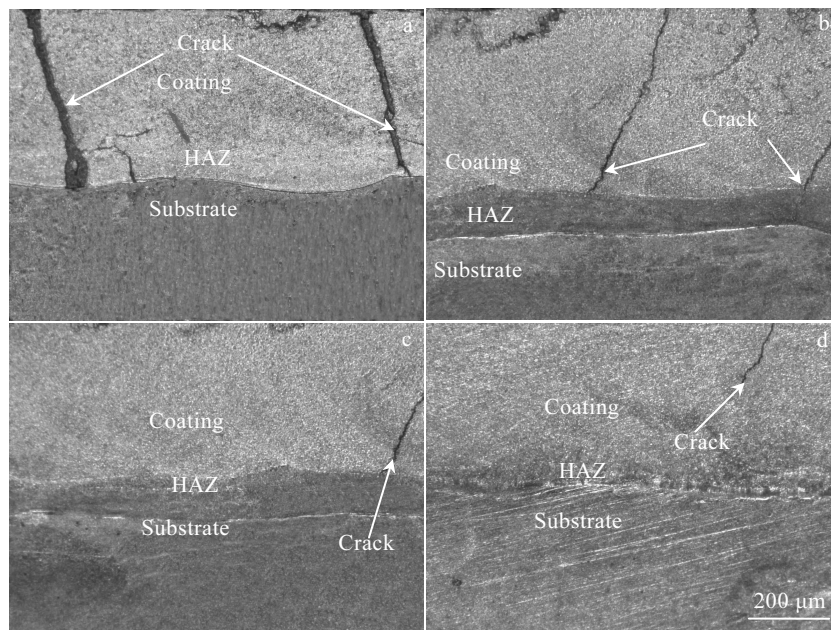


图 11 涂层截面裂纹分布

Fig.11 Crack distributions in coatings cross section: (a) coating I, (b) coating II, (c) coating III, and (d) coating IV

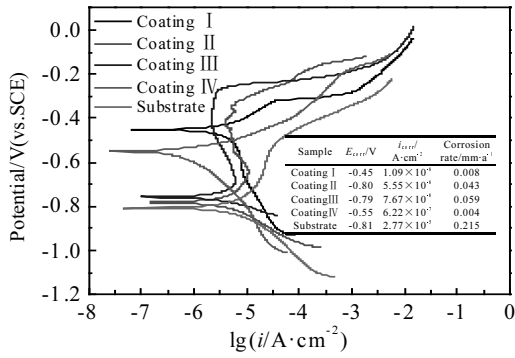


图 12 基体和涂层的极化曲线

Fig.12 Potentiodynamic polarization of substrate and coatings with different powers

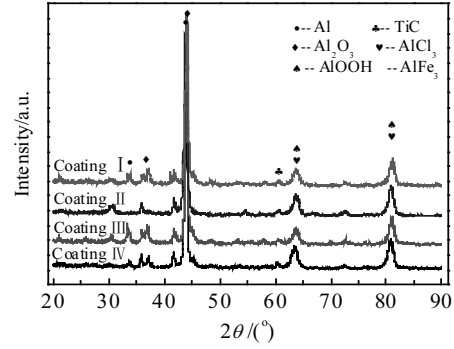


图 13 涂层动电位极化后腐蚀表面 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of coatings surface after potentiodynamic polarization

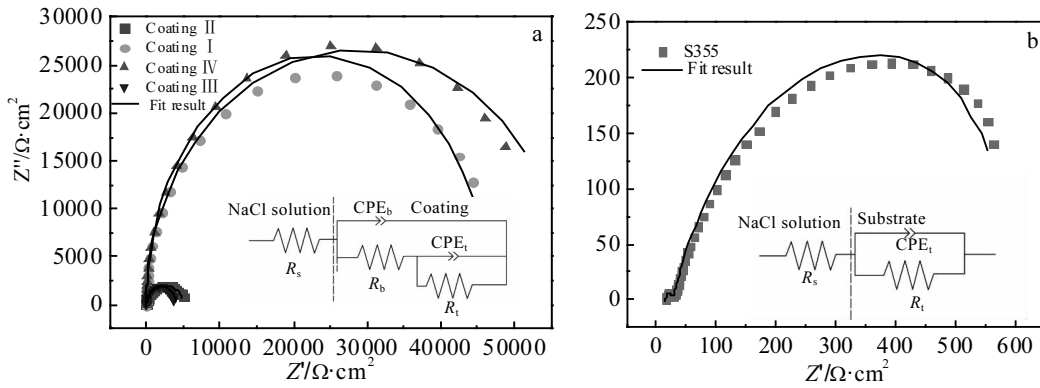


图 14 不同功率制备的涂层和基体的阻抗图

Fig.14 Nyquist of coatings (a) and substrate (b) with different powers

表 2 涂层与基体 EIS 电路拟合数据

Table 2 EIS data of substrate and coating

Sample	$R_s/\Omega \cdot cm^2$	$Q_b/\Omega^{-1} \cdot s^{-n} \cdot cm^{-2}$	N_b	$R_b/k\Omega \cdot cm^2$	$Q_t/\Omega^{-1} \cdot s^{-n} \cdot cm^{-2}$	N_t	$R_t/k\Omega \cdot cm^2$
Substrate	16.26	-	-	-	1.069×10^{-3}	0.8	0.685
Coating I	12.63	1.949×10^{-4}	0.8912	5.83	5.325×10^{-4}	0.8533	2.349
Coating II	12.91	2.417×10^{-6}	1	10.84	4.433×10^{-4}	0.8523	8.332
Coating III	11.76	4.175×10^{-6}	0.9998	6.554	1.985×10^{-4}	0.8369	4.633
Coating IV	11.11	5.355×10^{-6}	1	4.817	2.083×10^{-4}	0.8417	10.348

3 结 论

1) 采用激光熔覆技术制备 Al-TiC-CeO₂ 复合涂层, 涂层的稀释率较低, 与基体呈现出良好的冶金结合, 随着激光功率的升高, 熔覆层内组织由块状和短棒状变为细小颗粒状, 细晶强化作用明显, 涂层内各组织元素分布较为均匀。

2) 在激光功率为 1 和 1.6 kW 时, 熔覆层显微硬

度相对较高, 显微硬度变化相对平缓, 在距表面约为 300 μm 处, 显微硬度(HV_{0.2})最大能达到 9643 MPa。涂层的耐磨性随着功率的升高有先减小后增大的趋势。在功率为 1.6 kW 时, 熔覆层的相对耐磨性为 4.69, 耐磨性较好。

3) 涂层表面的残余应力均为拉应力, 残余应力引起的裂纹主要为热裂纹中的结晶裂纹, 随着激光功率的增大, 基体到熔覆层间不同温度差导致涂层表面残

余应力先减小后增大, 在残余应力作用下导致涂层发生开裂。

4) 不同激光功率制备涂层的耐蚀性顺序为: 1.6 kW>1.0 kW>1.2 kW>1.4 kW, 较基体而言, 其耐蚀性都有很大的提高。

参考文献 References

- [1] Hao Wenkui(郝文魁), Liu Zhiyong(刘智勇), Wang Xianzong(王显宗) *et al. Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2014, 11(2): 50
- [2] Li Jianing(李嘉宁), Liu Kegao(刘科高), Zhang Yuanbin(张元彬) *et al. Laser Cladding Technology and Application*(激光熔覆技术及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015
- [3] Wang Kaiming(王开明), Lei Yongping(雷永平), Fu Hanguang(符寒光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3474
- [4] Chen Yao(陈瑶), Wang Huaming(王华明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(7): 569
- [5] Qian Xudong(钱旭东), Li De(李德), Xu Bingkun(许秉坤) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(8): 1687
- [6] Wang Xiaorong(王晓荣), Wang Xinhong(王新洪), Du Bao-shuai(杜宝帅) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2011(3): 50
- [7] Liu Hongxi(刘洪喜), Dong Tao(董涛), Zhang Xiaowei(张晓伟) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2017, 44(8): 104
- [8] Zhang Donghui, Kong Dejun. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 1
- [9] Yang Liuqing, Li Zhiyong, Zhang Yingqiao *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 435: 1187
- [10] Tao Yangfeng, Li Jun, Lv Yinghao *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2017, 97: 379
- [11] Shen Qing(沈清), Wang Hongyu(王宏宇), Chen Kangmin(陈康敏) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2014, 38(1): 35
- [12] Hu Mulin, Xie Changsheng, Huang Kaijin. *Laser Technology* [J], 2006, 30(3): 262
- [13] Luan Jingfei(栾景飞). *Materials Science & Engineering*(材料科学与工程)[J], 2002(3): 349
- [14] Liu Jian, Li Jia, Cheng Xu *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 325: 352
- [15] Lei Jianbo, Sheng Chuansha, Zhou Feng *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 334: 274

Influence of Power on Microstructure and Properties of Laser Cladding Al-TiC-CeO₂ Composite Coatings

He Xing^{1,2}, Kong Dejun^{2,3}, Song Renguo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(3. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Al-TiC-CeO₂ composite coatings were prepared by laser cladding technique. The coating structures were investigated by SEM and XRD. The effects of different laser powers on the properties of Al-TiC-CeO₂ composite coating were studied by micro-hardness tester, X-ray stress measurement instrument, friction and wear test machine and electrochemical workstation. The results indicate that Al-Fe phase appears in the coatings with different powers and all the coatings show a good metallurgical bond with the matrix. With the increase of the laser power, the coating dilution rate gradually increases, the coating is transformed from massive and short rod-like structure into fine granular structure, and fine grain strengthening effect is obvious. The coating composition is evenly distributed. In addition, with the increase of laser power, the microhardness and wear resistance of the coating surface first decrease and then increase, the residual stress of the coating surface are tensile stress, and the crack size increases with the increase of the stress. When the power is 1.6 kW, the coating exhibits high corrosion resistance.

Key words: laser cladding; powers; Al-TiC-CeO₂ composite coating; microstructure; property

Corresponding author: Song Renguo, Ph. D., Professor, Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, P. R. China, Tel: 0086-519-86330069, E-mail: songrg@hotmail.com