

Effect of Rare Earth La_2O_3 on Properties of Laser Cladding 316 L Alloy Powder Coating

Wei Fu¹, Qilin Deng²

¹Shanghai Baosteel Industry Technological Service Co., Ltd, Shanghai

²School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai
Email: dengqilin@sjtu.edu.cn

Received: Mar. 19th, 2017; accepted: Mar. 28th, 2017; published: Mar. 31st, 2017

Abstract

Rare earth has the effect of refining the grain of laser cladding layer, strengthening the intensity of laser cladding layer and restraining the dendrite growth of laser cladding layer. In this paper, 316 L stainless steel powder was used as cladding material. The rare earth oxide La_2O_3 was added to the 316 L stainless steel powder and the modification treatment was carried out. Laser cladding experiment was conducted on the surface of 1Cr18Ni9Ti stainless steel. The microstructure of the cladding layer was analyzed and the corrosion resistance was studied. The effect of rare earth content on the hardness of the cladding layer was analyzed. The effect of rare earth elements on laser cladding layer was studied.

Keywords

Laser Cladding, Rare Earth La_2O_3 , 316 L Alloy Powder

稀土 La_2O_3 对激光熔覆316 L合金粉末熔覆层性能的影响

付 卫¹, 邓琦林²

¹上海宝钢工业技术服务有限公司, 上海

²上海交通大学机械与动力工程学院, 上海
Email: dengqilin@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2017年3月19日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

摘 要

稀土具有细化激光熔覆层晶粒、强化激光熔覆层强度、抑制激光熔覆层枝晶生长的作用。本文选取316 L

不锈钢粉末为熔覆材料, 并加入稀土氧化物 La_2O_3 进行变质处理, 在1Cr18Ni9Ti不锈钢基体表面进行激光熔覆实验, 对比分析熔覆层组织, 并进行耐腐蚀实验, 分析稀土含量对熔覆层硬度的影响, 研究稀土元素对激光熔覆层的影响。

关键词

激光熔覆, 稀土 La_2O_3 , 316 L合金粉末

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土元素是 Y、Sc 以及 La 系元素中的 15 种元素的合称, 稀土元素外层原子结构相近, 其主要区别在于内层 4f 电子的数目。稀土元素的结构决定了它们的性质, 稀土元素具有活泼且相近的化学性质, 在高温熔池中易于与其它元素发生反应, 生成稳定的化合物。少量的稀土元素添加在金属中就可以使金属的性质产生很大的变化, 所以稀土元素在金属中的应用大多以添加剂形式出现。稀土元素在金属处理中的作用主要有两个方面: 第一是合金化, 稀土元素化学活性高, 与氧、硫亲合能力特别强, 可用于脱氧脱硫。稀土元素在脱氧、脱硫时生成的化合物部分上浮形成熔渣, 部分生成化合物作为夹杂物可以微细、均匀地扩散到金属内部, 可以提高金属的硬度, 使晶粒细化, 防止偏析, 改善金属的耐腐蚀性和耐磨损性。另外稀土还可以改善金属的热加工性、铸造性以及焊接性等。第二是稀土在金属中的固溶效应, 稀土原子由于其电负性以及原子尺寸与金属原子的差异, 导致在金属中的固溶度很小, 稀土与其它元素形成的化合物, 往往偏聚在晶界和晶体缺陷处, 抑制金属晶粒的长大, 对金属性能起到改善的作用[1] [2] [3] [4] [5]。

激光熔覆可在普通金属材料表面获得稀释度低、与基体冶金结合而性能极为优异的强化层。改善熔覆层的组织, 提高熔覆层的性能, 减少熔覆成形中裂纹的出现, 是激光熔覆研究中的重要领域。稀土元素其活泼的化学性质, 在高温熔池中易于与其他元素发生反应, 形成稳定的化合物。国内有多家单位报道了稀土对激光熔覆的影响, 证实了稀土可以细化熔覆层的晶粒、强化覆层强度、抑制枝晶生长等作用[6]-[14]。

本文选取 316 L 不锈钢粉末为熔覆材料, 并加入稀土氧化物 La_2O_3 进行变质处理, 在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面进行激光熔覆实验, 对比分析熔覆层组织, 并进行耐腐蚀实验, 分析稀土含量对熔覆层的硬度的影响, 研究稀土元素对激光熔覆的影响。

2. 实验研究

2.1. 试验材料

基体采用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 表面打磨、丙酮擦拭去除表面油污。合金粉末为 316 L, 粉末粒度为 200 目左右, 如表 1 所示。稀土选用 La_2O_3 粉末, 纯度在 99% 以上。以不同比例(分别为 0.4%、0.8%、2%)添加 La_2O_3 , 称量放入研钵均匀混合后待用。粉末采用粘结法预置在基体表面, 采用醋酸纤维素钠溶液作为粘结剂, 预置厚度约为 0.5 mm, 预置粉末在一定温度下进行烘干。

Table 1. Composition of test matrix and powder material (wt%)**表 1.** 试验基体及粉末材料成分(wt%)

材料	C	Si	Fe	Cr	Mo	Ti	Ni
1Cr18Ni9Ti	<0.12	0.17~0.37	Bal.	<17.0~19.0	-	0.8	8.0~11.0
316 L	<0.03	—	Bal.	16~18	2~3	-	12~14

2.2. 熔覆成形过程

激光熔覆实验在 3000 W 横流 CO₂ 激光器上进行, 316 L 不锈钢激光熔覆参数为: 激光功率 1.5 KW, 扫描速度 100 mm/min, 激光光斑为矩形, 尺寸为 2.5 mm × 2.5 mm, 能量接近为均匀分布, 激光扫描搭接率为 40%, 每熔覆完一层后, 去除表面熔渣及未熔粉末, 然后再粘结一层。

2.3. 实验处理

激光熔覆实验完毕, 沿横截面截取金相试样, 观察熔覆层组织形貌, 并测量熔覆层枝晶间距。对 316 L 不锈钢熔覆层, 用 50% HNO₃ 酒精溶液进行腐蚀, 观察稀土元素对熔覆组织耐腐蚀性能的影响, 用 JA3003A 型号电子秤计量重量。对熔覆层, 沿横截面制取金相试样, 观察显微组织, 测量熔覆层的显微硬度, 分析稀土对熔覆层硬度的影响。

3. 实验结果与分析

3.1. 成分组成分析

对 316 L 熔覆层的 X 射线衍射分析显示, 随着 La₂O₃ 的加入, 激光熔覆层中形成了 LaCr, LaB, LaNiC 和 LaBNi 等化合物相。表明稀土原子可以存在于熔覆层中。

由于稀土原子比铁原子的半径大, 相差 40% 左右, 在钢中的溶解度受限制, 且负电性差值也较大, 通常的化学热处理方法很难使稀土在钢中有大的固溶量。激光熔覆成形显著的特点就是熔池的快速熔凝, 这样, 可使过饱和稀土溶入金属中。同时, 激光熔覆中晶粒得到了细化, 增大了晶界密度, 有利于稀土原子在晶界的偏聚, 也增大了稀土的固溶量。稀土原子较强的化学性质, 易于在高温熔池中与其他元素发生反应, 形成金属间化合物, 增加了固溶稀土的总量。所以, 稀土 - 激光熔覆复合处理可以把较多的稀土加入到金属表面。

3.2. 金相组织分析

图 1 所示为不同含量 La₂O₃ 的熔覆层组织。由图 1 可见, 熔覆层组织主要由树枝晶组成。随着 La₂O₃ 的加入, 组织明显细化, 均匀性显著改善。La₂O₃ 的加入还使二次枝晶间距减小, 夹杂物含量明显降低。含 0.8% La₂O₃ 涂层内可见较多麻点状气孔及夹渣, 其面积较小, 均匀分布于熔覆层内。

激光快速熔凝, 熔池温度梯度很大, 使得晶粒可以得到细化, 但不能抑制柱状晶的生长。稀土 La 是具有大原子半径的表面活性元素, 易于与氧、硫和硼、硅等元素反应生成稳定的化合物。在激光熔覆过程中, 有的化合物可以作为形核核心, 增加形核率, 产生细化晶粒的作用。另外, 部分化合物会在凝固前从液相中上浮, 在熔覆层表面形成熔渣, 从而使熔覆层夹杂物的含量降低, 起到净化组织的作用。熔覆过程中, 能够发现加入稀土的熔覆层熔覆完毕后表面有微量麻点状颗粒溢出。同时, 稀土元素大的原子半径使得固溶于晶格中的稀土有自动向晶界偏聚的趋势, 加之晶界本身也溶有过饱和的稀土。稀土在晶界的偏聚阻碍了晶粒的长大, 抑制了枝晶以及柱状晶的生长, 使支晶熔断, 使得晶粒得到明显细化; 同时, 这种稀土在晶界的强烈富集必然强化稀土的微合金化作用和去除晶界杂质的净化作用。

3.3. 抗腐蚀性分析

腐蚀实验在 50% HNO_3 酒精溶液中进行, 测量腐蚀 15 分钟、30 分钟、45 分钟、60 分钟试样的失重, 算出同样条件下每平方厘米的失重量, 可得如图 2 所示曲线。可知添加稀土元素可以提高 316 L 熔覆层的耐腐蚀能力。

3.4. 激光熔覆层组织

316 L 不锈钢在激光功率 1 KW 和 1.5 KW 时, 都能够形成与基体结合良好的熔覆层, 其显微组织相近, 高功率下组织稍微粗大。图 3 为激光功率 1 KW 时, 不同稀土含量的熔覆层近基体处显微组织图, 加入稀

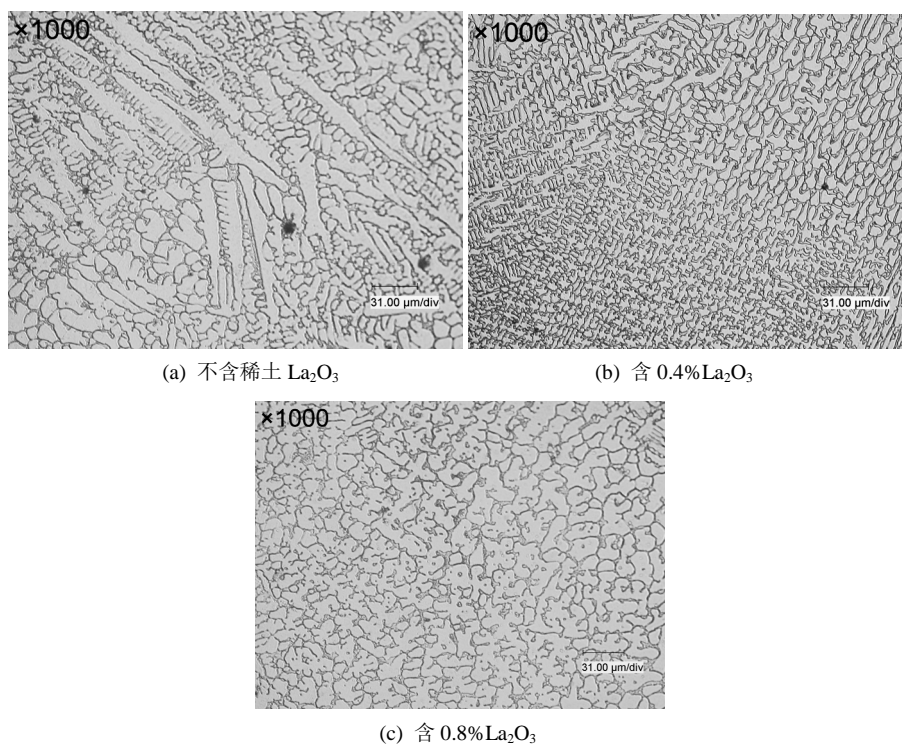


Figure 1. Microstructure of cladding specimen 1000×

图 1. 熔覆试件微观组织 1000×

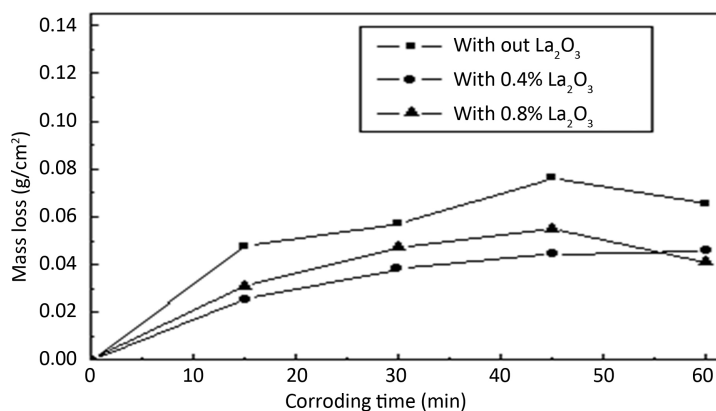


Figure 2. Corrosion weight loss curve of laser cladding specimen (50% HNO_3 solution)

图 2. 激光熔覆试样腐蚀失重曲线(50% HNO_3 溶液)

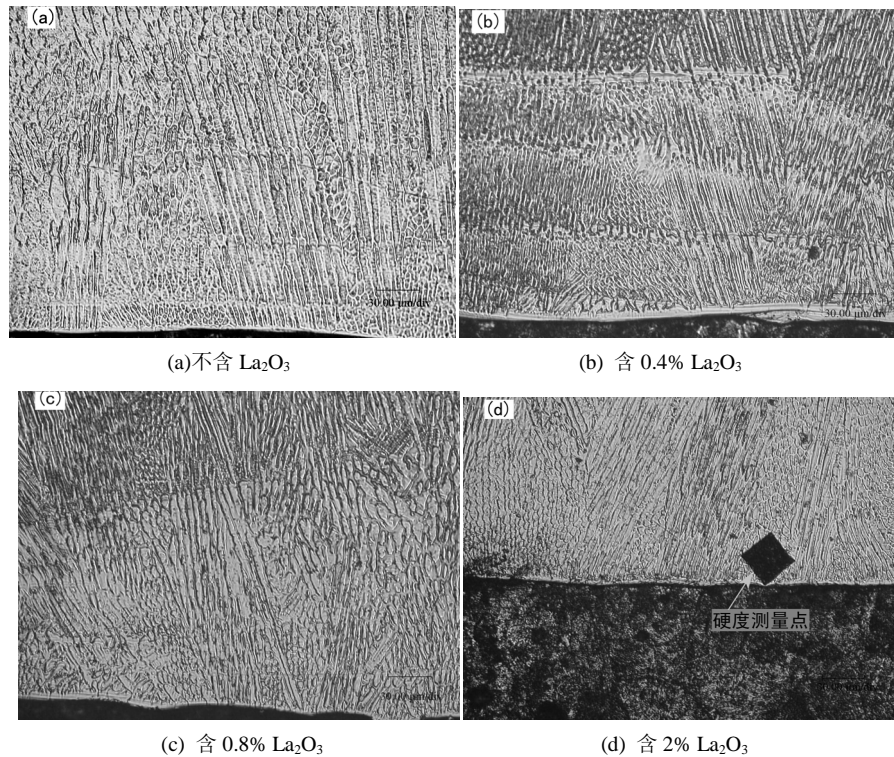


Figure 3. Microstructure diagram of cladding layer with different rare earth content (laser power 1 KW, magnification 1000×)

图 3. 不同稀土含量的熔覆层近基体组织图(激光功率 1 KW, 放大倍数 1000×)

土的熔覆层组织明显细化。利用截点法测定了枝晶的间距, 每个熔覆层测量点位置不少于三个, 包含熔覆层底部、中部、上部的位置, 截点截取枝晶或晶粒数不少于 10 点, 所得枝晶平均间距如图 4 所示。 La_2O_3 含量为 0.4% 时, 熔覆层组织细化效果明显, 稀土加入量继续增大到 2% 时, 细化效果没有得到很大提高, 说明组织细化程度并非和稀土含量成正比。另外, 稀土含量为 2% 时, 组织中局部出现尺寸约为 $0.1 \times 0.046 \text{ mm}^2$ 的熔渣。这主要原因在于, 激光熔覆可以增大稀土在金属中的固溶度, 但这种增加是有限制的, 同时, 稀土含量的增加, 使得合金化作用增大, 一部分没有来得及上浮的稀土化合物在熔覆层内部形成夹杂等缺陷。另外, 激光熔覆过程中, 稀土有一部分烧损, 这也影响了稀土加入的效果。需要说明一点的是, 在熔覆 316 L 不锈钢中, 稀土的加入并没有能够完全抑制枝晶的生长, 含稀土熔覆层近基体处枝晶细化, 其余部位晶粒排列规则化。

3.5. 稀土含量对熔覆层硬度的影响

测量了不同功率、不同稀土含量的熔覆层显微硬度值。对每个熔覆层, 分别测量了熔覆层近基体处、熔覆层中部以及熔覆层上部的显微硬度, 每个熔覆层至少测量三点。表 2 为稀土元素不同含量下, 不锈钢熔覆层的显微硬度值。由表 2 可知, 当添加稀土含量为 0.4% 时, 熔覆层的显微硬度明显提高, 当添加至 2% 时, 熔覆层硬度反而有下降趋势, 进一步说明了稀土含量有一最佳值。稀土含量在 0.4%~0.8% 时, 稀土对熔覆层的效果较好。另外, 添加稀土的熔覆层, 其硬度分布比较均匀, 未添加稀土的熔覆层, 其硬度变化范围大, 说明稀土对于均化熔覆层的硬度有一定的影响。此外, 功率对熔覆层的硬度也有一定的影响。激光功率为 1.5 KW 时, 熔覆层平均硬度曲线比较平稳, 而 1 KW 时, 熔覆层硬度曲线波动较大。高功率下, 熔池吸收能量多, 熔化效果好, 稀土能够更好的发挥合金化的作用, 同时合金化形成的熔渣

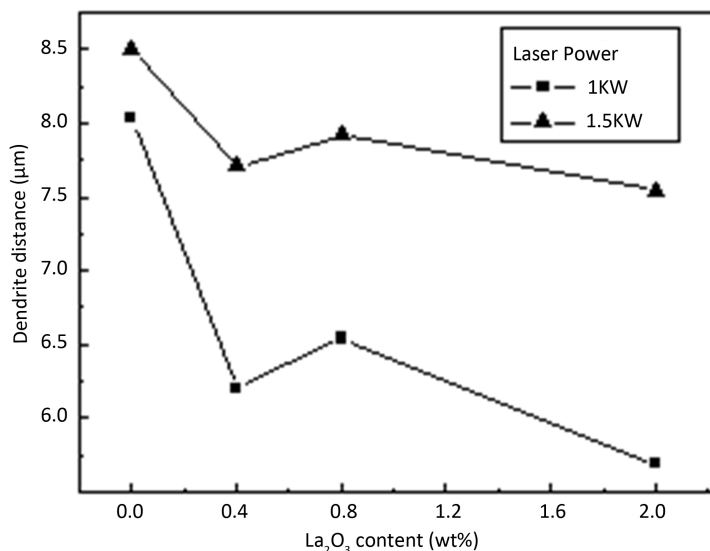


Figure 4. Effect of La₂O₃ content on dendrite spacing

图 4. La₂O₃ 含量对枝晶间距的影响

Table 2. Micro-hardness of cladding layer of rare earth 316 L stainless steel HV

表 2. 添加稀土 316 L 不锈钢熔覆层显微硬度值 HV

位置	316 L		316 L + 0.4% La ₂ O ₃		316 L + 0.8% La ₂ O ₃		316 L + 2% La ₂ O ₃	
	1 KW	1.5 KW	1 KW	1.5 KW	1 KW	1.5 KW	1 KW	1.5 KW
底部	200	217	250	264	256	250	226	239
中部	196	238	264	283	286	257	257	253
上部	271	247	318	303	274	278	228	311
平均值	222.3	231.7	272.7	283.3	272	261.7	237	267.7

等有足够时间上浮，不致在熔覆层中形成夹杂。

一定含量的稀土元素加入熔覆组织后，细化了熔覆层晶粒，均化了熔覆层的性能，提高了熔覆层的强度，同时净化了熔覆层组织，减少了内部缺陷，降低了熔覆层开裂倾向。

另外，熔覆层晶粒的细化以及熔覆层组织的净化，改变了激光熔覆层的表面状态，使表面活性点减少或消失，提高了覆层的耐腐蚀能力。需要指出的是，在稀土含量为 2% 316 L 熔覆层中，局部区域有较大块状夹杂出现，这些主要为稀土合金化后没有完全从熔覆层溢出的熔渣所形成，使得 316 L 熔覆层耐腐蚀能力低于含 0.4% 稀土熔覆层，这一点也说明稀土含量有一最佳值。

稀土元素易于与粉末中的 B、Si 等元素反应，生成多种化合物，一部分溢出表面形成熔渣。在激光熔覆表面强化中，熔渣的形成可以覆盖在熔覆层表面，降低覆层的温度梯度，有利于防止覆层开裂以及阻碍覆层氧化等作用。

4. 结论

研究了稀土 La₂O₃ 的含量对激光熔覆 316 L 不锈钢的影响，结论如下：

1) 由于激光熔覆技术的快速熔凝特点，可以提高稀土在金属中的含量。在高温熔池中，稀土易与其它元素反应形成新相；

2) 一定含量的稀土 La₂O₃ 可以显著细化、净化熔覆层组织，抑制柱状晶和枝晶的形成，减少了枝晶

间距。试验结果显示, La_2O_3 的加入量以 0.4%~0.8% 为宜, 过量加入, 熔覆层易于出现夹杂等缺陷, 不利于熔覆层性能的提高;

3) 稀土 La_2O_3 可以提高 316 L 熔覆层的耐腐蚀能力, 降低熔覆层的开裂倾向;

4) La_2O_3 在含量为 0.4% 时, 316 L 熔覆层的硬度得到显著提高。稀土元素在提高 316 L 不锈钢熔覆层的硬度的同时, 均化了熔覆层的性能, 熔覆层硬度分布趋于均匀化。

基金项目

感谢国家自然科学基金项目(No. 51275303)和国家科委国际合作项目(No. 2014DFR10360)的资助。

参考文献 (References)

- [1] 邓琦林, 徐黎明, 胡德金, 等. 激光熔覆成形金属零件中微裂纹的减少和消除[J]. 机械工程学报, 2002, 38(增刊): 117-121.
- [2] Song, J.L., Deng, Q.L., Hu, D.J., Zhou, G.C. and Sun, K.K. (2004) Laser Cladding Additive Manufacturing Of Fully Dense Metal Components and Investigations of Cracking Control Technology. *Proceeding of the 1st International Conference on New Forming Technology*, Harbin, 6-9 September 2004, 325-331.
- [3] 邓琦林, 胡德金. 激光熔覆快速成型致密金属零件的试验研究[J]. 金属热处理, 2003, 28(2): 33-38.
- [4] Wang, K.L., Zhang, Q.B., Sun, M.L., *et al.* (2003) Microstructural Characteristics of Laser Clad Coatings with Rare Earth Metal Elements. *Journal of Materials Processing Technology*, **139**, 448-452. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00551-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00551-X)
- [5] 王玉林, 沈德久, 廖波. 稀土在激光熔覆镍基自熔合金中的作用[J]. 应用激光, 2003, 23(3): 139-140.
- [6] 尚丽娟, 才庆魁, 刘常升, 等. 用稀土改性钴基合金激光熔覆层[J]. 稀有金属, 2002, 26(3): 173-178.
- [7] 沈以赴. 稀土在激光熔覆涂层中的分布及其对腐蚀性的影响[J]. 材料研究学报, 1998, 12(5): 434-436.
- [8] 于景生, 余宗森. 稀土在我国钢铁工业中的应用的回顾与展望[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [9] [日]盐川二郎, 编. 稀土的最新应用技术[M]. 翟羽伸, 喻忠厚, 译. 北京: 化学工业出版社, 1993: 229-242.
- [10] 霍明远, 肖纪美. 中国稀土理论与应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 203-225.
- [11] 徐光宪. 稀土(下) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 418-462.
- [12] Wang, K.L., Zhang, Q.B., Sun, M.L., *et al.* (2003) Microstructural Characteristics of Laser Clad Coatings with Rare Earth Metal Elements. *Journal of Materials Processing Technology*, **139**, 448-452.
- [13] 许越, 纪红, 韦永德. 稀土元素在金属表面激光处理中的应用[J]. 稀土, 2001, 22(1): 50-54.
- [14] 王昆林, 张庆波, 魏兴国, 等. La_2O_3 对 Ni 基合金激光熔覆层耐腐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(3): 237-240. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00551-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00551-X)

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：meng@hanspub.org