

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.09.008

基于 PLC 控制的 Q345 钢表面激光熔覆涂层制备与性能研究

牛超^{1*}, 王科锋², 李恒³, 邢峰³

(1. 河南机电职业学院, 河南 郑州, 451191; 2. 徐州瑞控机电科技有限公司, 江苏 徐州, 221000;

3. 郑州大学, 河南 郑州, 450001)

摘要: 为了提高海洋装备用 Q345 低合金钢的耐蚀性, 基于可编程逻辑控制器 (PLC) 控制高速激光熔覆与激光重熔工艺参数在 Q345 低合金钢表面制备了 Cu-Ni 合金涂层, 研究了不同激光重熔速度下涂层的显微形貌、物相组成、硬度和耐蚀性。结果表明, 不同激光重熔速度处理后, 高速激光熔覆涂层中的微裂纹基本消失, 激光重熔速度的提高会增加重熔涂层中气孔缺陷数量。随着重熔速度增加, 激光重熔涂层的表面粗糙度逐渐增大, 涂层中 Fe、Cu 和 Ni 元素成分分布不均匀性逐渐增大。重熔涂层的硬度高于高速激光熔覆涂层, CR1 涂层的硬度最高。极化曲线和电化学阻抗谱的测试结果表明, 重熔速度增加会使得涂层腐蚀电位负向移动、腐蚀电流密度增大、电荷转移电阻减小, CR1 涂层的耐蚀性优于 CR2、CR3 和 CR4 涂层, CR1 涂层具有最佳耐蚀性。

关键词: Q345 低合金钢; 高速激光熔覆; 激光重熔; 涂层; 硬度与耐蚀性

中图分类号: TG665; TG174.4

文献标识码: A

Preparation and property of laser cladding coating on Q345 steel surface based on PLC control

Niu Chao¹, Wang Kefeng², Li Heng³, Xing Feng³

(1. Henan Mechanical & Electrical Vocational College, Zhengzhou 451191, China; 2. Xuzhou ruikong

electromechanical technology co., ltd, Xuzhou Jiangsu 221000, China;

3. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of Q345 low alloy steel for marine equipment, a Cu-Ni alloy coating was prepared on the surface of Q345 low alloy steel using PLC controlled high-speed laser cladding and laser remelting process parameters. The microstructure, phase composition, hardness, and corrosion resistance of the coating were studied under different laser remelting speeds. The results showed that after different laser remelting speeds, the microcracks in the high-speed laser cladding coating basically disappeared, and an increase in laser remelting speed would increase the number of porosity defects in the remelted coating. As the remelting speed increases, the surface roughness of the laser remelted coating gradually increases, and the uneven distribution of Fe, Cu, and Ni elements in the coating gradually increases. The hardness of the remelted coating is higher than that of the high-speed laser cladding coating, with the CR1 coating has the highest hardness. The test results of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy show that the increase in remelting speed will cause a negative shift in the corrosion potential of the coating, an increase in corrosion current density, and a

收稿日期: 2024-03-22

修回日期: 2024-05-12

作者简介: 牛超 (1983—), 男, 河南人, 汉族, 副教授, 研究方向: 机电设备控制技术, email: 27386142@qq.com

基金项目: 河南省科技攻关计划项目 (222102210416), 河南省自然科学基金项目 (411063117)。

decrease in charge transfer resistance. The corrosion resistance of CR1 coating is better than that of CR2, CR3, and CR4 coatings, and CR1 coating has the best corrosion resistance.

Keywords: Q345 low alloy steel; high speed laser cladding; laser remelting; coating; hardness and corrosion resistance

Q345低合金钢由于具有良好的低温性能、塑性和可焊性,以及成本低、综合力学性能良好等特点,在海洋工程装备、机械零件、建筑结构等领域有着广泛应用^[1]。当Q345低合金钢应用于海底管道、海洋平台、海洋装备和海洋建筑等场合时,由于海工环境复杂性,Q345钢管/板等除需要满足良好的力学性能外,还需要具备良好的耐腐蚀、抗生物抗菌性等^[2],以保障海洋工程装备的稳定性和安全性。采用表面电镀、激光熔覆等改性技术可以在不改变Q345低合金钢原有力学性能的基础上,在基体材料表面制备出具有高硬度、良好耐腐蚀性能的涂层^[3],以满足日益复杂的海洋环境以及对材料性能要求提高的需求,其中Cu-Ni合金涂层以其优良的耐腐蚀和抗菌等特性在海洋工程装备中具有良好的应用前景^[4]。采用电镀、热喷涂等技术在Q345低合金钢表面制备Cu-Ni合金涂层具有与基体结合力差、容易造成环境污染等问题^[5];传统激光熔覆改性技术可以制备与基体结合良好的Cu-Ni合金涂层但熔覆效率低,超高速激光熔覆改性技术可以提升基体表面涂层的熔覆效率但涂层易于产生裂纹缺陷^[6],此外,激光熔覆过程中需要控制的工艺参数较多(激光功率、熔覆速度、送粉量等),人为控制存在较大的误差且难以保证工艺稳定性和涂层连续性^[7]。综合考虑超高速激光熔覆、传统激光熔覆制备Cu-Ni合金涂层以及工艺参数控制稳定性不足等问题,本文采用高速激光熔覆与激光重熔相结合的方法在Q345低合金钢表面制备了Cu-Ni合金涂层,并在激光熔覆设备中嵌入可编程逻辑控制器(PLC)

精准控制工艺参数^[8],以期制备出满足海洋工程装备应用需求的耐蚀耐菌Cu-Ni合金涂层,并有助于提高海洋工程装备的服役性能和使用寿命。

1 材料与方法

1.1 原材料

实验基材为海洋装备用Q345低合金钢管(外径100 mm、壁厚8 mm),化学成分为0.18 wt.%C、1.26 wt.%Mn、0.37 wt.%Si、0.010 wt.%P、0.003 wt.%S,余量为Fe;Q345低合金钢的金相组织如图1,为典型铁素体+珠光体组织,抗拉强度、屈服强度和断后伸长率分别为548 MPa、360 MPa和23%。激光熔覆原料为纯Cu粉和纯Ni粉,形貌如图2,充分混合后得到熔覆用CuNi50合金粉(Cu和Ni质量百分比各占50%)。

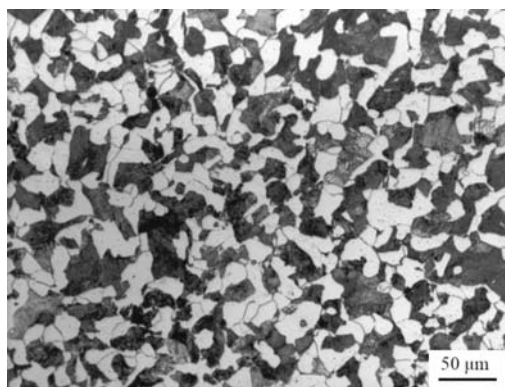
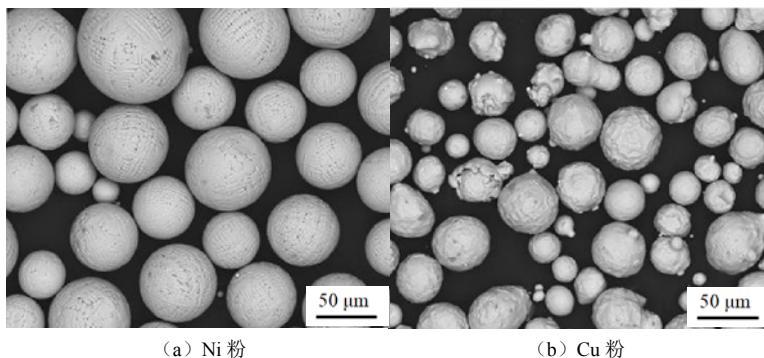


图 1 Q345 钢的金相组织

Fig.1 Metallographic structure of Q345 steel



(a) Ni 粉

(b) Cu 粉

图 2 Ni 粉和 Cu 粉的显微形貌

Fig.2 Microscopic morphology of Ni powder and Cu powder

1.2 涂层制备

采用机械加工的方法去除Q345低合金钢管外表面氧化皮,清水冲洗、酒精超声清洗和吹干后进行表面激光熔覆。首先采用嵌入校企联合开发的PLC控制系统的C-ECS-500/10型超高速激光熔覆设备,在Q345低合金钢表面制备高速激光熔覆Cu-Ni涂层,然后对高速激光熔覆涂层进行激光重熔;PLC控制激光快速熔覆和激光重熔工艺参数^[9,10],其中,激光快速熔覆过程中控制激光速度为18 m/min、送粉速度20 g/min、激光功率2000 W;激光重熔过程中控制激光功率为2800 W、搭接率50%、送粉量18 g/min,并设定重熔速度为4、6、8和10 m/min,分别制备得到CR1、CR2、CR3和CR4重熔涂层。

1.3 测试与表征

采用线切割方法加工涂层截面试样,不同型号砂纸逐级打磨、抛光和体积分数4%硝酸酒精腐蚀后,在奥林巴斯GX51型光学显微镜上观察涂层截面形貌;采用日本电子IT500型扫描电子显微镜及附带能谱仪进行涂层截面成分分布分析;采用布鲁克ContourX-500光学轮廓仪进行涂层表面3D形貌观察,并测试表面粗糙度^[11];采用德国D8 ADVANCE型X射线衍射仪对涂层进行物相分析,测试参数为:Cu靶材K α 辐射、扫描速度2 °/min、电压35 kV、电

流40 mA;采用美国威尔逊Tukon 2500全自动维氏硬度计对涂层至基体显微硬度进行测试,载荷100 g,保持载荷时间为15 s,以3点平均值作为测试结果;涂层试样经过镶嵌、磨抛后在PARSTAT 4000电化学工作站上进行极化曲线和电化学阻抗谱测试,标准三电极体系^[13],腐蚀介质为质量分数3.5%NaCl溶液,极化曲线扫描速度为10 mV/s,阻抗谱测试频率范围为0.01 Hz~10 000 Hz,测试温度为室温。

2 结果与分析

2.1 涂层截面形貌

图3为高速激光熔覆涂层和重熔涂层的截面形貌。对于高速激光熔覆涂层,涂层中可见较多的微裂纹,部分裂纹已贯穿至涂层与基体界面结合处;采用不同重熔速度进行激光重熔处理后,CR1、CR2、CR3和CR4重熔涂层中都未见明显裂纹缺陷。此外,CR1和CR2涂层中气孔缺陷较少,随着重熔速度增加,激光重熔涂层中气孔缺陷逐渐增多,CR3和CR4涂层中可见较多的气孔缺陷。由此可见,激光重熔速度的提高会增加重熔涂层中气孔缺陷数量,这主要是因为提高激光重熔速度会减少激光重熔热输入,熔池中溶体流动性减弱,不利于涂层中气体逃逸至表面^[13,14],而在凝固过程中以气孔形式存在。

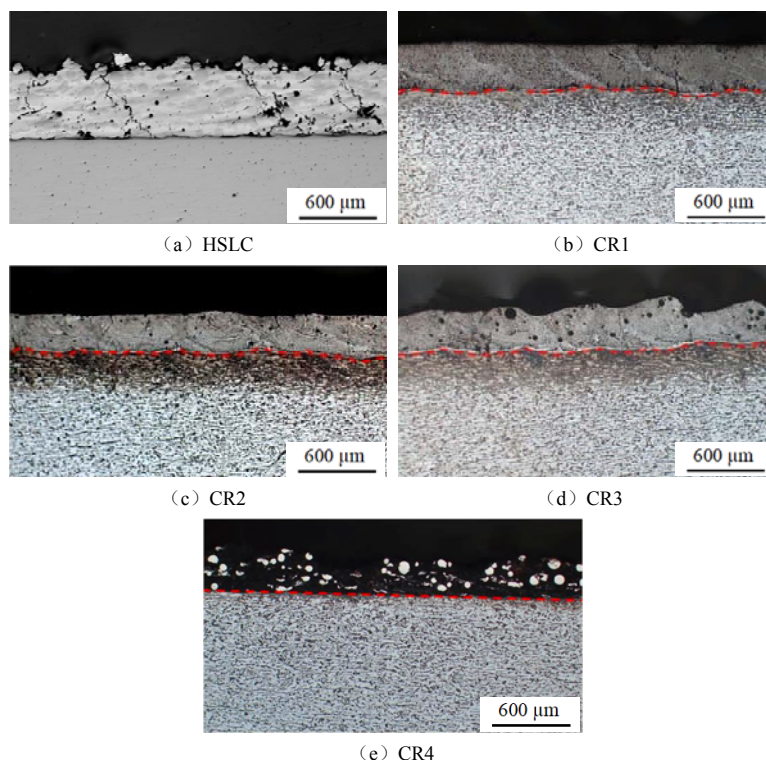


图3 高速激光熔覆涂层和重熔涂层的截面形貌

Fig.3 Cross section morphology of high-speed laser cladding and remelting coatings

图4为激光重熔涂层的截面元素线扫描分析,分别列出了从基体到涂层区域Fe、Cu和Ni元素的成分分布。对比分析可知,CR1、CR2、CR3和CR4重熔涂层的基体与涂层界面结合处都存在明显的Fe、Cu和Ni元素过渡梯度,表明涂层与基体实现了良好冶金结合;此外,在较小激光重熔速度下,CR1涂层区域的Fe、Cu和Ni元素波动幅度较小,整体呈均

匀分布特征,而提高激光重熔速度后,CR2、CR3和CR4重熔涂层中Fe、Cu和Ni元素波动幅度增大,且元素分布不均匀性有随着激光重熔速度增加而增大的趋势。较高激光重熔速度下涂层中元素成分的不均匀性与热输入减小造成溶体流动性减弱以及产生了更多的气孔等缺陷有关^[15]。

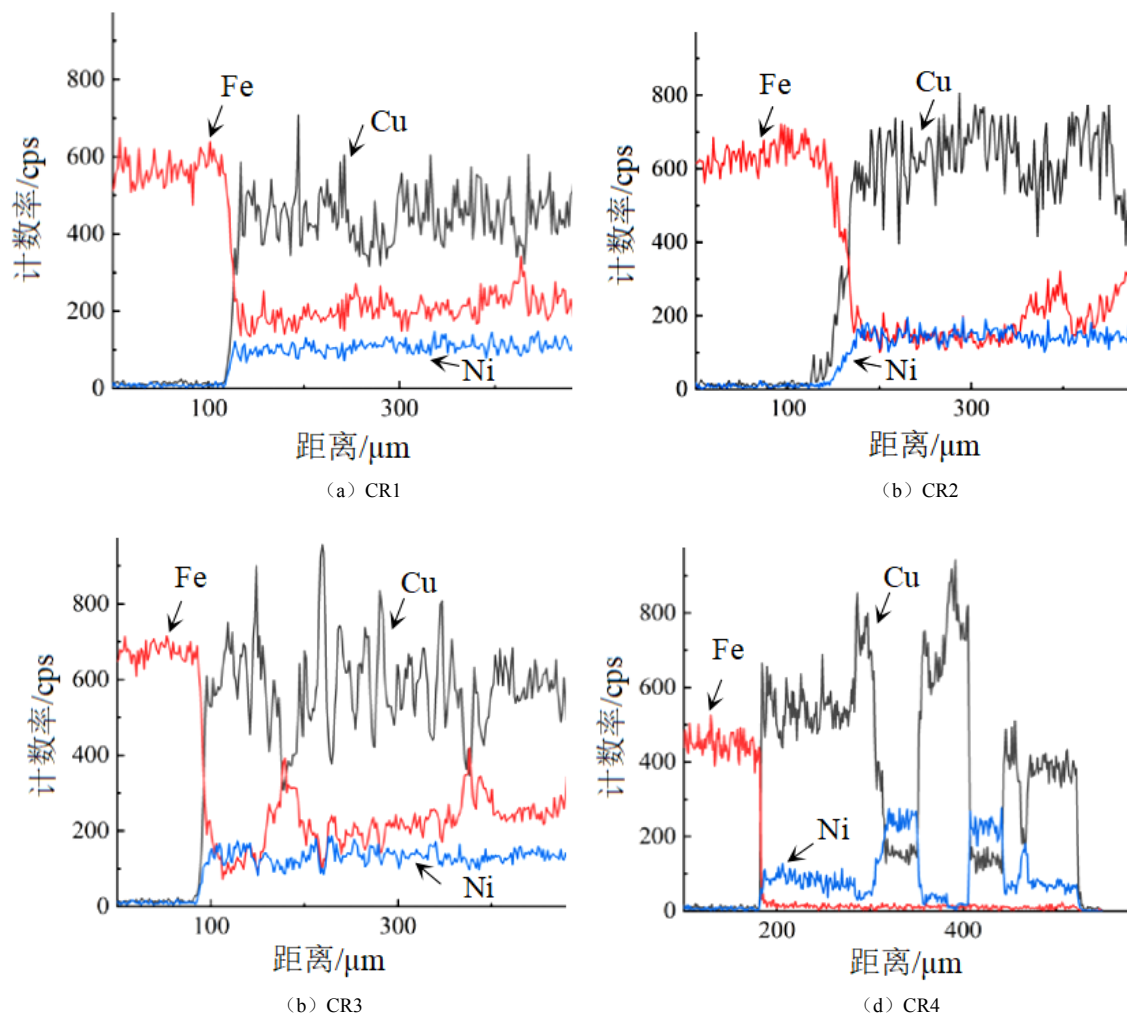


图4 激光重熔涂层的截面元素线扫描分析

Fig.4 Line scan analysis of cross-sectional elements in laser remelted coatings

2.2 涂层表面形貌、粗糙度和物相组成

图5为激光重熔涂层的3D表面形貌和表面粗糙度测试结果。从3D表面形貌中可见,CR1和CR2涂层表面较为平整,未见异常凸起或凹陷;CR3和CR4涂层表面起伏较大,局部可见明显凸起或凹陷,表面质量较差。从线采样的粗糙度值 R_a 和面采样的粗糙度值 S_a 的测试结果可知,随着重熔速度增加,激光重熔涂层表面的 R_a 和 S_a 逐渐增大,CR1涂层表面的 R_a 和 S_a 分别为 $5.1\ \mu\text{m}$ 和 $8.8\ \mu\text{m}$ 。可见,较低激光重

熔速度下可以获得相对良好的表面成形质量。

图6为激光重熔涂层表面的X射线衍射分析结果。在较小的激光重熔速度下,CR1涂层主要由(111)、(200)和(220)晶面的 Cu_3Ni 相组成;提高激光重熔速度后,CR2和CR3涂层仍然由 Cu_3Ni 相组成,但是当激光重熔速度增加至 $10\ \text{m/min}$ 时,CR4涂层中除 Cu_3Ni 相外,还形成了Cu相和FeNi相,这主要是因为高激光重熔速度下激光热输入的减小会造成熔池中合金化程度不足所致,而

CR1、CR2、CR3涂层中都为单一 $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ 相，且随着激光重熔速度增加，(111)晶面的 $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ 相衍射峰

强度逐渐增大，这主要与激光热输入不同而造成涂层产生择优取向有关^[16]。

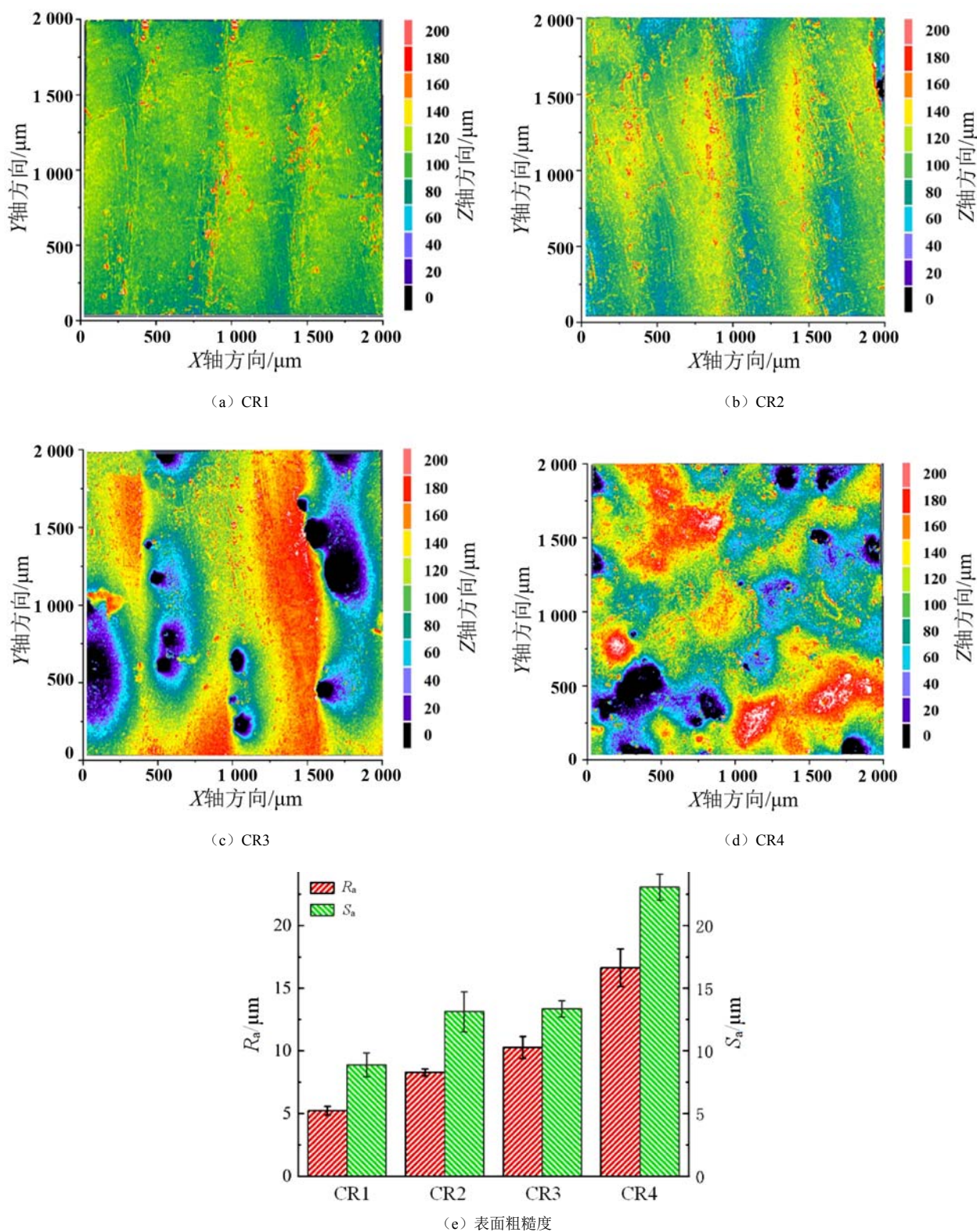


图5 激光重熔涂层的3D表面形貌和表面粗糙度测试结果

Fig.5 3D surface morphology and surface roughness test results of laser remelted coatings

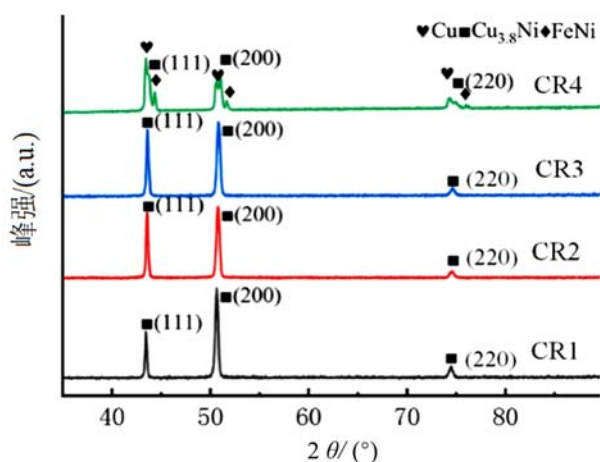


图6 激光重熔涂层表面的XRD谱图

Fig.6 XRD spectrum of laser remelted coating surface

2.3 涂层显微硬度和耐蚀性

图7为高速激光熔覆涂层和重熔涂层的截面硬度分布曲线。钢基体区域的硬度分布较为均匀,涂层与基体连接的过渡区硬度呈梯度分布特征,钢基体和过渡区硬度都高于涂层;在涂层和过渡区,重熔涂层的硬度都高于高速激光熔覆涂层,CR1涂层的硬度最高。这主要是因为高速激光熔覆涂层中含有较多的裂纹等缺陷,而CR1、CR2、CR3和CR4重熔涂层相对致密、缺陷较少,因此重熔涂层硬度整体要高于HSLC涂层;此外,重熔速度增加会造成涂层缺陷增多、合金化程度降低^[17],因此硬度也会随着重熔速度增加而减小。

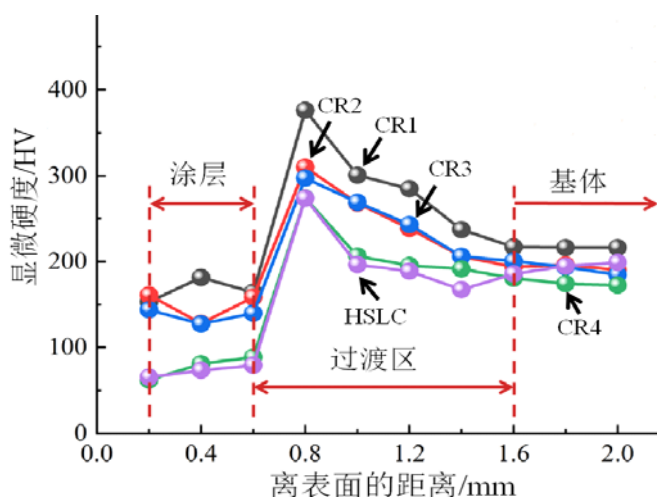


图7 高速激光熔覆涂层和重熔涂层的截面硬度分布曲线

Fig.7 Cross section hardness distribution of high-speed laser cladding and remelting coatings

图8为高速激光熔覆涂层和重熔涂层的电化学性能测试结果,表1列出了极化曲线和电化学阻抗谱拟合结果。从极化曲线测试结果可知,CR4涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.390 V 和 $30.99 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$,而CR1、CR2、CR3涂层的腐蚀电位都相较CR4涂层发生正向移动、腐蚀电流密度发生不同程度减小,CR1涂层的腐蚀电位最正、腐蚀电流密度最小,分别为 -0.245 V 和 $1.944 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 。较大的腐蚀电位(热力学参数)和较小的腐蚀电流(动力学参数)分别表示材料的腐蚀倾向越小和腐蚀速率越慢^[18],因此,重熔速度增加会使得涂层腐蚀电位负向移动、腐蚀电流密度增大,耐蚀性能降低,CR1涂层具有最佳的耐蚀性。从电化学阻抗谱测试结果可知,不同重熔速度下涂层的容抗弧半径存在较大差异,具体表现在CR1的容抗弧半径明显

大于其他涂层,且容抗弧半径从大至小顺序为:CR1 > CR2 > CR3 > CR4,而Nyquist图中容抗弧半径越大则涂层耐蚀性会相对更好^[19],因此CR1的耐蚀性会优于其他涂层;此外,随着重熔速度增加,重熔涂层的电荷转移电阻(R_{ct})、溶液电阻(R_s)逐渐降低,钝化膜电阻(R_f)逐渐升高,而 R_{ct} 越大则表明电荷转移速度相对更慢, R_f 越小则表明钝化层厚度越小,可以更好的抑制电化学腐蚀过程中电荷转移,减缓腐蚀反应的发生^[20]。极化曲线和电化学阻抗谱的测试结果保持一致,即CR1涂层的耐蚀性优于CR2、CR3和CR4涂层,且CR1涂层具有最佳耐蚀性,这主要是因为重熔速度的提高会减小热输入并在涂层中形成更多的气孔等缺陷,不利于在涂层表面形成致密钝化膜而降低了涂层耐蚀性^[21]。

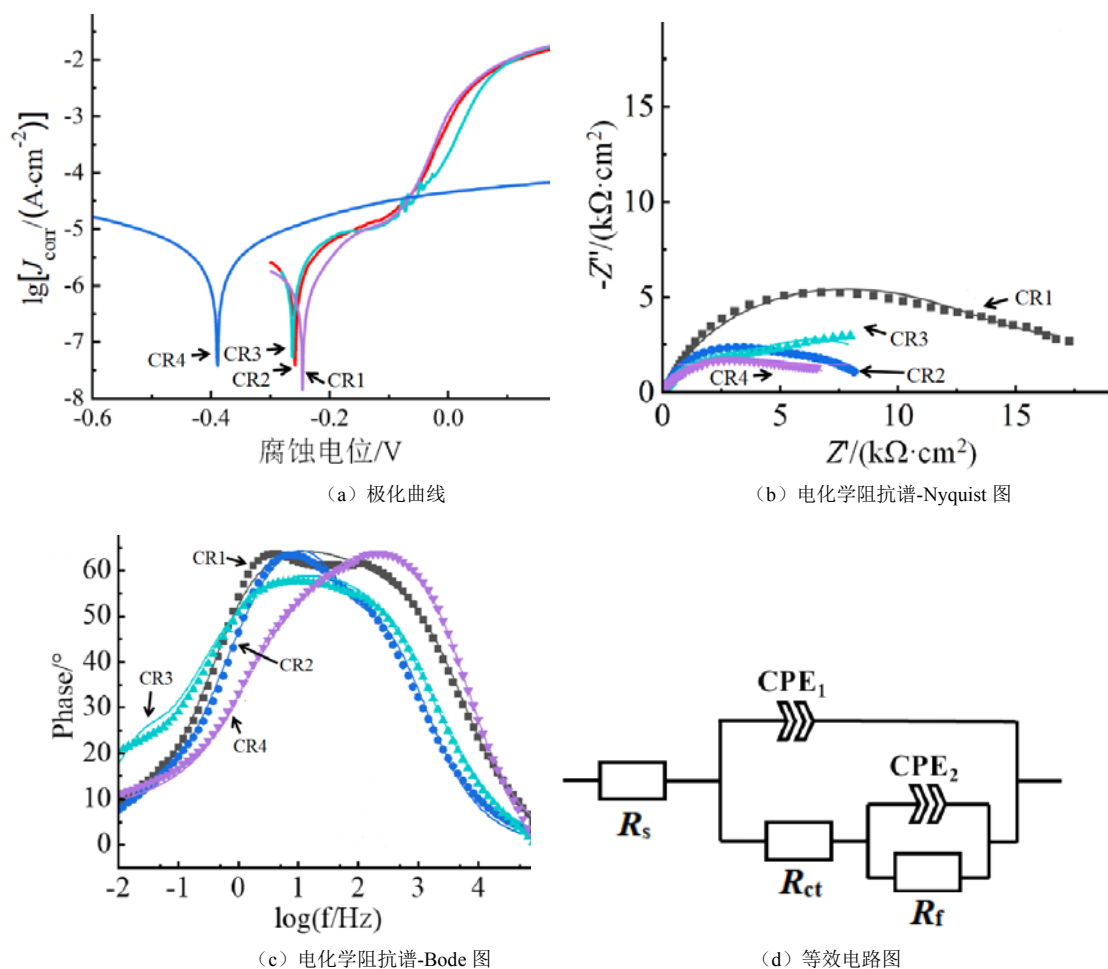


图 8 高速激光熔覆涂层和重熔涂层的极化曲线和电化学阻抗谱

Fig.8 Polarization curves and electrochemical impedance spectra of high-speed laser cladding and remelting coatings

表 1 电化学阻抗谱拟合结果

Table 1 Fitting results of electrochemical impedance spectroscopy

| 涂层 | 腐蚀电位/V | 腐蚀电流/(A/cm ²) | 溶液电阻/(Ω·cm ²) | 电荷转移电阻/(Ω·cm ²) | 钝化膜电阻/(Ω·cm ²) |
|-----|--------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| CR1 | -0.245 | 1.944×10^{-6} | 12.48 | 14 051 | 2 838 |
| CR2 | -0.260 | 5.984×10^{-6} | 12.24 | 9 264 | 2 101 |
| CR3 | -0.263 | 6.874×10^{-6} | 9.90 | 6 706 | 3 563 |
| CR4 | -0.390 | 30.99×10^{-6} | 8.95 | 214 | 9 162 |

3 结论

(1) 高速激光熔覆涂层中可见较多的微裂纹, 部分裂纹已贯穿至涂层与基体界面结合处; 激光重熔处理后涂层中都未明显裂纹缺陷, 但激光重熔速度的提高会增加重熔涂层中气孔缺陷数量。

(2) 提高激光重熔速度会使得涂层中Fe、Cu和Ni元素波动幅度增大, 且元素分布不均匀性逐渐增大。随着重熔速度增加, 激光重熔涂层表面的 R_a 和

S_a 逐渐增大, CR1涂层表面的 R_a 和 S_a 分别为5.1 μm和8.8 μm。

(3) 在涂层和过渡区, 重熔涂层的硬度都高于高速激光熔覆涂层, CR1涂层的硬度最高。重熔速度增加会使得涂层腐蚀电位负向移动、腐蚀电流密度增大, R_{ct} 、 R_s 逐渐降低, R_f 逐渐升高。极化曲线和电化学阻抗谱的测试结果保持一致, 即CR1涂层的耐蚀性优于CR2、CR3和CR4涂层, CR1涂层具有最佳耐蚀性。

参考文献:

- [1] 李怀峰, 贾鑫, 王宏博, 等. 模拟工业海洋大气环境下 Q345qDNH 钢锈蚀行为研究[J]. 钢结构(中英文), 2023, 38(10): 16-24.
- [2] 王玉博, 翟晓亮, 梁智涛, 等. 耐候桥梁钢在模拟工业大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2022, 55(12): 84-90.
- [3] 谢瑞祥, 刘宗德, 马荷蓉, 等. 铝合金表面激光熔覆铜镍合金涂层的组织、硬度与耐蚀特性研究[J]. 材料科学与工艺, 2023, 31(6): 78-86.
- [4] Lin S P, Li D L, Zhou Q Q, et al. Study on corrosion perforation behavior of copper nickel alloy pipe during service in marine environment[J]. Engineering Failure Analysis, 2023, 153: 107628-107635.
- [5] 赵媛媛, 户佩佩, 李恒, 等. 基于 PLC 控制的 T2 紫铜-SUS304 不锈钢激光焊接组织与性能研究[J]. 应用激光, 2021, 41(2): 284-292.
- [6] Li C W, Zhu J L, Cai Z H, et al. Microstructure and corrosion resistance of underwater laser clad duplex stainless steel coating after underwater laser remelting processing[J]. Materials, 2021, 14(17): 4965-4972.
- [7] 姚国林, 罗新宇, 陈子然. Q345B 钢表面激光熔覆工艺的 PLC 控制与涂层性能研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(12): 42-48.
- [8] 张冬梅, 李恒, 邢峰. TiB_2 含量对基于 PLC 控制的激光选区熔化成形 $\text{TiB}_2/4\text{Cr13}$ 钢复合材料组织与性能的影响[J]. 机械工程材料, 2024, 48(1): 66-73.
- [9] 郑二杰, 李恒, 邢峰. 基于 PLC 控制的激光沉积制造 TC4 钛合金组织与性能研究[J]. 应用激光, 2023, 43(8): 70-77.
- [10] 石晓平, 王广青, 李恒, 等. 含 Er 焊丝对基于 PLC 控制的激光焊接头的影响[J]. 应用激光, 2022, 42(11): 8-15.
- [11] Zhang J B, Wu Y C, Zhang Z Y, et al. Picosecond laser remelting of electrodeposited $\text{Ni}[\text{sbn}]\text{P}$ coating: Parameters optimization and electrochemical corrosion behavior[J]. Surface & Coatings Technology, 2023, 471: 129877-129884.
- [12] Siddiqui A A, Dubey A K. Recent trends in laser cladding and surface alloying[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134: 106619-106625.
- [13] 刘明霞, 李昭, 畅庚榕, 等. 激光重熔对高速激光熔覆 Ni625 合金涂层组织和耐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(8): 153-160.
- [14] Yang G W, Fu B G, Dong T S, et al. Effect of laser remelting on the microstructure and properties of the aluminum high silicon alloy coating[J]. Journal of Materials Processing Tech., 2024, 324: 118278-118283.
- [15] 熊庭超, 殷延益, 陆丹华, 等. 激光重熔/电化学沉积交互处理铜涂层的微观组织及机理研究[J]. 中国激光, 2023, 50(4): 67-79.
- [16] 张志虎, 孙文磊, 黄勇, 等. 高速激光熔覆和重熔复合技术制备铁基涂层的组织性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(21): 206-213.
- [17] Szajna E, Moskal G, Tupaj M, et al. The influence of laser remelting on microstructural changes and hardness level of flame-sprayed NiCrBSi coatings with tungsten carbide addition[J]. Surface & Coatings Technology, 2024, 478: 130403-130410.
- [18] Wu Y C, Zhang Z Y, Zhu H, et al. Morphology evolution and corrosion performance evaluation of the amorphous Ni-P coating prepared by picosecond LECD and modified by nanosecond laser remelting[J]. Optics and Laser Technology, 2022, 151: 108026-108033.
- [19] Fan J, Zhu T Q, Kuang Y L, et al. Superhydrophobic copper coating with ultrahigh corrosion resistance by electrodeposition process in a deep eutectic solvent[J]. Chemical Physics Letters, 2023, 811: 140197-140204.
- [20] An Y D, Zheng S X, Pang X M, et al. Effect of laser remelting on copper-nickel alloy coating prepared by extreme high-speed laser cladding[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 95: 497-507.
- [21] Liu M X, Li Z, Chang G R, et al. An investigation of the surface quality and corrosion resistance of laser remelted and extreme high-speed laser clad Ni-based alloy coating[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(5): 220537-220543.