

分类号: TG142.7

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220210107



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 316L 不锈钢激光熔覆 Mo 颗粒
增强表面涂层的组织及性能研究

论 文 作 者 张昊

指 导 教 师 陈志浩

学 科 (专 业) 材料科学与工程

研 究 方 向 高性能金属材料及增材制

论文提交日期: 2025 年 05 月 15 日

分类号：TG142.7

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220210107

316L 不锈钢激光熔覆 Mo 颗粒增强表面涂层的组织及
性能研究

Study on the organization and properties of laser-melted
Mo particle-enhanced surface coating on 316L stainless
steel

学生姓名：	张昊
指导老师：	陈志浩
专 业：	材料科学与工程
研究方向：	高性能金属材料及增材制造

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：张昊

日期：2025 年 05 月 15 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在_____年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：张昊

日期：2025 年 05 月 15 日

指导教师签名：陈士浩

日期：2025 年 05 月 15 日

316L 不锈钢激光熔覆 Mo 颗粒增强表面涂层的 组织及性能研究

摘 要

316L 不锈钢因其优异的耐腐蚀性和高温性能被广泛应用于核能、化工及海洋工程等领域，但其表面硬度低、耐磨性能差及在含氯离子环境中的点蚀敏感性限制了其服役寿命与应用场景。激光熔覆技术作为材料表面改性的重要方法，具有热量集中、热影响区小以及熔覆层与基材间冶金结合良好等优点，可低成本，高效地提升工件效能。

激光熔覆涂层材料的合理选择关系到涂层的最终成形质量与性能表现，是激光熔覆技术开发的关键。作为熔覆涂层材料的研究热点，复合粉末体系可通过不同材料的组合与设计，显著提升涂层的综合性能，如耐磨性、耐腐蚀性等。针对 316L 不锈钢材料的应用场景和性能需求，本研究设计了难熔金属钼(Mo)颗粒与 316L 金属粉末的复合熔覆材料，并基于同轴送粉式激光熔覆技术在 316L 不锈钢表面成功制备了 Mo/316L 颗粒增强金属基复合涂层(PRMMCC)。在 Mo 颗粒强化、Mo 元素固溶强化、退火条件下大量亚微米级硬质相的析出强化等多种强化协同机制作用下，Mo/316L 金属基复合涂层在耐磨、抗点蚀等方面的综合性能均有大幅提升。

通过显微组织表征、力学性能测试、电化学分析等表征手段，本文分析并揭示了 Mo 颗粒的强化机理及涂层的性能提升规律，主要研究结论如下：

(1) 激光熔覆工艺参数优化。通过正交试验(激光功率、扫描速度、送粉量)结合稀释率、硬度、能量密度等评价指标,确定最佳工艺参数为激光功率 1400 W、扫描速度 1200 mm/min、送粉速度 12 g/min。在此参数下,熔覆层稀释率控制在 30%左右,涂层与基板之间能够形成致密的冶金结合,Mo 颗粒能够在涂层中保持球形或类球形。能量密度分析表明,过高的能量密度会导致基体过熔,晶粒粗化,而过低则会导致粉末未熔缺陷。优化的工艺参数显著提升了涂层均匀性与结合强度,为后续复合涂层的制备奠定基础。

(2) Mo 颗粒含量对涂层组织与性能的影响。通过添加 0~18 wt.% 的球形 Mo 颗粒制备复合涂层,发现 Mo 颗粒在激光熔覆过程中少部分熔化,未熔颗粒则以较为完整的球形分布于涂层基体中。随着 Mo 颗粒含量增加,涂层发生显著相变: Mo 颗粒含量 ≥ 10 wt.%时,奥氏体(γ -Fe)向铁素体(δ -Fe)转变完全,晶格畸变加剧,硬度由 316L 基板的 174.5 HV 提升至 655.6 HV(18Mo/316L),增幅达 276%。摩擦磨损实验表明,14Mo/316L 涂层摩擦系数降至 0.324(较 316L 基板降低 48%),磨损率仅为基板的 8.7%,磨损机制由粘着-磨粒混合磨损向轻微磨粒磨损转变。电化学测试显示,14Mo/316L 涂层腐蚀电位提升至-0.486 V(较 316L 基板提高 20.4%),腐蚀电流密度降低 30.9%,点蚀坑数量及尺寸显著减少,归因于 Mo 元素固溶强化及涂层中高钼区域占比的提升。

(3) 热处理温度对涂层组织与性能的影响。对 14Mo/316L 涂层进行 400~600 °C退火处理。结果表明,600 °C退火后,涂层硬度进一步提升至 703.2 HV。XRD 与 EDS 面扫结果分析显示,退火过程中 Mo

元素进一步扩散，形成高硬度金属间化合物 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 。摩擦磨损性能得到显著优化，600 °C退火试样摩擦系数降至 0.275，与 14Mo/316L 未热处理涂层相比涂层磨损率降低了 67.2%。电化学测试中，较 14Mo/316L 未热处理涂层，600 °C退火后其腐蚀电位升至-0.295 V 提高了 39.4%，腐蚀电流密度降低了 71.1%，抗点蚀性能达到最优。

研究结果为 316L 不锈钢在核电工程、化工、船舶等苛刻环境下的表面防护和表面强化提供了新的技术参考和技术方案，同时也为难熔金属增强复合涂层的设计和开发提供了新思路，具有广阔的工程应用前景与显著的经济效益。

关键词：激光熔覆，316L 不锈钢，Mo 颗粒，耐磨性，耐蚀性

STUDY ON THE ORGANIZATION AND PROPERTIES OF LASER-MELTED MO PARTICLE-ENHANCED SURFACE COATING ON 316L STAINLESS STEEL

ABSTRACT

316L stainless steel is widely used in nuclear energy, chemical engineering and marine engineering due to its excellent corrosion resistance and high-temperature performance. However, its low surface hardness, poor wear resistance and susceptibility to pitting corrosion in chloride-containing environments limit its service life and application scope. Laser cladding technology, as an important method for surface modification of materials, has the advantages of concentrated heat, small heat-affected zones, and good metallurgical bonding between the cladding layer and the substrate. It can improve the efficiency of the workpiece at a low cost and with high efficiency.

The rational selection of laser cladding coating materials is related to the final forming quality and performance of the coating and is the key to the development of laser cladding technology. As a research hotspot of cladding coating materials, the composite powder system can significantly

improve the comprehensive performance of the coating, such as wear resistance and corrosion resistance, by combining and designing different materials. For the application scenarios and performance requirements of 316L stainless steel, this study designed a composite cladding material of refractory metal molybdenum (Mo) particles and 316L metal powder and successfully prepared Mo/316L particle-reinforced metal matrix composite coating (PRMMCC) on the surface of 316L stainless steel based on the coaxial powder feeding laser cladding technology. Under the synergistic effects of various strengthening mechanisms such as Mo particle strengthening, Mo element solid solution strengthening, and precipitation strengthening of submicron-sized intermetallic compounds $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$, the comprehensive performance of Mo/316L metal matrix composite coating in terms of wear resistance and pitting corrosion resistance has been significantly improved.

Through characterization methods such as microstructure analysis, mechanical property testing and electrochemical analysis, this paper analyzed and revealed the strengthening mechanism of Mo particles and the performance improvement rules of the coating. The main research conclusions are as follows:

(1) Optimization of laser cladding process parameters. An orthogonal experiment (factors: laser power, scanning speed, powder feeding rate) was designed with evaluation criteria including dilution rate, hardness, and

energy density. The optimal parameters were determined as follows: laser power 1400 W, scanning speed 1200 mm/min, and powder feeding rate 12 g/min. Under these conditions, the dilution rate was controlled at ~30%, ensuring dense metallurgical bonding between the coating and substrate while maintaining spherical or near-spherical morphology of unmelted Mo particles. Energy density analysis revealed that excessive energy input caused substrate over-melting and grain coarsening, whereas insufficient energy led to incomplete powder melting. The optimized parameters significantly improved coating uniformity and interfacial bonding strength, providing a robust foundation for subsequent composite coating fabrication.

(2) Effect of Mo particle content on coating microstructure and properties. Composite coatings with 0~18 wt.% spherical Mo particles were prepared. During laser cladding, a minor fraction of Mo particles melted, while the majority retained their spherical morphology within the matrix. Phase transformation occurred with increasing Mo particle content: At ≥ 10 wt.% Mo, complete austenite (γ -Fe) to ferrite (δ -Fe) transition was observed, accompanied by intensified lattice distortion. The hardness increased from 174.5 HV (316L substrate) to 655.6 HV (18Mo/316L), representing a 276% enhancement. Friction-wear tests demonstrated that the 14Mo/316L coating exhibited a reduced friction coefficient of 0.324 (48% lower than the 316L substrate) and a wear rate of 8.7% of the substrate, transitioning from adhesive-abrasive hybrid wear to mild

abrasive wear. Electrochemical tests revealed a 20.4% increase in corrosion potential (-0.486 V vs. 316L substrate) and a 30.9% reduction in corrosion current density for the 14Mo/316L coating. Pitting corrosion susceptibility was markedly reduced due to Mo's solid-solution strengthening and increased proportion of high-Mo regions.

(3) Effect of heat treatment temperature on the microstructure and properties of the coating. Annealing treatments at 400~600 °C were applied to the 14Mo/316L coating. Post-annealing at 600 °C further elevated hardness to 703.2 HV. The analysis of the XRD and EDS surface scanning results indicates that during the annealing process, the Mo element further diffuses and forms a high-hardness intermetallic compound $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$. The friction and wear properties were significantly optimized, with the coefficient of friction of the annealed specimen at 600 °C reduced to 0.275, and the wear rate of the 14Mo/316L coating was reduced by 67.2% compared with that of the unheated-treated coating. In the electrochemical test, the corrosion potential of 14Mo/316L coating increased to -0.295 V by 39.4% the corrosion current density decreased by 71.1% compared with that of the unheated-treated coating, and the pitting resistance was optimized.

The research results provide new technical references and solutions for the surface protection and surface strengthening of 316L stainless steel in demanding environments such as nuclear power engineering, chemical

industry, and shipbuilding. At the same time, they also offer new ideas for the design and development of refractory metal particle-reinforced composite coatings, and have broad engineering application prospects and significant economic benefits.

Hao Zhang (Materials Science and Engineering)

Supervised by Zhihao Chen

KEY WORDS: laser cladding, 316L stainless steel, molybdenum particles, wear resistance, corrosion resistance

目录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
目录	IX
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 常见的表面改性技术	2
1.2.1 热喷涂	2
1.2.2 物理气相沉积	3
1.2.3 电火花沉积	4
1.2.4 激光熔覆	5
1.3 激光熔覆技术概述	6
1.3.1 激光熔覆分类	6
1.3.2 激光熔覆工艺参数	7
1.3.3 激光熔覆材料	11
1.4 316L 不锈钢表面激光熔覆的研究现状	13
1.5 本文主要研究内容	16
第 2 章 实验材料、设备及研究方法	18
2.1 引言	18
2.2 实验方案	18
2.3 实验材料	19
2.3.1 基板材料	19
2.3.2 激光熔覆涂层材料	19

2.4 实验设备-----	20
2.4.1 粉末处理-----	20
2.4.2 激光熔覆试样制备 -----	20
2.4.3 后处理-----	21
2.5 研究方法-----	22
2.5.1 物相分析-----	22
2.5.2 组织分析-----	22
2.5.3 硬度测试-----	24
2.5.4 摩擦磨损测试 -----	25
2.5.5 电化学测试-----	26
2.5.6 热力学测试-----	26
2.6 本章小结-----	27
第 3 章 激光熔覆工艺参数优化-----	28
3.1 引言-----	28
3.2 增强相的选择-----	28
3.3 正交试验设计-----	29
3.4 单道激光熔覆层正交试验分析 -----	31
3.5 激光熔覆涂层正交试验分析 -----	33
3.6 最佳工艺参数确定 -----	36
3.7 本章小结-----	36
第 4 章 不同 Mo 颗粒含量对 Mo/316L 激光熔覆涂层的组织与性能的影响-----	37
4.1 引言-----	37
4.2 不同 Mo 颗粒含量涂层的组织、成分与物相分析 -----	37
4.2.1 涂层的组织与成分分析 -----	37
4.2.2 涂层的物相分析 -----	41

4.3 不同 Mo 颗粒含量涂层的力学性能分析-----	44
4.3.1 表面硬度-----	44
4.3.2 截面硬度-----	45
4.3.4 摩擦磨损-----	47
4.4 不同 Mo 颗粒含量涂层的耐蚀性能分析-----	52
4.5 本章小结-----	56
第 5 章 不同退火温度对 Mo/316L 激光熔覆涂层的组织与性能的影响-----	57
5.1 引言-----	57
5.2 不同退火温度涂层的组织、成分与物相分析 -----	57
5.2.1 热处理工艺设计 -----	57
5.2.2 涂层的组织与成分分析 -----	58
5.2.3 涂层的物相分析 -----	60
5.3 不同退火温度涂层的力学性能分析 -----	63
5.3.1 显微硬度-----	63
5.3.2 摩擦磨损-----	65
5.4 不同退火温度涂层的耐蚀性能分析 -----	67
5.5 本章小结-----	69
第 6 章 结论与展望 -----	71
参考文献-----	73
攻读硕士期间的科研成果 -----	84
致 谢 -----	85

第 1 章 绪论

1.1 研究背景与意义

钢作为一种普遍存在的铁碳合金，其碳含量精细地控制在 0.02%至 2.06%之间，这一比例决定了其基础属性。根据化学成分的不同，钢被赋予了多样化的名称。其中，基于碳元素含量的分类便直接确定了碳素钢(或称普通钢)的命名。在实际工业生产过程中，为了优化钢的性能以适应多样化的应用场景，通常会特意添加锰(Mn)、镍(Ni)、钒(V)等合金元素，这些元素的加入能够显著改变钢的物理、化学性质，从而满足特定的使用需求^[1]。

不锈钢作为这一理念下的杰出代表，正是通过精心调配合金元素的比例，尤其是铬(Cr)的引入，展现了优秀的耐腐蚀性能。加之 Cr 与铁(Fe)拥有相近的原子半径，使得它们可以较为容易的形成无限固溶体。更加重要的是，Cr 元素能让钢的电极电位得到提升，使得不锈钢表面能够产生薄薄一层稳定的保护膜。这层保护膜在复杂的腐蚀性环境中，能有效地阻止进一步的侵蚀，使不锈钢表现出远胜于其他钢种的耐腐蚀特性^[2-3]。

不锈钢作为一种至关重要的高合金材料，其应用范围极为广泛，既深入于日常生活之中，又被应用于尖端科技的太空设备领域^[4]。十九世纪，西方国家就已经掌握了低铬合金钢的制造技术。随后在二十世纪初，法德两国就分别制造出了 Cr 含量为 13%与 17%的合金钢，标志着不锈钢技术的一大飞跃^[5-6]。紧接着，美国紧跟步伐，不仅生产了增强耐腐蚀性能的含 Cr 合金钢，还积极推动了其广泛应用。不锈钢产业发展虽然在我国起步较晚，但自上世纪五十年代初至今，已历经了七十余载的稳健发展。起初，我国便具备了生产 Cr13 型马氏体不锈钢及后续 18-8 型奥氏体不锈钢的能力，奠定了坚实的基础。随着国内工业体系的持续壮大与升级，对不锈钢的技术规格与性能要求也日益严苛。在此背景下，众多符合市场新需求的不锈钢品种应运而生，共同构建了一个日益完善、技术先进的不锈钢材料体系^[7-8]。

316L 不锈钢作为在生活与工业生产中得到普遍应用的一种不锈钢，在我国的

标准牌号为 022Cr17Ni12Mo2。316L 不锈钢是一种碳含量极低的铬镍奥氏体不锈钢，这有助于减少焊接时的碳化物析出，提升其抗腐蚀能力。另外，在抗氧化性和抗高温性方面也拥有优异的表现^[9-10]。316L 不锈钢因为其优异的表现，使其在航空航天、医疗器械、食品加工以及海洋船舶等许多方面都得到了广泛的应用。特别是在核工程领域，316L 不锈钢因其良好的耐高温性和抗辐照性能，常常被用于制造核反应堆组件、核燃料加工设备和核废料处理设施等关键部件^[11-12]。但 316L 不锈钢存在一个问题，其在高温环境下与常温环境下都为单一的奥氏体组织，这使得 316L 的表面硬度较低，耐磨性较差，这使得 316L 不锈钢材料的零部件在服役过程中容易发生磨损失效^[13]。而且在含氯离子的环境中，如海水环境，316L 不锈钢容易发生点蚀现象，点蚀对金属材料的破坏性很强，往往会导致材料的失效或穿孔^[14]，严重时甚至会造成重大的经济损失。因此需要对 316L 不锈钢表面进行强化以提高其耐磨损和抗点蚀性能，以提高 316L 不锈钢的应用场景。

1.2 常见的表面改性技术

在材料表面制备高性能的涂层结构是一种能够有效提高材料耐磨和耐蚀性能的方法^[15-16]。机械零部件的失效主要发生在工件的表面，通过制备高性能的涂层能够有效保护机械零部件，延长其在严苛工况下的服役时长^[17-18]。目前，应用比较广泛的表面改性技术有：热喷涂(Thermal Spraying, THSP)、物理气相沉积(Physical vapor Deposition, PVD)、电火花沉积(Electric Spark Deposition, ESD)、激光熔覆(Laser Cladding, LC)等。

1.2.1 热喷涂

热喷涂是通过特定热源(如电弧、等离子体等)将加工材料加热到熔融状态或者塑性状态，利用高速气流将其雾化并加速喷射到基材表面，经快速凝固形成具有层状结构的防护涂层。该技术能有效赋予基材耐腐蚀、耐磨、耐高温及抗氧化等性能。其结合方式包括机械咬合和微区冶金结合，涂层的致密性和性能可通过优化热源类型、颗粒速度及材料选择来提升^[19]，图 1-1 显示了热喷涂的加工原理。根据不同热源形式，热喷涂技术可分为火焰、电弧、爆炸、等离子以及其他形式的喷涂技术^[20]。已广泛应用到能源电力、冶金制造、纺织印刷、轨道交通、海洋

机械装备等多个领域^[21-22]。然而，热喷涂技术并非尽善尽美，其局限性也较为明显。一方面，涂层的结构与性能在很大程度上受制于基材的表面形貌，这使得涂层质量难以保持稳定的高标准。另一方面，该技术所形成的涂层与基材之间的结合强度欠佳，热变形程度较大，这极易引发涂层开裂、脱落等状况，此外，涂层在致密性与粘附力方面同样存在短板。

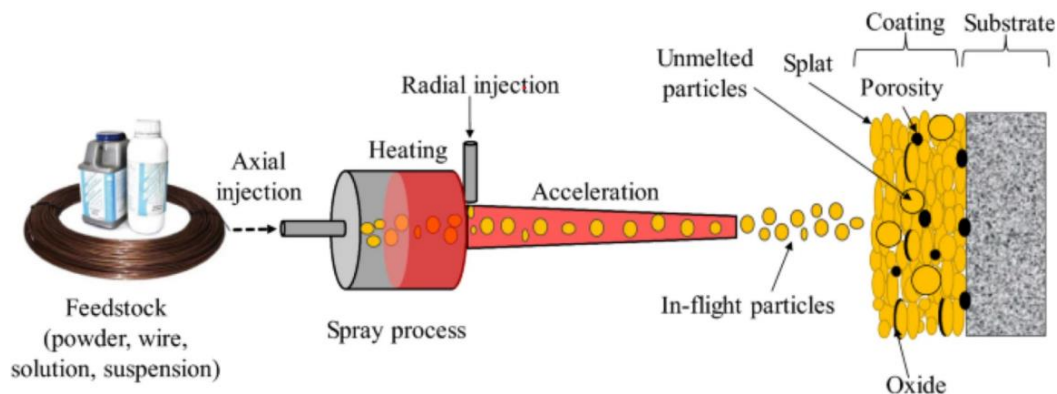
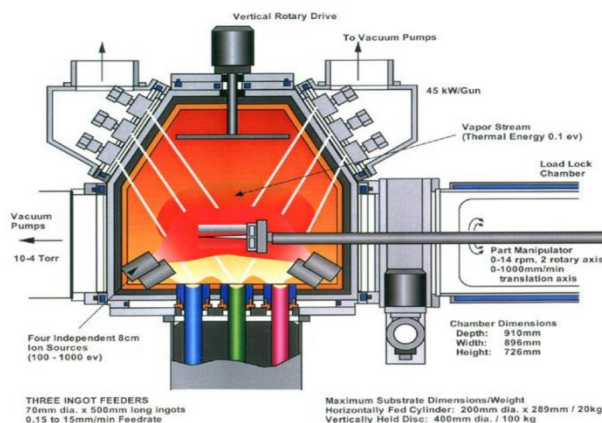


图 1-1 热喷涂加工原理图^[23]

1.2.2 物理气相沉积

物理气相沉积技术的基本原理是利用物理方法，将固体材料转化为气相原子或分子，然后使这些气相粒子在基底表面沉积并凝聚成薄膜，以此完成涂层的制备^[24]，其加工原理图如图 1-2 所示。依据不同的沉积原理，物理气相沉积的主要实施方法涵盖真空蒸镀、溅射镀以及离子镀等。在这些方法中，离子镀的应用范围最为广泛。鉴于 PVD 技术具备沉积速度较快、绿色环保(不产生有害废弃物)、所制涂层质量与性能优良、加工温度较低等特性，它已成为海洋机械装备零部件进行表面强化处理与防护的一种关键技术手段^[24-26]。通过物理气相沉积技术能够有效改善金属材料的表面性能，从而提高其在各种应用领域中的使用寿命和可靠性。然而，该技术也存在着一些局限性，例如通过 PVD 技术制备的涂层成分均匀性较差、涂层较薄、生产效率低等。并且 PVD 技术需要在真空条件下进行，对环境条件要求过高，不易操作。

图 1-2 物理气相沉积加工原理图^[27]

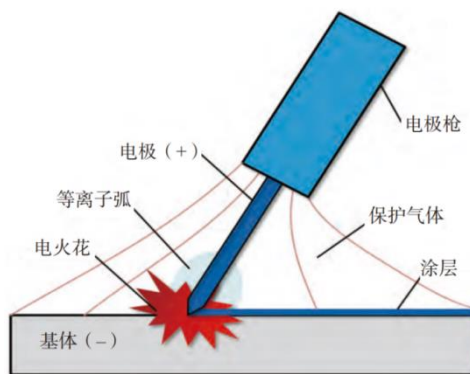
1.2.3 电火花沉积

电火花沉积技术是指在空气或者惰性气体的保护条件下^[28]，在基体材料表面生成高频率的瞬时脉冲，这一脉冲致使电极材料与基体材料受热熔化，进而使得电极材料融入基体材料之中，二者结合产生沉积层，最终实现对基材性能的改善^[29-30]，电火花沉积加工原理图如图 1-3 所示。相较于其他技术，电火花沉积技术优势显著。其设备体积小，操作便捷，灵活性较高，在沉积过程中产生的热应力小，且整个过程不会造成污染^[31]，基于这些特性，该技术在小型部件涂层制备以及缺陷修复领域得以广泛应用。近些年，在精密机械零件制造、关键零部件维修等方面，电火花沉积得到了普遍应用并且得到了业内的广泛认可^[32]。但是电火花沉积自身也存在一定的问题^[33]：

(1) 裂纹缺陷。在 ESD 加工时，因其快速冷却的特点，涂层内部很容易产生大量的残余热应力以及组织应力，这是裂纹产生的主要原因；

(2) 沉积效率低下，劳动强度偏高。ESD 加工过程中，材料的熔融量较少，单次放电所形成的微区范围狭小，致使沉积效率处于较低水平；

(3) 沉积层均匀性欠佳，涂层粗糙度大。一方面，不同的放电位置、沉积斑点的尺寸等影响了沉积的一致性；另一方面，电火花沉积主要依靠人工手动操作，人为因素的介入难以避免，这两方面因素相互叠加，共同致使沉积层均匀性欠佳，表面粗糙度偏大。

图 1-3 电火花沉积加工原理图^[34]

1.2.4 激光熔覆

激光熔覆技术发展于 20 世纪中期，随着激光器研究的发展成熟而逐渐成熟起来^[35]。激光熔覆技术的原理为，借助高能激光热源将熔覆材料熔化，并涂覆至基体表面，以此达成预期的耐蚀、耐磨以及耐高温等特殊性能要求^[36-37]。在激光的作用下，基材表面与熔覆材料能够同步熔化，且能迅速冷却，进而在基材表面制备出稀释率低、且具备良好冶金结合的熔覆层，如此一来，可显著提升基体材料表面的综合性能^[38]。

激光熔覆技术凭借其突出优势，在材料表面改性、精密零件修复以及关键部件如 3D 打印制造等方面得到了广泛应用。特别是在处理特殊环境需求的工件时，该技术通过显著减少贵金属的消耗，展现出了无可比拟的经济优势。与传统的电弧焊、电镀等技术相比，激光熔覆技术能够提供更优的表面质量，具体表现为更低的稀释率，可实现更为紧密的冶金结合以及生成均匀且致密的组织结构，这些特性确保了加工件的高品质与可靠性^[39-40]。

激光熔覆技术具备以下特点^[40-41]：

(1) 该技术通过高能量、高密度的激光束来实现材料的瞬间加热与快速冷却。由于对基材的热影响区域极小，能有效规避大幅变形，尤其适和金属零部件的局部加工处理。该特性使得所获涂层的组织呈现出细小且致密的状态；

(2) 激光束作用在材料表面的时间极短，输入能量得到有效控制，从而减少了基材的熔化量，节省了熔覆材料的使用。此特性不仅提升了工艺的经济性，还能够通过灵活调整加工参数，获得稀释率低且冶金结合优良的熔覆层，进一步增强了加工精度与性能；

(3) 激光熔覆技术具有广泛的材料兼容性，无论是粉末、线材、片材，还是其他任何固态金属材料，均可作为熔覆材料使用，极大地拓宽了技术的应用范围和灵活性；

(4) 激光束能够自动调整并对待处理工件及其复杂区域进行精确加工，这一特性简化了操作流程，便于集成到自动化生产线中，为实现大规模产业化生产提供了有力支持。同时，它也促进了生产过程的智能化与效率提升。

1.3 激光熔覆技术概述

激光熔覆技术作为一项融合了激光加工、精密数字控制以及先进材料冶金技术的综合性、环保型表面强化技术。发展于上世纪六十年代，历经国内外众多科研人员的深入探索与不懈努力，如今该技术已取得了显著进展与广泛拓展。在多个工业行业中扮演着至关重要的角色，对推动工业生产方式的革新与效率提升具有深远影响。

1.3.1 激光熔覆分类

激光熔覆所使用的熔覆材料的选择具有多样性，丝状、板状、粉末材料等皆可选用，其中粉末熔覆的应用相对更为普遍。如图 1-4 所示^[39,42]，依据熔覆材料输送方式的差异，激光熔覆主要分为预置粉末与同步送粉两大类。

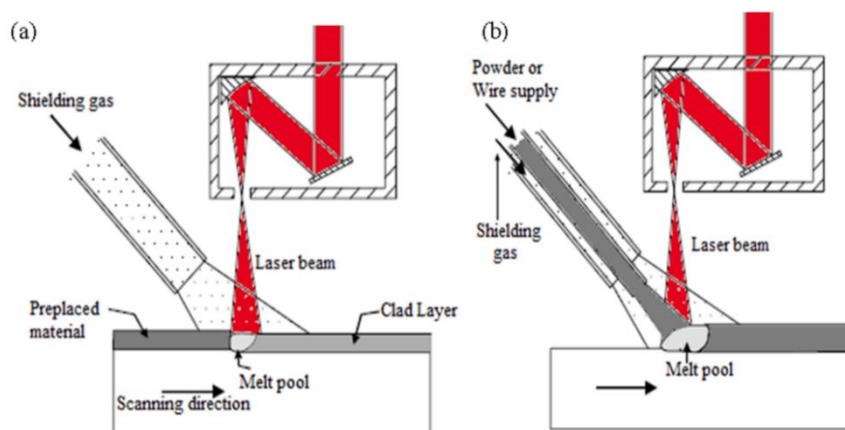


图 1-4 激光熔覆粉末输送方式示意图：(a)预置粉末；(b)同步送粉^[39]

预置粉末示意图如图 1.4(a)所示，它可以通过两种方式实现：一是借助特殊的粘结剂(如聚乙烯醇等)，将其与粉末混合后平铺在基体上，干燥后能够将粉末

材料牢固地粘附在基体上；二是直接将粉末均匀地平铺在基体表面，无需使用粘结剂。在加工时，激光束被聚焦于粉末表面，使粉末发生熔化，同时激光能量穿透粉末层，加热并熔化基体表面，进而达成基体与后续生成的熔覆层之间的稳固冶金结合。

但当在加工过程中使用粘结剂时，在激光加热期间，受到热量作用的粘结剂会分解产生气体。这些在熔覆进程中产生的气体，若在熔覆层快速冷却凝固之前未能完全逸出，便会以缺陷气孔的形式留在熔覆层内部，对熔覆层的质量造成不利影响。此外，多为高分子有机物的粘结剂，其分解产生的气体还可能对基体表面造成污染，降低其整体性能。另一方面，若不使用粘结剂，虽然避免了因粘结剂分解而产生的问题，但粉末在基体上的稳定性却大打折扣，容易发生脱落或流动，这对激光熔覆过程的稳定性和效率产生了不良影响，不利于整个熔覆过程的顺利进行。

同步送粉是一种高效的激光熔覆送粉技术，示意图如图 1.4(b)所示，它巧妙地利用气体作为载体，将粉末精准地吹送至激光直接作用的区域。在这一过程中，送粉与熔覆操作同步进行，确保粉末在激光的照射下迅速熔化，并与基体表面轻微熔合的基体材料紧密结合，最终生成冶金结合良好的熔覆层。此方法之所以被视为获取理想熔覆层的优选途径，主要得益于其几个显著优势：首先，同步送粉法能够确保粉末均匀且稳定地覆盖在基体表面，避免了粉末分布不均可能导致的熔覆层质量问题。其次，采用惰性气体作为送粉保护气，能够有效减小空气的影响，防止了粉末在到达高温熔池前的氧化，从而保障了粉末及熔覆层的纯净度和性能。此外，该方法还具备出色的位置控制能力和高度的可重复性，使得每一次熔覆操作都能达到预期的精度和效果。这些特点不仅便于实现自动化生产，使生产效率得到提升，还显著节省了人力资源，并确保了熔覆层质量的稳定。鉴于同步送粉法的上述诸多优点，为获得高质量的熔覆层效果，本文选择其作为的激光熔覆送粉方法。

1.3.2 激光熔覆工艺参数

激光熔覆层的好坏会受到诸多因素的影响，像工艺参数、材料自身特性，还有加工环境条件等。其中工艺参数对熔覆层的成型具有显著影响^[43-44]。合理选取

工艺参数,有助于生成晶粒分布均匀、无气孔与裂纹等缺陷,并且与基材能够形成优良冶金结合状态的熔覆层。激光熔覆所涉及的关键工艺参数包括激光功率、扫描速度、送粉速度以及搭接率等^[44-46]。

激光功率在一定程度上决定了熔覆层成型质量。在激光熔覆过程中,激光功率作为能量输入的核心控制参数,对熔覆层的熔化深度、宽度、稀释率以及显微组织等方面,均发挥着极为关键的影响作用。通常,激光束所携带的能量随着激光功率的增大而增大。此时,用于熔化金属粉末与基材的能量增多,进而促使熔覆层的熔化深度加深、宽度变宽,最终形成更厚的熔覆层以及更宽的熔池。当激光功率不断增加时,基材吸收的能量持续增多,这使得基材的熔化量随之加大,稀释率呈现出上升趋势。然而,当激光功率过高时,基材的过度熔化可能会引发变形和开裂等问题。而过高功率的激光束可能导致熔覆层中的晶粒尺寸增大,因为更高的能量输入促进了晶粒的生长。曹甫洋等人^[47],通过选取 5 种不同的激光功率(1000、1200、1400、1600 和 1800 W)在 Q235 碳素钢表面制备铁基合金熔覆层,对熔覆层的组织变化与力学性能变化进行了研究,研究表明:熔覆层组织由枝晶内马氏体、枝晶间铁素体与部分残留奥氏体构成。激光功率的持续增大,使得涂层厚度逐渐变厚,也使其稀释率得到相应提高。激光功率的不断增大,使得熔覆层的厚度与稀释率增加,二次枝晶界面逐渐大量溶解,残留奥氏体量不断降低。当激光功率为 1200 W 时,熔覆层的平均硬度最高为 606.4 HV_{0.5},是基材硬度的 3.6 倍,并表现出了优异的耐磨损性能。Yujiang Xie 等人^[48],采用不同激光功率在 EA4T 钢基体上制备 Fe314 合金熔覆层。结果表明,包层由平面、柱状、枝晶和等轴晶粒组成,晶粒形貌发生变化。熔覆层的截面尺寸随着激光功率的增大而增大;且随着激光功率持续增加,表层中 Cr、Ni 等合金元素的含量和熔覆层中奥氏体相的含量降低。熔覆层的整体硬度高于基材。表层硬度最高,为 1.5 kW,达到 609 HV_{0.2},表层硬度随激光功率的增加而降低,降至 493 HV_{0.2}在 2.4 kW 时。

扫描速度,即激光光斑于工件表面移动的速率,它直接决定了激光束与工件表面相互作用的时长。扫描速度越快,意味着激光束在工件表面的停留时间越短暂,在这种情况下,工件从激光束获取的能量减少,进而致使熔覆层的熔化深度随之减小。反之,扫描速度越慢,熔化深度越大。熔覆层的冷却速度还受到扫描

速度的影响：扫描速度越快，熔覆层拥有的冷却速度越快，这有助于细化晶粒并减少裂纹的形成。然而，过快的冷却速度也可能导致熔覆层内部产生较大的残余应力。而对于熔覆层的显微组织来说，较慢的扫描速度可能导致晶粒粗大，而较快的扫描速度则有助于形成细小的晶粒结构。贺天柱等人^[49]，采用不同激光扫描速度在 304 不锈钢的表面成功制备出了 316L 熔覆层。随后，针对该熔覆层的物相组成、显微组织以及力学性能展开了深入研究。研究结果显示，随扫描速度的增加，激光能量密度相应减小，熔覆层的冷却速度加快，这使得熔覆层的晶粒尺寸逐渐减小。此外，熔覆层的硬度与扫描速度之间存在正相关关系，1400 mm/min 制备的熔覆层硬度达到最高值，为 275 HV_{0.3}。此时，摩擦系数降至 0.424，磨损率为 $2.29 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ ，磨损机理为磨粒磨损。Haozheng Wang 等人^[50]，在 45 钢基体上制备了 $(\text{Fe}_{0.497}\text{Cr}_{0.243}\text{Mo}_{0.084}\text{B}_{0.093}\text{C}_{0.084})_{98}\text{Nb}_2$ 涂层。研究了扫描速度对熔覆层硬度和耐腐蚀性的影响。涂层内的非晶含量由激光扫描速度所决定，其原理是通过改变热输入，进而对稀释速率以及实际冷却速率产生影响。当扫描速度提升时，涂层展现出更高的硬度与更优的耐腐蚀性。这一现象可归结于细晶强化、分散强化以及非晶相的生长。

送粉速度是指在激光熔覆操作中金属粉末向熔池输送的速率，它对熔覆层的厚度与表面质量有着直接且重要的影响。送粉速度越快，意味着一定时间内进入熔池的粉末材料越多，相应地，熔覆层的层厚也会增加。然而，过快的送粉速度可能导致粉末未能充分熔化，影响熔覆层的致密性和结合强度。送粉速度还会影响熔覆层的表面质量。送粉速度过快可能导致表面粗糙度增加，因为部分粉末未能完全熔化而在表面形成堆积。赵明娟等人^[51]，运用激光熔覆技术制备出了 CNTs-SiC/Ni 复合涂层，并针对送粉速度对该复合涂层组织结构及性能的影响展开研究。研究发现，送粉速度的逐步提升，使熔覆层组织呈现出先变细小致密而后变粗大的变化趋势，涂层硬度变化为先增加而后降低，摩擦系数与磨损量的变化趋势则均与硬度变化相反。送粉速度达到 30 g/min 时，涂层的显微组织呈现出细小均匀且致密的状态，此时涂层硬度最高可达 429 HV_{0.2}，相较于基体 45 钢，硬度提升了将近 1 倍；磨损量最低为 0.0144 g，平均摩擦系数最小为 0.22。Linsen Shu 等人^[52]，研究了进粉速率对 IN718 补粉液压柱钢的影响。当激光功率恒定时，镀层中 Ni₃Fe 相的体积分数明显先增大后减小，熔覆试样的力学性能随着粉

末进料速率的增加而先升高后降低。当送粉速度为 20 g/min, 激光功率为 1800 W 时, 其屈服强度为 1052 MPa, 抗拉强度为 1260 MPa, 均达到最大值表现出较好的力学性能。在电化学检测中, 当激光功率恒定时, 涂层的耐腐蚀性先增加, 然后随着送粉速度的增加而降低。

搭接率是指相邻的熔覆道之间的重叠程度, 计算公式^[53]如(1-1)所示, 图 1-5 给出了多道熔覆过程中搭接率的示意图, 图 1-6 为不同 R 值搭接率示意图;

$$R = \frac{D}{W} * 100\% \quad (1-1)$$

式中, R : 搭接率, D : 相邻熔覆轨道的重叠宽度, W : 单道熔覆的宽度。

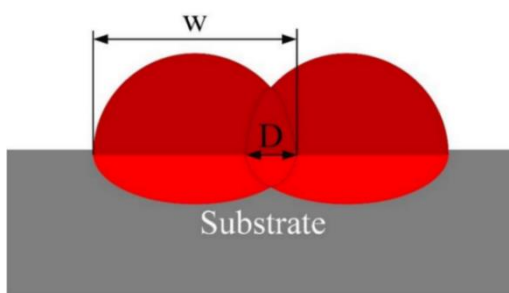


图 1-5 搭接率示意图



图 1-6 不同 R 值搭接率示意图: (a)R 值较小; (b)R 值适中; (c)R 值较大^[53]

它直接影响到熔覆层的表面粗糙度和均匀性。搭接率较低时, 两个熔道间会出现明显的凹陷区。搭接率越高, 邻近熔道之间会出现凹陷区域, 熔覆层的表面粗糙度一般会随之降低。然而, 一旦搭接率过高, 重叠区域的均匀性就容易变差, 进而对熔覆层的整体性能产生不利影响。搭接率对于熔覆层的均匀性有着重要作用。适宜的搭接率能够保障熔覆层表面平坦, 且厚度均匀一致; 但要是搭接率过高, 就可能造成局部区域厚度出现异常, 过厚或者过薄, 最终对熔覆层的质量造成不良影响。李晓磊等人^[54], 对激光熔覆搭接率与熔覆涂层耐蚀、耐磨损性能之间的关系进行了研究。制备了以搭接率为变量的涂层, 对不同搭接率参数与涂层组织和性能之间的关系进行了研究, 研究表明, 40%的搭接率时, 材料耐腐蚀性表现最佳。Fei Wang 等人^[55], 研究了不同激光熔覆搭接率对 TC4 合金上涂覆 Ni60 涂层的耐磨性和硬度的影响。结果表明, 搭接比为 30%的 Ni60 涂层形貌最好, 无明显缺陷。该参数下涂层的显微硬度为 900 HV, 约为基材(360 HV)的 2.5 倍。

涂层的磨损量为 5.05 mg，约为基材(44.23 mg)的 11%。涂层的平均摩擦系数约为 0.41，是基材(0.65)的 63%。

激光熔覆层的质量与性能好坏在一定程度上可以说是由工艺参数来决定的。在实际应用中，需要根据具体需求和材料特性合理调整这些工艺参数以获得最佳的熔覆效果。

1.3.3 激光熔覆材料

激光涂层的构造历程，融合了复杂的物理化学反应与熔体极速冷却的过程。在这一动态转变中，激光熔覆材料作为关键因素，直接关联到涂层的最终形态质量与性能表现，其重要性不言而喻。在筛选适宜的激光熔覆材料时，必须秉持全面考量的原则：既要重视材料在涂层应用中的实用效能，也不可忽视其涂覆工艺性的优劣，特别是需细致评估熔覆材料与基底材料在热膨胀系数、润湿行为及相容性等关键属性上的匹配度，以确保涂层结构的稳定性与性能的卓越性^[56-57]。

激光熔覆所采用材料，依据其原始状态划分，主要可以划分为粉末状、膏状、丝状、薄板状以及棒状这几种类型。在实际应用中，粉末状材料的使用频率最高。当下，常见的激光熔覆粉末材料，若按照材料成分与特性进行分类，主要包括自熔性合金粉末、复合粉末、高熵合金粉末以及陶瓷粉末^[58]，常用熔覆材料分类如表 1-1 所示。

表 1-1 常用熔覆材料分类

粉末类型		熔覆材料
自熔性合金粉末	钴基粉末	纯 Co、CoCrFe 等
	铁基粉末	低碳钢、高碳钢、不锈钢等
	镍基粉末	纯 Ni、NiAlMoFe、镍包铝等
金属基复合粉末	硬质陶瓷材料	WC、SiC、TiC、NbC、Cr ₃ C ₂ 、TiN、Si ₃ N ₄ 等
	难熔金属材料	Mo、W、Ta 等
	陶瓷粉末	Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 、NiAl-SiC、Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 、ZrB ₂ -SiC-ZrC 等
高熵合金粉末		CoCrFeNiAl、AlCoCrFeNi、WMoTaNbV 等

(1)自熔性合金粉末

自熔性粉末，是指在其合金粉末体系中，包含具有强大脱氧能力与自熔作用

的元素，典型的元素有 Si 和 B 等。在激光熔覆作业过程中，Si、B 等元素发挥着造渣的重要功能，在高温环境下，这些元素会率先与粉末内的 O 元素以及基体材料表面的氧化物发生反应，一同熔融形成熔点较低的硼硅酸盐等物质，这些物质会覆盖在熔池表面，宛如一层保护膜，可以有效阻止液态金属的过度氧化。与此同时，这种保护机制对于熔体与基体金属之间的润湿性也有提高，还可以降低熔覆层中杂质夹杂的情况以及含氧量，最终使得熔覆层在工艺成形方面的性能得到显著提升^[59]。应用较为广泛的自熔性合金粉末包括铁、镍以及钴基合金粉末。

钴基粉末^[60]以其卓越的耐高温和耐腐蚀特性，在修复或加固处于极端工作条件的零部件上表现出色，尤其适用于核电、冶金及石油化工等领域中的管道、阀门等关键部件。然而，由于其高昂的价格，钴基粉末并不适合大规模工业化生产的应用场景。相对而言，铁基粉末^[61]则以其出色的耐磨损性能和亲民的价格，在提升铸铁表面性能方面得到了广泛应用。不过，铁基粉末的自熔性较弱，抗氧化能力不足，且熔覆层中易于产生气孔等缺陷，这些因素在一定程度上限制了其更广泛的应用范围。与前两者相比，镍基粉末^[62]则融合了耐磨损、抗腐蚀等多项优异性能，加之其合金粉末原料充足，使得生产成本相对较低。但是，镍基粉末的耐热性能差，在一些高温环境服役时其表现较差，限制了其应用前景^[58-59]。

(2) 复合粉末

复合粉末是由具备高熔点特性的硬质陶瓷材料或金属材料作为增强相与金属材料混合或复合而成的粉末体系。常见的增强相有，碳化物(如 TiC、SiC、WC 等)、氧化物(如 Al_2O_3 、 ZrO_2 等)、氮化物(如 TiN、 Si_3N_4 等)^[59]。这种结合将金属材料的高强度、高韧性、优秀的工艺性的特点与陶瓷材料突出的耐磨损、耐腐蚀、耐高温以及抗氧化的特性巧妙地融合在一起，进而制备出具备优良综合性能的涂层。复合粉末已经在航空航天和生物医学等众多领域内得到了广泛的应用。但是在实际加工过程中，由于表面张力和气体溶解度的影响，复合粉末涂层很容易形成气孔缺陷。此外，由于陶瓷材料粉末与基体金属在热膨胀系数、弹性模量以及导热系数等方面存在着较大差异，这使得在激光熔覆过程中，熔覆层极易产生裂纹和孔洞等缺陷。而这些缺陷的出现，会导致涂层的性能下降，其使用寿命也会相应缩短^[63-64]。

相比之下硬质高熔点金属颗粒作为增强相与金属基粉末组成的复合粉末拥有更优秀的性能。硬质高熔点金属颗粒本身就具有极高的硬度和耐磨性。当这些颗粒作为增强相加入到复合粉末中，并通过激光熔覆技术沉积在基材表面时，能够显著地提高涂层的力学性能。硬质高熔点金属颗粒通常具有较高的熔点和良好的化学稳定性，这使得它们能够在高温和恶劣环境下保持稳定的性能。因此，当这些颗粒作为增强相时，可以提高复合材料的热稳定性和耐腐蚀性，使其能够在更广泛的应用领域中发挥作用。并且，金属颗粒与金属基粉末往往拥有相近的热膨胀系数和导热系数，在激光熔覆过程中不易产生气孔和裂纹等缺陷。目前，人们在这方面的研究目前还处于较为缺乏的状态。

(3)陶瓷粉末

陶瓷粉末主要有硅化物粉末以及氧化物粉末，其中氧化物陶瓷粉末(如 Al_2O_3 和 ZrO_2)又占据主导地位。鉴于陶瓷粉末拥有卓越的耐磨损、耐腐蚀、耐高温以及抗氧化性能，故而常被应用于制备高温耐磨、耐蚀涂层和热障涂层。然而，由于前面所提到的陶瓷材料在热膨胀系数、导热系数等关键性能上与基体金属存在着较大的差异，这种差异致使涂层内部容易出现裂纹、气孔等缺陷，这严重制约了陶瓷粉末的发展与应用^[64-65]。

(4)高熵合金粉末

在 2004 年，Jien-Wei Yeh 等人^[66]率先引入了高熵合金(High-Entropy Alloys, HEAs)的概念。这类合金由五种或更多种元素以等摩尔或接近等摩尔的比例混合而成，这一创新为探索 and 开发新型合金系统开辟了全新的道路，并迅速赢得了材料科学研究领域的广泛关注与深入研究。高熵合金粉末由多种金属元素组成，通常具有硬度高、耐腐蚀、抗氧化等优异性能，这些性能在熔覆后能够显著提升基体材料的表面性能。激光熔覆材料高熵合金粉末具有性能优异、组织均匀、稀释率低、结合强度高和制备过程灵活等优点，但同时也存在成本较高、制备难度大，化学成分复杂等缺点。

1.4 316L 不锈钢表面激光熔覆的研究现状

运用激光熔覆技术，能够在 316L 不锈钢基材表面成功制备出基体与涂层之间达到优异的冶金结合效果并且具备优越性能的涂层。这一特性使得激光熔覆成

为 316L 不锈钢表面处理的优选方案。近年来，国内外学者在该领域开展了多方面、多角度的研究探索。

众多研究者在 316L 不锈钢的涂层强化方面尝试了不同熔覆材料的熔覆涂层，如通过合金化来强化涂层，其中张彦超等人^[67]通过激光熔覆技术在 316L 不锈钢表面制备一层 Stellite6 合金涂层。研究发现，涂层组织由多种不同形态、尺寸的晶粒组成。涂层的平均硬度达到了基体 316L 的 2.3 倍，硬度值最高达到了 556.8 HV。在进行高温腐蚀后，316L 表面产生了许多氧化物，并有大量的腐蚀坑出现；仅有少量的氧化物出现在 Stellite6 涂层的表面，并没有产生明显的腐蚀坑，较好地保持了涂层原样。通过在 316L 基体上制备 Stellite6 合金涂层有效地提高其高温耐腐蚀性能。Jeyaprakash Natarajan 等人^[68]研究了在 316L 钢基体上激光熔覆制备 Colmonoy-6 颗粒涂层显微组织检查表明，熔覆区域由 γ -镍基体中的枝晶和枝晶间结构的硬 Laves 相组成。基板和包覆样品在电化学工作站中以不同的时间间隔(0、18、42 和 70 小时)对基材和熔覆样品进行腐蚀测试发现 42 小时熔覆样品在熔覆样品中表现出较低的值($2.70147248 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$)，并且与其他基材和熔覆样品相比具有更高的耐腐蚀性。此外，42 小时熔覆样品的粗糙度值较低 ($R_a=3.795 \mu\text{m}$)，从而提供最大的耐腐蚀性。

杨健等人^[69]为增强 316L 不锈钢表面的耐腐蚀特性，采用了镍基自熔合金 Ni-Cr-B-Si 粉末作为熔覆层的熔覆材料，通过激光熔覆技术，成功地在不锈钢基板上制备出了一层 Ni-Cr-B-Si 涂层。研究发现，该涂层内部展现出了多样化的晶体结构，包括平面晶、胞状晶、柱状晶以及等轴晶。在电化学测试中，该涂层表现出了显著的提升，自腐蚀电流密度相比与基材，大幅度降低了 71.84%，从而展现了卓越的抗腐蚀性能。Bolin Li 等人^[70]通过激光粉末床熔凝技术制备了不同 Mo 颗粒含量的 316L 不锈钢样品，结果表明，添加 0~10 wt.% 的 Mo 颗粒可以改变 316L 不锈钢的晶体取向，提高其强度、耐磨性特别是当 Mo 含量为 5 wt.% 时，LPBF316L 不锈钢形成了 $\alpha\text{-Fe}/\gamma\text{-Fe}$ 比例相近的双相结构，其抗拉强度达到 830 MPa 左右，摩擦系数为 0.421 μm 。Mo 颗粒的加入有利于使试样表面 Cr_2O_3 含量从 13.48% 提高到 22.68%，316L 不锈钢的腐蚀电流密度从 569 nA 下降到 6 nA，而力学性能保持良好。

还有学者尝试了添加陶瓷颗粒(WC、TiC、NbC 等)，通过颗粒强化的方式

来提高涂层的综合性能,如 Hongchuan Li 等人^[71]通过激光熔覆技术使用 316L 粉末与不同含量的 WC 粉末混合后的复合粉末在 316L 不锈钢板上制备了熔覆涂层。研究发现,随着 WC 数量的提高,316L/WC 复合涂层的平均晶粒尺寸变小,细化程度变高。316L/18 wt.% WC 熔覆层的平均硬度为 394.6 HV,是 316L/0 wt.% 291.35 HV 平均硬度的 1.35 倍。316L/18 wt.% WC 涂层的摩擦系数仅为 0.21,是 316L/0 wt.% WC 涂层摩擦系数的 34.4%,根据 XRD 结果,最终析出的原位硬质相 WC、CrFe₇C_{0.45} 和 Mo₂C 起到了良好的抗磨作用。Tommaso Maurizi Enrici 等人^[72],也研究了 WC 颗粒与 316L 不锈钢复合涂层对 316L 不锈钢基体的影响。结果表明,316L+20wt.%WC 复合材料的微观结构由部分溶解的 WC 颗粒组成,这些颗粒均匀分布在由反应碳化物网络增强的奥氏体基体中。这些混合反应碳化物是由富含 W 和 C 的液体形成的,这是由于原始 WC 颗粒在沉积过程中与熔融金属接触时溶解所致。

Jinsu Yu and Hsinshen Ho 等人^[73]为了提高 316L 粉末制备(Ti, Nb)C 陶瓷增强复合涂层的显微硬度和耐磨性,采用激光熔覆的方法将 TiC 和 NbC 陶瓷颗粒引入到 316L 粉末制备(Ti, Nb)C 陶瓷增强复合涂层中。结果表明,TiC 和 NbC 颗粒分布在晶界处,有效抑制了晶粒长大,细化了显微组织。此外,由于晶粒细化固溶强化的协同作用,涂层硬度得到了提高。复合涂层的摩擦系数和横截面积分别为 0.381 和 8164.732 μm^2 ,分别是 316L 涂层的 0.846 和 0.603 倍,TiC 和 NbC 颗粒的加入大大降低了涂层的磨损程度。Weiguang Yang 等人^[74]在 316L 不锈钢的表面采用激光熔覆技术制备了不同 TiC 含量的 316L-纳米 TiC 金属陶瓷强化层。研究发现,强化层中观察到 TiC 颗粒的扩散,并且在强化层中检测到了 TiC 相。强化层的相组成为 TiC、(Fe, Ni)及铁素体相,Ti、Fe、Ni 等元素在基体 316L 中及强化层组织间明显扩散。从上至下,强化层的组织结构为:等轴晶、树枝晶、胞状晶。强化层不同区域的结构存在差异,沿强化层表面至界面处树枝晶逐渐减少,硬质相纳米 TiC 颗粒含量减少。与 316L 基体相比,强化层的显微硬度明显提高。当添加 50 wt.% TiC 时,强化层平均硬度是 316L 基体的 1.9 倍,最高可达 408.9 HV。

还有学者对不锈钢表面制备激光熔覆涂层后的热处理进行了研究。邓德伟等

人^[75]，采用 316L 不锈钢粉末开展了不同工艺参数条件下的激光熔覆实验，并针对熔覆后的试样进行了激光重熔与热处理。研究结果显示，激光熔覆层内部所产生的残余拉应力大约为 230 MPa。在基体中，距离熔覆层越远的位置，其所存在的残余拉应力越小。一般来说，激光功率、扫描速度以及熔覆的层数，都会对熔覆层的残余应力产生影响。而激光重熔与热处理这两种处理方法，均能够显著降低熔覆层内部的残余应力。其中，激光重熔处理消除残余应力的效果有限，最多可降低 55.9%；而热处理工艺在降低残余应力方面效果更为显著，可使残余应力降低 70%以上，当热处理工艺为温度 800 °C，保温 2 小时时，残余应力可降低 83.8%。

目前关于 316L 不锈钢表面激光熔覆的研究主要的方向集中在不同的熔覆材料上，研究较多的多为自熔性合金粉末与复合粉末，其中对复合粉末的研究又主要集中在硬质陶瓷复合粉末，对于硬质难熔金属复合粉末的研究则较少。而对于涂层的强化方式主要集中在合金强化与颗粒强化，很少有研究能够同时兼顾这两种强化。

1.5 本文主要研究内容

本文的研究主要集中于改善 316L 不锈钢表面硬度较低、耐磨损性能较差与抗氯离子点蚀能力差的现象。采用同轴送粉激光熔覆技术，选取球形硬质难熔金属 Mo 颗粒作为增强相，与 316L 不锈钢粉末按照不同比例混合后的复合粉末作为熔覆材料，制备了不同钼含量的 Mo/316L 颗粒增强金属基复合涂层(Particles Reinforced Metal Matrix Composite Coatings, PRMMCC)。对涂层的金相组织、硬度、元素分布、摩擦磨损性能、抗点蚀性能以及后续热处理等方面进行了研究，具体研究内容如下：

(1) 激光熔覆工艺参数优化

对于激光熔覆过程中影响涂层质量与性能的工艺参数(激光功率、扫描速度、送粉量)，设计正交实验，选择涂层稀释率、硬度、成形系数与激光能量密度作为评价标准。研究了工艺参数对涂层质量与性能的影响，从而确定了激光熔覆技术制备 Mo/316L 颗粒增强金属基复合涂层的最佳工艺参数。

(2) 不同 Mo 颗粒含量对 Mo/316L 激光熔覆涂层的组织与性能的影响

研究 Mo 颗粒含量对熔覆涂层组织和性能(硬度、耐磨损性能、抗点性能)的影响。在 316L 不锈钢粉末中分别添加 0%、6%、10%、14%、18%的球形金属 Mo 颗粒,采用优化后的工艺参数进行激光熔覆。研究球形金属 Mo 颗粒对 Mo/316L 复合涂层的强化机理,选出最佳的 Mo 颗粒添加量。

(3) 不同退火温度对 Mo/316L 激光熔覆涂层的组织与性能的影响

研究不同退火温度对涂层组织和性能(硬度、耐磨损性能、抗点性能)的影响。激光熔覆组织内部存在很大的残余内应力,状态是亚稳态,因此后续的去应力退火热处理是生产和研究中不可或缺的处理,其次,热处理可以使得 Mo 元素在涂层中得到进一步扩散。使用选出的最佳 Mo 颗粒添加含量,制备 Mo/316L 复合涂层。设计不同退火温度(400 °C、500 °C、600 °C)保温 2 小时,随炉冷却,对 Mo 颗粒在涂层热处理过程中的强化机理进行进一步研究。

第2章 实验材料、设备及研究方法

2.1 引言

本章节主要对实验材料、制备技术和样品的表征方法进行了详细的介绍。通过鼓式混粉机将 316L 不锈钢粉末与不同比例的金属 Mo 颗粒进行混合，采用 LAM 400S 激光熔覆设备进行加工，并探究了加工样品的表征方法和性能测试方法，主要包括 SEM、EBSD、XRD、三维形貌、力学性能与电化学性能等。

2.2 实验方案

本研究设计在 316L 不锈钢基板上通过激光熔覆技术制备出具有一定厚度的高硬度、高耐磨损、高耐蚀并且与基板冶金结合良好的 Mo/316L 复合涂层，并对其性能机理进行研究。实验方案设计如图 2-1 所示。

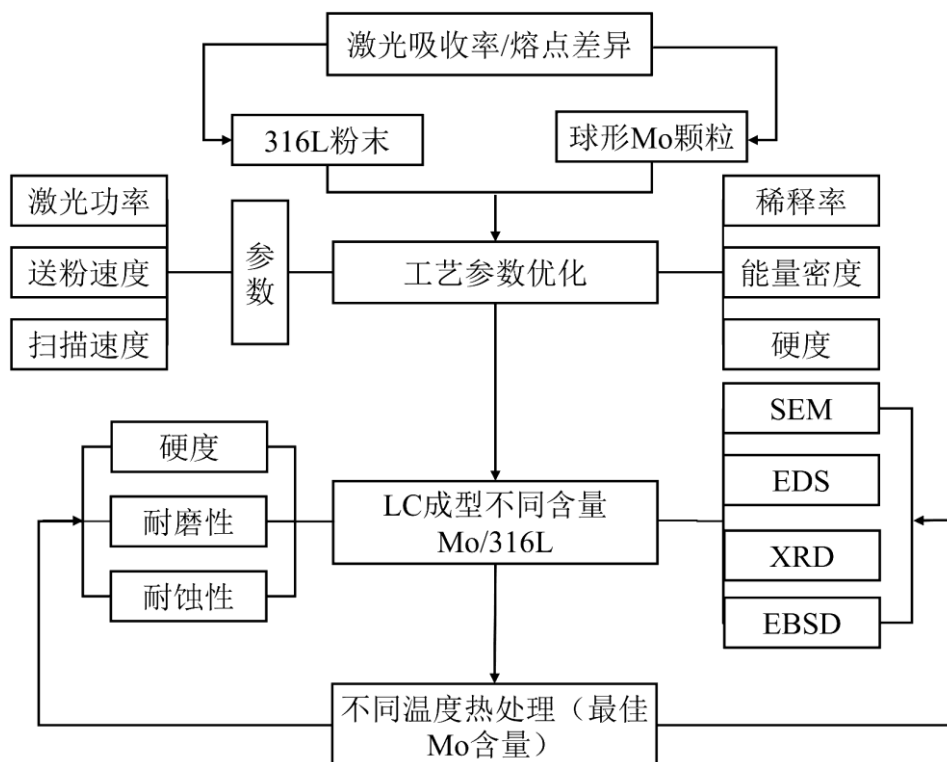


图 2-1 实验方案设计

2.3 实验材料

2.3.1 基板材料

激光熔覆试验的基板材料选为 316L 不锈钢，具体化学成分列于表 2-1。使用电火花线切割机器将 316L 基板切割成 100 mm×100 mm×10 mm 尺寸的基板，用于激光熔覆工艺参数优化和涂层组织、摩擦磨损性能以及抗点蚀性能研究的激光熔覆涂层制备基板。将切割后的基板表面打磨平整，使用无水乙醇清洗并吹干。

表 2-1 316L 基板金属材料化学成分(wt.%)

Element	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	C	Fe
Content (wt.%)	16.53	10.08	2.04	1.17	0.46	0.032	0.003	0.021	Bal.

2.3.2 激光熔覆涂层材料

在实验中制备熔覆涂层使用的粉末分别为 316L 不锈钢粉末(30 μm~60 μm)、Mo 颗粒粉末(Mo≥99.99%，30~60 μm)，表 2-2 为 316L 不锈钢金属粉末材料化学成分。为了保证基板和激光熔覆涂层的整体性能稳定，仍然使用 316L 不锈钢合金粉末作为包覆材料，并且其与基板物理、化学性质相同，对提升涂层与基板之间的结合强度，减少裂纹与气孔等缺陷有利。图 2-2 是 316L 不锈钢粉末、Mo 颗粒粉末的微观形貌。

表 2-2 316L 不锈钢金属粉末材料化学成分(wt.%)

Element	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	C	Fe
Content (wt.%)	16.36	10.68	1.91	0.60	0.36	0.05	0.02	0.04	Bal.

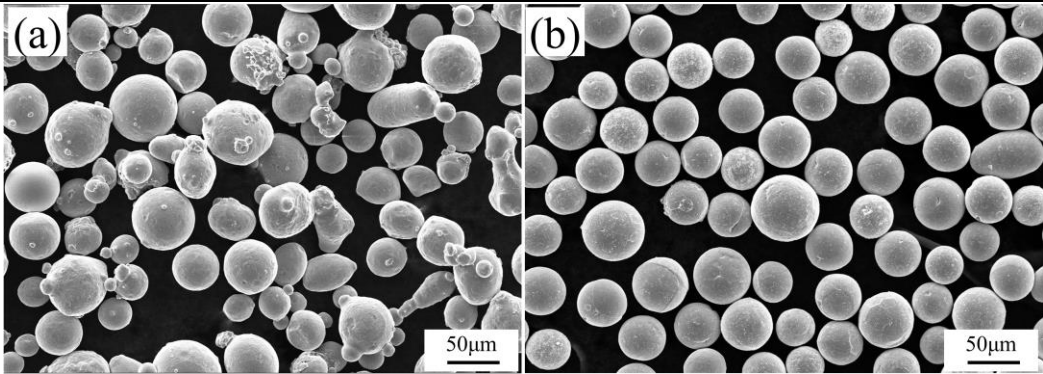


图 2-2 粉末扫描电子显微镜下的形态：(a)316L 粉末；(b)Mo 粉

2.4 实验设备

2.4.1 粉末处理

将 316L 不锈钢粉末与 Mo 颗粒粉末分别以不同比例混合，在混合粉末时，为了确保粉末能够均匀混合，使用鼓式混粉机如图 2-3(a)，以 80 r/min 的转速混料 4 个小时以达到实验要求，之后采用箱式烘干机如图 2-3(b)，对粉末样品在 120 °C，进行烘干 2 小时，来去除粉末样品中的水分，以增加粉末的流动性，提高其熔覆涂层的成型质量。

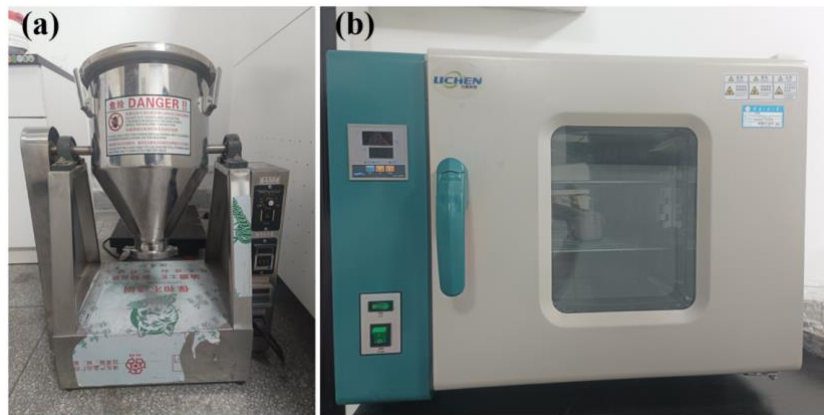


图 2-3 (a)鼓式混粉机；(b)箱式烘干机

2.4.2 激光熔覆试样制备

本实验采用的激光熔覆设备为 LAM 400S 送粉式三轴惰性气体保护 3D 打印机，如图 2-4 所示。LAM 400S 搭载 2000 W 光纤激光器，激光波长 1070 ± 10 nm，采用同轴环形送粉。激光熔覆设备由激光器、激光打印头、送粉器、水冷机、封闭仓和加工平台等组成，在激光熔覆过程中使用高纯度氩气(99.99%)作为送粉气和保护气。



图 2-4 LAM 400S 送粉式三轴惰性气体保护 3D 打印机

2.4.3 后处理

激光熔覆技术由于其急冷急热的特性会导致样品产生不均匀的温度场，会在熔覆层内部产生较大的残余应力，因此需要对涂层样品进行后续退火热处理。去应力退火具体操作是把工件加热到低于 A_{c1} 线的某个特定温度，维持该温度一段时间进行保温，随后再使其冷却，借此实现消除残余内应力的工艺。是专门用于减少或消除金属材料或工件在制造、加工、焊接、冷加工（如冲压、锻造、弯曲等）或装配过程中产生的残余内应力的热处理工艺。将涂层样品使用线切割切割成适当的尺寸，使用上海钜晶 SXL-1200C 箱式电阻炉如图 2-5(a)，分别进行 $400^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$, $500^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$, $600^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 的去应力退火，样品随炉升温，随炉冷却，热处理工艺路线见图 2-5(b)。

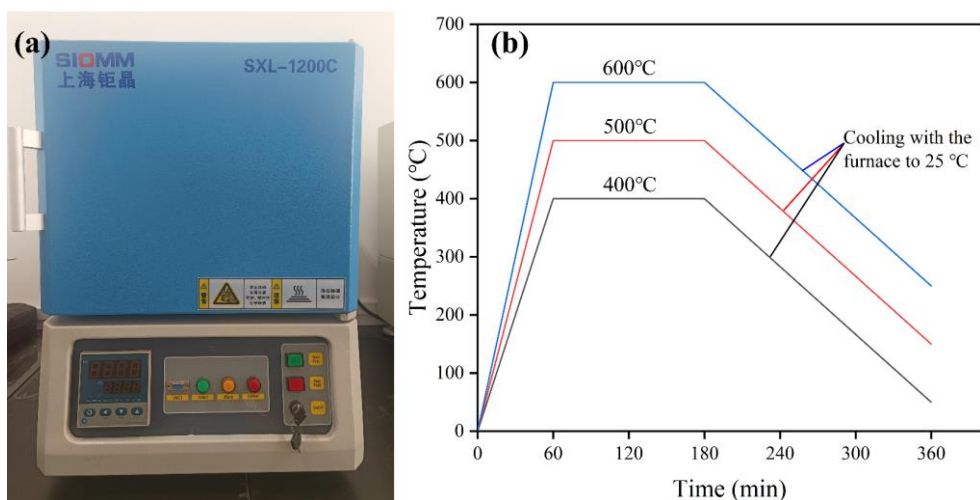


图 2-5 (a)上海钜晶 SXL-1200C 箱式电阻炉；(b)热处理工艺路线

2.5 研究方法

2.5.1 物相分析

将制备好的激光熔覆涂层切割成尺寸为 $10\times 10\times 10\text{ mm}$ 的试样，利用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)对熔覆层进行物相测定。本实验所采用的 X 射线衍射仪为日本理学 Smartlab SE 型 X 射线(粉末)衍射仪，如图 2-6 所示。测试条件为：Cu 靶 $K\alpha$ 线，连续扫描方式，扫描角度为 $10\sim 90^\circ$ ，扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ ，管电流为 150 mA ，管电压为 40 kV 。使用 Jade6.0 软件对测试数据进行分析，结果与标准 PDF 卡片对比，确定物相组成。



图 2-6 日本理学 Smartlab SE 型 X 射线(粉末)衍射仪

2.5.2 组织分析

(1) 试样制备

选取切割后尺寸为 $10\times 10\times 10\text{ mm}$ 的试样，选用 400~3000 目的砂纸对试样进行粗磨与精磨，每次更换不同目数的砂纸时，试样要转 90° 以更好的消除划痕。之后，采用自动抛光机选用不同型号的抛光悬浮液进行进一步的抛光处理，最终制得表面无划痕、呈镜面的测试样品，所使用的抛光机为 BUEHLER Auto Met 250 自动磨抛机，如图 2-7 所示。



图 2-7 BUEHLER Auto Met 250 自动磨抛机

磨抛完成的试样用腐蚀试剂(C_2H_6O : HCl : HNO_3 : H_3BO_3 : $FeCl_3$ =25: 50: 20: 3: 3)对试样进行腐蚀,当试样表面出现淡黄色气泡时,立即取出样品用大量清水冲洗,然后使用无水乙醇洗涤并吹干。

(2) 金相观察

采用 Axiolab 5 蔡司光学金相显微镜(Optical Microscopy, OM)观察涂层表面和截面组织,为扫描电子显微镜拍摄划定区域,金相显微镜如图 2-8 所示。



图 2-8 Axiolab 5 蔡司金相显微镜

(3) SEM 形貌观察及能谱分析

采用捷克 TESCANA MIRA LMS 场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM),如图 2-9 所示,拍摄涂层截面显微形貌,并通过能量色散光谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)模块进行点扫描、线扫描和面扫描来检测涂层中金属元素的分布情况。



图 2-9 扫描电子显微镜

(4) EBSD 分析

本文采用型号为 Oxford C-nano 的电子背散射衍射仪(Electron Backscattered Diffraction, EBSD)对激光熔覆涂层的物相、晶粒取向和晶界角度进行分析,如图 2-10 所示。EBSD 的试样通过振动抛光制备,EBSD 的测试区域大小为 $2700 \times 2100 \mu\text{m}$,所有步长均采用 $3.4 \mu\text{m}$ 。其扫描结果均采用 Channel 5 软件对其分析,可以得出衍射质量图(Image Quality)、反极图(Inverse Pole Figure, IPF)和相图等。



图 2-10 电子背散射衍射仪

2.5.3 硬度测试

硬度实验选择 Smart Vicker 1000Z 维氏显微硬度计来进行,如图 2-11 所示。实验前将待测截面使用磨抛机进行抛光处理,在加载载荷为 200 gf ,加载时间 10 s 的条件下,对熔覆涂层进行打点测试硬度,每个试样打点数量为 10 个,计算硬

度平均值，以减小实验误差。



图 2-11 Smart Vicker 1000Z 维氏显微硬度计

2.5.4 摩擦磨损测试

(1) 摩擦磨损实验

采用 HT-1000 高温摩擦磨损试验机进行摩擦磨损实验，如图 2-12 所示。选用尺寸为 $10 \times 10 \times 4$ mm 的样块，经热镶嵌机镶嵌后，制成尺寸为直径 30 mm，高 5 mm 的摩擦磨损试样，摩擦磨损测试实验在室温条件下进行。摩擦副采用直径 6.0 mm 的 Si_3N_4 磨球，加载载荷 10 N，摩擦时间 60 min，磨痕半径为 3 mm，摩擦方式为无润滑的平面-球面的干滑动摩擦。

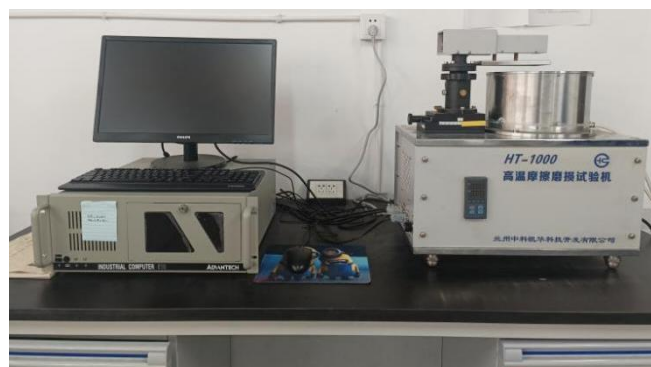


图 2-12 HT-1000 高温摩擦磨损试验机

(2) 三维形貌观察

采用 Super View1 光学 3D 表面轮廓仪，如图 2-13 所示，对试样摩擦磨损实验后的磨痕形貌进行观察，进一步测量磨痕的三维形貌，并对试样的磨痕深度进行测量。



图 2-13 Super View1 光学 3D 表面轮廓仪

2.5.5 电化学测试

采用线切割将试样切割成为 $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ 的圆柱体样块，使用磨抛机对样品表面进行磨光。本实验在室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下进行电化学测试，采用电化学工作站的型号为 CH760E，如图 2-14 所示。参比电极选用氯化银电极，选用铂片电极为辅助电极。现场配置浓度为 3.5% NaCl 溶液，用以模拟海洋环境。工作站扫描速率 $0.001\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ，测试电压范围为 $-1.6\sim 2\text{ V}$ ，对产生的电化学数据进行记录与分析处理用以评定样品的耐蚀性能。



图 2-14 电化学工作站

2.5.6 热力学测试

采用 HS-100B 高温差示扫描量热仪(Differential scanning calorimetry, DSC)对激光熔覆涂层进行 DSC 分析，以获取第二相的析出相转变温度与升温时热力学

信息，如图 2-15。实验样品重量为 20~30 mg，升温速率为 10 °/min，加热温度 1000 °C，实验温度波动 ± 0.1 °C，实验气氛为空气。



图 2-15 HS-100B 高温差示扫描量热仪

2.6 本章小结

本章节主要介绍了激光熔覆涂层的熔覆材料及处理方法，涂层的制备设备，并对基体粉末和增强体粉末的颗粒尺寸与形貌进行了统计分析。还介绍了性能测试方法及热处理工艺，表征测试方法用到了 OM、SEM、EBSD、EDS、XRD、三维形貌轮廓仪；性能测试介绍了试样的硬度、摩擦磨损、抗点蚀的性能测试。

第 3 章 激光熔覆工艺参数优化

3.1 引言

316L 不锈钢因其优异的性能，在航空工程、化工石化、船舶海洋、核工程等多个领域得到广泛应用。为获得性能更加优异，应用更加广泛的 316L 不锈钢，采用激光熔覆技术对 316L 不锈钢进行表面强化，在 316L 不锈钢表面制备金属基复合涂层。为制备缺陷最少，成型质量最好，性能优异的激光熔覆涂层。探究了激光吸收率对成型质量的影响，以选择合适的增强相。以激光功率、扫描速度、送粉量工艺参数为影响因素设计正交实验；选择涂层稀释率、硬度与激光能量密度作为评价标准，探究制备熔覆涂层的最佳工艺参数。

3.2 增强相的选择

激光吸收率是指光照射到物质上后，被物质吸收的热辐射能与投射到物质上的总热辐射能量之比。激光吸收率是一个重要的参数，它直接影响着激光能量的利用率和成型加工质量^[76]。不同金属材料的激光吸收率如图 3-1 所示。在激光 1064 nm 波长下，不锈钢的激光吸收率大于 Mo、Cu 和 Al 等金属材料。因此，在激光熔覆过程中不锈钢会比激光吸收率较低的金属材料吸收更多的能量，而激光吸收率较低的金属材料则有望以原始球形颗粒形态保留在不锈钢基体之中。

金属钼作为一种具有高硬度、强度的典型难熔金属，是一种潜在的涂层材料，可显著提高较软材料及其合金的耐磨性和表面硬度^[77]，同时钼还具有良好的耐腐蚀性能，作为涂层材料可以提高涂层的耐蚀性^[78]。与 316L 不锈钢基体相比，钼的熔点是现有金属元素中最高的，达到了 2622℃，要比 316L 不锈钢熔点高出 1172~1247℃^[79]。因此，将球形金属钼颗粒作为熔覆材料的增强相，有利于金属钼颗粒以较为完整的球形颗粒形态保留在熔覆涂层中，从而全面提高材料的性能。通过激光熔覆，将硬质金属钼颗粒添加到金属涂层基体中以获得高硬度的颗粒增强金属基复合涂层，这类涂层硬度高，抗点蚀能力好，结合力强，能够应用于各种复杂的服役环境^[80]。

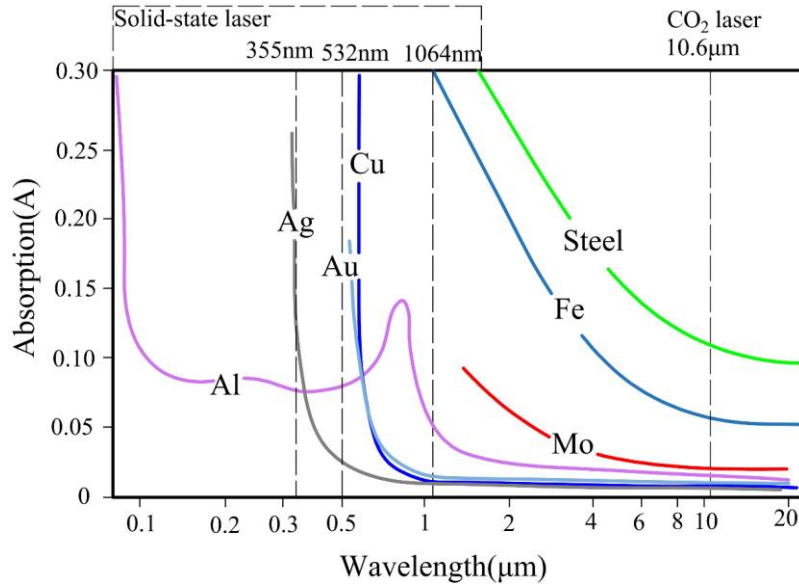


图 3-1 不同金属激光吸收率图^[76]

3.3 正交试验设计

在激光熔覆过程中，激光功率、光斑大小、扫描速度、搭接率和送粉量等工艺参数是决定熔覆涂层质量的关键因素。激光功率、扫描速度和送粉量在激光熔覆过程中直接决定能量输入、材料作用时间和材料供给效率，是影响加工质量与性能的核心参数。因此选取激光功率、扫描速度和送粉量为实验影响因素，设计三因素正交试验，正交试验工艺参数表如表 3-1 所示。设计光斑直径为定值 2.4 mm，搭接率为 50%，激光熔覆涂层为 2 层，采用“之”字形打印策略。

在激光熔覆过程中为确定各工艺参数的影响， E_D 作为单位体积的辐射能量指标被国内外研究学者所提出^[81]，可由公式 3-1 进行计算。

$$E_D = \frac{P}{DVt} \quad (3-1)$$

式中， E_D ：体积能量密度单位为 J/mm^3 ， P ：激光功率单位为 W， D ：光斑直径单位为 mm， V ：扫描速度单位为 mm/min， t ：层厚单位为 mm。过低的激光能量密度不足以充分熔化熔覆材料，导致熔覆质量低下，难以形成致密的冶金结合界面；相反，过高的激光能量密度则会造成熔覆涂层中的晶粒异常粗大，并引发基体材料显著的热变形和稀释率的增大，同时可能诱发气孔、裂纹等缺陷的形成，这些因素会极大的降低熔覆层的综合性能。

激光熔覆过程中的稀释现象，是熔覆涂层与基材形成冶金结合的基础。因此稀释率(η)也常用来评判熔覆层的质量。稀释率是指在激光熔覆或类似材料处理

表 3-1 正交试验工艺参数表

Number	Laser Power (W)	Scanning speed (mm/min)	Powder feed(g/min)	Overlap rate (%)	Spot diameter (mm)
1	1000	600	6	50	2.4
2	1000	800	8	50	2.4
3	1000	1000	10	50	2.4
4	1000	1200	12	50	2.4
5	1200	600	6	50	2.4
6	1200	800	8	50	2.4
7	1200	1000	10	50	2.4
8	1200	1200	12	50	2.4
9	1400	600	6	50	2.4
10	1400	800	8	50	2.4
11	1400	1000	10	50	2.4
12	1400	1200	12	50	2.4
13	1600	600	6	50	2.4
14	1600	800	8	50	2.4
15	1600	1000	10	50	2.4
16	1600	1200	12	50	2.4
17	1800	600	6	50	2.4
18	1800	800	8	50	2.4
19	1800	1000	10	50	2.4
20	1800	1200	12	50	2.4

过程中，因基板材料部分熔化进入熔覆涂层，导致涂层成分比例发生改变。过低的稀释率，会导致熔覆层与基板间的结合强度较差，影响整体的冶金结合效果；过高的稀释率，则意味着熔覆时基板材料大量熔化混入熔覆层中，这可能导致熔覆层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性等性能下降，还有可能增加气孔、裂纹等缺陷的产生风险。合理的稀释率有助于形成具有良好冶金结合、均匀成分分布和优异性能的熔覆涂层。公式(3-2)为应用较广的稀释率(η)计算公式^[82]，图 3-2 为单道熔覆层截面示意图。

$$\eta = \frac{h}{H + h} * 100\% \quad (3-2)$$

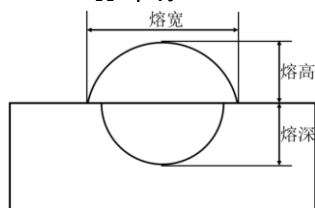


图 3-2 单道熔覆层截面示意图

式中, h 为熔覆层熔深, H 为熔覆层熔高。研究表明^[47,83], 对于不同的基材与熔覆材料, 最佳稀释率的范围是不固定的, 如铁基熔覆 Stellite6 合金的最低稀释率为 10%, 而镍基熔覆 Cr_3C_2 时则为 30%。本实验中熔覆层稀释率为 30%左右时, 熔覆层与基板结合状况良好, 无剥落现象。

3.4 单道激光熔覆层正交试验分析

选取 6Mo/316L 粉末为正交试验激光熔覆材料, 采用表 3-1 的工艺参数加工制备单道熔覆层。图 3-3 为不同工艺参数下单道涂层的宏观形貌图。图 3-3 为不同工艺参数下制备的单道熔覆层的截面金相图。从图 3-3 中可以发现, 不同工艺参数制备的单道熔覆层其整体平整度较好, 表面成型质量较高。其中编号为 1、2、5、6、9、10、13、14、17、18、19、20 的熔覆层表面及周围颜色较暗, 这表明作用到粉末上的激光能量太高, 导致存在过烧现象。而剩余的单道熔覆层平整度高, 没有发现明显缺陷, 激光熔覆层表面的成型质量较好。

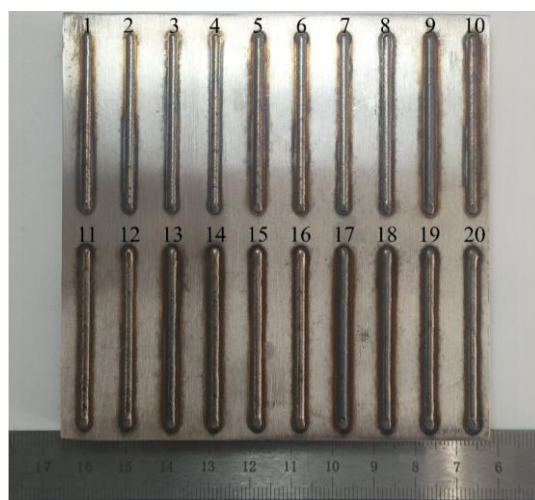


图 3-3 不同工艺参数下单道熔覆层的宏观形貌图

图 3-4 清楚的显示了不同工艺参数组合对激光熔覆涂层熔深和熔高的影响。从图中能够清楚的看出当激光功率一定时随扫描速度的增加, 涂层的熔深和熔高均在逐渐减小。这是由于随着扫描速度的增加作用到粉末上的激光能量减小导致的, 使得只有少量的粉末熔化成型所以涂层高度减小, 激光能量的减小也使得作用到基板的能量减小, 所以涂层深度随着减小; 而随着激光功率的逐渐增加, 激光能量的注入增大, 高能量能够作用熔融更多的粉末同时能够侵入到基板的更深处, 因此涂层高度与深度在逐渐增加。通过稀释率的计算公式(式 3-2)能够算出

不同工艺参数的稀释率，如表 3-2 所示。

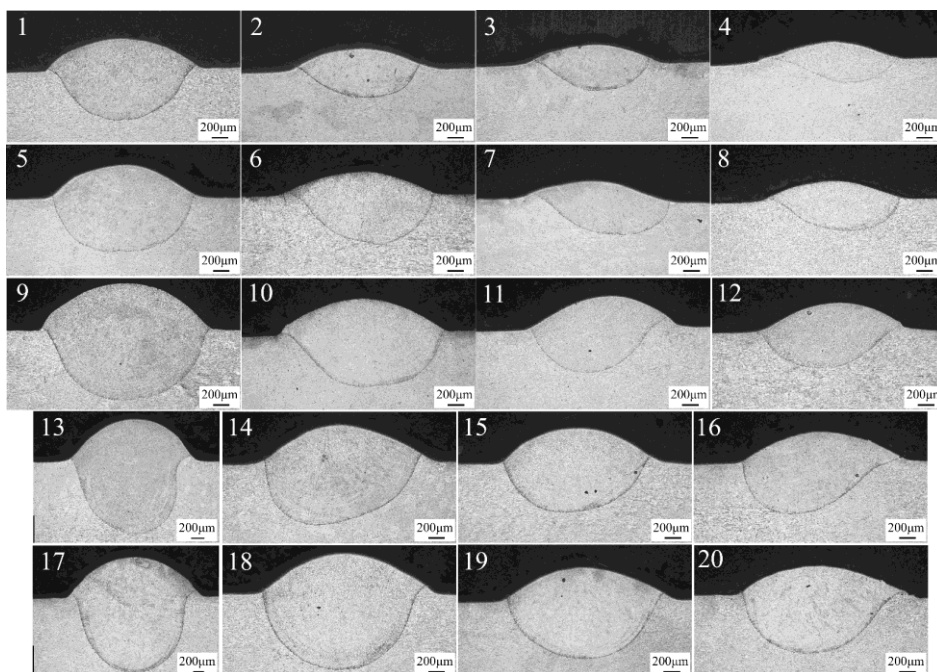


图 3-4 不同工艺参数下单道熔覆层的截面金相图

表 3-2 不同工艺参数的熔覆层性能数据统计表

Number	Laser energy density (J/mm ³)	Dilution rate (%)	Microhardness (HV)
1	100.00	45.03	262.15
2	75.02	44.59	312.63
3	59.99	43.82	276.81
4	50.00	31.14	260.39
5	120.00	52.89	277.01
6	90.02	47.74	311.8
7	71.99	46.78	307.88
8	60.00	32.73	321.00
9	140.00	53.37	277.53
10	105.03	51.40	298.29
11	83.98	49.76	299.19
12	70.00	33.16	322.21
13	160.00	55.11	254.81
14	120.03	51.67	301.95
15	95.98	51.00	300.47
16	80.00	50.05	288.48
17	180.00	57.55	239.39
18	135.03	56.96	234.66
19	107.98	54.43	286.09
20	90.00	53.67	305.75

从图 3-5 可以看出不同工艺参数下稀释率的变化关系图，当激光功率一定时随着扫描速度的增加，单道熔覆层的稀释率逐渐降低，当激光功率为 1600W 和 1800W 时可以发现两者的稀释率降低的并不明显，这是因为此时的激光功率极大对稀释率的影响占据主导地位，所以随扫描速度的增加，降低的不明显；而当扫描速度一定时随着激光功率的增加单道熔覆层的稀释率逐渐增加。大激光功率使得激光能量在熔化粉末的同时，有更多的能量熔化基板材料，导致了稀释率的增加。稀释率的增加会使得更多的基板材料与熔覆材料混合增加，这会降低熔覆层的性能或降低成型质量。表 3-2 中只有 4、8 和 12 组的稀释率处于 30%左右。

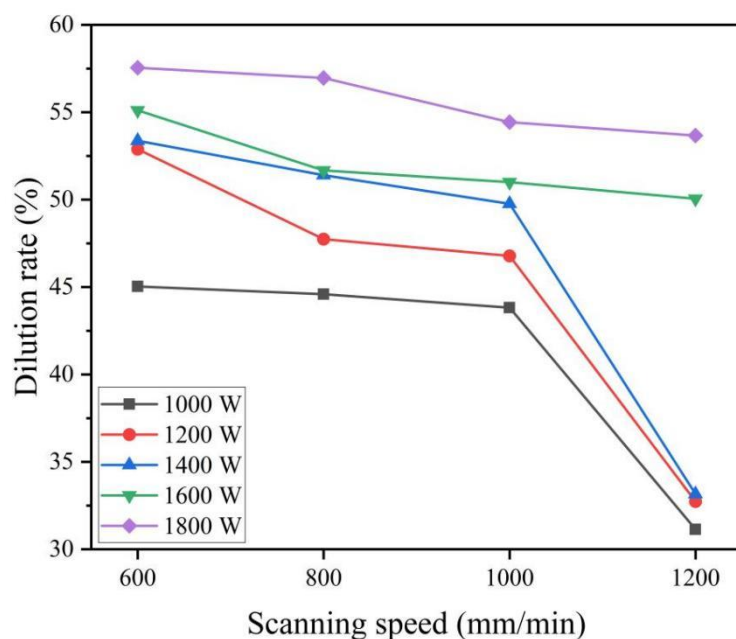


图 3-5 不同工艺参数下的稀释率变化关系图

3.5 激光熔覆涂层正交试验分析

同样选取 6Mo/316L 粉末为正交试验激光熔覆材料，采用表 3-1 的工艺参数加工制备熔覆涂层。宏观形貌的差异性评估，核心在于通过细致观察熔覆涂层的表面状态及其连续性特征来实现。具体而言，这涉及判断涂层表面是否均匀、平整、光滑，同时检查涂层是否保持连续无间断，是否存在明显缺陷，以此作为差异性分析的重要依据。

图 3-6 展示了不同工艺参数下激光熔覆涂层的宏观形貌，而图 3-7 为不同工艺参数下激光能量密度的变化关系图，图 3-8 为不同工艺参数下激光能量密度与

显微硬度的散点图。激光能量密度的变化趋势总体呈现出随扫描速度的增加逐渐降低的趋势。能够明显看出当扫描速度较低，激光功率过高时，此时的激光能量密度较高。过高能量密度会使涂层出现明显的过烧现象，如图 3-3 中的 5、9、13、14、17、18 组。过烧现象的产生会引起晶粒组织的粗化，导致材料的力学性能和韧性下降，同时高激光能量密度会使得更多的基板材料与熔覆材料混合，这会降低熔覆层的性能与成型质量。如图 3-8 当激光能量密度较高时样品的维氏硬度均处于一个较低的程度，并且维氏硬度的整体变化趋势大致为随激光能量密度的增加而逐渐降低。此外过高的能量密度也不利于 Mo 颗粒在复合涂层中以较为完整的形态保持存在。

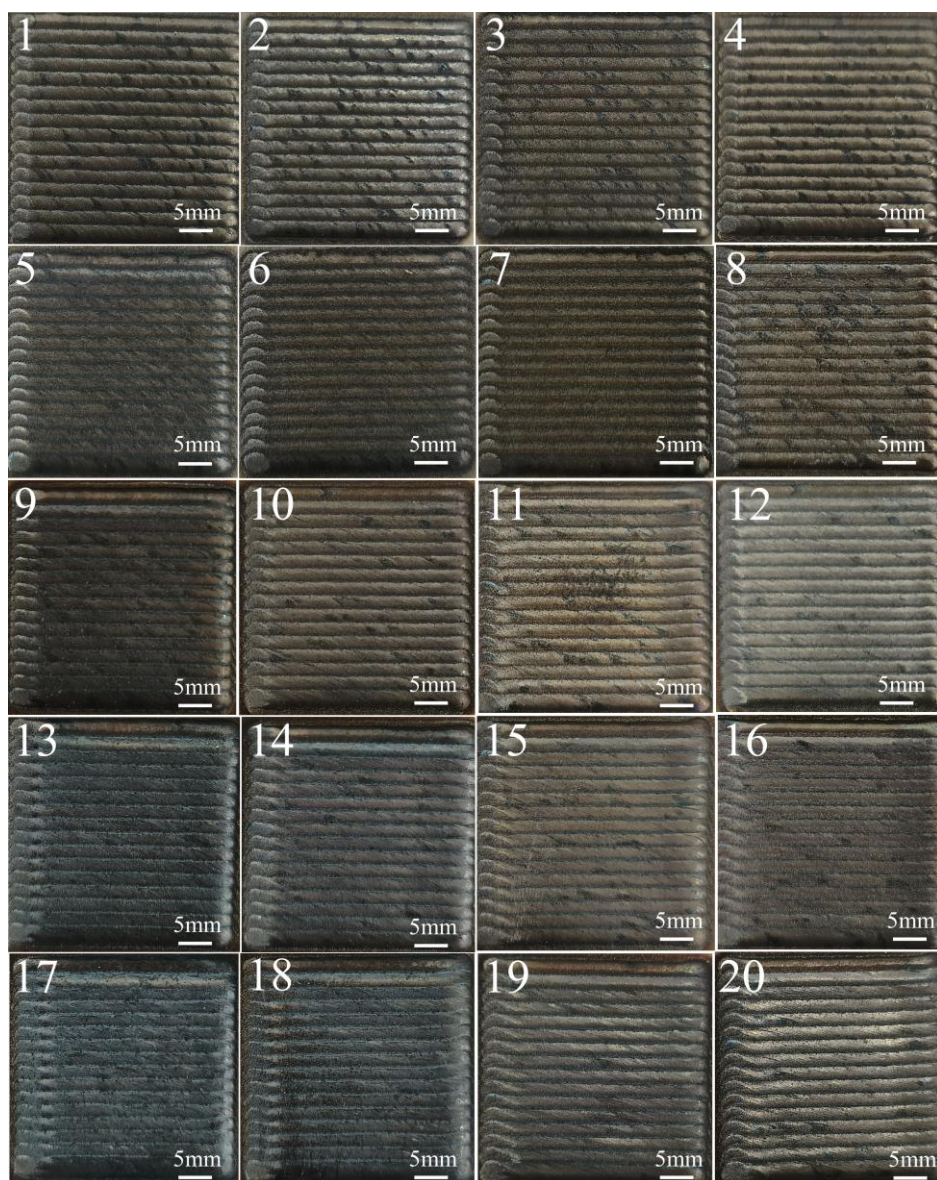


图 3-6 不同工艺参数下激光熔覆涂层的宏观形貌

而当扫描速度过快,激光功率较低时,此时激光能量密度较低这会导致作用于粉末上的能量较少,甚至不足以完全熔化粉末,使得有部分粉末残留在成型材料内部,如图 3-8 的金相图所示。低激光能量密度制备出的样品,其内部缺陷较多导致硬度明显下降。只有当扫描速度与激光功率处于一个合适的组合时,才能提供一个合适的激光能量密度。由图 3-8 可以发现当激光能量密度为 70 J/mm^3 时其样品的硬度最高,涂层的宏观形貌也较为均匀平整无明显缺陷如图 3-6 的 12 组,并且通过图 3-8 的金相图也可以看出添加的 Mo 颗粒能够在熔覆涂层中保持较为完整的球形形态,同时由前面论述可知此时稀释率也处于合适值范围之内。

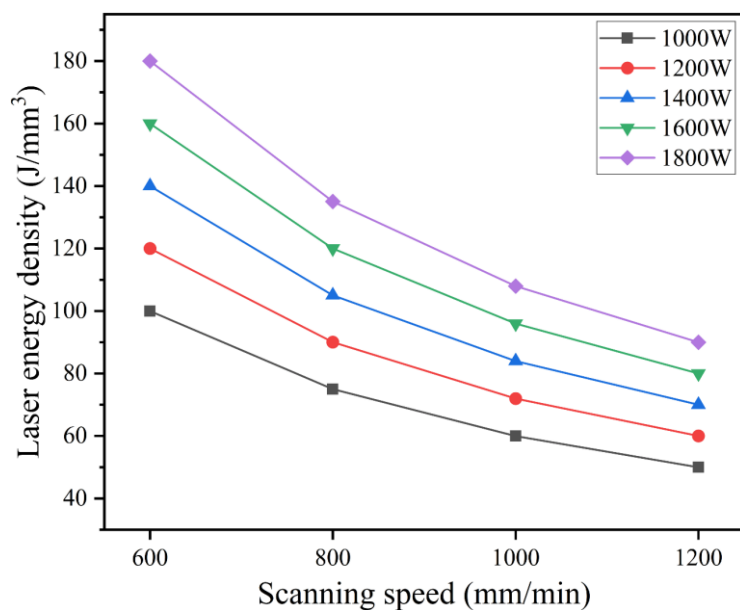


图 3-7 不同工艺参数下激光能量密度的变化关系图

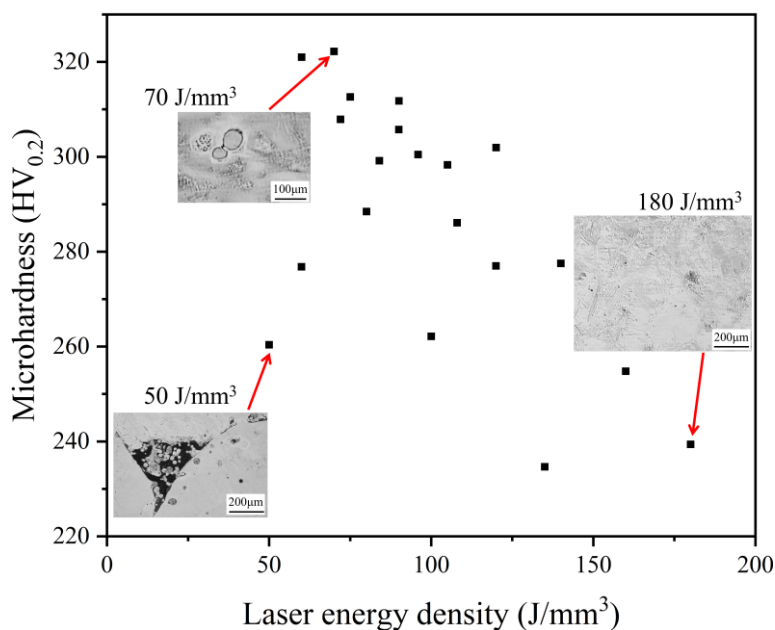


图 3-8 不同工艺参数下激光能量密度与显微硬度的散点图

3.6 最佳工艺参数确定

在选择激光熔覆的最优工艺参数时,必须全面考量各关键因素的影响。其中,激光功率作为影响最为显著的因素之一,对最终涂层的显微硬度和表面形貌以及稀释率起着决定性作用。其次扫描速度对稀释率和显微硬度也有着显著影响。由上述正交试验综合样品宏观形貌、稀释率、硬度、激光能量密度结果分析,可以确定激光熔覆最佳工艺参数为激光功率 1400 W,扫描速度 1200 min/mm,送粉速度 12 g/min。此工艺参数下制备出的样品,样品宏观形貌均匀平整无缺陷,稀释率处于合适值,涂层与基板结合情况良好,硬度最高,并且此工艺参数下大部分 Mo 颗粒能够以较为完整的球形或类球形颗粒存在于涂层基体中。

3.7 本章小结

本章以激光功率、扫描速度、送粉速度工艺参数为影响因素设计正交实验,以宏观形貌、稀释率、激光能量密度、显微硬度为评价标准,探究出了最优的工艺参数,得到以下结论:

(1) 研究表明,激光功率对熔覆层的宏观形貌具有显著影响。当其它参数不变时,随着激光功率的增大,涂层会出现过烧现象,稀释率亦会逐渐增加。

(2) 通过结果分析,发现随着激光能量密度的增加样品硬度逐渐增加,而当能量密度过大时,硬度逐渐下降。

(3) 综合样品宏观形貌、稀释率、硬度、激光能量密度结果分析,确定激光熔覆最佳工艺参数为激光功率 1400 W,扫描速度 1200 min/mm,送粉速度 12 g/min。

第4章 不同 Mo 颗粒含量对 Mo/316L 激光熔覆涂层的组织与性能的影响

4.1 引言

金属钼作为一种具有高硬度和突出强度的典型难熔金属,可显著提高较软材料及其合金的耐磨性和表面硬度,同时钼还具有良好的耐腐蚀性能,作为涂层增强颗粒可以提高涂层的抗点蚀能力。本章以 Mo 颗粒作为颗粒增强颗粒,采用最优加工工艺参数分别制备不同 Mo 颗粒含量(0 wt.%, 6 wt.%, 10 wt.%, 14 wt.%, 18 wt.%)的 Mo/316L 复合涂层,并进行一系列的表征测试。对涂层的显微组织、相构成与元素成分进行分析,对涂层的硬度、耐磨性与耐蚀性进行研究,探究了不同 Mo 颗粒含量对 Mo/316L 复合涂层组织与性能的影响。

4.2 不同 Mo 颗粒含量涂层的组织、成分与物相分析

4.2.1 涂层的组织与成分分析

图 4-1 为不同 Mo 颗粒含量涂层的表面宏观形貌,可以看出图中涂层表面整体较为平整,无明显裂纹缺陷,并且没有出现颜色不均匀和过烧现象。不同 Mo 颗粒含量涂层的 XZ 截面的显微组织如图 4-2 所示,图中可以清晰的观察到激光熔覆层(Cladding layer)与基板(Substrate)的分界线(黄色横虚线),而在两层激光熔覆层组成的涂层(Coating)中可以观察到两层熔覆层之间存在明显的重熔结合界面,并且激光熔覆过程中产生的熔池清晰可见。随着 Mo 颗粒添加量的增加,涂层基体中 Mo 颗粒的数量也在明显增加,并且可以观察到大量的 Mo 颗粒能够以较为完整的球形与类球形形态存在。但在图 4-2(e)中可以明显观察到,涂层部分存在着两条裂纹(Crack)。这主要是由于激光熔覆过程中,在激光作用下熔覆材料被快速加热,使熔池区域温度急剧升高,而由于加热速度极快,熔池及其附近区域与周围未受热区域之间形成了很大的温度梯度。随后快速冷却,熔池凝固收缩,而周围已冷却部分限制其收缩,产生热应力,当涂层中的热应力超过其能

所承受的抗拉极限时就会产生裂纹。而 Mo 颗粒添加量过大时，使熔覆材料的热膨胀系数的差异增大，产生更大的温度梯度，加剧了热应力的产生。

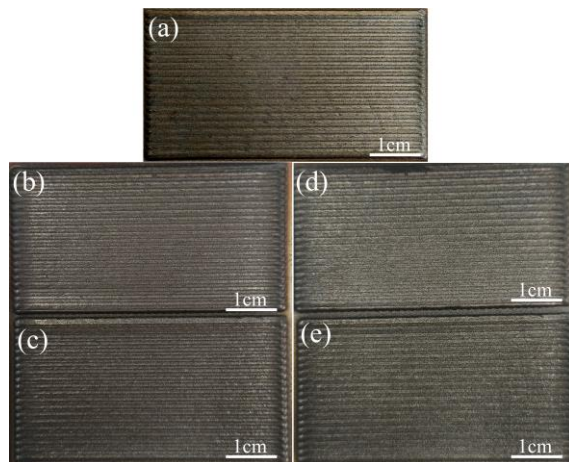


图 4-1 不同 Mo 颗粒含量涂层的表面宏观形貌: (a)0Mo/316L; (b)6Mo/316L;
(c)10Mo/316L; (d)14Mo/316L; (e)18Mo/316L

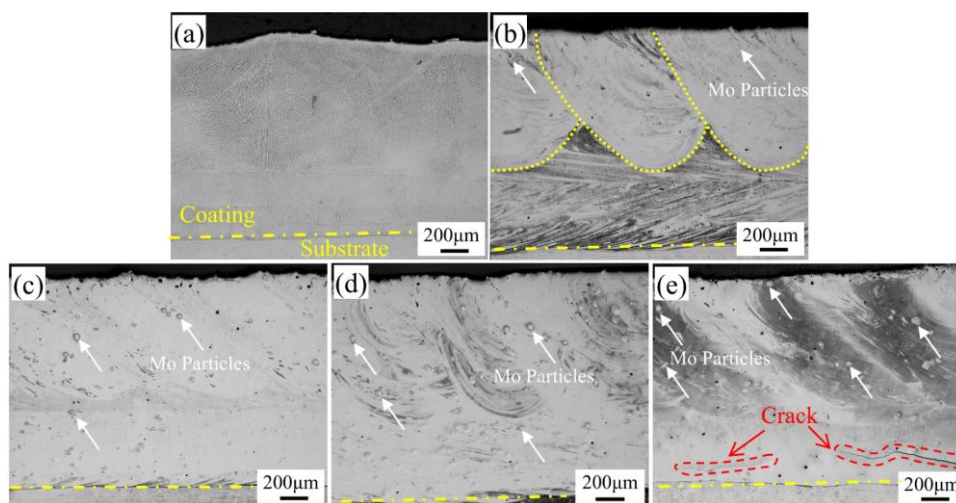


图 4-2 不同 Mo 颗粒含量涂层的 XZ 面截面组织: (a)0Mo/316L; (b)6Mo/316L;
(c)10Mo/316L; (d)14Mo/316L; (e)18Mo/316L

为进一步确定颗粒的元素成分，对颗粒进行 EDS 点扫，如图 4-3(b)所示，EDS 数据统计如表 4-1 所示。通过 Spot 1 的点扫可以看出颗粒中的 Mo 元素含量高达 98.50%，因此可以确定涂层中的颗粒为 Mo 颗粒。同时在图 4-3(b)中可以看出 Mo 颗粒与基体之间出现了明显的环状结合区域，通过 Spot 2 的点扫能够发现，环状结合区域的元素成分多为 Fe、Mo、Cr 元素，因此环状区域是由于 Mo 颗粒在激光高温辐照下 Mo 颗粒边缘位置产生了部分熔化，且熔化部分与基体产生了稳固的冶金结合所产生^[84]。

除此之外，由 Spot 3、Spot 4、Spot 5 的点扫可以看出 Mo 元素的呈现出了逐

渐降低的趋势,这说明 Mo 颗粒中的 Mo 元素出现了向涂层基体扩散的现象。此现象由图 4-3(d)中的对 Mo 颗粒的 EDS 线扫结果也可以发现,在蓝色 Mo 元素线扫上升与下降部分(如红色方框所示)Mo 元素的变化明显变缓且这部分线扫曲线略高于涂层基体的线扫曲线。这说明在 Mo 颗粒周围出现了因 Mo 元素扩散而产生的高钼区域,区域内的 Mo 元素明显高于涂层基体的 Mo 元素含量。通过图 4-3(c)Mo 颗粒周围组织的放大图中可以发现 Mo 颗粒周围出现了细小的枝晶组织(Dendritic crystal)^[85],这主要是由于在凝固过程中,保持固态的 Mo 颗粒具有更低的温度,给 Mo 颗粒周围的合金凝固提供了更大的过冷度,使得晶粒在形核长大过程中形成了枝晶组织。

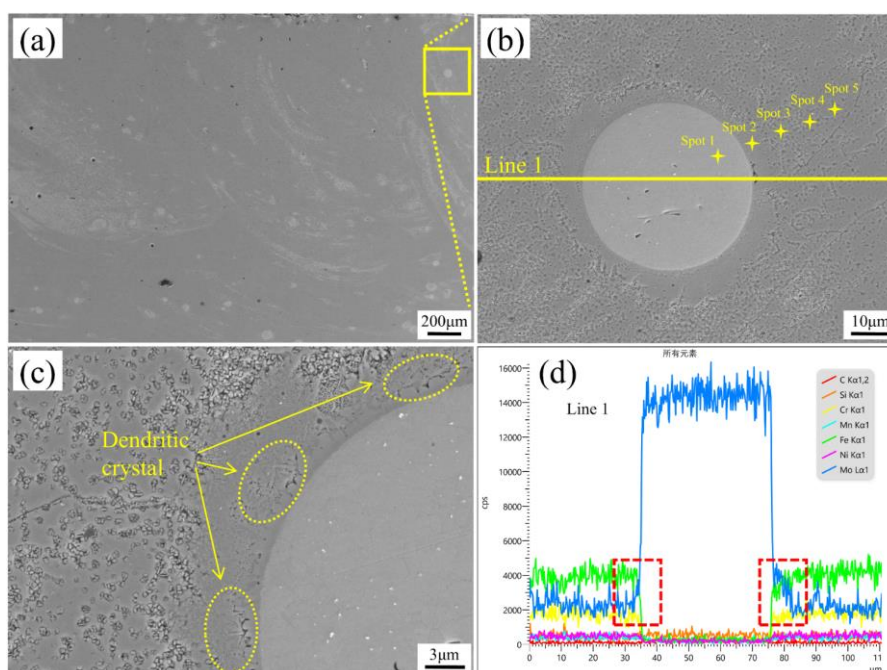


图 4-3 (a)14Mo/316L 涂层 XZ 截面 SEM 图; (b)颗粒 EDS 点扫与线扫; (c)图(b)中颗粒的局部放大; (d)EDS 点扫 EDS 线扫结果

表 4-1 EDS 点扫数据统计表

Element	Spot scan/wt. %				
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5
Si	0.16	0.60	0.69	0.80	0.71
Cr	0.10	13.00	14.50	14.90	14.80
Mn	0.54	0.50	0.80	1.20	0.95
Fe	0.40	51.00	58.30	59.40	59.70
Ni	0.30	9.50	10.61	9.60	9.34
Mo	98.50	25.40	15.10	14.10	14.50
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

图 4-4 分别对 14Mo/316LXZ 面涂层基体的上部(Upper coating)、下部(Under

coating)以及基板(Substrate)区域进行了 EDS 面扫,还分别对两层熔覆层的重熔结合区域(Line1)、熔覆层与基板结合区域(Line2)进行了 EDS 跨区域线扫, EDS 面扫结果统计在表 4-2 中。通过 EDS 面扫结果可以发现基板区域的 Mo 元素含量为 2.00%与 316L 基板的标准含量基本相符。而涂层顶部的 Mo 元素含量为 13.50%要略高于涂层下部的 12.70%,这是由于下部涂层与基板在激光的作用下熔化并进行了融合,Mo 元素得到稀释其含量略有下降,但整体相差不大。通过 Line2 与 Line3 两条跨区域的线扫结果可以看出两层熔覆层重熔结合区域的 Mo 元素(蓝色线)含量变化不大,而在熔覆层与基板的结合区域 Mo 元素出现了缓慢下降的情况,如图 4-4(c)红框所示。由面扫与线扫结果可知:两层熔覆层组成的涂层其 Mo 元素含量部分区域存在一些差别,但整体相差不大,分布较均匀;在熔覆层与基板结合区域发生了 Mo 元素向基板的元素扩散现象,界面处各元素的含量呈现出连续变化的趋势,表明熔覆层与基板之间发生了元素的相互扩散和化学反应,形成了新的合金相,说明熔覆层与基板之间产生了良好的冶金结合^[84]。

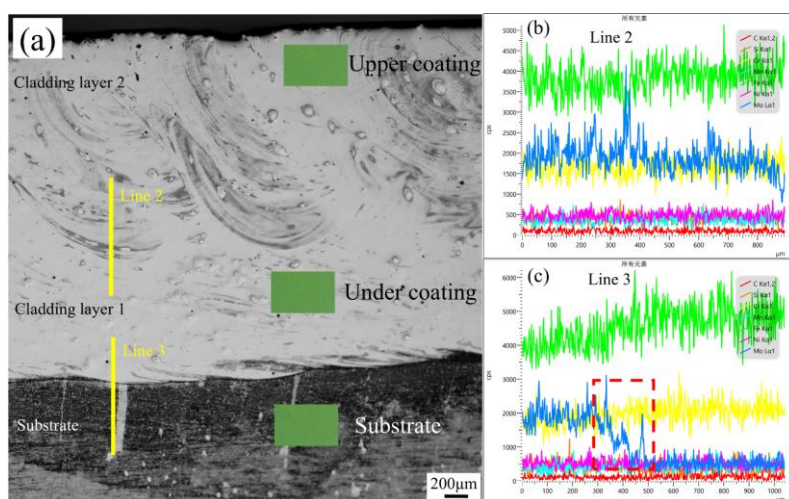


图 4-4 (a)14Mo/316L 涂层的 XZ 截面组织; 涂层基体 EDS 线扫结果: (b)Line1; (c)Line2

表 4-2 涂层基体不同区域 EDS 面扫数据统计表

Element	Surface scan/wt. %		
	Upper coating	Under coating	Substrate
Si	0.65	0.70	0.70
Cr	15.40	15.10	16.90
Mn	0.67	1.08	1.10
Fe	59.90	60.82	69.22
Ni	9.88	9.60	10.08
Mo	13.50	12.70	2.00
Total:	100.00	100.00	100.00

图 4-5 中对不同 Mo 颗粒含量涂层的涂层顶部基体位置进行了 EDS 面扫, 其 EDS 面扫统计如表 4-3 所示. 通过 EDS 面扫结果发现, 随着 Mo 颗粒添加量的增加涂层基体中的 Mo 元素含量有了明显的增加。涂层基体中 Mo 元素的增加将会对涂层的组织产生明显影响, Mo 元素作为铁素体形成元素, 将会促进涂层组织中发生奥氏体相向铁素体转变^[86]。同时增加的部分 Mo 元素进入到涂层基体中产生了固溶强化的作用, 能够提高涂层的力学性能与抗点蚀能力。

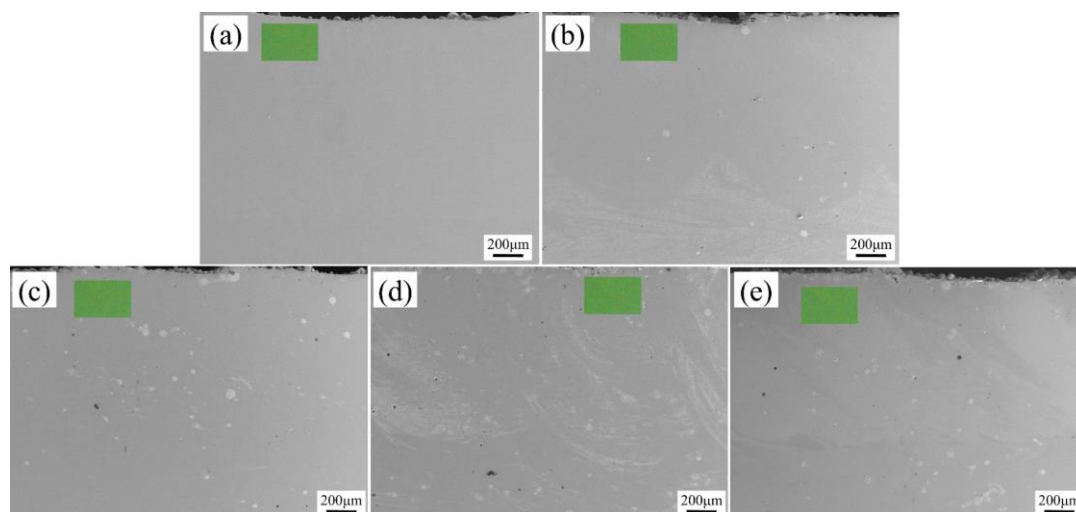


图 4-5 不同 Mo 颗粒含量涂层基体 EDS 面扫: (a)0Mo/316L; (b)6Mo/316L;
(c)10Mo/316L; (d)14Mo/316L; (e)18Mo/316L

表 4-3 涂层基体 EDS 面扫数据统计表

Element	Matrix surface scan/wt. %				
	0Mo/316L	6Mo/316L	10Mo/316L	14Mo/316L	18Mo/316L
Si	0.51	0.62	0.69	0.65	0.69
Cr	17.24	15.83	16.06	15.40	13.11
Mn	0.80	0.81	0.83	0.67	0.82
Fe	66.90	63.78	61.08	59.90	56.42
Ni	12.00	10.52	9.89	9.88	8.70
Mo	2.55	8.44	11.45	13.50	20.26
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

4.2.2 涂层的物相分析

如图 4-6(a)为对不同 Mo 颗粒含量涂层进行 X 射线衍射(XRD)的结果, 根据 XRD 结果可以看到, 当 Mo 颗粒添加量为 0 时, 0Mo/316L 涂层的主要物相为奥氏体(γ -Fe), 衍射峰以(110)为主, 这与其他文献激光熔覆制备 316L 不锈钢的物

相组成保持一致^[87]。随着 Mo 颗粒添加量的增加,熔覆涂层的物相组成开始发生变化。6Mo/316L 的衍射峰开始由(110)向(111)转移,发生了奥氏体(γ -Fe)向铁素体(δ -Fe)的转变,10Mo/316L 时衍射峰转变基本为铁素体峰,物相组成主要以铁素体(δ -Fe)为主。18Mo/316L 的 XRD 结果显示,出现了微弱的 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 金属间化合物的衍射峰,这主要是其高浓度的 Mo 元素导致,超过其溶解度极限的 Mo 元素以金属间化合物的形式析出,这有利于提高涂层的综合性能^[88]。

此外,通过图 4-6(b)的 XRD 局部角度的放大图,可以明显发现随着 Mo 颗粒添加量的增加,XRD 的主要衍射峰略微向左移动,这是由于 Mo 原子的半径较大(1.36 Å)造成的^[89]。具体来说,Mo 原子与其他原子的半径差异较大,从而导致晶格畸变,通过布拉格定律可以对晶格畸变进行解释,公式如(4-1)^[90]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4-1)$$

式中, d : 晶面间距; θ : 衍射角; n : 衍射级数; λ : 入射光的波长。Mo 元素的增加使得涂层基体的晶胞参数增加,从而使得晶面间距的增加。当布拉格定律成立时,随着晶面间距的增加,衍射峰会向低角度方向移动,如图 4-6(b)所示。

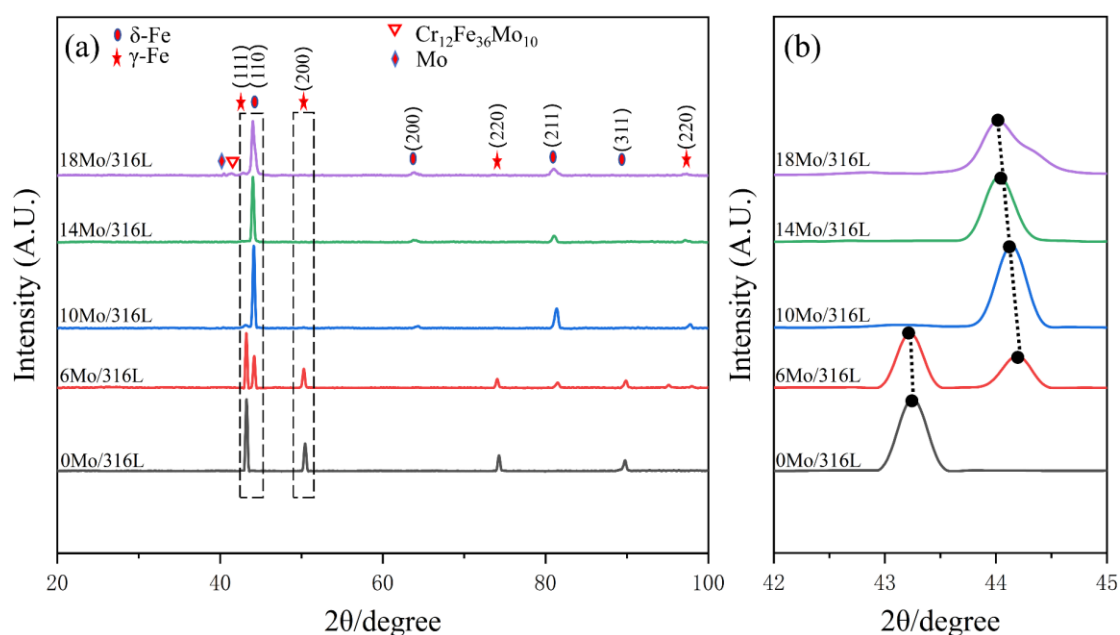


图 4-6 (a)为不同 Mo 颗粒含量涂层的 X 射线衍射光谱(XRD); (b)为不同 Mo 含量熔覆涂层的 X 射线衍射光谱局部放大角度: 42-45°

舍夫勒图已被广泛用于预测激光熔覆金属的凝固模式,如图 4-7。除 Fe 外,合金元素的化学成分可通过使用铬当量(Cr_{eq})和镍当量(Ni_{eq})简化,称为舍弗勒当量公式^[91],如公式 4-2,4-3,其中每个化学元素符号代表相应的重量百分比含量。

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0.5Mn \quad (4-2)$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb \quad (4-3)$$

Mo 元素作为铁素体形成元素, 会促进组织的铁素体转变^[86]。由表 4-3EDS 面扫结果可知涂层中的元素占比, 当 Mo 颗粒的添加量为 6 wt.%时, 通过公式 4-2, 4-3 计算可知, 6Mo/316L 激光熔覆涂层中 Ni_{eq} 与 Cr_{eq} 值分别为 10.93 与 25.2, 位于舍夫勒图中的奥氏体(Austenite, A)与铁素体(Ferrite, F)共存位置, 其组织为铁素体与奥氏体两相共存, 这与图 4-6(a)中的 XRD 数据结果一致。而当 Mo 颗粒添加量为 10 wt.%时, 其 10Mo/316L $Ni_{eq}=10.39$, $Cr_{eq}=28.55$, 位于铁素体位置, 涂层组织基本转变为铁素体。

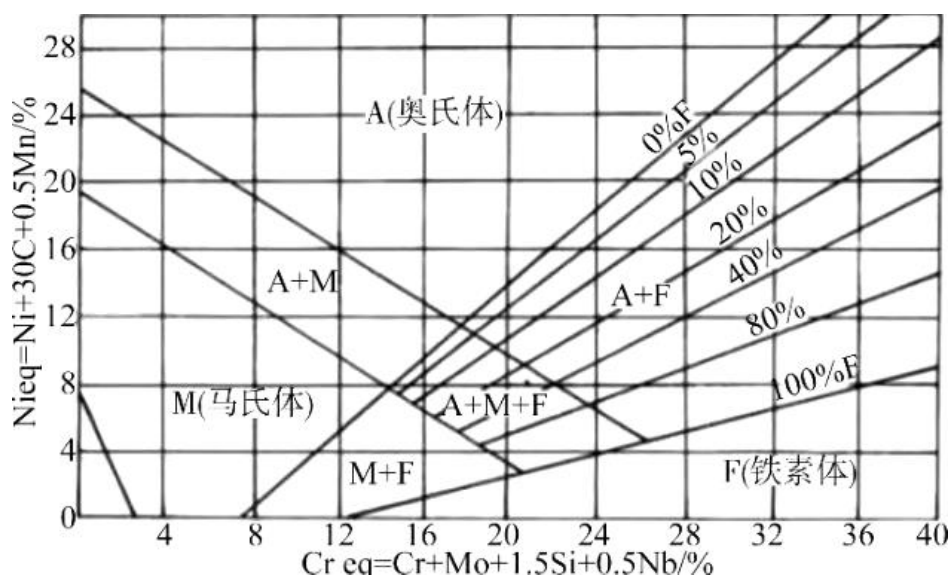


图 4-7 舍夫勒图^[91]

为进一步研究涂层的相与组织情况, 对 14Mo/316L 涂层试样的 XZ 截面位置进行 EBSD 测试分析, 如图 4-8 所示。从图 4-8(a, c)中可以看出整个涂层区域的顶部晶粒较为细小, 这是由于顶部区域拥有更大的过冷度, 使得晶粒来不及长大而形成细小的晶粒; 中部区域晶粒拥有足够的时间长大因此较为粗大, 两层熔覆层中间重熔区域的晶粒明显较小。图 4-8(b)清晰的显示了涂层基体中的相组成与相分布情况, 涂层基体整体为 BCC 相(红色), 基板为 FCC 相(蓝色)。其中可以发现红色的 δ -Fe 相中存在少量 γ -Fe 相, 并且集中在熔池边界附近。这是由于在激光熔覆制备过程中, 熔池底部部分热影响区区域在热循环过程中的升温 and 降温速率较小, 原室温 δ -Fe 相得以在较长的高温停留时间过程中转变为奥氏体相形成的。

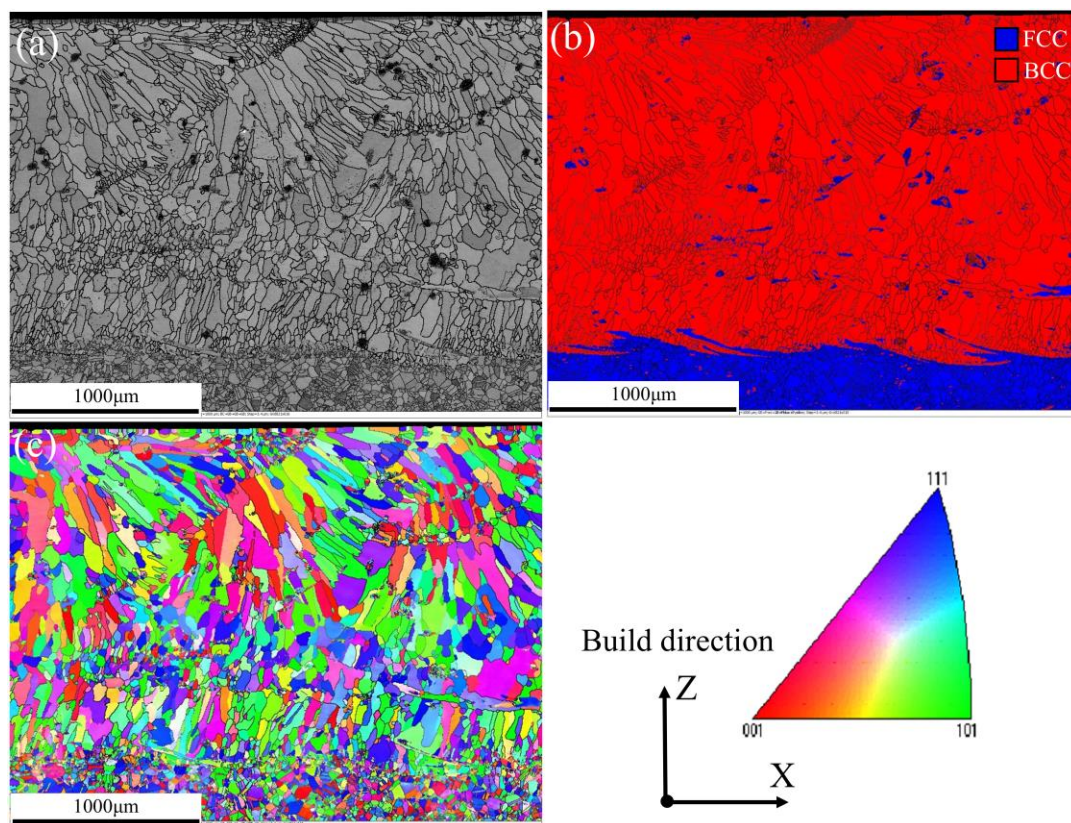


图 4-8 14Mo/316L 涂层 XZ 面：(a)衍射质量图；(b)相位图；(c)反极图

4.3 不同 Mo 颗粒含量涂层的力学性能分析

4.3.1 表面硬度

对不同 Mo 颗粒含量涂层的表面硬度进行测量，将各组数据求取平均值后绘制成柱状统计图，如图 4-9 所示，在打硬度过程中避开涂层中的 Mo 颗粒进行打点。其中，可以观察到 316L 不锈钢基板的显微硬度为 174.5 HV，通过激光熔覆制备的 0Mo/316L 的表面平均硬度为 256.5 HV。这主要是由于激光熔覆技术快速冷却的特性使得 0Mo/316L 表层的晶粒为细小、致密的晶粒组织。而添加了 Mo 颗粒的激光熔覆涂层的平均显微硬度最高则达到了 655.6 HV，相比于 316L 基板硬度提高了近 276%。同时可以明显观察到，涂层的显微硬度随着 Mo 颗粒添加量的增加呈现出逐渐增加的趋势。这是其涂层基体组织中 Mo 元素的固溶强化和高温铁素体相出现共同导致的。由于 Mo/316L 涂层制备过程中加入的 Mo 颗粒逐渐增加，涂层基体中存在的高硬度 Mo 颗粒数量也逐渐增加，这会使得更多的 Mo 元素扩散固溶到涂层基体中。Mo 元素含量的增加，使晶格畸变和晶格密

度增大,从而起到了固溶强化的作用^[92]。另外 Mo 元素的增加还促进大量 γ -Fe 相转变为具有更高硬度的 δ -Fe^[93],这也是 Mo/316L 涂层硬度逐渐提高的重要原因。

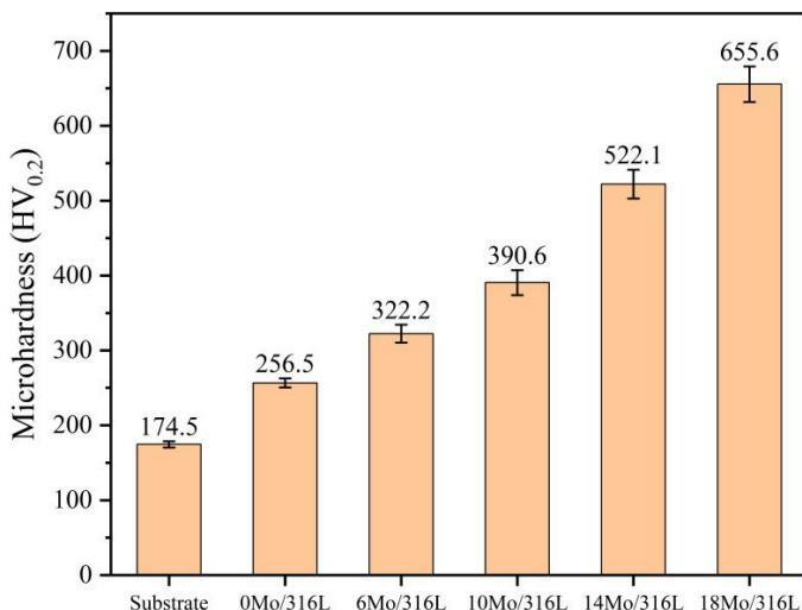


图 4-9 不同 Mo 颗粒含量涂层的表面显微硬度统计图

4.3.2 截面硬度

激光熔覆涂层的横截面各区域示意图 4-10 如图所示,主要分为 4 个区域:涂层区域(Coating)、涂层与基板熔化结合区(Fusion Zone, FZ)、热影响区(Heat Affected Zone, HAZ)和基板(Substrate)。图 4-11 统计了不同 Mo 含量熔覆涂层截面的涂层区域、涂层与基板熔化结合区、热影响区和基板的显微硬度,在硬度打点过程中避开涂层中的 Mo 颗粒间隔固定距离进行打点。从图中可以观察到随着 Mo 颗粒添加量的增加,涂层区域的截面硬度逐渐增加,这主要与涂层区域 Mo 元素的增加有关。而 Mo/316L 激光熔覆涂层的整体截面硬度趋势呈现出逐渐下降的趋势,这是由于不同区域的晶粒组织结构不同而导致的。

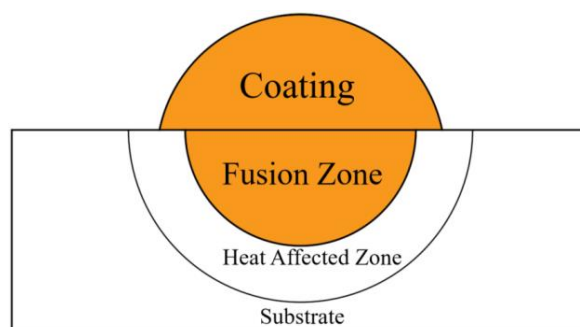


图 4-10 激光熔覆涂层的 XZ 截面各区域示意图

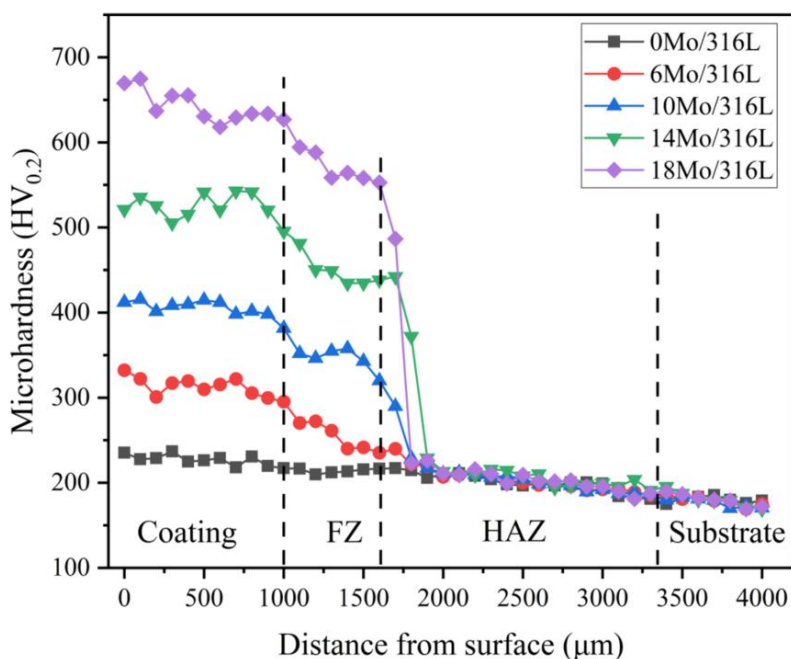


图 4-11 不同 Mo 颗粒含量涂层的截面显微硬度统计图

Mo/316L 激光熔覆涂层制备过程中,涂层的组织受到成分过冷判据中的温度梯度 G 与凝固速率 R 的影响^[94],如公式(4-4)。从图 4-12 中可以看出 0Mo/316L 的截面组织涂层顶部主要是等轴晶组织,涂层中部组织主要为等轴晶与枝状晶混合组织,涂层与基板熔化结合区组织多为平面晶或胞状晶。在激光熔覆涂层与基板的结合区域,此区域的热量散失是通过基板进行的,因此具有较大的温度梯度 G 与较低的凝固速率 R ,此时成分过冷比较小,晶粒长大成平面晶或胞状晶如图 4-12(c),从图 4-8(c)的反极图中也可以观察到涂层底部的晶粒组织多为平面晶或胞状晶。结晶进一步向涂层顶部扩展,凝固界面的温度梯度 G 减小,凝固速率 R 增大,成分过冷进一步增大,晶粒生长逐渐转变为等轴晶^[95-96],从 EBSD 结果可以观察到同样的组织情况。

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0(k_0 - 1)}{Dk_0} \quad (4-4)$$

式中, G : 温度梯度, R : 凝固速率, D : 溶质扩散系数, m : 液相线斜率, k_0 : 溶质分配系数。而热影响区由于受到激光高热能量的影响该区域发生再结晶,奥氏体晶粒尺寸减小,同时 Mo 元素向基板的成分扩散,两者使得该区域的显微硬度略高于基板,如图 4-12(b)。

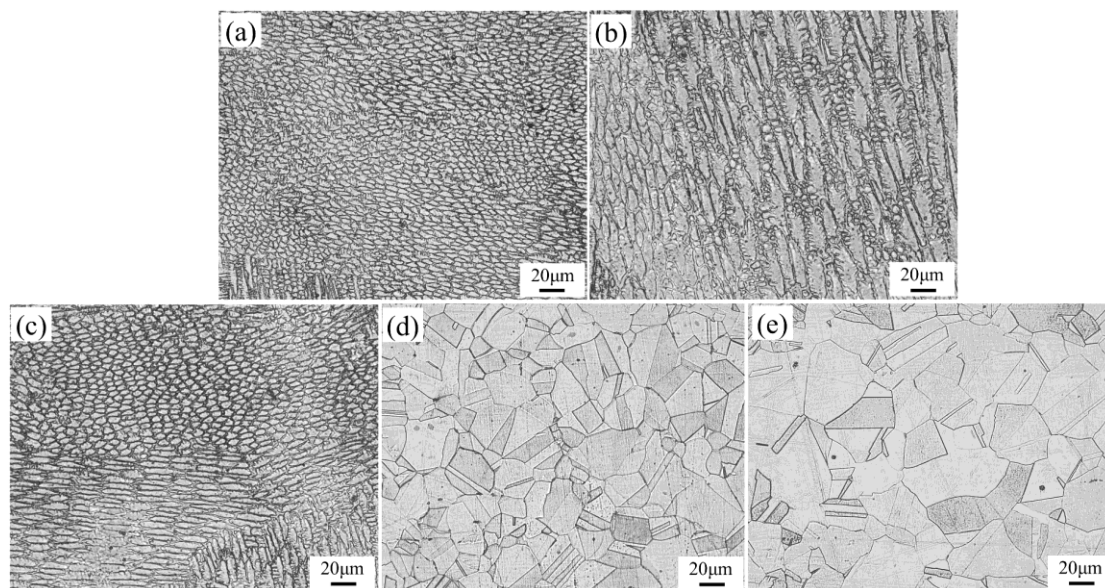


图 4-12 0Mo/316L 的截面组织：(a)涂层顶部组织；(b)涂层中部组织；(c)涂层与基板熔化结合区组织；(d)热影响区组织；(e)基板组织

4.3.4 摩擦磨损

涂层的摩擦磨损性能可以通过摩擦系数和磨损率来表征。摩擦系数是材料的固有属性，一般来说材料的摩擦系数越小，其耐磨性能越好。图 4-13(a)显示不同 Mo 颗粒含量激光熔覆涂层的摩擦系数曲线，图 4-13(b)的柱状统计图统计了不同 Mo 颗粒含量涂层的磨损率，表 4-4 统计了摩擦磨损实验的各项数据。可以明显发现摩擦磨损曲线与涂层的磨损率，随着涂层中 Mo 颗粒添加量的增加呈现出逐渐减小的趋势。基板的平均摩擦系数稳定在 0.622，而 0Mo/316L 的平均摩擦系数却下降到了 0.546，这主要是由于通过激光熔覆技术制备的 0Mo/316L 的奥氏体晶粒更加细小致密，能够抵抗更大的磨损与形变。相比于 0Mo/316L，14Mo/316L 涂层的平均摩擦系数为 0.324，磨损率为 $0.188 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ ，摩擦系数降低了 40.7%，磨损率降低了 91.3%。而 18Mo/316L 的摩擦系数为 0.344，相比于 14Mo/316L 略有上升，这主要与 18Mo/316L 涂层的内部缺陷有关。18Mo/316L 涂层中由于添加的 Mo 颗粒过多，使得涂层中的热应力过大，导致成型的涂层中出现了裂纹缺陷。这些裂纹缺陷的存在降低了涂层的摩擦磨损性能。

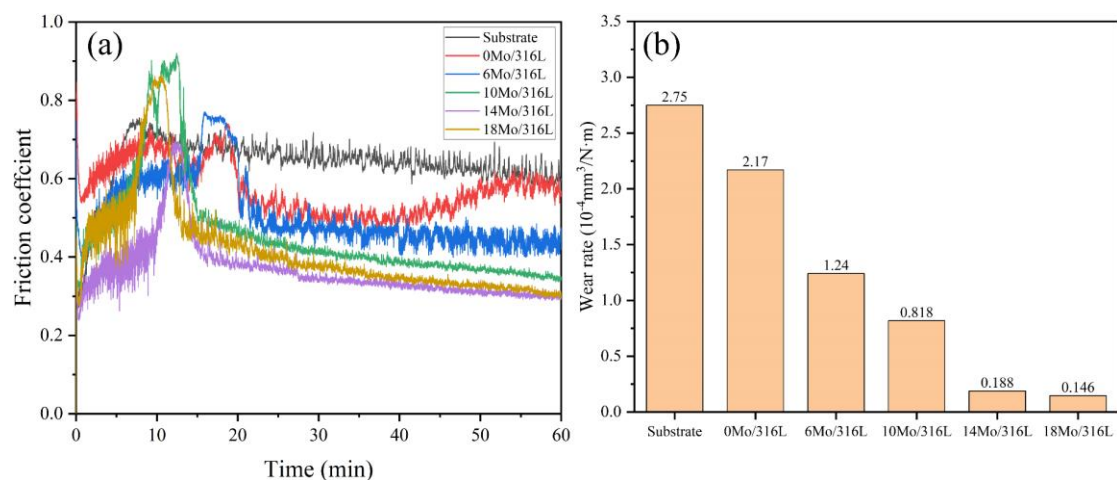


图 4-13 (a)不同 Mo 颗粒含量涂层的摩擦系数曲线；(b)不同 Mo 颗粒含量涂层的磨损率

表 4-4 摩擦磨损数据统计表

Sample	Mean friction coefficient	Maximum abrasion depth/ μm	Wear rate/ $(10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m})$
Substrate	0.622	88.2268	2.75
0Mo/316L	0.546	82.3371	2.17
6Mo/316L	0.461	54.5941	1.24
10Mo/316L	0.384	40.2445	0.818
14Mo/316L	0.324	18.0403	0.188
18Mo/316L	0.344	15.1554	0.146

图 4-14 显示了不同 Mo 颗粒含量涂层在摩擦磨损过程中产生的最大磨痕深度的情况，图 4-15 为不同 Mo 颗粒含量涂层的磨痕三维形貌。每个样品的磨痕轮廓都是从样品的 3D 扫描图像中提取的数据绘制的，它是在磨损轨迹周边随机选择的位置拍摄的代表性轮廓。通过图 4-14 可以看出最大磨痕深度的轮廓曲线，随着涂层中 Mo 颗粒添加量的增加在逐渐变浅，并且磨痕轮廓曲线的宽度也在随之减小。其中，通过图 4-15 的磨痕三维形貌同样可以观察到磨痕随着涂层中 Mo 颗粒添加量的增加在逐渐变浅、变窄。并且磨痕的整个轨迹较为光滑、完整，磨痕轨迹边缘未出现较大的破损与尖锐的凸起，说明整个摩擦磨损过程较为正常，未发生异常磨损。

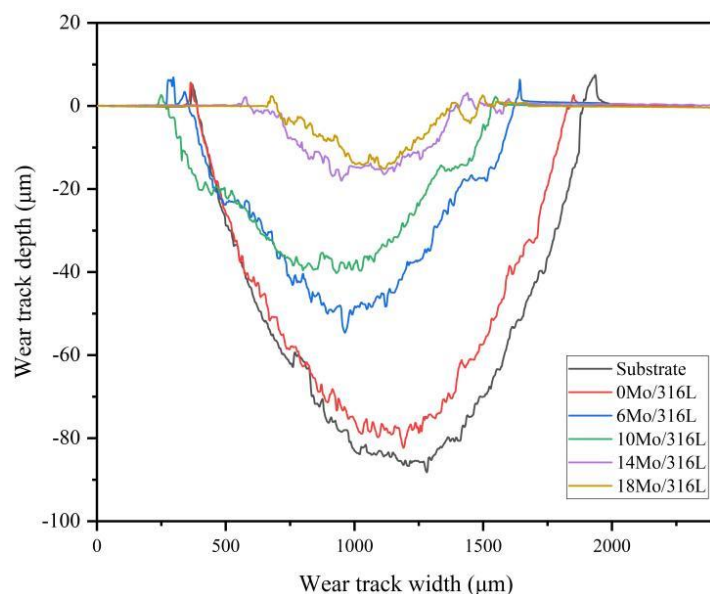


图 4-14 不同 Mo 颗粒含量涂层的最大磨痕深度二维轮廓曲线

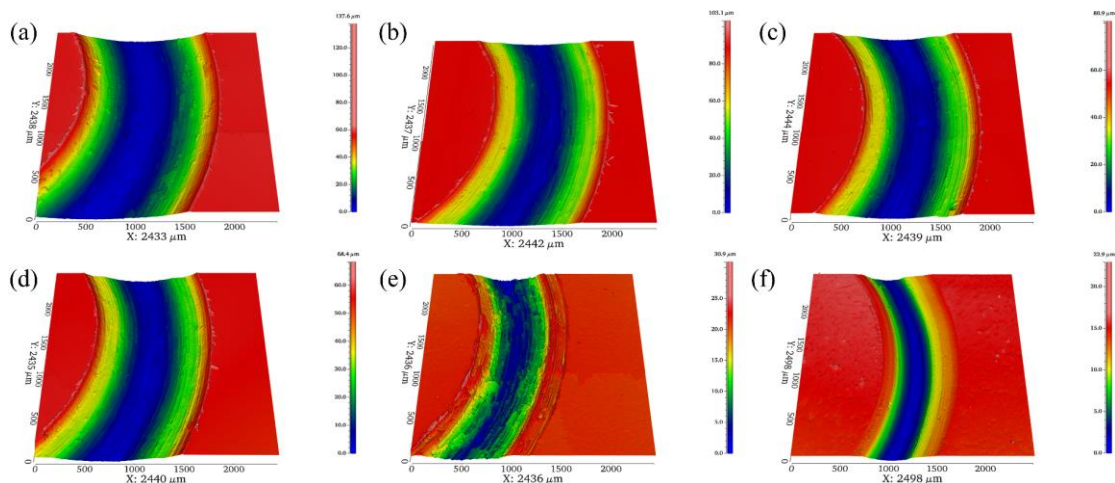


图 4-15 不同 Mo 颗粒含量涂层的磨痕三维形貌: (a)Substrate; (b)0Mo/316L; (c)6Mo/316L; (d)10Mo/316L; (e)14Mo/316L; (f)18Mo/316L

为了揭示 Mo/316L 涂层的摩擦磨损机制, 对 Mo/316L 涂层摩擦磨损进行进一步机理性分析。对不同 Mo 颗粒含量涂层的磨痕进行观察, 如图 4-16, 图 4-17 为磨痕的局部放大图。从图 4-16 的涂层磨痕形貌, 依然可以清晰的观察到随着涂层中 Mo 颗粒添加量的增加磨痕的宽度是在逐渐减小的。从图 4-17 的磨痕形貌可以观察到涂层磨痕表面存在着明显的犁沟(Furrow)与粘附层(Adhesion)。摩擦磨损过程中, 涂层表面被剪切力撕裂成磨粒微屑(Debris), 大量的磨粒微屑一部分在摩擦磨损过程中被磨球挤压并粘着在磨痕表面形成粘附层; 另一部分磨粒微屑在摩擦磨损过程中切入涂层内部产生多道犁沟, 如图 4-17(a~f)所示, 这表明

磨损机制为磨粒磨损与粘着磨损的混合磨损机制^[97-99]。基板的摩擦磨损过程中与其他涂层试样相比，明显存在着更深的犁沟，沟槽的边缘也更加的锐利，如图 4-17(a)所示。从涂层的磨痕形貌可以明显看出随着 Mo 颗粒含量的增加，涂层的磨痕宽度在逐渐变窄，磨痕表面的犁沟逐渐变浅，并且磨痕表面也变得更加平整。

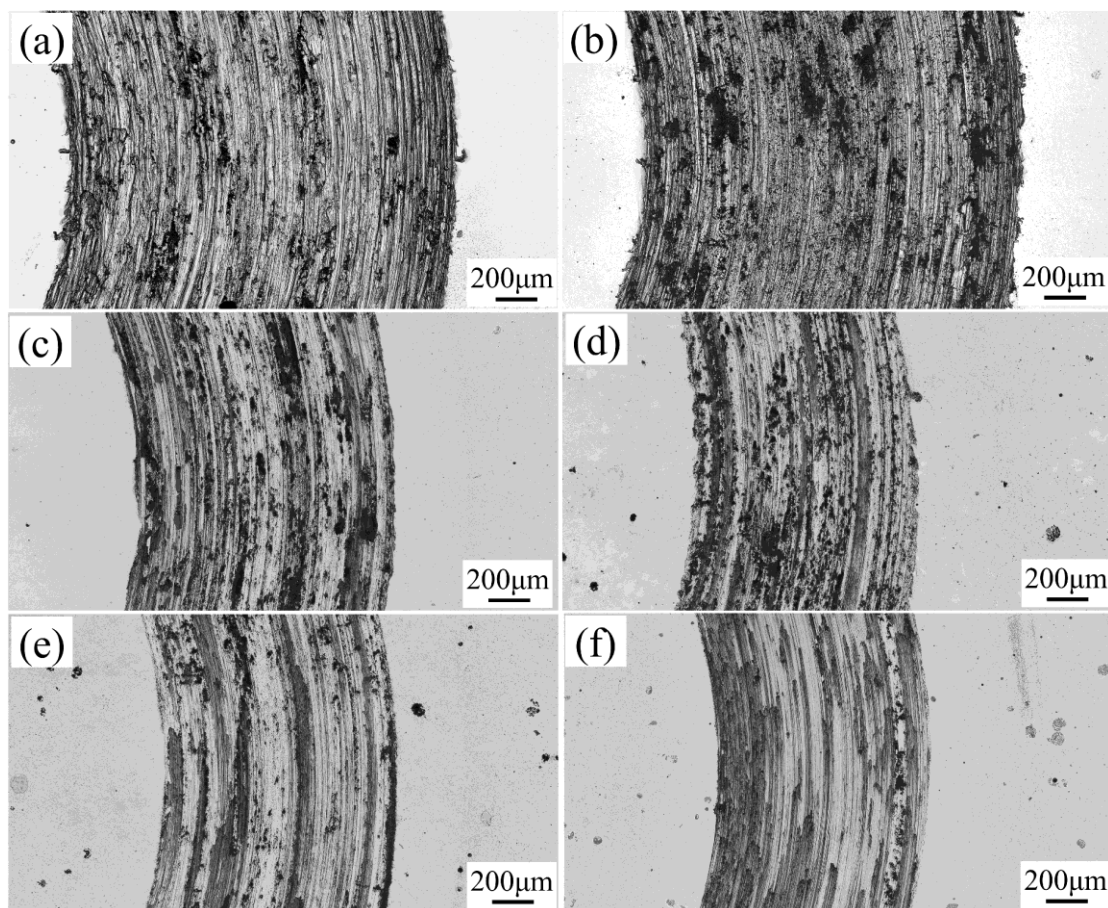


图 4-16 不同 Mo 颗粒含量涂层的磨损形貌：(a)Substrate；(b)0Mo/316L；(c)6Mo/316L；
(d)10Mo/316L；(e)14Mo/316L；(f)18Mo/316L

金属试样的摩擦磨损实验大致可以分为两个阶段，分别为跑合磨损阶段与稳定磨损阶段^[100]。在摩擦磨损试验中的初始跑合磨合阶段，磨损试样与磨球之间的接触方式为点接触。由于试样表面存在一定的粗糙度，磨球在撕裂、切入涂层表层时，涂层表层出现大量的变形，导致摩擦系数迅速上升，并使得摩擦系数产生剧烈变化，在摩擦系数曲线上表现为剧烈振荡。图 4-13(a)中可以观察到随着 Mo 颗粒添加量的增加，摩擦磨损过程中跑合阶段的时间在逐渐减少。而随着摩擦磨损时间的逐渐增加，接触点被磨球切断并从涂层上脱落成为磨屑，磨球与试样的接触方式逐渐变为面接触，接触面逐渐增大直至稳定，同时摩擦系数也逐渐降低并趋于稳定，磨损进入稳定磨损阶段。

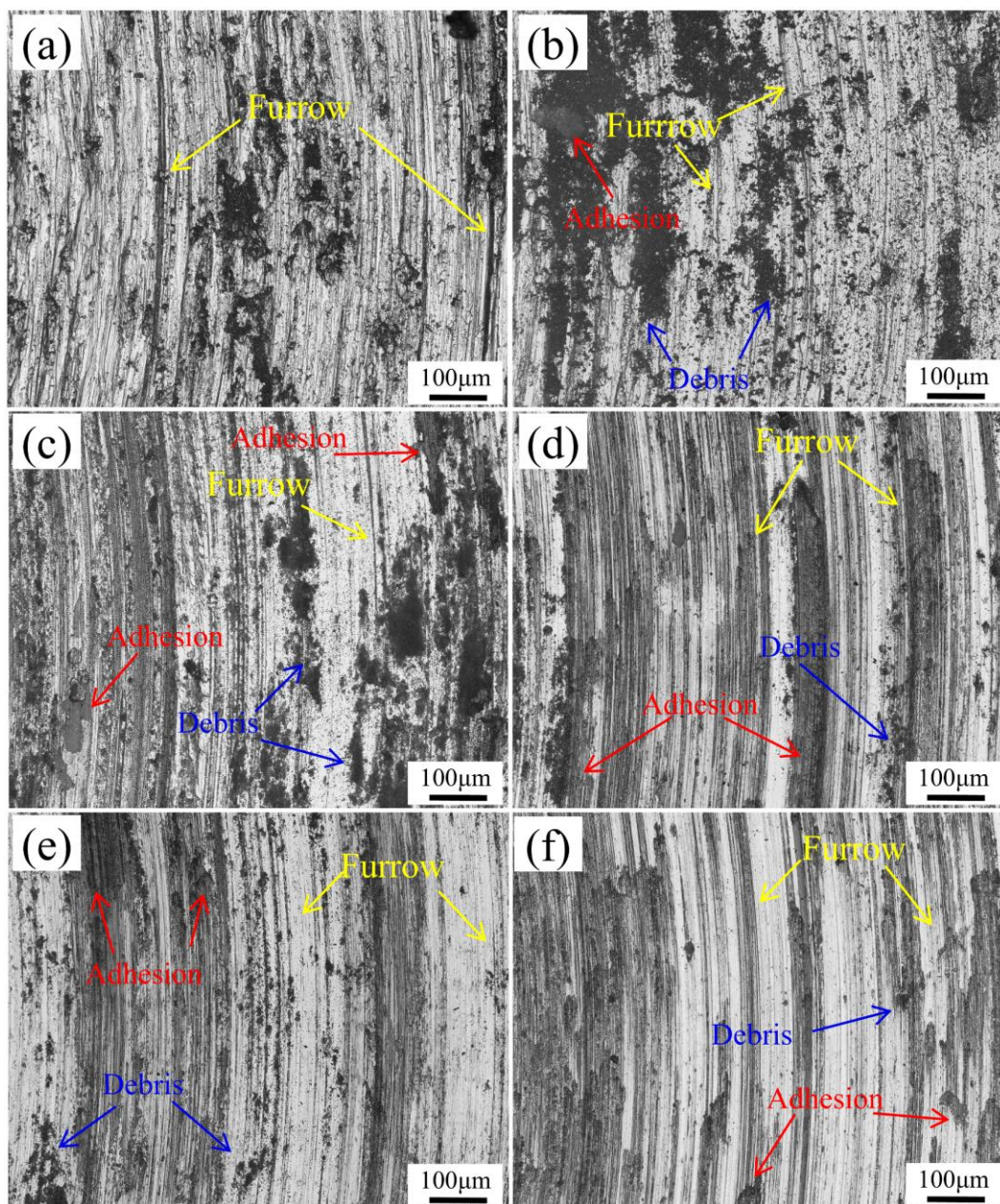


图 4-17 不同 Mo 颗粒含量涂层的磨损形貌的局部放大图: (a)Substrate; (b)0Mo/316L;
(c)6Mo/316L; (d)10Mo/316L; (e)14Mo/316L; (f)18Mo/316L

从图 4-13(a)中观察到随着 Mo 颗粒添加量的增加, 稳定磨损过程中摩擦系数在逐渐降低。摩擦系数的降低可以归因于两个方面, 一方面由于 Mo 颗粒的加入, 存在于涂层中的 Mo 颗粒在摩擦磨损过程中能够阻碍磨粒切入涂层形成较深的犁沟, 抑制了局部材料的塑性变形, 避免了涂层产生大面积的剥落降低粒磨粒磨损。另一个方面, 由于 Mo 颗粒添加量的增加, 涂层基体中的 Mo 元素也在逐渐增加。Mo 元素以固溶的方式进入涂层基体, 通过固溶强化的方式提高了涂层的硬度, 高硬度的涂层能够承担更高的磨损载荷, 能够更好地抵抗磨粒的切入与

局部材料的变形,从而避免涂层表层产生裂纹与大面积剥落对涂层起到保护作用。

对 14Mo/316L 涂层摩擦磨损过程中产生的磨痕进行 EDS 面扫,如图 4-18 (a~h)所示。通过图 4-18(d)能够观察到磨痕中存在一粒破损的 Mo 颗粒,并且破损的 Mo 颗粒细小微粒分布在磨痕中。摩擦磨损实验过程中由于高速的摩擦,大量的 O 元素参与到摩擦过程中,在摩擦磨损过程中会生成 Mo 的氧化物(MoO_2 与 MoO_3)^[101],这些 Mo 的氧化物在摩擦磨损过程中起到了“润滑”作用,能够降低对磨材料之间的摩擦系数。

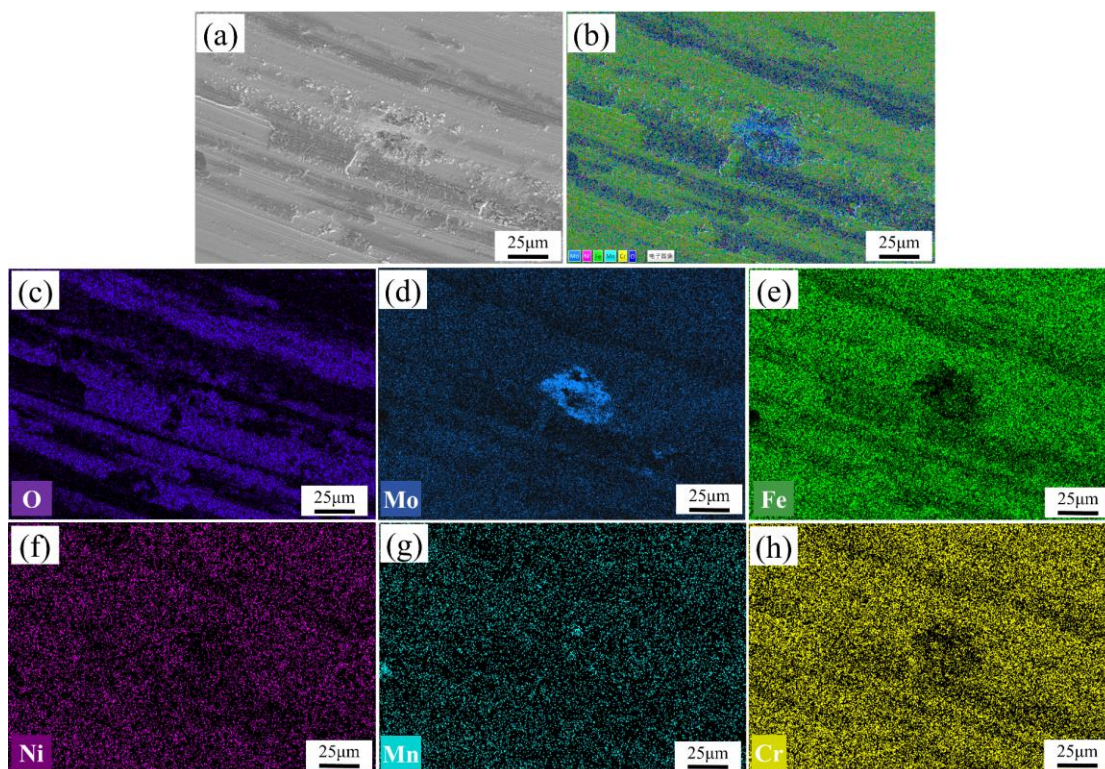


图 4-18 (a~h)14Mo/316L 涂层磨痕 EDS 面扫结果

4.4 不同 Mo 颗粒含量涂层的耐蚀性能分析

图 4-19 为不同 Mo 颗粒含量涂层的电化学数据,其中 4-19(a)为极化曲线,4-19(b~d)为阻抗拟合数据,4-19(e)为等效电路模型,表 4-5 对电化学腐蚀数据进行了统计。通常较高的腐蚀电位与较低腐蚀电流密度表现出的腐蚀速率较低抗点蚀性能较好。图 4-19(b、c、d)为利用等效电路图拟合的伯德相位角、奈奎斯特图和伯德阻抗图。在奈奎斯特图中,样品电容的半圆弧半径越大,材料的抗点蚀性能越好^[102];而在伯德阻抗图中,阻抗 $|Z|$ 的值越高,材料阻挡点蚀的能力越好^[103]。

^{104]}。由图 4-19(a)可以明显看出随着 Mo 颗粒添加量的增加, Mo/316L 涂层的极化曲线逐渐向右移动, 腐蚀电位逐渐增加, 腐蚀电流密度下降。其中 14Mo/316L 的腐蚀电位最高为-0.486 V, 相比于 0Mo/316L 的腐蚀电位提高了 20.4%, 其中腐蚀电流密度为 $3.95 \times 10^{-5} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相比于 0Mo/316L 提高了 30.9%。18Mo/316L 的腐蚀电流密度相比于 14Mo/316L 有小幅增加, 主要原因是由于 18Mo/316L 试样中过大的热应力导致试样内部存在着裂纹缺陷, 使材料的抗点蚀性能下降。

R_s 值为溶液电阻, 代表工作电极与参比电极之间电解质溶液的电阻, 一般来说, 离子浓度越高, 溶液电阻越小。 R_{ct} 是指在电极/溶液界面上, 发生电化学反应时, 电荷在电极和溶液之间转移所遇到的电阻。 R_{ct} 反映了电极反应的难易程度, R_{ct} 值越大, 说明电极反应进行越困难^[105]。表 4-5 电化学腐蚀数据结果中, 14Mo/316L 的 R_{ct} 值最高, 其抗点蚀性能优于其他 Mo/316L 样品。综合电化学腐蚀数据可看出, 随着 Mo 颗粒添加量的增加, Mo/316L 涂层的抗点蚀性能在逐渐增加。

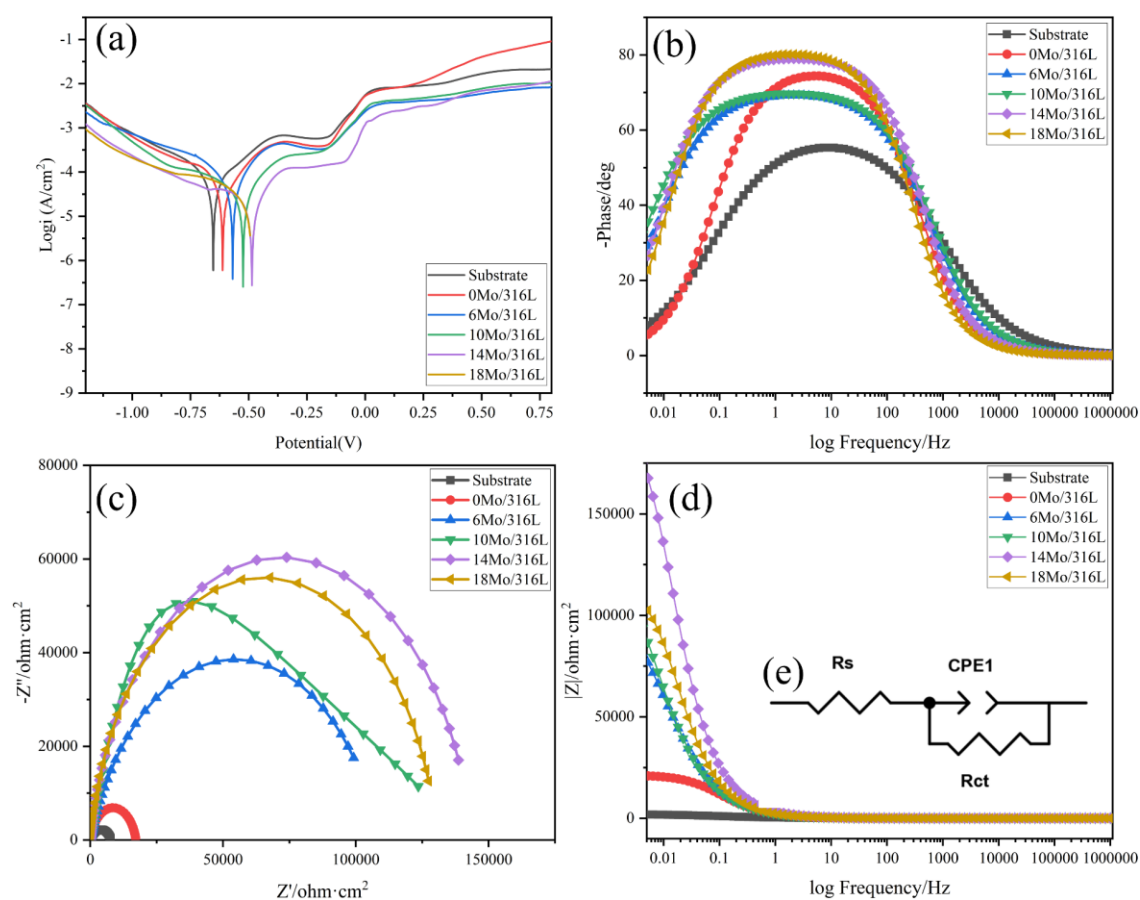


图 4-19 不同 Mo 颗粒含量涂层的电化学数据: (a)塔菲尔图; (b)伯德相位角图; (c)奈奎斯特图; (d)伯德阻抗图; (e)等效电路模型

表 4-5 电化学腐蚀数据统计表

Smample	icorr ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Ecorr (V)	Rs($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Rct($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Substrate	6.93×10^{-5}	-0.652	5.789	2326
0Mo/316L	5.72×10^{-5}	-0.612	4.983	2837
6Mo/316L	5.08×10^{-5}	-0.569	25.70	37774
10Mo/316L	4.83×10^{-5}	-0.524	24.46	248300
14Mo/316L	3.95×10^{-5}	-0.486	24.39	349670
18Mo/316L	4.08×10^{-5}	-0.487	27.44	283010

试验样品的表面腐蚀形貌也呈现出与电化学数据同样的趋势,如图 4-20(a~f)所示,基板样品遭受的腐蚀损伤最为严重,表面出现了大量尺寸较大的点蚀坑。通过激光熔覆制备的 0Mo/316L 样品其晶粒得到细化,抗点蚀能力得到增强,0Mo/316L 表面的点蚀坑尺寸明显减小。Mo 颗粒的存在打断了涂层基体中点蚀发生的连续性,抑制了点蚀的生长与进一步扩展,随着 Mo 颗粒含量的增加,这种现象变得更加明显,6Mo/316L、10Mo/316L、14Mo/316L 和 18Mo/316L 样品表面的点蚀坑尺寸与数量均减少,样品表面的点蚀程度明显降低。

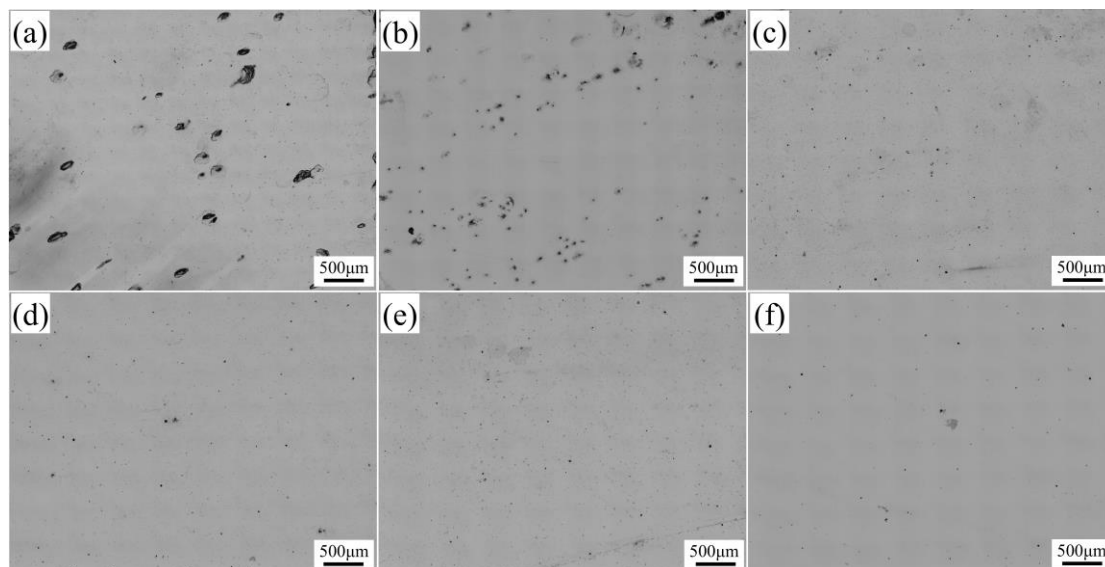


图 4-20 不同 Mo 颗粒含量涂层的腐蚀形貌: (a)Substrate; (b)0Mo/316L; (c)6Mo/316L; (d)10Mo/316L; (e)14Mo/316L; (f)18Mo/316L

Mo 元素通常用来增强不锈钢材料耐蚀性,可有效抑制金属表面钝化膜破裂后基体的主动溶解。在 Cl^- 环境中,当钝化膜破裂露出活性金属面时,溶解在基体中的 Mo 元素便会以 MoO_4^{2-} 的形式吸附在活性金属的表面上,抑制在金属表面上发生的溶解,阻止钝化膜被进一步破坏,因此可以提高钝化膜的稳定性^[106]。

在 Mo/316L 体系中, 随 Mo 颗粒添加量的增加, 一方面基体中 Mo 元素含量的上升有利于使钝化膜表面活跃点蚀位点减少, 减慢点蚀扩展速度, 使得点蚀面积和数量减小^[107], 这与图 4-20(a~f) 的腐蚀形貌结果相吻合。另一方面, 腐蚀表面上高耐蚀的纯钼颗粒和其边缘的高 Mo 含量区间所占比例也不断上升, 同样有效的提高了 Mo/316L 的抗点蚀性能。

图 4-21 对 14Mo/316L 试样表面腐蚀后产生的点蚀坑进行了 EDS 面扫, 由图 4-21(a)的腐蚀形貌可以看出点蚀坑为多孔状点蚀坑。通过 EDS 面扫可以发现图 4-21(c)中经过 NaCl 腐蚀溶液对表层材料的剥离后, Mo 元素呈现出“裸露”的状态, 大量的 Mo 元素聚集在点蚀坑中及其周围。Mo 元素的聚集打断了点蚀的扩展, 使得点蚀坑呈现出多孔状态, 未形成整体的点蚀坑洞, 抑制了点蚀的生长。图 4-21(c)中 Mo 元素的大量聚集也说明在 Cl⁻破坏试样表面钝化膜后, Mo 元素起到了抑制金属表面溶解, 防止钝化膜进一步被破坏的作用, 这与前面的论述相符合。

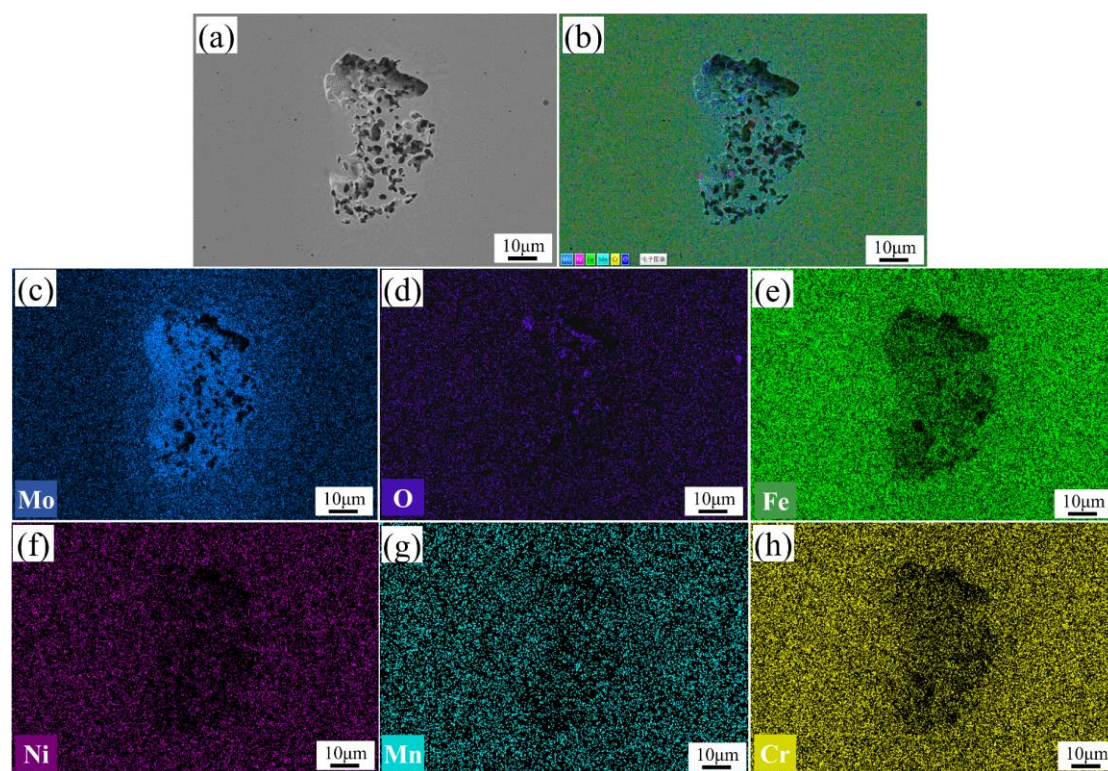


图 4-21 (a~h)14Mo/316L 涂层腐蚀表面点蚀坑 EDS 面扫结果

4.5 本章小结

本章研究了不同 Mo 颗粒含量对激光熔覆复合涂层的影响,分析了 Mo 颗粒含量对涂层组织、硬度、耐磨损性能和抗点蚀性能的影响,主要得出以下结论:

(1) Mo 颗粒的增加,使得扩散在涂层基体中的 Mo 元素增加。Mo 元素作为铁素体形成元素会促进涂层基体由奥氏体向铁素体转变。当 Mo 颗粒加入量为 10 wt.%时,涂层基体完全转变为以铁素体为主的相结构。

(2) 涂层的硬度随着 Mo 颗粒的增加而增加,添加了 18 wt.% Mo 颗粒的激光熔覆涂层的显微硬度最高则达到了 655.6 HV,相比于 316L 基板硬度提高了近 276%。扩散到涂层基体中 Mo 元素,以固溶体的形式存在于基体中,提高了涂层的硬度。

(3) 硬质 Mo 颗粒的加入与扩散到涂层基体中 Mo 元素使得涂层的摩擦磨损性能得到提高。Mo 颗粒添加量的增加使得摩擦系数与磨损率呈现出逐渐降低的趋势,其中最低的平均摩擦系数为 14Mo/316L 的 0.324,相比于 0Mo/316L 其摩擦磨损性能提高了 40.7%,磨损率降低了 91.3%。摩擦磨损过程中的磨损机制主要为磨粒磨损与粘着磨损。

(4) 14Mo/316L 的抗点蚀性能最优,其腐蚀电位最高为-0.486 V,相比于 0Mo/316L 的腐蚀电位提高了 20.4%,其中腐蚀电流密度,相比于 0Mo/316L 提高了 30.9%。涂层的抗点蚀性能随着 Mo 颗粒的增加而增加,涂层基体中 Mo 元素的增加与高 Mo 含量区间所占比例的上升均使涂层的抗点蚀能力得到增加。

第 5 章 不同退火温度对 Mo/316L 激光熔覆涂层的组织与性能的影响

5.1 引言

由于激光熔覆工艺具有急冷急热的特性,导致激光熔覆涂层中往往含有大量的残余应力,而这一定程度上降低了涂层的综合性能。为了进一步提高 Mo/316L 复合涂层的整体性能,选取 14 wt.% Mo 颗粒最优添加量的复合涂层分别进行不同温度的退火处理,并进行一系列的表征测试。探究不同退火温度对 14Mo/316L 复合涂层的组织与性能的影响。

5.2 不同退火温度涂层的组织、成分与物相分析

5.2.1 热处理工艺设计

对 0Mo/316L 与 14Mo/316L 试样进行 DSC 分析, DSC 曲线如图 5-1 所示。通过图 5-1 可以看出 0Mo/316L 与 14Mo/316L 两者的 DSC 曲线整体变化趋于一致,但 14Mo/316L 试样的 DSC 曲线要明显比 0Mo/316L 多一个小的放热峰。0Mo/316L 在 50~347 °C 之间为放热过程,出现了峰值为 347 °C 的放热峰,该峰出现的原因可能是试样中的 Fe、Ni 等元素与 O 元素发生了氧化反应,氧化反应在 DSC 曲线上呈现出向上的放热峰;其次,还可能是激光熔覆涂层里面残余应力的释放产生的放热峰。在 471~571 °C 之间的放热峰可能为 Cr、Mn 元素的氧化产生放热^[108-109], 14Mo/316 试样在 DSC 曲线上有同样的现象。而在图 5-1(b)的 DSC 曲线中 14Mo/316 试样在 564 °C~613 °C 之间出现了峰值为 591 °C 的放热峰,推测发生了金属间化合物的析出反应,放出热量^[110]。

激光熔覆组织由于激光熔覆技术的特点,内部存在很大的残余内应力,状态是亚稳态,因此样品后续的去应力退火处理是生产和研究中不可缺少的一种处理。通过图 5-1 中的 DSC 曲线结果结合去除激光熔覆残余应力的常用热处理工艺,综合确定 14Mo/316L 涂层的退火热处理温度分别为 400 °C、500 °C、600 °C,保

温时间为 2 小时，随炉升温并随炉冷却。

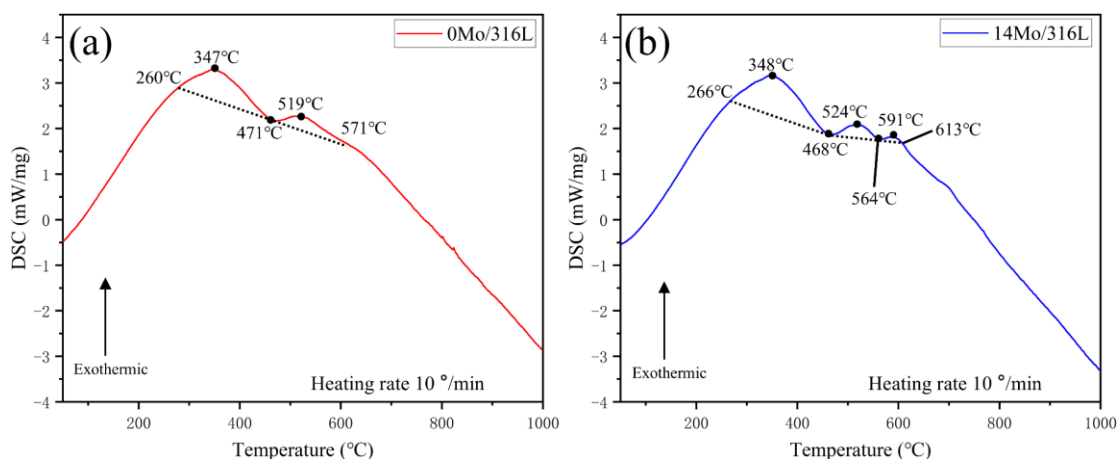


图 5-1 (a)0Mo/316L 涂层 DSC 曲线; (b)14Mo/316L 涂层 DSC 曲线

5.2.2 涂层的组织与成分分析

图 5-2 为 14Mo/316L 不同退火温度处理后涂层的组织 XZ 面截面组织, 可以观察到涂层中存在着大量的 Mo 颗粒, 且可以看到明显的熔池边界。在低倍数的金相显微镜下观察到, 随着热处理温度的提高涂层的截面组织并未发生大的变化。图 5-3 为 14Mo/316L 不同退火温度处理后涂层 XZ 面的 SEM 图, 对涂层进行 EDS 面扫, 表 5-1 为热处理涂层基体的 EDS 面扫数据统计。通过对不同退火温度处理后的涂层进行 EDS 面扫可以明显发现, 随着热处理温度的增加涂层基体中的 Mo 元素占比在逐渐增加。其中经过 600 °C 处理后的 14Mo/316L 涂层基体中 Mo 元素的含量占比为 16.82% 相比于未热处理(Unheat treated)试样其 Mo 元素含量提升了 24.59%。这主要是由于涂层基体中的 Mo 颗粒, 随着热处理温度的提高会向涂层基体中“释放”更多的 Mo 元素, 而 Mo 元素的扩散与固溶将有助于涂层整体性能的提升。

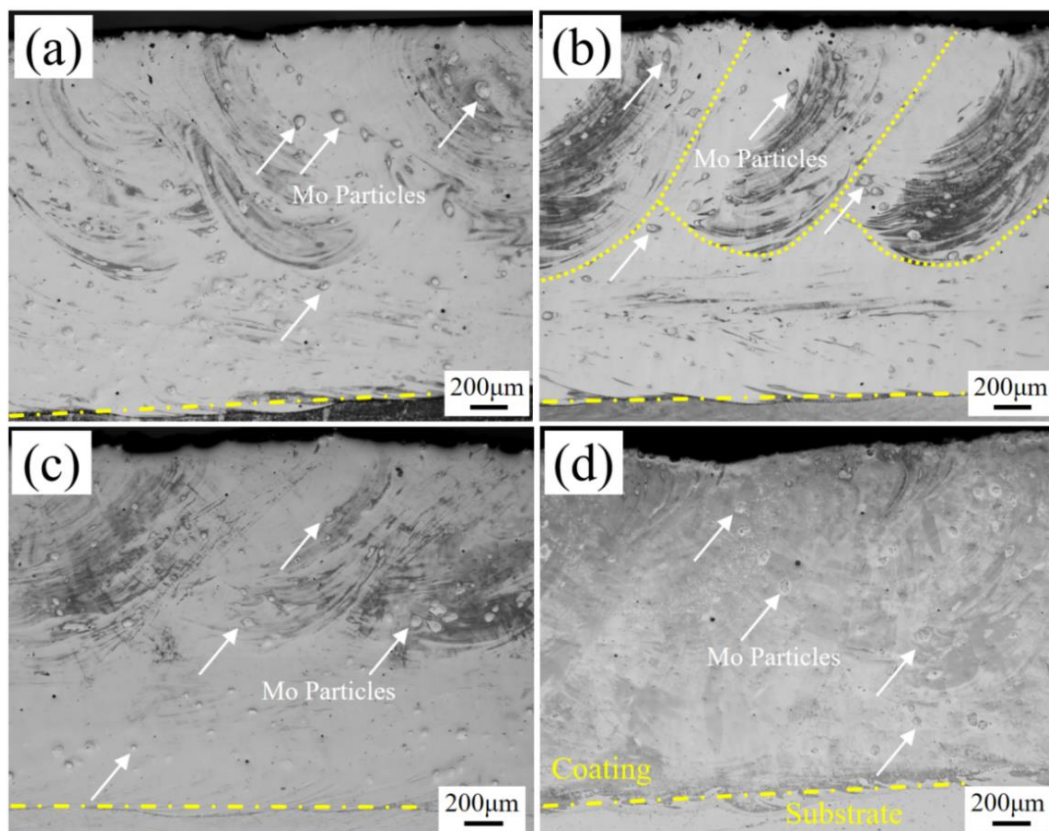


图 5-2 14Mo/316L 不同退火温度涂层的 XZ 面截面组织：(a)Unheat treated；(b)400 °C；
(c)500 °C；(d)600 °C

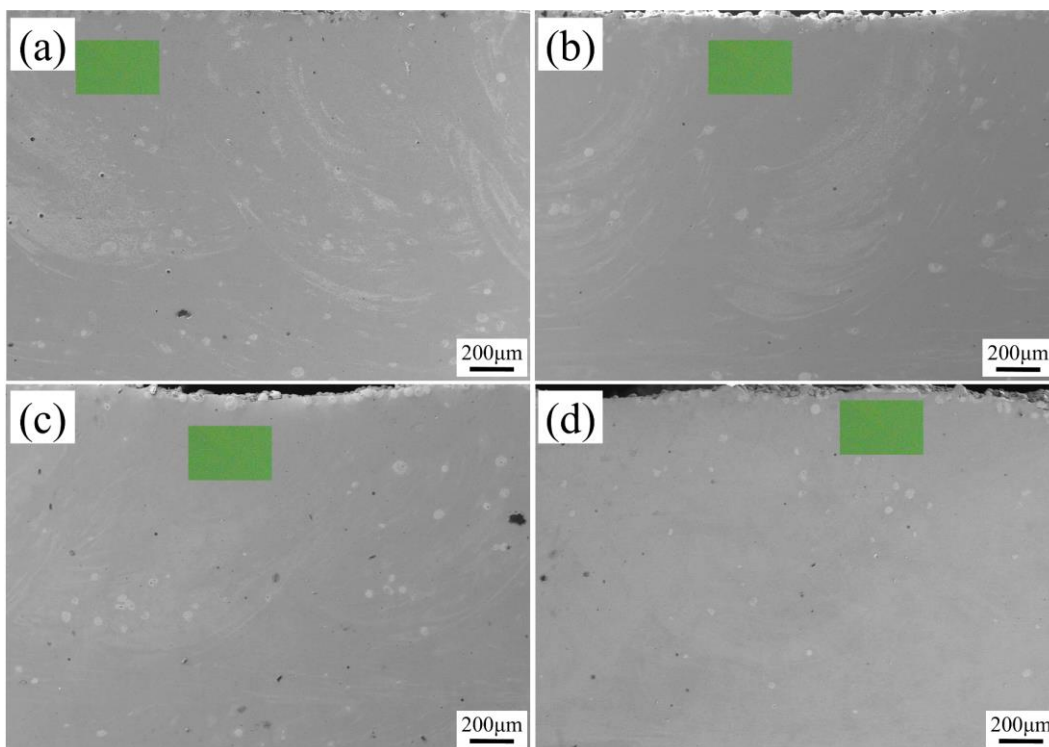


图 5-3 14Mo/316L 不同退火温度涂层基体的 EDS 面扫：(a)Unheat treated；(b)400 °C；
(c)500 °C；(d)600 °C

表 5-1 涂层基体 EDS 面扫数据统计表

Element	Surface scan/wt. %			
	Unheat treated	400 °C	500 °C	600 °C
Si	0.65	0.62	0.68	0.64
Cr	15.40	15.33	15.15	14.89
Mn	0.67	0.76	0.73	0.72
Fe	59.90	59.10	57.60	57.43
Ni	9.88	9.56	9.80	9.50
Mo	13.50	14.63	16.04	16.82
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00

5.2.3 涂层的物相分析

为了解热处理温度对涂层的影响, 对不同退火温度的涂层进行 XRD 测试, 测试结果如图 5-4 所示。通过图 5-4(a)的 XRD 数据可以看出经过 400 °C 与 500 °C 处理后涂层的衍射峰并未发生大的变化, 500 °C 时有微弱的 Mo 峰出现。而经过 600 °C 的热处理之后发现除了出现微弱的 Mo 峰之外还出现 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 的衍射峰, 600 °C 热处理时大量的 Mo 元素扩散到涂层基体中, 当 Mo 元素在涂层基体中达到溶解度极限时, Mo 元素与 Fe、Cr 元素会形成金属间化合物 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 。 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 具有高强度、高硬度、高耐磨的特点。除此之外, 在一些特定的环境中还具有良好的抗点蚀性^[111]。

此外, 通过图 5-4(b)局部放大的 XRD 图可以看到衍射峰(110)随着热处理温度的增加, 向高角度方向发生了微弱的偏移, 并且这种偏移随着热处理温度的增加, 偏移程度也逐渐增大。发生偏移的原因主要是由于激光熔覆过程中其急冷急热的特性导致熔覆层内存在残余拉应力, 残余拉应力会使晶面间距 d 增大。经过退火热处理后残余拉应力逐渐释放, 拉应力减小, 晶面间距 d 减小, 由式(4-1)布拉格方程可知, d 增大, 则 θ 增大, 衍射峰向高角度方向移动^[112]。虽然随着热处理温度的增加, 涂层基体中的 Mo 元素含量占比随之增加, 而 Mo 元素的增加会使得衍射峰向低角度方向偏移, 但在 Mo 元素增加与残余应力降低的综合作用下, 衍射峰最终向高角度方向偏移。

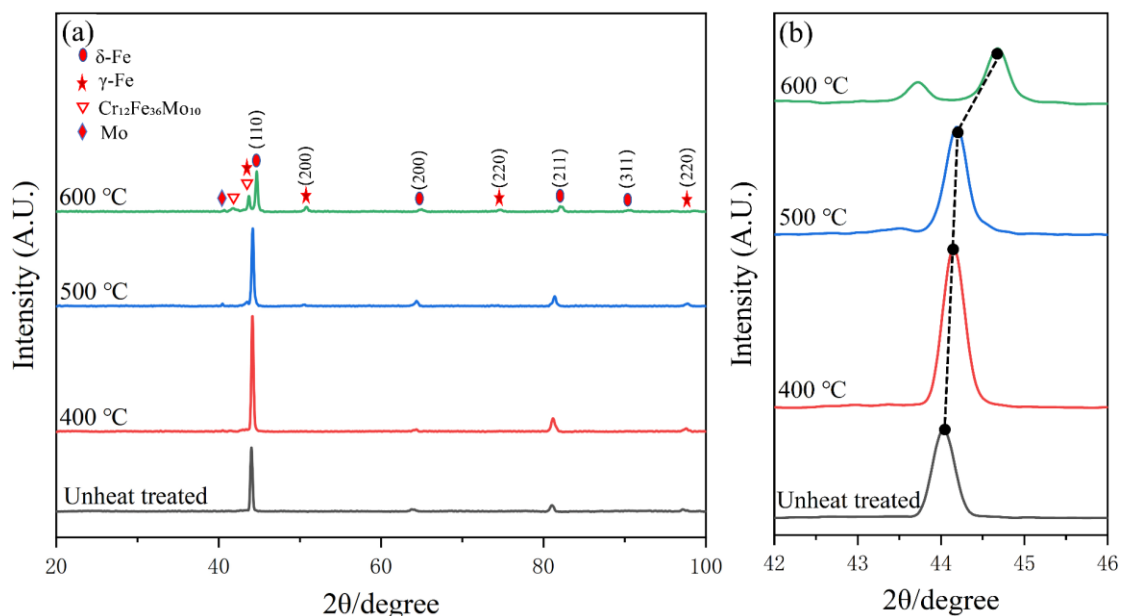


图 5-4 (a)为 14Mo/316L 不同退火温度涂层的 X 射线衍射光谱；(b)为 14Mo/316L 不同退火温度涂层的 X 射线衍射光谱局部放大角度：42-46°

图 5-5(a)为经过 600 °C 热处理后的 14Mo/316L 涂层拍摄的高倍数 SEM 图，图 5-5(b)为其局部放大图，可以发现基体组织中出现了一些白色的颗粒状产物，明显区别于涂层基体组织的灰色基体组织。对白色颗粒进行 EDS 点扫，结果如图 5-5(c, d)的 Spot1、Spot2，发现其白色颗粒的 Mo 元素含量明显高于涂层基体的 Mo 元素含量。白色颗粒的 EDS 点扫结果显示，其主要元素成分为 Fe、Mo、Cr 元素，因此根据 XRD 结果与 EDS 点扫结果可知，白色颗粒为析出的金属间化合物 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ [113]。

$\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 金属间化合物属于 χ 相(Chi phase)具有高硬度、高稳定性、高耐磨等特点，其析出将有利于提高涂层的综合性能。 χ 相主要在高 Mo(15 wt.%~25 wt.%)条件下析出，其析出温度为 600 °C~900 °C [114]。一般来说，当 χ 相开始析出时，会富集大量的 Mo 与 Cr 元素，从而使得基体中 Mo、Cr 元素含量的减少，形成贫 Cr 区，导致材料的抗点蚀性能下降 [115]。而在本研究中，涂层基体中的 Mo 颗粒会在高温退火热处理的作用下，持续地向涂层基体中“释放” Mo 元素，来不断地补充涂层基体中“缺失”的 Mo 元素，这一过程能够维持并提高涂层的抗点蚀性能。

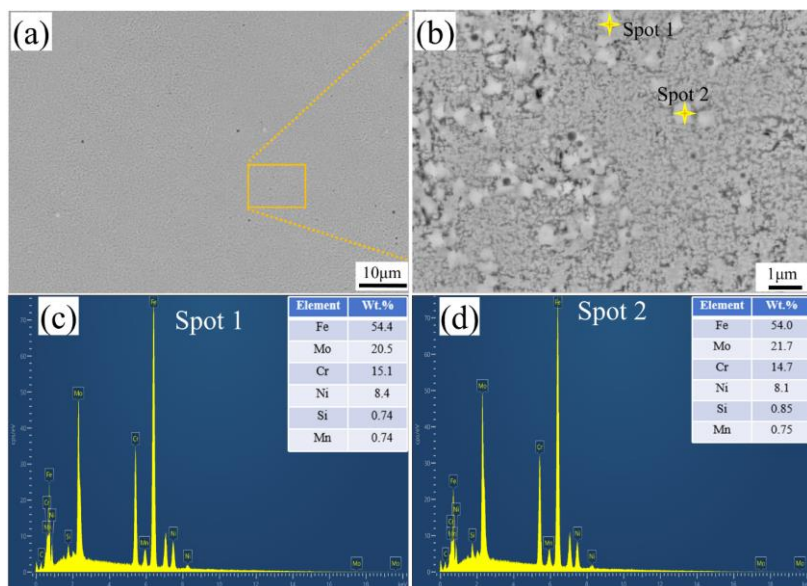


图 5-5(a)14Mo/316L 涂层 600 °C处理后显微组织；(b)局部放大图；(c~d)图(a)的 EDS 点扫

为进一步研究热处理对涂层的相与组织影响，对 600 °C涂层试样的 XZ 截面进行 EBSD 测试分析，如图 5-6 所示。在图 5-6(c)中，可以观察到涂层顶部的晶粒比较细小致密，而涂层中部的晶粒组织较为粗大。通过图 5-6(b)可以清晰观察到经过 600 °C热处理后 14Mo/316L 涂层相组成与相分布情况，涂层部分主要为 BCC 相与少量的 FCC 相，基板部分全部为蓝色 FCC 相。涂层中少量残留在熔池附近的 γ -Fe，主要是由于激光熔覆制备过程中，熔池底部区域的热循环导致的。通过图 5-6(b, c)可以观察到在涂层中部存在着许多点状物，其为细小的 γ -Fe，是由于激光熔覆后的快速冷却导致非平衡组织，在退火时部分发生了奥氏体逆转变。

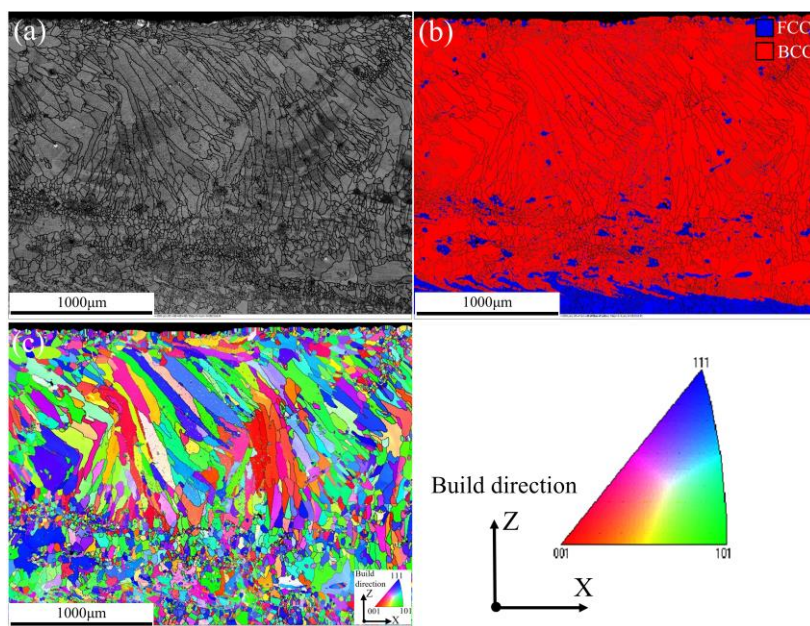


图 5-6 600 °C涂层 XZ 面：(a)衍射质量图；(b)相位图；(c)反极图

5.3 不同退火温度涂层的力学性能分析

5.3.1 显微硬度

将不同温度热处理后试样的显微硬度进行测量,统计后绘制成柱状图,如图 5-7(a),同时对试样的截面硬度进行统计 5-7(b),如图。可以明显看出随着热处理温度的上升,试样的硬度整体呈现出逐渐上升的趋势。其中 600 °C 热处理后的试样硬度最高达到了 703.2 HV,其硬度相比于未热处理样品提高了 34.7%。热处理试样的涂层(Coating)区域截面硬度同样表现出随热处理温度上升而增加的趋势。涂层硬度的提高主要是由于随着热处理温度的增加,扩散到涂层基体里的 Mo 元素逐渐增多,Mo 元素固溶到涂层基体中,引起晶格畸变产生固溶强化,提高了涂层的硬度。当 Mo 元素在涂层基体达到固溶度极限时便产生了金属间化合物 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$,高硬度金属间化合物的产生,起到了钉扎位错,阻碍位错移动的作用也提高了涂层的硬度^[113]。

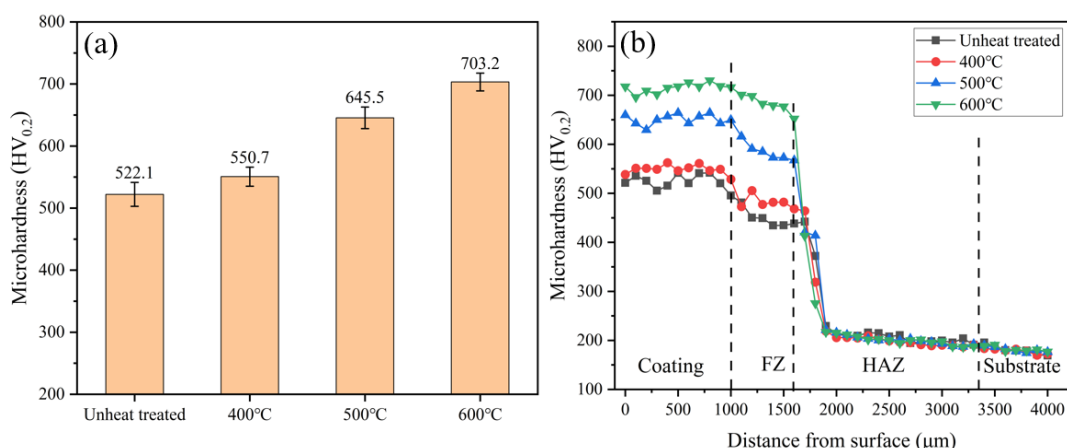


图 5-7(a)14Mo/316L 不同热处理温度涂层的表面显微硬度统计图; (b)14Mo/316L 不同热处理温度涂层的截面显微硬度统计图

图 5-8 为一些其他学者的研究中制备的不同种类强化涂层的硬度数据,具体硬度数据统计在表 5-2,研究学者尝试了不同的制备技术、不同的涂层材料对基材进行了强化处理,以获得较高的硬度。如 Yao Wei Yong 等人^[116],通过激光熔覆技术在 AISI 1045 基材上制备了 $\text{ZrO}_2/\text{Ni}25$ 陶瓷颗粒增强复合涂层,其涂层硬度最高达到了 650 HV。De Wang 等人^[117]通过电火花沉积技术在单晶高温合金表面制备了 $\text{TaC}/\text{NiCoCrAlYT}a$ 涂层,通过在高熵合金粉末中添加 TaC 增强颗粒,涂层硬度由不添加 TaC 颗粒的 430.0 HV,增加到 520 HV。Lijun Song 等人^[118]通

过激光熔覆技术在 304 钢表面制备了 WC/316L 复合涂层, WC/316L 硬度最高达到了 550.0 HV。在本文的研究中, 通过激光熔覆技术制备的 18Mo/316L 涂层平均硬度最高达到了 655.6 HV, 明显优于所列出的其他涂层的硬度。而在 14Mo/316L 经过 600 °C 退火处理后, 在 Mo 元素固溶强化与金属间化合物钉扎作用的双重强化作用下, 其涂层的平均硬度达到了 703.2 HV, 激光熔覆涂层的显微硬度得到了更进一步的提升。

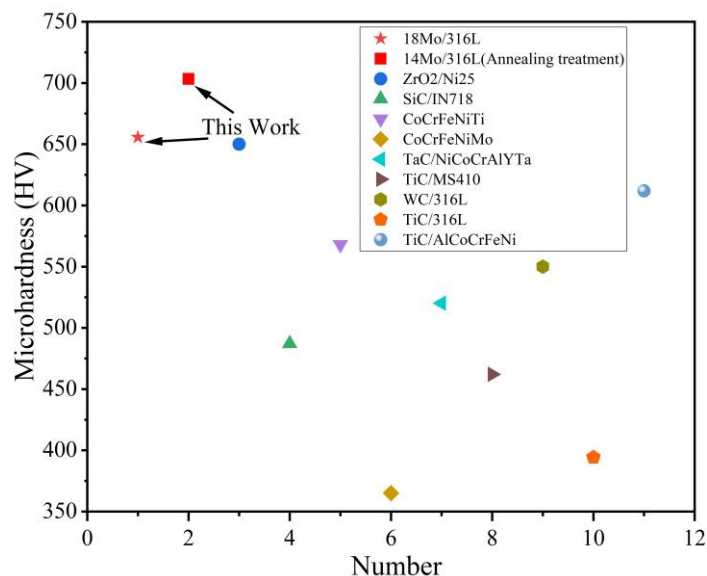


图 5-8 不同研究中强化涂层的硬度对比图

表 5-2 硬度数据统计

Number	Preparation Method	Coating Materials	Hardness(HV)
1	Laser cladding	18Mo/316L※	655.6
2	Laser cladding	14Mo/316L (Annealing treatment)※	703.2
3	Laser cladding	ZrO ₂ /Ni ₂₅ ^[116]	650.0
4	Laser cladding	SiC/IN718 ^[119]	487.0
5	Laser cladding	CoCrFeNiTi ^[120]	568.0
6	Thermal spraying	CoCrFeNiMo ^[121]	365.0
7	Electric spark deposition	TaC/NiCoCrAlYTa ^[117]	520.0
8	Laser cladding	TiC/MS410 ^[122]	462.0
9	Laser cladding	WC/316L ^[118]	550.0
10	Selective laser melting	TiC/316L ^[123]	394.1
11	Laser cladding	TiC/AlCoCrFeNi ^[124]	611.9

5.3.2 摩擦磨损

图 5-9(a)为不同热处理温度涂层的摩擦系数曲线, 图 5-9(b)对涂层的磨损率进行了统计, 表 5-3 为摩擦磨损数据的统计表。从图 5-9 中可以发现随着退火温度的逐渐增加, 涂层的摩擦系数与磨损率均呈现出逐渐降低的趋势。其中 14Mo/316L 涂层 600 °C 退火处理后的试样其平均摩擦系数最低为 0.275, 磨损率为 $0.0616 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, 相比于 14Mo/316L 未热处理涂层的摩擦系数 0.324 下降了 15.1%, 磨损率降低了 67.2%。平均摩擦系数与磨损率的降低主要与涂层基体中 Mo 元素含量占比的增加有关, 固溶到涂层基体中的 Mo 元素起到了固溶强化的作用, 增加了涂层基体的硬度, 提高了涂层抵抗磨损变形的能力, 进而提高了涂层的摩擦磨损性能。除此之外, 高硬度、高耐磨金属间化合物 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 的析出也起到了重要作用。

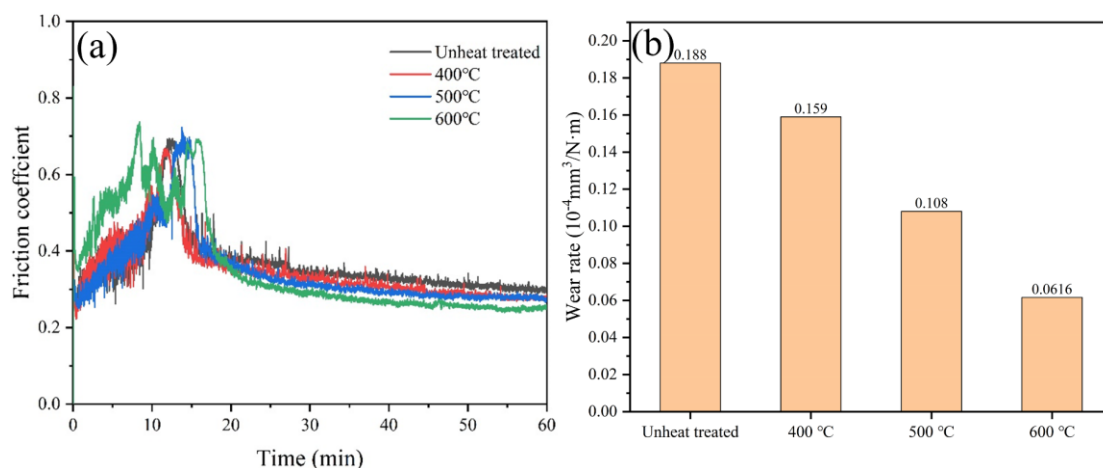


图 5-9 (a) 14Mo/316L 不同热处理温度涂层的摩擦系数曲线; (b)14Mo/316L 不同热处理温度的熔覆涂层的磨损率

表 5-3 摩擦磨损数据统计表

Sample	Mean friction coefficient	Maximum abrasion depth/ μm	Wear rate/($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)
Unheat treated	0.324	18.0403	0.188
400 °C	0.298	14.1083	0.159
500 °C	0.289	10.4594	0.108
600 °C	0.275	5.5253	0.0616

图 5-10 为不同温度热处理后涂层的最大磨痕深度二维轮廓曲线, 图 5-10 热处理后涂层的磨痕三维形貌。图 5-10 中最小磨痕深度为 600 °C 的 0.275 μm , 比

未热处理样品的 $0.324\text{ }\mu\text{m}$ 减小了 15.1%。通过图 5-10 可以明显发现在热处理温度逐渐增加的情况下磨痕的深度在逐渐变浅，并且磨痕的宽度在逐渐变窄，磨痕轮廓逐渐变得平滑，锯齿状深沟逐渐消失。同样的趋势在图 5-11 中也可以发现，磨痕的三维形貌中磨损轨道的宽度与深度随热处理温度的增加逐渐减小，磨损轨道无较大的碎片并且轨道逐渐变得平滑。

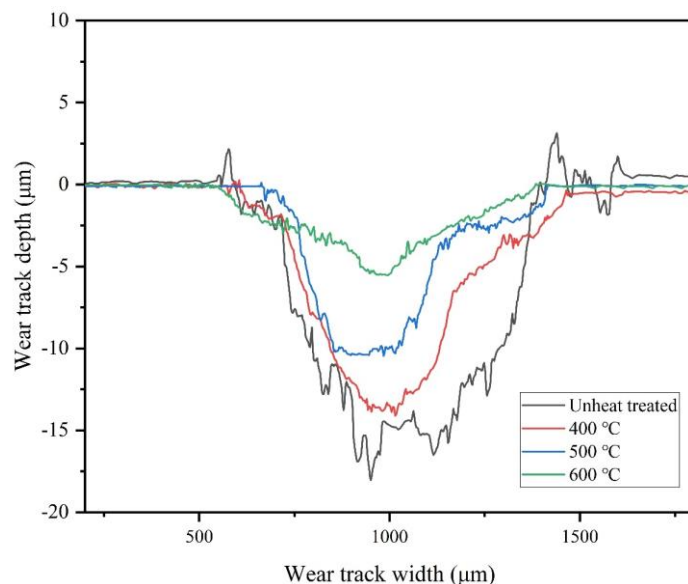


图 5-10 14Mo/316L 不同热处理温度涂层的最大磨痕深度二维轮廓曲线

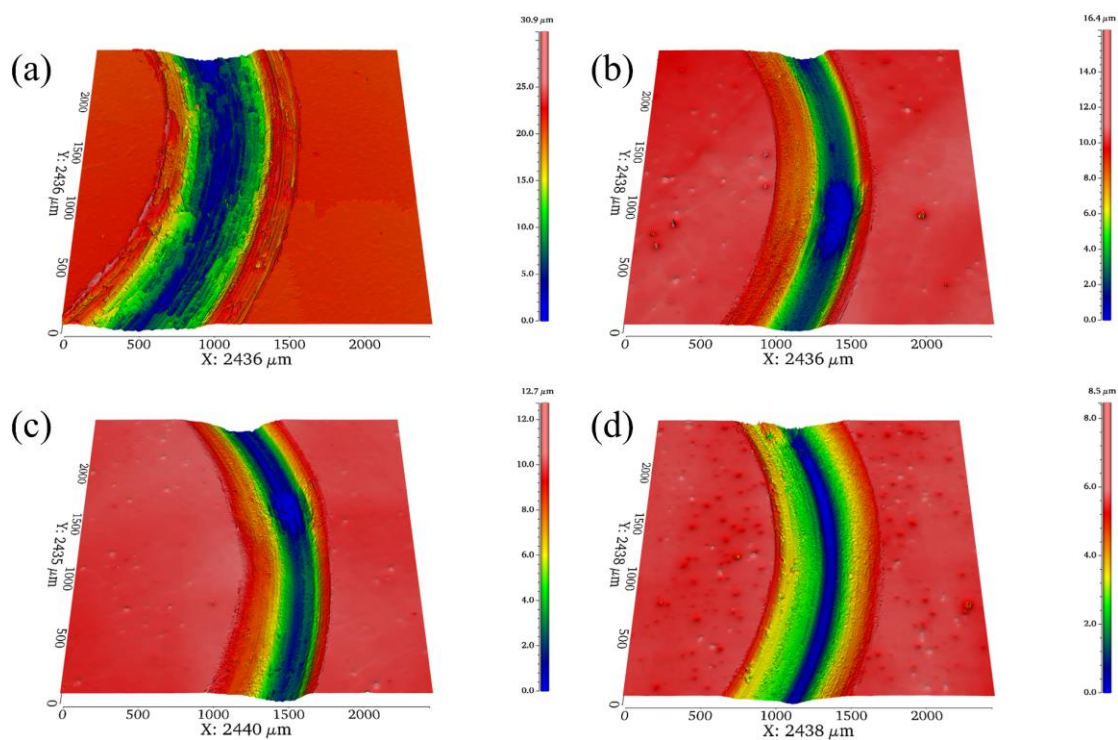


图 5-11 14Mo/316L 不同热处理温度涂层的磨痕三维形貌：(a)Unheat treated；(b)400 °C；
(c)500 °C；(d)600 °C

图 5-12 为 14Mo/316L 不同温度热处理后涂层的磨痕形貌，可以明显发现未经热处理的 14Mo/L 样品的磨痕有较多且较深的犁沟，如图 5-12(a)，而图 5-12(b~d) 中磨痕的犁沟逐渐变浅，磨痕形貌要更加平整。其中明显可以看出图 5-12(d) 的磨痕形貌整体要更加平滑，这主要是由于涂层基体中随着 Mo 元素的增加，涂层的硬度随之增加。高硬度的涂层与 Mo 颗粒以及 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 金属间化合物的存在能够阻碍磨粒微屑在摩擦磨损过程中的继续切入，抑制摩擦磨损过程中局部材料的塑性变形。此外，Mo 颗粒在摩擦磨损过程中由于剪切力的作用，被切割、撕裂成细小的磨粒微屑，这些 Mo 颗粒磨粒与 O 元素生成 Mo 的氧化物(MoO_2 与 MoO_3)，这些氧化物磨粒微屑在摩擦磨损过程中起到“润滑”作用，使磨球与涂层之间的摩擦系数得到了降低。

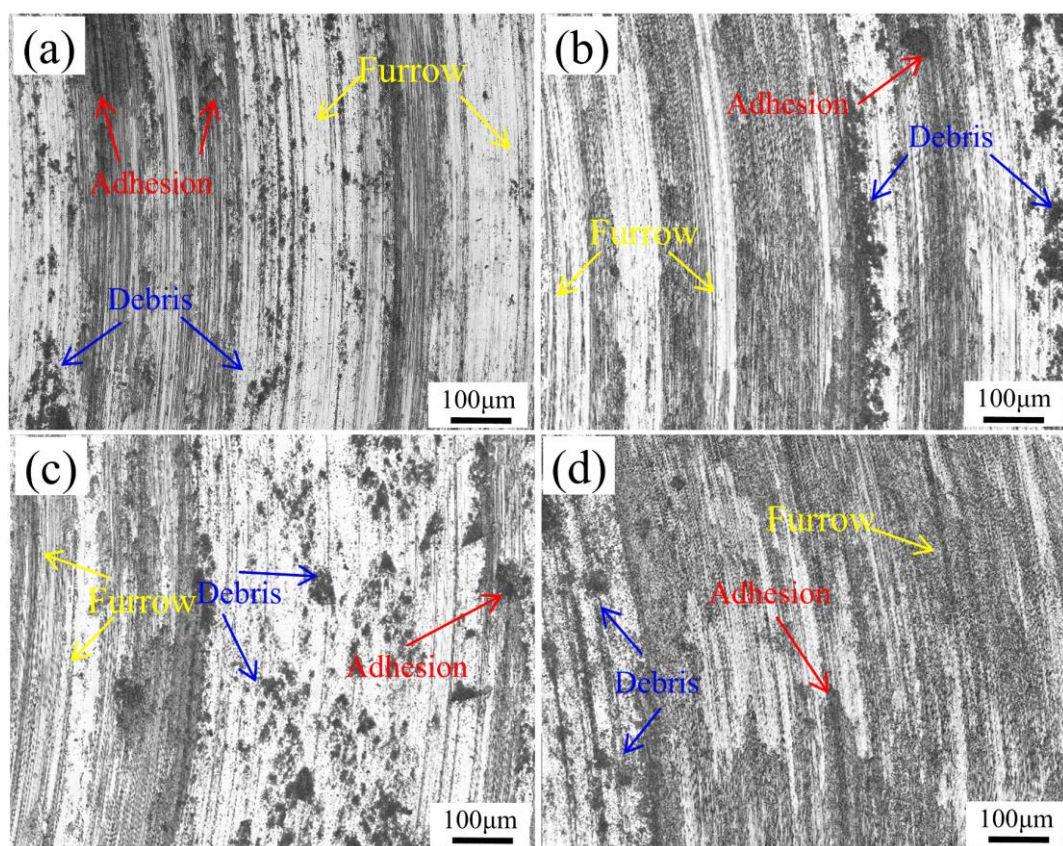


图 5-12 14Mo/316L 不同热处理温度涂层的磨痕形貌：(a)Unheat treated；(b)400 °C；
(c)500 °C；(d)600 °C

5.4 不同退火温度涂层的耐蚀性能分析

图 5-13 为不同温度热处理后涂层的电化学数据，其中 5-13(a)为极化曲线，

5-13(b~d)为阻抗拟合数据,表 5-4 对电化学腐蚀数据进行了统计。通过图 5-13(a)可以明显发现极化曲线随着热处理温度的增加在逐渐向右移动。其中 600 °C 的热处理样品,其腐蚀电位为-0.295 V 明显高于其他样品,与未热处理试样相比其腐蚀电位提高了 39.4%,600 °C 的热处理样品的腐蚀电流密度也明显低于其他样品。图 5-14 为不同热处理温度的熔覆涂层电化学腐蚀后的表面形貌,可以明显观察到随着热处理温度的增加,涂层腐蚀表面的点蚀数量随之减少,在图 5-14(d)中基本已无明显的点蚀坑存在,说明退火处理一定程度上提高了材料的抗点蚀能力。

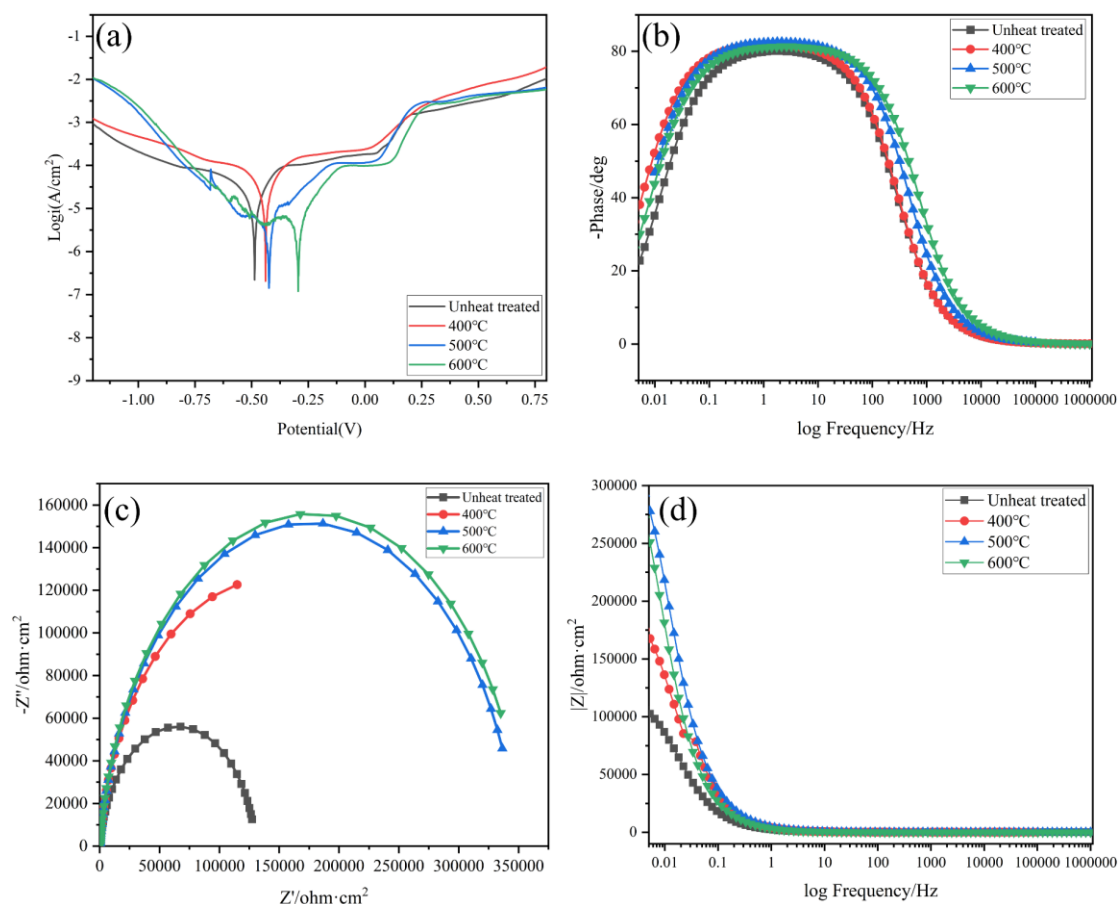


图 5-13 14Mo/316L 不同热处理温度涂层的电化学拟合数据: (a)塔菲尔图; (b)伯德相位角图; (c)奈奎斯特图; (d)伯德阻抗图

表 5-4 电化学腐蚀数据统计表

Smample	icorr ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Ecorr (V)	Rs($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rct($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Unheat treated	3.95×10^{-5}	-0.487	24.39	349670
400 °C	4.02×10^{-5}	-0.439	31.76	617490
500 °C	1.65×10^{-5}	-0.424	24.84	622200
600 °C	1.14×10^{-5}	-0.295	20.92	627090

经过退火热处理后,来自于 Mo 颗粒的大量 Mo 元素扩散到涂层基体中, Mo 元素含量的上升使得涂层表面的活跃点蚀位点减少,抑制了点蚀的产生和扩展速度^[125-126]。同时 Mo 元素含量的增加进一步使得腐蚀表面上高耐蚀的高 Mo 含量区间所占比例上升,提高了抗点蚀性能。此外,高硬度、高耐蚀金属间化合物的析出,也减小了涂层发生点蚀的可能性。

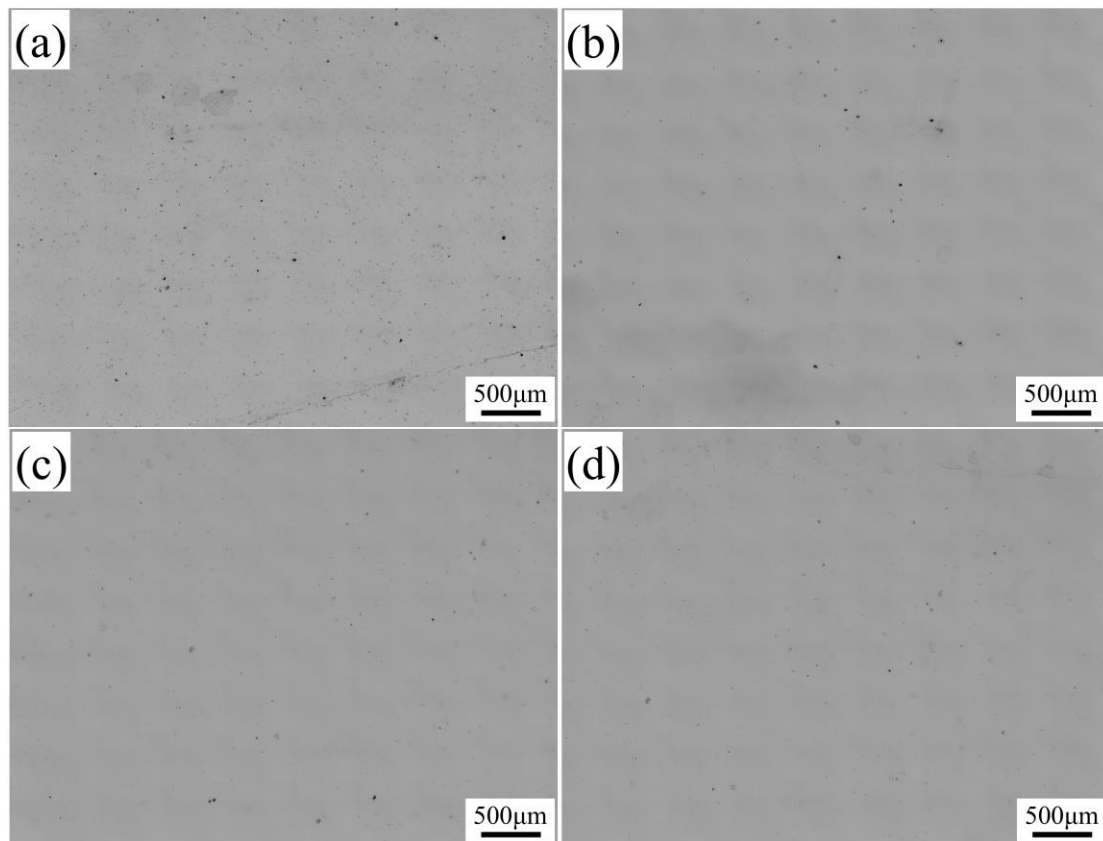


图 5-14 14Mo/316L 不同热处理温度涂层的腐蚀形貌: (a)Unheat treated; (b)400 °C;
(c)500 °C; (d)600 °C

5.5 本章小结

本章通过对 14Mo/316L 样品进行不同温度(400 °C, 500 °C, 600 °C)的退火热处理,研究了不同热处理温度对 14Mo/316L 涂层组织与性能的影响,主要得出以下结论:

(1) 热处理温度的提高,增加了 Mo 元素在涂层基体中的扩散行为,涂层基体中的 Mo 元素含量占比逐渐提高。退火温度为 600 °C 时,涂层基体组织中析出 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 金属间化合物。

(2) 退火热处理后涂层表面硬度最高达到了 703.2 HV, 相比于未热处理样品提高了 34.7%。摩擦系数最低为 0.275, 磨损率为 $0.0616 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, 相比于未热处理样品摩擦系数 0.324 下降了 15.1%, 磨损率降低了 67.2%。硬质金属间化合物 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 与 Mo 颗粒起到了抵抗磨粒侵入基体的作用, 此外 Mo 颗粒在摩擦磨损过程中产生的氧化物磨粒微屑起到了“润滑”作用, 降低了摩擦磨损过程中的摩擦系数。

(3) 600 °C 的热处理样品其腐蚀电位为 -0.295 V 明显高于其他样品, 与未热处理试样相比其腐蚀电位提高了 39.4%。随着热处理温度的提高, 涂层基体中 Mo 元素占比逐渐提高, 高钼区域占比随着提高, 除此之外高硬度、高耐蚀金属间化合物的析出均有效的提高了涂层的抗点蚀能力。

第 6 章 结论与展望

本文针对 316L 不锈钢表面硬度低、耐磨性差及在含氯离子环境中易发生点蚀的问题，采用激光熔覆技术在 316L 不锈钢表面制备了钼(Mo)颗粒增强相金属基复合涂层(PRMMCC)，系统探究了工艺参数优化、Mo 颗粒含量对涂层组织与性能的影响以及热处理对涂层的强化机理，主要研究结论如下：

1.激光熔覆工艺参数优化

激光熔覆涂层质量受到激光功率、扫描速度与送粉速度的影响，激光功率过高或能量密度过大会导致基体过熔、晶粒粗化及稀释率升高，而过低能量密度则导致粉末未熔缺陷。扫描速度与送粉速度的协同作用决定了熔池的冷却速率，进而影响晶粒尺寸与结合强度。通过正交试验综合评估稀释率(30%)、硬度(322 HV)及能量密度(70 J/mm^3)，确定最优工艺参数为激光功率 1400 W、扫描速度 1200 mm/min、送粉速度 12 g/min。此参数下，涂层宏观形貌均匀平整，涂层与基板之间形成了致密的冶金结合，无明显裂纹或气孔，Mo 颗粒能够保持类球形存在于涂层基体中，为复合涂层的后续研究奠定了基础。

2.Mo 颗粒含量对涂层组织与性能的影响

未熔 Mo 颗粒以较为完整的球形分布于涂层基体中，在熔覆过程中颗粒周围部分熔化，与涂层基体形成环状冶金结合区；熔化的 Mo 颗粒以固溶的形式进入涂层基体。Mo 颗粒含量为 6 wt.%时涂层组织主要为奥氏体($\gamma\text{-Fe}$)与铁素体($\delta\text{-Fe}$)双相组织；Mo 颗粒含量 $\geq 10 \text{ wt.}\%$ 时，奥氏体完全转变为铁素体。Mo 颗粒的固溶强化与相变调控显著地提高了涂层性能。当 Mo 颗粒含量为 14 wt.%时，涂层硬度达 655.6 HV(较 316L 基板提升 276%)，摩擦系数降至 0.324(较 316L 基板降低 48%)，磨损率仅为基板的 8.7%。磨损机制由开始的粘着-磨粒混合磨损机制转变为轻微的磨粒磨损。Mo 元素的固溶与高 Mo 区域占比的提升，有效地抑制了 Cl⁻诱导的点蚀，14Mo/316L 涂层的腐蚀电位提升至 -0.486 V(较 316L 基体提高 20.4%)，点蚀坑的尺寸与数量明显减少。电化学阻抗谱(EIS)显示， R_{ct} 值由 316L 基板的 $2326 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提升至 $349670 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，表明钝化膜稳定性显著增强。

3.热处理温度对涂层组织与性能的影响

退火温度升高会促进涂层中 Mo 元素的扩散，14Mo/316L 涂层 600 °C退火

后,涂层基体中形成了高硬度的金属间化合物 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 。与 14Mo/316L 未热处理涂层相比 600 °C退火涂层的硬度提升至 703.2 HV(提高 34.7%),摩擦系数降至 0.275(降低 15.1%),磨损率仅为未热处理涂层的 33%。极化曲线显示 14Mo/316L 涂层 600 °C退火后,腐蚀电位升至-0.295 V(较未热处理涂层提高 39.4%),腐蚀电流密度降低 71.1%,抗点蚀性能达到最优。热处理通过固溶强化、第二相析出强化及应力松弛的协同作用,全面优化了涂层的综合性能。 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 的钉扎效应与 Mo 颗粒的“润滑”作用,进一步降低了摩擦磨损过程中的摩擦系数。

通过系统研究,阐明了激光熔覆 Mo 颗粒增强涂层的强化机理,为高附加值不锈钢部件的表面改性提供了理论支撑与技术参考。研究成果不仅推动了激光熔覆技术在表面强化领域的应用深化,也为难熔金属增强复合涂层的设计开发提供了新思路,主要的研究创新性与展望如下:

1.创新性与应用价值

(1) 阐明了“Mo 颗粒强化+Mo 元素合金化”双重强化机制,揭示了激光熔覆与热处理协同作用下涂层组织演变与性能提升的关联。

(2) 开发了适用于 316L 不锈钢的高效激光熔覆工艺,涂层兼顾高硬度、耐磨损与耐蚀性,为苛刻环境(核电、船舶、化工)下的表面防护提供了新工艺方案。

(3) 优化后的 Mo/316L 复合涂层在海水腐蚀环境及高载荷磨损场景中展现出良好性能,可应用于核设施组件、海洋装备关键部件等零部件的表面强化,具有一定的经济效益与工程价值。

2.未来研究方向展望

(1) 结合相场模拟与分子动力学,进一步揭示 Mo 颗粒在熔池中的动态溶解行为及金属间化合物的析出动力学。

(2) 开展涂层在高温(>800 °C)、高压及辐照条件下的长期服役性能测试,评估其实际工况下的可靠性。

(3) 探索 Mo 与陶瓷颗粒(如 WC、TiC)的协同增强效应,构建多尺度、多相复合涂层体系。

(4) 结合机器学习优化激光熔覆工艺参数,从而实现对涂层成分、工艺与性能的精准调控。

参考文献

- [1]招晶鑫, 淡振华, 孙中刚, 等. 增材制造 316L 不锈钢应力腐蚀研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(05): 1-13.
- [2]黄桂桥, 金威贤, 侯文泰. 不锈钢在海水中的耐蚀性与腐蚀电位的关系[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, (01): 35-40.
- [3]梁彩凤, 郁春娟, 侯文泰. 不锈钢的大气腐蚀研究-12 年暴露试验总结[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, (04): 36-41.
- [4]Lo K H, Shek C H, Lai J K. Recent developments in stainless steels[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009, 65(4-6): 39-104.
- [5]戴宝昌. 国内外不锈钢及其线材制品的现状与展望[J]. 金属制品, 2007, (06): 6-9.
- [6]王元清, 袁焕鑫, 石永久, 等. 不锈钢结构的应用和研究现状[J]. 钢结构, 2010, 25(02): 1-12+18.
- [7]赵光. 激光表面处理对 316 不锈钢微观组织和性能的影响[D]. 唐山: 燕山大学, 2015.
- [8]季文华. 不锈钢的分类与选择[J]. 科技信息, 2012, (04): 455.
- [9]Ding H H, Yang T, Wang W J, et al. Optimization and wear behaviors of 316L stainless steel laser cladding on rail material[J]. Wear, 2023, 523: 204830.
- [10]赵东升, 龙代发, 牛堂仁, 等. 316L 不锈钢电弧增材制造的微观组织和力学性能[J]. 船舶工程, 2022, 44(09): 14-17+88.
- [11]杨青峰, 高士鑫, 陈平, 等. 核电用 316L 不锈钢粉末增材制造研究现状[J]. 精密成形工程, 2023, 15(05): 209-219.
- [12]关帅, 张烜, 林晓青, 等. 锻造核级 316L 奥氏体不锈钢的热处理和力学性能[J]. 阀门, 2023, (03): 379-381.
- [13]黄桔, 廖承志, 杨屹, 等. 脉冲电流处理对轧制 316L 不锈钢的快速强化[J]. 精密成形工程, 2023, 15(12): 134-141.
- [14]刘二勇, 曾志翔, 赵文杰. 海水环境中金属材料腐蚀磨损及耐磨防腐一体化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 149-157.

- [15]Merwe J V D, Tharandt D. Corrosion resistance of laser cladde 304L stainless steel enriched with Ru in hydrochloric acid[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2017, 52(01): 54-60.
- [16]Sun G F, Shen X T, Wang Z D, et al. Laser metal deposition as repair technology for 316L stainless steel: Influence of feeding powder compositions on microstructure and mechanical properties[J]. Optics & Laser Technology, 2019, 109: 71-83.
- [17]江佩泽. 金属材料表面强化技术应用现状与展望[J]. 世界有色金属, 2020, (15): 130-131.
- [18]付庆琳, 吴安如, 杜文豪, 等. 金属材料表面强化技术应用现状与展望[J]. 湖南工程学院学报(自然科学版), 2020, 30(02): 52-56.
- [19]梅雨菲, 周宁, 刘正钦, 等. 常用制备耐磨涂层的热喷涂技术[J]. 教育现代化, 2016, 3(12): 84-85.
- [20]陈永雄, 罗政刚, 梁秀兵, 等. 热喷涂技术的装备应用现状及发展前景[J]. 中国表面工程, 2021, 34(04): 12-18.
- [21]Ravi Shankar A, Jagadeeswara Rao C, Vetrivendan E, et al. Evaluation of Thermal Spray Alumina Coatings on Nickel Electrode Connector for Reprocessing Applications[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018, 71: 297-307.
- [22]Kaur S, Bala N, Khosla C. Investigations of thermal sprayed HAP and HAP-TiO₂ composite coatings for biomedical applications[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2019, 66(01): 74-87.
- [23]Qadir D, Sharif R, Nasir R, et al. A review on coatings through thermal spraying[J]. Chemical Papers, 2024, 78(01): 71-91.
- [24]王永芳, 周超, 于庆州, 等. 物理气相沉积技术在海工装备领域的发展与应用[J]. 山东工业技术, 2021, (03): 12-22.
- [25]Arzac G, Fernández A. Advances in the implementation of PVD-based techniques for the preparation of metal catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(58): 33288-33309.
- [26]Guan X Y, Wang Y X, Zhang G G, et al. Effects of intermediate Ar plasma treatments on CrN coating microstructures and property evolutions[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(04): 323-333.

- [27]程泽飞. 基于等离子体-物理气相沉积技术的 YSZ 涂层制备及其失效机制研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2021.
- [28]魏祥, 陈志国, 钟掘, 等. 沉积气氛对电火花沉积 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(04): 1199-1204.
- [29]Zamulaeva E, Levashov E, Kudryashov A, et al. Electrospark coatings deposited onto an Armco iron substrate with nano- and microstructured WC-Co electrodes: Deposition process, structure, and properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(15): 3715-3722.
- [30]Ribalko A V, Sahin O. A modern representation of the behaviour of electrospark alloying of steel by hard alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 1724-1730.
- [31]Ribalko A V, Sahin O. The use of bipolar current pulses in electrospark alloying of metal surfaces[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2-3): 129-135.
- [32]李占明, 朱有利, 孙晓峰, 等. 电火花沉积技术的研究与应用进展[J]. 热加工工艺, 2013, (24): 32-36+40.
- [33]张勇, 李丽, 常青, 等. 电火花沉积技术研究现状与展望[J]. 表面技术, 2021, 50(01): 150-161.
- [34]纪贤达, 连勇, 刘畅, 等. 电火花沉积技术研究进展及其在航空制造中的应用[J]. 航空制造技术, 2020, 63(17): 61-70.
- [35]邱星武, 李刚, 邱玲. 激光熔覆技术发展现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, (03): 54-57+66.
- [36]王明明, 刘伟, 伏利, 等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 冶金与材料, 2024, 44(01): 73-75.
- [37]宋建丽, 李永堂, 邓琦林, 等. 激光熔覆成形技术的研究进展[J]. 机械工程学报, 2010, 46(14): 29-39.
- [38]李胜, 韩立发, 张小萍, 等. 激光熔覆与氩弧焊熔覆、焊条电弧焊熔覆的比较[J]. 热加工工艺, 2011, 40(15): 125-126+129.
- [39]Siddiqui A A, Dubey A K. Recent trends in laser cladding and surface alloying[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134: 106619.

- [40]Zhu L D, Xue P S, Lan Q, et al. Recent research and development status of laser cladding: A review[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 138: 106915.
- [41]张津超, 石世宏, 龚燕琪, 等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, (10): 1-11.
- [42]姜波, 李金朋. 激光熔覆技术研究现状与发展[J]. 科技创新导报, 2018, (32): 53-54.
- [43]齐勇田, 生利英. 激光熔覆工艺参数对熔覆层组织的影响[J]. 应用激光, 2011, 31(04): 322-326.
- [44]丁阳喜, 吴冀林. 激光熔覆参数对熔覆层组织的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(02): 94-96.
- [45]刘喜明, 关振中. 送粉式激光熔覆工艺参数对熔覆层组织性能的影响[J]. 金属热处理学报, 1999, (01): 36-41.
- [46]曹翼, 何良华. 工艺参数对铁基激光熔覆层组织和耐磨性的影响[J]. 现代机械, 2009, (04): 59-60+63.
- [47]曹甫洋, 郝展良, 王浩权, 等. 激光功率对铁基合金熔覆层组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2024, 45(03): 184-194.
- [48]Xie Y J, Chen W J, Liang L B, et al. Influence of laser power on the microstructure and properties of Fe314 alloy cladding layer on EA4T steel[J]. Welding in the World, 2022, 66(08): 1551-1563.
- [49]贺天柱, 吴喆, 张成武, 等. 扫描速度对车用 316L 不锈钢熔覆层组织及力学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2023, 43(05): 159-163+168.
- [50]Wang H Z, Cheng Y H, Zhang X C, et al. Effect of laser scanning speed on microstructure and properties of Fe based amorphous/ nanocrystalline cladding coatings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 250: 123091.
- [51]赵明娟, 谢池, 赵龙志, 等. 送粉速度对激光熔覆 CNTs-SiC/Ni 基复合涂层组织与性能影响的研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(14): 94-96+107.
- [52]Shu L S, Zhang C M, Li P Y, et al. Effects of Different Powder Feeding Rates on Microstructure and Mechanical Properties of IN718 Cladding Coating[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024, 33(18): 9654-9663.

- [53]李泽宇. 不锈钢表面激光熔覆涂层及其性能研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2023.
- [54]李晓磊, 张可伦, 郑博, 等. 搭接率对激光熔覆 TC4 合金熔覆层耐腐耐磨性能的影响[J]. 有色金属工程, 2023, 13(08): 48-55.
- [55]Wang F, Li X, Peng J H, et al. The Effect of Laser Cladding Lap Ratio of TC4 Alloy on Microstructure and Properties of Ni60 Coating[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2023, 2587(01): 012025.
- [56]张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 等. Ti6Al4V 合金表面激光熔覆功能复合涂层研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(01): 178-183.
- [57]周香林, 李秀真, 杨士浩, 等. 激光熔覆陶瓷涂层与金属基体之间的界面特性[J]. 激光技术, 1996, (02): 91-94.
- [58]张艺, 马志凯, 孙铂, 等. 激光熔覆材料的研究现状及发展[J]. 热加工工艺, 2015, 44(14): 40-44.
- [59]董世运, 马运哲, 徐滨士, 等. 激光熔覆材料研究现状[J]. 材料导报, 2006, (06): 5-9+13.
- [60]Jiang D, Cui H Z, Zhao X F, et al. Beneficial effects of Co to CoCrNiMoCB coatings obtained by laser cladding[J]. Materials Letters, 2022, 323: 132558.
- [61]Wu T, Shi W Q, Xie L Y, et al. Study on the effect of Ni60 transition coating on microstructure and mechanical properties of Fe/WC composite coating by laser cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 163: 109387.
- [62]Wang J Y, Cui X F, Jin G, et al. Effect of in-situ Ni interlayer on the microstructure and corrosion resistance of underwater wet 316L stainless steel laser cladding layer[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 458: 129341.
- [63]黄伟容, 肖泽辉. 激光熔覆陶瓷涂层的研究现状[J]. 表面技术, 2009, 38(04): 57-59+65.
- [64]吴王平, 王晓杰, 王智尧, 等. 激光熔覆陶瓷涂层研究[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(01): 13-19.
- [65]王伟志, 马国政, 韩珩, 等. 激光熔覆陶瓷涂层研究现状与展望[J]. 机械工程学报, 2023, 59(07): 92-109.

- [66]Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(05): 299-303.
- [67]张彦超, 韦朋余, 朱强, 等. 316L 不锈钢表面激光熔覆 Stellite6 合金组织及其耐液态铅铋腐蚀性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(08): 8121-8126.
- [68]Natarajan J, Yang C H, Karuppasamy S S. Investigation on Microstructure, Nanohardness and Corrosion Response of Laser Cladded Colmonoy-6 Particles on 316L Steel Substrate[J]. *Materials*, 2021, 14(20):6183.
- [69]杨健, 拓耀飞, 孙志勇. 不锈钢激光熔敷 Ni-Cr-B-Si 合金涂层的组织及腐蚀行为[J]. *兵器材料科学与工程*, 2018, (03): 77-81.
- [70]Li B L, Zhang S, Wang S H, et al. Effects of Mo Particles Addition on the Microstructure and Properties of 316 L Stainless Steels Fabricated by Laser Powder Bed Fusion[J]. *Materials*, 2023, 16(13):4827.
- [71]Li H C, Hu Y B, Di R F, et al. Effects of WC particles on microstructure and mechanical properties of 316L steel obtained by laser melting deposition[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 20388-20399.
- [72]Enrici T M, Dedry O, Boschini F, et al. Microstructural and Thermal Characterization of 316L + WC Composite Coatings Obtained by Laser Cladding[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(12): 2000291.
- [73]Yu J S, Ho H. Microstructure and Mechanical Properties of(Ti, Nb)C Ceramic-Reinforced 316L Stainless Steel Coating by Laser Cladding[J]. *Applied Sciences*, 2022; 12(13):6684.
- [74]Yang W G, Wang X, Zhou H, ect. Effect of nano TiC on microstructure and microhardness of composite additive manufacturing 316L stainless steel[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(12): 126521.
- [75]邓德伟, 马云波, 孙奇, 等. 316L 不锈钢激光熔覆层的应力状态研究[J]. *热加工工艺*, 2022, (12): 80-84.
- [76]Bunaziv I, M. Akselsen O, Ren X, et al. A Review on Laser-Assisted Joining of Aluminium Alloys to Other Metals[J]. *Metals*. 2021; 11(11):1680.

- [77]Zheng Q J, Chen T, Li H B. Enhanced mechanical properties of molybdenum-coated aluminium via laser cladding[J]. *Surface Engineering*, 2023, 39(01): 56-64.
- [78]Goodarzi D M, Pekkarinen J, Salminen A. Analysis of laser cladding process parameter influence on the clad bead geometry[J]. *Welding in the World*, 2017, 61: 883-891.
- [79]李忠盛, 吴护林, 陈海涛, 等. 钢表面电火花沉积合成 W-Mo 高熔点复合涂层[J]. *表面技术*, 2023, 52(10): 250-258.
- [80]Wang H T, Huang J H, Zhu J L, et al. Microstructure of cermet coating prepared by plasma spraying of Fe-Ti-C powder using sucrose as carbonaceous precursor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1-2): L1-L5.
- [81]Aboulkhair N T, Simonelli M, Parry L, et al. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 106: 100578.
- [82]潘浒, 赵剑峰, 刘云雷, 等. 激光熔覆修复镍基高温合金稀释率的可控性研究[J]. *中国激光*, 2013, 40(04): 109-115.
- [83]张庆茂. 送粉激光熔覆应用基础理论的研究[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2000.
- [84]Li H C, Hu Y B, Di R F, et al. Effects of WC particles on microstructure and mechanical properties of 316L steel obtained by laser melting deposition[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 20388-20399.
- [85]Liu H, Wang R T, Gao Q, et al. Evolution in microstructure and tribological behavior of laser clad MoxNbTiZr high-entropy refractory alloy coatings with varying Mo content[J]. *Materials Characterization*, 2023, 206: 113449.
- [86]Zhang H, Yang L J, Zhang Z M, ect. Effect of spherical Mo metal particles on microstructure and properties of 316L stainless steel during laser powder bed fusion[J]. *Materials Research Express*, 2025, 12(01): 016519.
- [87]董刚, 曾宇, 胡健东, 等. Mo 含量对激光熔覆 316L 组织和耐蚀性能的影响[J]. *表面技术*, 2024, 53(23): 204-215.

- [88]Shi X L, Wang C M, Huang M T, et al. Microstructure and wear resistance property of AlFeCrNiMo_x coatings by plasma cladding[J]. Materials Research Express, 2019, 6(10): 106537.
- [89]Cui C, Wu M P, He R, et al. Microstructure, wear and corrosion behavior of high-entropy alloy coatings: The concentration of Mo element and the dual effect of σ -CrMo phase[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 467: 129726.
- [90]岳锐,张超,田恐虎,等. 锌合金表面 MgP 涂层制备与性能研究及成果融入现代分析测试技术教学[J]. 安徽化工, 2024, 50(06): 167-170.
- [91]Li K B, Li D, Liu D Y, 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.
- [92]Li B L, Zhang S, Wang S H, et al. Effects of Mo Particles Addition on the Microstructure and Properties of 316 L Stainless Steels Fabricated by Laser Powder Bed Fusion[J]. Materials, 2023; 16(13):4827.
- [93]Zhai W G, Zhou W, Zhu Z G, et al. Selective Laser Melting of 304L and 316L Stainless Steels: A Comparative Study of Microstructures and Mechanical Properties[J]. Steel Research International, 2022, 93(07):2100664.
- [94]洪流, 杨闯, 刘静. 包晶凝固的研究现状及进展[J]. 贵州科学, 2012, 30(03): 84-86.
- [95]黄添, 舒林森, 陈向东, 等. 激光重熔功率对镍基高温合金熔覆层组织性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2024, 45(11): 198-206.
- [96]Peng Y B, Zhang W, Li T C, et al. Microstructures and mechanical properties of FeCoCrNi high entropy alloy/WC reinforcing particles composite coatings prepared by laser cladding and plasma cladding[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 84: 105044.
- [97]Zhang G Q, Tang J, Yang K, et al. Important contributions of metal interfaces on their tribological performances: From influencing factors to wear mechanisms[J]. Composite Structures, 2024, 337: 118027.

- [98]刘东刚, 梁国星, 郝新辉, 等. 不同含量 WC 颗粒增强激光熔覆截齿涂层性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(09): 408-419.
- [99]Hainsworth S. Tribology on the Small Scale: A Bottom Up Approach to Friction, Lubrication, and Wear[J]. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2008: 479002.
- [100]韩波, 贺华波. 激光能量密度对 CoCrFeNiMo 高熵合金组织与耐磨性能的影响[J]. 宁波大学学报(理工版), 2024, 37(01): 112-120.
- [101]张鸿羽, 余敏, 华俊伟, 等. Mo 元素对 Fe-Cr-Mo 激光熔覆层组织及性能的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 98-110.
- [102]Sun Y T, Tan X, Lei L L, et al. Revisiting the effect of molybdenum on pitting resistance of stainless steels[J]. Tungsten, 2021, 3(03): 329-337.
- [103]Ferreira E A, Silva R C D C, Costa L A T, et al. Is duplex stainless steel more corrosion resistant than 316L in aqueous acid chloride-containing environments at temperatures higher than 100°C?[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2018, 53(07): 502-509.
- [104]Sun G F, Shen X T, Wang Z D, et al. Laser metal deposition as repair technology for 316L stainless steel: Influence of feeding powder compositions on microstructure and mechanical properties[J]. Optics & Laser Technology, 2019, 109: 71-83.
- [105]张敬贤, 王博, 袁俊, 等. 基于铌基 BDD 电极的含酚废水降解[J]. 当代化工, 2024, 53(12): 2925-2930.
- [106]Li B B, Lang Y P, Chen H T, et al. Studies on the Cooperative Influence of Cr and Mo on the Pitting Corrosion Resistance of Super Austenitic Stainless Steels[J]. 2023, 16(23): 7397.
- [107]Zhou Y, Kong D, Wang L, et al. Pit growth kinetics of additively manufactured MoNi over-alloyed type 316L stainless steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 7532-7547.
- [108]Sharma R K, Singh M, Kumar P. Oxidation of vanadium metal in oxygen plasma and their characterizations[J]. AIP Advances, 2015, 5, 097172.

- [109]陈珮琳, 赵艳君, 李平珍, 等. 316L 不锈钢高温氧化及高温拉伸性能[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(11): 103-110.
- [110]谭超林. 选区激光熔化成型马氏体时效钢及其复合、梯度材料研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [111]Li J W, Yang L J, Ma H R, et al. Improved corrosion resistance of novel Fe-based amorphous alloys[J]. Materials & Design, 2016, 95: 225-230.
- [112]窦猛, 卢云, 王学才. 选择性激光熔化 W-Re 合金成形工艺与性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(01): 217-225.
- [113]李越, 李玉龙, 李学文. Q235 钢表面 TIG 焊堆焊铁基非晶涂层的组织与性能[J]. 材料导报, 2020, 34(18): 18135-18138.
- [114]葛杰, 刘晓, 刘浏. 超纯铁素体不锈钢脆性及形成特点对性能的影响[J]. 中国冶金, 2022, 32(04): 9-20.
- [115]滕鹏, 钟锦岩, 匡效禹, 等. 超高强度不锈钢 10Cr13Co13Mo5Ni3W1VE 微观组织对局部腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(05): 103-116.
- [116]Yong Y, Fu W, Deng Q, et al. Mechanism of Zr in situ-synthesized particle reinforced composite coatings by laser cladding[J]. Rare Metals, 2017, 36: 934-941.
- [117] Wang D, Gao J, Zhang R, et al. Effect of TaC particles on the microstructure and oxidation behavior of NiCoCrAlYTa coating prepared by electrospark deposition on single crystal superalloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 408: 126851.
- [118]Song L J, Zeng G C, Xiao H, et al. Repair of 304 stainless steel by laser cladding with 316L stainless steel powders followed by laser surface alloying with WC powders[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2016, 24: 116-124.
- [119] Hajideh M R, Shapurgan O, Kazemi A. Effect of SiC nanoparticles on properties of laser cladding IN718 coating[J]. International Journal on Interactive Design and Manufacturing, 2024: 1-8.
- [120] Zhang S, Han B, Li M, et al. Investigation on solid particles erosion resistance of laser clad CoCrFeNiTi high entropy alloy coating[J]. Intermetallics, 2021, 131: 107111.

- [121] Ye W, Wang W, Qi W, et al. Preparation process, surface properties and mechanistic study of HVAF-sprayed CoCrFeNiMo_{0.2} high-entropy alloy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 494: 131423.
- [122]Zhu H M, Ouyang M, Hu J P, et al. Design and development of TiC-reinforced 410 martensitic stainless steel coatings fabricated by laser cladding[J]. Ceramics International, 2021, 47(09): 12505-12513.
- [123] Yang W, Wang X, Zhou H, ect. Effect of nano TiC on microstructure and microhardness of composite additive manufacturing 316L stainless steel[J]. Materials Research Express, 2021, 8(12): 126521.
- [124]Li Y T, Fu H G, Wang K M, et al. Effect of Mo addition on microstructure and wear resistance of laser clad AlCoCrFeNi-TiC composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2023, 623: 157071.
- [125]张懋达, 鞠长滨, 王珏, 等. 掺杂改性氮化物基薄膜摩擦、腐蚀与抗菌性能的研究进展[J]. 表面技术, 2025, 54(02): 70-86.
- [126]Li W Y, Yang X F, Xiao J P, et al. Effect of WC mass fraction on the microstructure and friction properties of WC/Ni60 laser cladding layer of brake discs[J]. Ceramics International, 2021, 47(20): 28754-28763.

攻读硕士期间的科研成果

- [1]**Zhang Hao**, Yang Lijun, Zhang Zhenmeng, et al. Effect of spherical Mo metal particles on microstructure and properties of 316L stainless steel during laser powder bed fusion[J]. Materials Research Express, 2025, 12: 016519.
- [2]张振猛, 张昊, 何波, 等. SLM制备Mo/18Ni300 不锈钢复合材料的组织及力学性能研究[J].安徽工程大学学报.

致 谢

本论文是在我的导师陈志浩老师的悉心指导下完成的,非常感谢陈志浩老师对我在学习上的指导与生活上的关心,陈志浩老师认真负责的态度一直激励着我在科研的道路是不断前进。

本文的实验能够顺利完成离不开安徽工程大学增材制造研究院、异构金属开发及应用中心与特种冶金及轻合金研究中心的诸位老师提供的实验设备与帮助。同时非常感谢同课题组的张振猛、杨利军、宋子良、杨爽师兄们在实验过程中对我指导与帮助,也非常感谢同实验室的吴俊杰、刘齐、陶文惠、何波等同学对我在实验上的尽心帮助。还要感谢我的室友马忠云、金天、邓文龙以及成威、王允杰等同学在生活上的陪伴和学习上的帮助。

不知不觉,求学之路已走过了 20 载春秋。本人其实在学习上并没有什么天赋,甚至在一些学科上要靠着比别人付出多几倍的努力才堪堪追上普通水平,所以说能够走到这里,我已经非常幸运了。这里要非常非常感谢我的父母,感谢他们对我这个普通孩子的特别喜爱。在求学的这些年里,我见过太多比我优秀、比我有天赋的同学,因为各种原因而没有继续走求学之路。相比之下,我能够走到这里更多的是命运的庇护与幸运的加身,所以这里非常感谢命运的庇护。