



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114657478 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202210561186.2

(22) 申请日 2022.05.23

(71) 申请人 中国长江三峡集团有限公司  
地址 100038 北京市海淀区玉渊潭南路1号

(72) 发明人 高远 邹祖冰 孙勇 李鹏 马哲  
王方政 陈子文

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理  
有限公司 11250

专利代理师 周淑歌

(51) Int. Cl.

G22C 38/42 (2006.01)

G22C 38/50 (2006.01)

G23C 24/10 (2006.01)

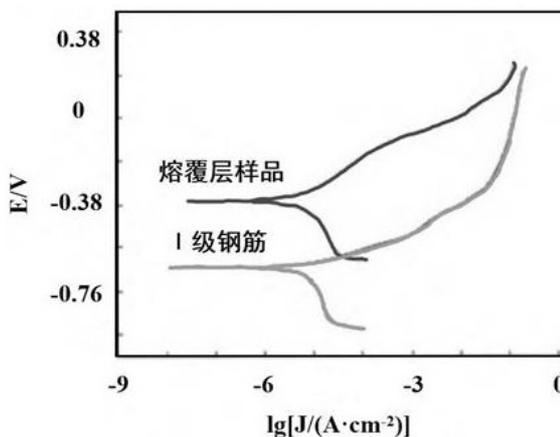
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐腐蚀熔覆层粉末材料、熔覆层的制备方法

(57) 摘要

本发明属于金属耐腐蚀表面处理技术领域，具体涉及一种耐腐蚀熔覆层粉末材料、熔覆层的制备方法。本发明提供的耐腐蚀熔覆层粉末材料，包括如下质量百分含量的组分：Cr：5-10%；Ti：8-10%；Cu：6-7%；Ni：1-2%；Zn：1-2%；余量为铁和其他不可避免的杂质。由该耐腐蚀熔覆层粉末材料制备得到的熔覆层，能够有效解决海水、高原等恶劣环境下钢筋混凝土结构中钢筋氯盐环境下的腐蚀问题，可以在保证待熔覆结构件与熔覆层变形协调性的基础上，在不影响结构件本身力学性能的前提下，大幅度提升钢筋耐氯盐腐蚀能力，保证钢筋混凝土结构的安全性、可靠性和耐久性，达到降本增效的目的。



1. 一种耐腐蚀熔覆层粉末材料,其特征在于,包括如下质量百分含量的组分:Cr:5-10%;Ti: 8-10%;Cu:6-7%;Ni:1-2%; Zn:1-2%;余量为铁和其他不可避免的杂质。

2. 根据权利要求1所述的耐腐蚀熔覆层粉末材料,其特征在于,包括如下质量百分含量的组分:Cr:5-10%;Ti:8-10%;Cu:6.8%;Ni:1.5%; Zn:1.7%;余量为铁和其他不可避免的杂质。

3. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀熔覆层粉末材料,其特征在于,所述杂质含量 $\leq$ 0.15%。

4. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀熔覆层粉末材料,其特征在于,所述耐腐蚀熔覆层粉末材料的粒度为250-500目。

5. 一种耐腐蚀熔覆层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1,按比例称取各组分,混合,得到物料A,所述物料A的组成同权利要求1-4任一项所述的耐腐蚀熔覆层粉末材料;

S2,将物料A熔覆至结构件表面,得到耐腐蚀熔覆涂层。

6. 根据权利要求5所述的耐腐蚀熔覆层的制备方法,其特征在于,所述熔覆方法为激光表面熔覆。

7. 根据权利要求5所述的耐腐蚀熔覆层的制备方法,其特征在于,熔覆之前还包括对结构件表面进行减薄,清洗的步骤;

和/或,熔覆之后还包括对熔覆层进行减薄,打磨的步骤。

8. 根据权利要求5所述的耐腐蚀熔覆层的制备方法,其特征在于,步骤S1中混合操作参数为:转速150-200r/min,时间为10-12h。

9. 根据权利要求6所述的耐腐蚀熔覆层的制备方法,其特征在于,所述激光表面熔覆的操作参数满足以下(1)-(8)中的至少一项:

(1) 激光功率为3-4KW;

(2) 激光束焦点光斑为1.6-3.7mm;

(3) 送粉量为1.5-4.5kg/h;

(4) 送粉气流量为10-24L/min;

(5) 激光束与工件的相对速度为5-15cm/s;

(6) 所述结构件为钢筋或钢板;

(7) 送粉气为氮气;

(8) 熔覆过程中采用氩气进行保护,流量为10-20L/min。

10. 根据权利要求9所述的耐腐蚀熔覆层的制备方法,其特征在于,采用多道搭接熔覆的方法制备熔覆层;

相邻两道熔覆层的搭接率为44-45%;

单次熔覆所形成熔覆层厚度为200-500 $\mu$ m。

## 一种耐腐蚀熔覆层粉末材料、熔覆层的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属耐腐蚀表面处理技术领域,具体涉及一种耐腐蚀熔覆层粉末材料、熔覆层的制备方法。

### 背景技术

[0002] 由于成本优势,钢筋混凝土结构被广泛用于海港码头、海上平台、桥梁、隧道、大坝等大型工程。高原地区、海洋特殊的恶劣气候环境,对混凝土工程结构产生了很多不利影响,极大考验混凝土耐久性。

[0003] 影响钢筋混凝土耐久性的因素主要有:钢筋锈蚀、冻融循环破坏、侵蚀破坏、盐类晶化、碳化作用、杂散电流,其中由钢筋腐蚀产生的裂缝是钢筋混凝土结构破坏的主要原因,钢筋锈蚀是比冰冻和侵蚀破坏更为严重的第一位混凝土破坏诱因。

[0004] 防止混凝土钢筋腐蚀,已有的技术措施可归纳为两大类:一种是提高混凝土自身的防锈能力,如使用密实度高和抗渗能力强的高性能混凝土;另一种被称作“附加措施”,主要包括:混凝土外涂层、使用特种钢筋、采取阴极保护措施及掺加钢筋阻锈剂等等。

[0005] 表面熔覆技术是一种近些年来兴起并迅猛发展起来的新型技术,通过加热外添加合金使其与基体熔化并形成冶金合金,能够在使用较低成本的前提下在工件表面制备出兼具各种优异性能的表面涂覆层。在现有的基体表面熔覆出一层合金层,不但可以保留基体原有的机械性能,而且能大大增强表面耐磨性、耐腐蚀性、耐冲击性及硬度等,很好的延长了产品的使用时间,降低了安全风险,具有较好的经济性。

[0006] 例如,现有专利文献公开了一种具有优异防腐能力,并且可提高钢筋与混凝土间粘结强度的活性无机防腐涂层,包括以下按重量计的组分:五氧化二磷20-35份,硅氧化物20-40份,氧化铝10-25份,活性粘结剂5-30份,流平剂10-20份,抗裂剂0-5份。但是,该熔覆层以非金属组分为主要成分,形成的无机防腐涂层与钢筋之间的协调性差,在大变形的条件下,无机防腐涂层极易出现局部脱落或者剥离现象,对钢筋材料的腐蚀防护作用大大降低,极易出现点腐蚀等严重腐蚀现象,埋下安全隐患;另外,该防腐涂层只适用于常规盐雾腐蚀,对于高原地区、海洋等恶劣环境下的耐腐蚀性能还有待进一步提高。

### 发明内容

[0007] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中的待熔覆结构件与熔覆层之间协调性差、耐腐蚀性能有待进一步提高等缺陷,从而提供一种耐腐蚀熔覆层粉末材料、熔覆层的制备方法。

[0008] 为此,本发明提供如下技术方案:

本发明提供一种耐腐蚀熔覆层粉末材料,包括如下质量百分含量的组分:Cr:5-10%;Ti:8-10%;Cu:6-7%;Ni:1-2%;Zn:1-2%;余量为铁和其他不可避免的杂质。

[0009] 可选的,包括如下质量百分含量的组分:Cr:5-10%;Ti:8-10%;Cu:6.8%;Ni:1.5%;Zn:1.7%;余量为铁和其他不可避免的杂质。

- [0010] 可选的,所述杂质含量 $\leq 0.15\%$ 。
- [0011] 可选的,所述耐腐蚀熔覆层粉末材料的粒度为250-500目。
- [0012] 本发明还提供一种耐腐蚀熔覆层的制备方法,包括以下步骤:  
S1,按比例称取各组分,混合,得到物料A,所述物料A的组成同上述的耐腐蚀熔覆层粉末材料;  
S2,将物料A熔覆至结构件表面,得到耐腐蚀熔覆涂层。
- [0013] 可选的,所述熔覆方法为激光表面熔覆。
- [0014] 可选的,熔覆之前还包括对结构件表面进行减薄,清洗的步骤;  
和/或,熔覆之后还包括对熔覆层进行减薄,打磨的步骤。
- [0015] 可选的,步骤S1中混合操作参数为:转速150-200r/min,时间为10-12h。
- [0016] 激光表面熔覆技术为成熟的熔覆层制备技术,但其工艺参数需要根据熔覆层粉末材料具体成分进行相应的调整,才能获得组织均匀无裂纹的熔覆层样品。
- [0017] 可选的,所述激光表面熔覆的操作参数满足以下(1)-(8)中的至少一项:  
(1)激光功率为3-4KW;  
(2)激光束焦点光斑为1.6-3.7mm;  
(3)送粉量为1.5-4.5kg/h;  
(4)送粉气流量为10-24L/min;  
(5)激光束与工件的相对速度为5-15cm/s;  
(6)所述结构件为钢筋或钢板;  
(7)送粉气为氮气;  
(8)熔覆过程中采用氩气进行保护,流量为10-20L/min。
- [0018] 可选的,采用多道搭接熔覆的方法制备熔覆层;  
相邻两道熔覆层的搭接率为44-45%;  
单次熔覆所形成熔覆层厚度为200-500 $\mu\text{m}$ 。
- [0019] 本发明技术方案,具有如下优点:  
本发明提供的耐腐蚀熔覆层粉末材料,包括如下质量百分含量的组分:Cr:5-10%;  
Ti: 8-10%;Cu:6-7%;Ni:1-2%; Zn:1-2%;余量为铁和其他不可避免的杂质。由该耐腐蚀熔覆层粉末材料制备得到的熔覆层,能够有效解决高原、海洋环境下钢筋混凝土结构中钢筋或钢板氯盐环境下的腐蚀问题,在大变形的条件下,耐腐蚀熔覆层不会出现局部脱落或者剥离现象。具体地,在铁粉中添加Ti,Cr,Cu,Ni及Zn元素,制备的熔覆层,可以在保证待熔覆结构件与熔覆层变形协调性的基础上,提高待熔覆结构件的耐氯盐腐蚀性能,各元素的具体作用归结为:(1)钛化学活性质很活泼,在高 $\text{Cl}^-$ 的腐蚀环境中,其钝化强度高于 $\text{Cl}^-$ 的还原速度,可保证钝化膜被破坏后迅速自动修补而维持钝态,进而保证耐蚀性能;(2)Cr能使钢表面的锈层变得更加致密,从而大大提高其钝化能力。随着Cr含量的增加,钢的腐蚀产物 $\alpha\text{-FeOOH}$ 得到明显细化,当Cr质量分数在5%以上时, $\text{Cl}^-$ 的入侵得到有效抑制。此外,Cr的存在会明显加速电化学腐蚀产物向热力学稳定状态转变。Cr能部分取代Fe而形成铬铁羟基氧化物 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ ,使 $\alpha\text{-FeOOH}$ 锈层具有阴离子选择性,阻止 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 向基体表面渗透从而使锈层具有保护作用。(3)Cu,Ni及Zn元素均能提高熔覆层的耐蚀性能,通过细晶强化,细化熔覆层晶粒,提高熔覆层的耐蚀性能。

[0020] 本发明提供的耐腐蚀熔覆层粉末材料,通过对材料的组成粒度的限定,能够进一步提升熔覆层的耐腐蚀性能。

[0021] 本发明提供的耐腐蚀熔覆层的制备方法,包括以下步骤:S1,按比例称取各组分,混合,得到物料A,所述物料A的组成同上述的耐腐蚀熔覆层粉末材料;S2,将物料A熔覆至结构件表面,得到耐腐蚀熔覆涂层。该方法能够在不影响结构件本身力学性能的前提下,大幅度提升待熔覆结构件耐氯盐腐蚀能力,保证钢筋混凝土结构的安全性、可靠性和耐久性,达到降本增效的目的。

[0022] 本发明提供的耐腐蚀熔覆层的制备方法,采用激光表面熔覆技术制备熔覆层,该技术具有能量密度高、稀释度低、工件热变形小等特点,大幅度提升结构件表面性能。利用激光表面熔覆技术制备的熔覆层组织均匀致密,内部气孔裂纹数量少,缺陷少,利用细晶强化原理、合金化原理、固溶强化原理及第二相颗粒弥散强化原理,能大幅度提升待熔覆结构件表面硬度及耐氯盐腐蚀性能,可有效解决钢筋混凝土结构中钢筋或钢板的腐蚀问题。

[0023] 本发明提供的耐腐蚀熔覆层的制备方法,通过对激光表面熔覆技术参数的限定,能够进一步提升熔覆层的品质,获得组织均匀无裂纹的熔覆层。

## 附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1是实施例1提供的具有耐氯盐腐蚀熔覆层的样品和I级钢筋在3.5%NaCl溶液中动电位极化曲线对比图;

图2是本发明实施例1和对比例1中熔覆层在2.0%NaCl氯盐溶液中的腐蚀增重速率曲线对比图。

## 具体实施方式

[0026] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产物,均落在本发明的保护范围之内。

[0027] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0028] 实施例1

常规用I级钢筋表面耐氯盐腐蚀熔覆层的制备

步骤一、熔覆层粉末材料的成分设计与制备

(1)熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:10%;Ti: 9%;Cu: 6.8%;Ni: 1.5%; Zn: 1.7%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq$ 0.15%;粉末材料粒度250-500目。

**[0029] (2) 熔覆层粉末材料的制备**

将步骤(1)中的粉末材料置于行星式球磨机中球磨混匀。球磨机转速为175r/min,球磨时间为12h。球磨完成后筛分得到熔覆层粉末材料,其粒度在250-500目范围内。

**[0030] 步骤二、耐氯盐腐蚀熔覆层的制备方法**

选用直径为40mm的I级钢筋进行熔覆。待熔覆区域为钢筋外表面。利用高速激光熔覆技术,根据“步骤一”中所设计的具体熔覆层粉末材料成分,调整激光熔覆工艺参数,在钢筋外表面制备耐氯盐腐蚀熔覆层,具体步骤如下:

(1) 利用机加工对钢管桩表面进行均匀减薄处理,减薄200 $\mu\text{m}$ 。用丙酮对减薄后的钢管桩表面进行除油清洁处理后,将其固定在熔覆工作台上。

[0031] (2) 将“步骤一”中所制备的熔覆层粉末材料装入气动送粉器的储粉容器中,采用激光头不动,钢筋匀速旋转并前进的方式制备熔覆层。熔覆过程中使用氩气作为保护气,送气量为12L/min;氮气作为送粉气,送气量为12L/min;使用气动同步送粉器进行送粉,送粉量为1.6kg/h。激光熔覆的主要参数为:光纤激光器输出功率为3.4kW,激光束焦点光斑直径为1.8mm,激光束焦点光斑与工件相对运动速度为7cm/s;相邻两道熔覆层的搭接率为50%,所形成熔覆层厚度约为300 $\mu\text{m}$ 。

[0032] (3) 对具有耐氯盐腐蚀熔覆层的钢筋外表面进行机加工,将“步骤二”的步骤(2)中所制备的熔覆层减薄100 $\mu\text{m}$ ,恢复钢管桩原有尺寸,并对其进行打磨直至光亮。最终钢管桩表面熔覆层的厚度为200 $\mu\text{m}$ 。

[0033] 图1为I级钢筋和本实施例制得的具有耐氯盐腐蚀熔覆层样品在3.5%NaCl溶液中动电位极化曲线对比图。由图1可知,在3.5%NaCl溶液中,I级钢筋和耐氯盐腐蚀熔覆层样品均没有出现钝化区间,其中I级钢筋的自腐蚀电位约为-675mV,自腐蚀电流密度约为6.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,熔覆层的自腐蚀电位约为-361mV,自腐蚀电流密度约为5.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。自腐蚀电位和自腐蚀电流密度表征了该钢种对腐蚀敏感性的强弱,由此可知,耐氯盐腐蚀熔覆层在中性氯盐环境中的腐蚀敏感性要比I级钢筋低很多,展现出良好的耐蚀特性。上述测试条件模拟了海水中氯盐的浓度,此条件比高原环境还严酷,因此所得熔覆层在高原环境也可以达到检测效果。

**[0034] 实施例2**

与实施例1相比,区别在于熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:5%;Ti:10%;Cu:6.8%;Ni:1.5%;Zn:1.7%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。

**[0035] 实施例3**

与实施例1相比,区别在于熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:8%;Ti:8%;Cu:6.8%;Ni:1.5%;Zn:1.7%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。

**[0036] 实施例4**

与实施例1相比,区别在于熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:10%;Ti:9%;Cu:7%;Ni:1.8%;Zn:2%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。

**[0037] 实施例5**

与实施例1相比,区别在于熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:10%;Ti:9%;Cu:6.2%;Ni: 1.2%; Zn: 1.3%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。

[0038] 按照实施例1的测试方法测试实施例2-5中所制备的熔覆层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度数据,自腐蚀电位和自腐蚀电流密度表征了该钢种对腐蚀敏感性的强弱,首先要看腐蚀电流的大小,腐蚀电流越小,材料的耐蚀性能越好;当材料的腐蚀电流相差不大时,腐蚀电位越高,材料的耐蚀性能越好。

[0039] 表1

序号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
熔覆层自腐蚀电位 (mV)	-361	-368	-362	-375	-361
自腐蚀电流密度 (uA / cm <sup>2</sup> )	5.6	5.7	5.8	5.6	5.7

## 实施例6

### 钢板表面耐氯盐腐蚀熔覆层的制备

#### 步骤一、熔覆层粉末材料的成分设计与制备

(1) 熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:9%;Ti: 9%;Cu: 6.8%;Ni: 1.5%;Zn: 1.7%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。该对比例中Cr的含量不在权利保护范围5-10 %,用来验证权利保护的熔覆层粉末材料中Cr含量范围的正确性。

[0040] (2) 熔覆层粉末材料的制备

将步骤(1)中的粉末材料置于行星式球磨机中球磨混匀。球磨机转速为175r/min,球磨时间为12h。球磨完成后筛分得到熔覆层粉末材料,其粒度在250-500目范围内。此过程与实施例1完全一致。

[0041] 步骤二、耐氯盐腐蚀熔覆层的制备方法

待熔覆的工件为316L不锈钢板材,尺寸为8cm $\times$ 8cm $\times$ 1cm。利用高速激光熔覆技术制备耐氯盐腐蚀熔覆层,制备方法与实施例1基本一致,唯一不同的是,考虑到316L不锈钢板材形状及加工的可操作性,将板材固定不动,激光头做相对运动,具体步骤如下:

(1) 利用机加工对板材表面进行均匀减薄处理,减薄400 $\mu$ m。用丙酮对减薄后的板材桩表面进行除油清洁处理后,将其固定在熔覆工作台上。

[0042] (2) 将“步骤一”中所制备的熔覆层粉末材料装入气动送粉器的储粉容器中,采用板材不动,激光头做相对运动的方式制备熔覆层。熔覆过程中使用氩气作为保护气,送气量为13L/min;氮气作为送粉气,送气量为15L/min;使用气动同步送粉器进行送粉,送粉量为2kg/h。激光熔覆的主要参数为:光纤激光器输出功率为3.1kW,激光束焦点光斑直径为1.8mm,激光束焦点光斑与工件相对运动速度为16cm/s;相邻两道熔覆层的搭接率为50%,所形成熔覆层厚度约为250 $\mu$ m。

[0043] (3) 重复上述熔覆步骤,叠加制备第二层熔覆层,最终熔覆层总厚度为500 $\mu$ m。

[0044] (4)对具有耐氯盐腐蚀熔覆层的不锈钢板材表面进行机加工,将所制备的熔覆层减薄100 $\mu\text{m}$ ,恢复钢管桩原有尺寸,并对其进行打磨直至光亮。最终板材表面熔覆层的厚度为400 $\mu\text{m}$ 。

[0045] 对比例1

与实施例1相比区别在于:(1)熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:3%;Ti: 9%;Cu: 6.8%;Ni: 1.5%; Zn: 1.7%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。该对比例中Cr的含量不在权利保护范围5-10%,用来验证权利保护的熔覆层粉末材料中Cr含量范围的正确性。

[0046] 图2为实施例1和对比例1中制备的熔覆层在腐蚀介质为2.0%NaCl氯盐溶液中的腐蚀增重速率曲线对比图。由图2可知,在腐蚀过程中对比例1中材料的腐蚀速率略大于实施例1,对比例1的耐蚀性能相对实施例1差,因此需要保证熔覆层中Cr含量在5%以上。

[0047] 对比例2

与实施例1相比区别在于,(1)熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:12%;Ti: 5%;Cu: 6.8%;Ni: 1.5%;Zn: 1.7%;Fe:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。

[0048] 对比例3

与实施例1相比区别在于,(1)熔覆层粉末材料中各成分的质量百分比如下:

Cr:10%;Ti: 9%;Fe: 6.8%;Ni: 1.5%;Zn: 1.7%;Cu:余量;其他杂质元素总量要求 $\leq 0.15\%$ ;粉末材料粒度250-500目。

[0049] 对比例4

与实施例1相比区别在于,(1)熔覆层粉末材料中不含Ni。

[0050] 对比例5

与实施例1相比区别在于,(1)熔覆层粉末材料中不含Zn。

[0051] 按照对比例1中的测试方法,测试对比例2-5制备得到的耐腐蚀熔覆层的腐蚀增重,腐蚀360h后腐蚀增重的所有结果见下表:

表2

序号	实施例1	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5
腐蚀增重 ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	0.64	0.69	0.67	0.69	0.85	0.74

显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

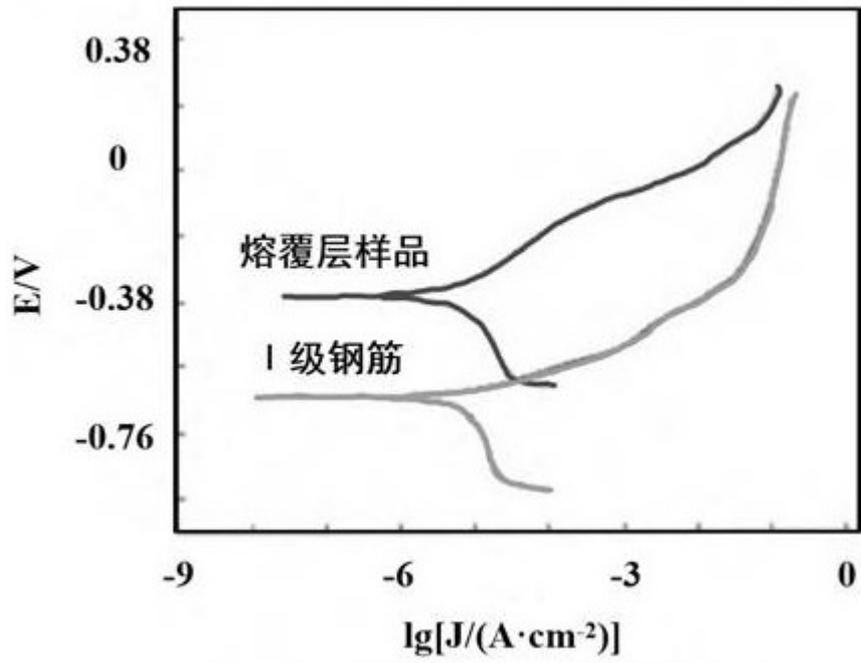


图1

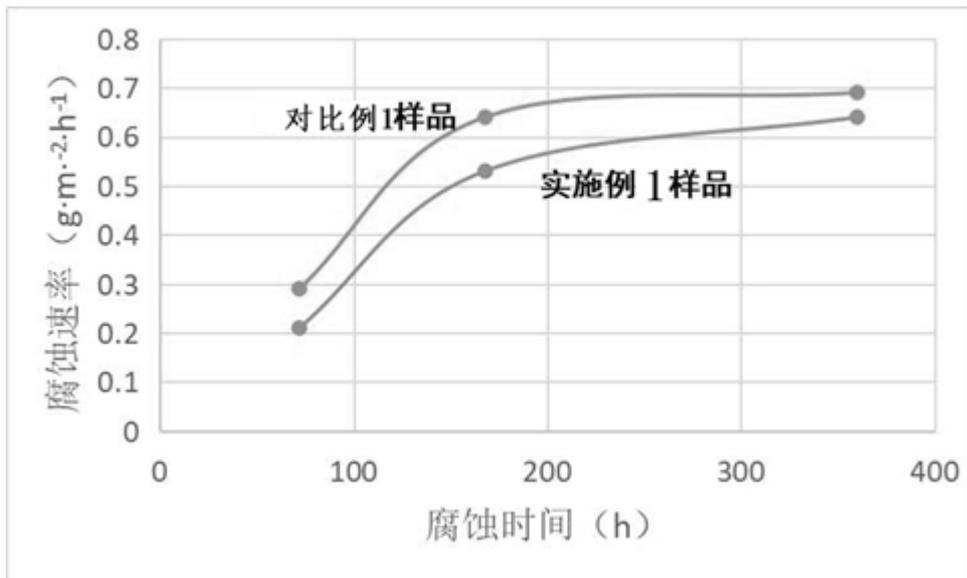


图2