

# 球墨铸铁表面激光熔覆层的组织及耐腐蚀性能研究

党钰钦<sup>1,2</sup>, 李冬杰<sup>2\*</sup>, 刘艳梅<sup>1</sup>, 赵治伟<sup>1</sup>, 白云龙<sup>3</sup>,  
Kim Kwang Ho<sup>4</sup>, 连伟锋<sup>5</sup>, 王子铭<sup>5</sup>, 王铁钢<sup>1\*</sup>

(1.天津职业技术师范大学 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222; 2.天津辉锐激光科技有限公司, 天津 300384; 3.中国第一重型机械股份公司天津重型装备工程研究有限公司, 天津 300457; 4.Global Frontier R&D Center for Hybrid Interface Materials, Pusan National University, Busan 609-735, The Republic of Korea; 5.常州光洋轴承股份有限公司, 江苏 常州 213022)

**摘要:** **目的** 解决用于乏燃料贮运的球墨铸铁筒体容器因内壁腐蚀导致服役寿命短的问题, 提高球墨铸铁表面的硬度及耐腐蚀性能。**方法** 利用送粉式激光熔覆技术在球墨铸铁表面制备 4 种不同组分的 316L 不锈钢、Ni625 合金、410L 不锈钢及 NJ30 合金熔覆层。采用金相显微镜、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪表征熔覆层的微观组织、物相组成、元素分布及腐蚀形貌。借助显微硬度计、电化学工作站测试熔覆层的显微硬度及耐腐蚀性能。**结果** 4 种合金熔覆层均成形质量良好, 无裂纹及明显的气孔缺陷, 并与基体形成了良好的冶金结合。熔覆层底部至顶部出现相似的组织形态, 但晶粒尺寸存在较大的差异。316L、Ni625、410L 及 NJ30 显微硬度显著高于基体, 分别为基体的 1.74、1.92、2.35 及 2.4 倍, 熔覆层内部固溶体及硬质相的生成是提高硬度的显著因素。在 3.5% 的 NaCl 溶液中, 4 种熔覆层的耐腐蚀性由好到差为 316L、Ni625、410L、NJ30。腐蚀形貌显示, 316L 及 Ni625 熔覆层在电化学测试环境下具有良好的抗腐蚀性能。**结论** 316L 及 Ni625 合金熔覆层具有良好的综合性能, 适用于提高大型球墨铸铁容器的表面改性。

**关键词:** 激光熔覆; 球墨铸铁; Fe 基; Ni 基; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)17-0126-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.17.011

## Microstructure and Corrosion Resistance of the Laser Cladding Layer on Nodular Cast Iron Surface

DANG Yuqin<sup>1</sup>, LI Dongjie<sup>2\*</sup>, LIU Yanmei<sup>1</sup>, ZHAO Zhiwei<sup>1</sup>, BAI Yunlong<sup>3</sup>,  
KIM Kwang Ho<sup>4</sup>, LIAN Weifeng<sup>5</sup>, WANG Ziming<sup>5</sup>, WANG Tiegang<sup>1\*</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Manufacturing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Tianjin Huirui Laser Technology Co., Ltd., Tianjin 300384, China; 3. CFHI Tianjin Heavy Industries Research & Development Co., Ltd., Tianjin 300457, China; 4. Global Frontier R&D Center for Hybrid Interface Materials, Pusan National University, Busan 609-735, The Republic of Korea; 5. Chagnzhou NRB Corporation, Jiangsu Changzhou 213022, China)

收稿日期: 2024-02-06; 修订日期: 2024-07-03

Received: 2024-02-06; Revised: 2024-07-03

基金项目: 黑龙江省基金重点项目 (22JCZDJC00670); 天津市多元投入基金重点项目 (22JCYBJC01600)

Fund: Major Project of Heilongjiang Province Fund (22JCZDJC00670); Major Project of Tianjin Multi-investment Fund (22JCYBJC01600)

引文格式: 党钰钦, 李冬杰, 刘艳梅, 等. 球墨铸铁表面激光熔覆层的组织及耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(17): 126-134.

DANG Yuqin, LI Dongjie, LIU Yanmei, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of the Laser Cladding Layer on Nodular Cast Iron Surface[J]. Surface Technology, 2024, 53(17): 126-134.

\*通信作者 (Corresponding author)

**ABSTRACT:** The work aims to solve the problem of short service life of ductile iron containers used for spent fuel storage due to corrosion on the inner wall, and to improve the surface corrosion resistance and wear resistance of ductile iron. Four different alloys, including 316L stainless steel, Ni625 alloy, 410L stainless steel, and NJ30 alloy, were prepared on the surface of ductile iron by powder feeding laser cladding technology. The microstructure, phase composition, element distribution, and corrosion morphology of the cladding layers were characterized by metallographic microscope, scanning electron microscope, and energy dispersive spectrometer. The microhardness and corrosion resistance of the cladding layers were tested by microhardness tester and electrochemical workstation.

The results showed that all four cladding layers had good forming quality without cracks or obvious pores, and formed a good metallurgical bond with the substrate. The changes in the microstructure of the cladding layers from the bottom to the top included planar/cellular crystals, dendritic crystals, and equiaxed crystals. However, the middle part of the cladding layers of 316L stainless steel and Ni625 alloy had a smaller grain size. The microhardness of the deposited 316L, Ni625, 410L, and NJ30 was significantly higher than that of the substrate, which was 1.74, 1.92, 2.35, and 2.4 times that of the substrate, respectively. The hardness improvement of the 316L stainless steel and the Ni625 alloy cladding was attributed to solid solution strengthening, while the high hardness martensite phase generated inside the 410L stainless steel cladding and the generation of a large amount of precipitates inside the NJ30 alloy cladding were important reasons for their hardness improvement. According to the research, in a 3.5% NaCl solution, the self-corrosion potential relationship of the four cladding layers was  $316L > Ni625 > 410L > NJ30$ , and the self-corrosion current density increased in turn, indicating that the corrosion resistance of the cladding layers decreased in turn. The results obtained from EIS impedance testing were highly consistent with those obtained from polarization testing. Combined with the results of element analysis, the  $\gamma$ -Fe phase rich in Cr and Ni elements was mainly generated inside the cladding layer of 316L stainless steel, and the  $\gamma$ -(Ni,Fe) solid solution,  $Cr_2Ni_3$  phase, and  $M_{23}C_6$  precipitate were mainly generated inside the cladding layer of Ni625 alloy. The rich Cr and Ni content inside the cladding layer enabled the formation of a higher quality metal passivation film on the surface, effectively improving the corrosion resistance of the material. Under the action of Mo elements, the corrosion resistance of the cladding layer of 316L stainless steel was further improved, and the self-corrosion potential reached the maximum value of the four cladding materials. Finally, the corrosion morphology of the samples showed that the surface of the cladding layer of 410L stainless steel and NJ30 alloy was severely corroded after electrochemical testing, while the surface of the cladding layer of 316L stainless steel and Ni625 alloy was flat and without obvious corrosion marks. In conclusion, the 316L and Ni625 alloy cladding layers have good comprehensive properties and are suitable for improving the surface modification of large ductile iron containers.

**KEY WORDS:** laser cladding; nodular cast iron; Fe-base; Ni-base; corrosion resistance

随着我国核电发展规模的不断扩大,解决大量乏燃料的中间储存及后处理问题已经迫在眉睫<sup>[1-2]</sup>。球墨铸铁材料具有辐射屏蔽效果好、结构坚固、成本低廉且减震性好等优点,是作为贮运容器筒体的优良材料,但其在硼酸环境下的耐腐蚀性较差,限制了其在核电领域的应用。通过先进的表面改性技术在球墨铸铁表面制备耐腐蚀防护层可以提高其服役寿命,实现对乏燃料安全可靠的贮运<sup>[3-4]</sup>。

当前,许多学者利用激光熔覆技术在球墨铸铁表面制备了耐腐蚀 Ni 基熔覆层。刘建等<sup>[5]</sup>研究了球墨铸铁表面不同沉积层数对 Ni 基熔覆层电化学腐蚀性能的影响,当沉积层数达到 6 层时,耐腐蚀性最佳,腐蚀机理为点蚀和晶间腐蚀。王蕊等<sup>[6]</sup>利用高速激光熔覆技术在球墨铸铁表面制备了不同输出功率下的 Ni 基耐腐蚀熔覆层,当激光功率增加到 2.4 kW 时,熔覆层的自腐蚀电位最高,熔覆层表面整体腐蚀程度最轻。相较于 Ni 基合金材料,Fe 基合金的价格更低

廉,经济效益更好,在一些对材料耐腐蚀性要求较高的场所,许多学者也研究了包括奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、铁素体不锈钢及双相不锈钢在内的多种体系激光熔覆层的耐腐蚀性能<sup>[7]</sup>。然而,目前不锈钢熔覆层的耐腐蚀性仅在钢材表面有较多的相关研究。如欧阳昌耀等<sup>[8]</sup>在 27SiMn 钢表面制备了 Fe 基熔覆层,并进行了电化学测试、盐雾试验及浸渍试验。结果表明,Fe 基合金熔覆层电位更高,阻抗弧半径更大,盐雾腐蚀后的样品表面依旧光滑,且浸渍试验后熔覆层质量损失比基体减少 30.7%,显著提高了基体的耐腐蚀性。刘学超等<sup>[9]</sup>对 Q235 钢板上不同 Nb 含量的 316L 不锈钢熔覆层在 3.5% 的 NaCl 溶液中进行电化学测试,结果证明,在 Nb 质量分数为 1% 的合金粉末中,熔覆层具有最好的耐腐蚀性能,而球墨铸铁表面的 Fe 基熔覆层主要用于实现其力学性能的提升。刘鹏聪等<sup>[10]</sup>暨通过在球墨铸铁表面制备无裂纹缺陷且耐磨的马氏体型不锈钢熔覆层实现其表面强化。

以上研究的涂层均未用于乏燃料贮运罐的表面防护,为解决用于乏燃料贮运的球墨铸铁筒体内壁腐蚀严重的难题,进一步提高球墨铸铁表面的硬度和耐腐蚀性能,本文采用激光熔覆技术分别在球墨铸铁表面制备 2 种不同的 Ni 基及 Fe 基合金熔覆层,对比研究其组织成分、力学性能及耐腐蚀性能,确定综合性能最优的熔覆材料,为乏燃料球墨铸铁贮运罐的表面防护提供理论参考和技术支撑。

## 1 试验

基体选用 QT400-18 型球墨铸铁 (C 3.30% ~ 3.60%, Si 2.30% ~ 3.00%, Mn 0.40% ~ 0.60%, S 0.01% ~ 0.03%, P 0.03% ~ 0.07%, Mg 0.02% ~ 0.07%, Re: 0.02% ~ 0.06%), 几何尺寸为 150 mm×130 mm×15 mm。熔覆材料为雾化法制备的 4 种金属合金粉末。4 种粉末颗粒的球形度良好,直径在 50~150  $\mu\text{m}$ ,成分如表 1 所示。

表 1 4 种合金粉末的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of four alloy powder materials

Powder	Cr	C	Si	Mo	Fe	Ni	Mn	B
316L	16-18	0.03	0.5	2-3	Bal.	11-13	0.5	—
Ni625	21-24	0.10	0.5	8-10	≤5	Bal.	0.5	—
410L	11-14	0.03	0.5	—	Bal.	—	0.1	—
NJ30	1	0.03	1	0.3	≤2.5	Bal.	—	1.5

激光熔覆过程采用 RFL-C6000 型光纤激光器,最大输出功率为 6 000 W。运动执行机构为工业六轴机器人。熔覆试验之前,所有合金粉末在 120  $^{\circ}\text{C}$  环境下干燥 2 h,以提高粉末流动性。基板材料经过百叶轮打磨和酒精清洗,去除表面氧化物和油污,以提高熔覆层质量。制备 4 种合金熔覆层的工艺参数如表 2 所示。

表 2 激光熔覆主要工艺参数  
Tab.2 Main process parameters of laser cladding

Powder	Laser power/W	Scanning speed/(mm·s <sup>-1</sup> )	Powder feed/(r·min <sup>-1</sup> )
316L	1 600	10	1.6
Ni625	1 800	15	1.4
410L	2 200	10	1.4
NJ30	1 800	15	1.4

对 4 种不同成分的激光熔覆层,分别沿扫描方向切取尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的试块,并经过打磨抛光腐蚀后,采用 MDS400 型倒置金相显微镜进行微观组织的观察。采用 FE-1050 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀形貌,并利用其自带的 X 射线能谱分析仪 (EDS) 对微观组织及腐蚀产物进行成分分析。利用 MHVS-1000AT 型自动转搭数数显微硬度

计进行熔覆层的硬度测试,测试条件:施加载荷为 500 g,保压时间为 10 s,熔覆层内部每个测试点之间间隔 150  $\mu\text{m}$ ,基体位置间隔 200  $\mu\text{m}$ ,测试熔覆层从顶部至基体的硬度变化。通过电化学工作站对 4 种熔覆层进行耐腐蚀性能测试,测试条件为包括参比电极的饱和甘汞电极组成的三电极体系,待测样品的暴露表面积为 1  $\text{cm}^2$ 。在 3.5% 的 NaCl 溶液中,所有动电位极化曲线的测试从 -600 mV 开始,在 -600~700 mV 的电势范围内,以 0.166 7 mV/s 的扫描速率进行。所有极化测试结果都是相对于开路电位,当开路电势稳定在 0.01~100 kHz 的范围内时,进行阻抗图谱 EIS 的测量。

## 2 结果与分析

### 2.1 微观组织分析

对 4 种不同成分的熔覆层在 500 倍下进行金相组织的观察,结果如图 1 所示。熔覆层内部整体均无明显的裂纹及气孔缺陷。激光熔覆过程由于具有的瞬间热输入高、冷却速率快的特点,使得熔覆区微观组织呈现出极度非平衡的状态<sup>[11]</sup>。在 4 种合金熔覆层内部,这种不同区域微观组织存在差异的特点均有体现。具体表现为,熔覆层由底部至顶部的组织形态均依次出现平面晶和胞状晶-柱状树枝晶-等轴晶的变化。这是由于熔池内部温度梯度 ( $G$ ) 和凝固速率 ( $R$ ) 对液相凝固及形核过程的调控作用导致了这一变化的产生<sup>[12]</sup>。在熔覆层底部,316L、Ni625 和 NJ30 熔覆层表现为一条明显的白亮带,证明熔覆层与基体形成了良好的冶金结合<sup>[13]</sup>。在熔覆层中部,熔池温度梯度进一步减小,冷却散热更加缓慢,导致其内部形核结晶受到抑制,为晶粒的进一步生长创造了条件,组织在微观上均表现出延温度梯度生长的柱状树枝晶结构<sup>[14]</sup>。在 316L 熔覆层内部,形成了鱼骨状枝晶结构,不易于在合金内部形成腐蚀通道,有利于提高熔覆层的耐腐蚀性<sup>[15]</sup>。

### 2.2 物相分析

熔覆层表面的 XRD 图谱如图 2 所示。316L 和 Ni625 熔覆层的主要物相组成均为面心立方结构的  $\gamma$ -Fe 相以及金属碳化物  $\text{Cr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 。区别在于, Ni625 熔覆层中较多的 Ni 元素与 Mo 元素结合,生成了金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  与  $\text{Mo}_{1.24}\text{Ni}_{0.76}$ ,且少量的 Mo 元素也与 C 元素结合生成 MoC 相,而 316L 不锈钢熔覆层中的主要金属间化合物为  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ ,此外还有在冷却凝固过程中产生的铁素体相。在 410L 不锈钢熔覆层中的固溶体主要为  $\text{C}_{0.14}\text{Fe}_{1.98}$  结构的铁素体相,其他合金元素以金属碳化物的形式存在。在 NJ30 合金熔覆层中,合金元素主要以化合物的形式存在,包括金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,金属碳化物  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  和  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  以及金属硼化物  $\text{Ni}_3\text{B}$ 。

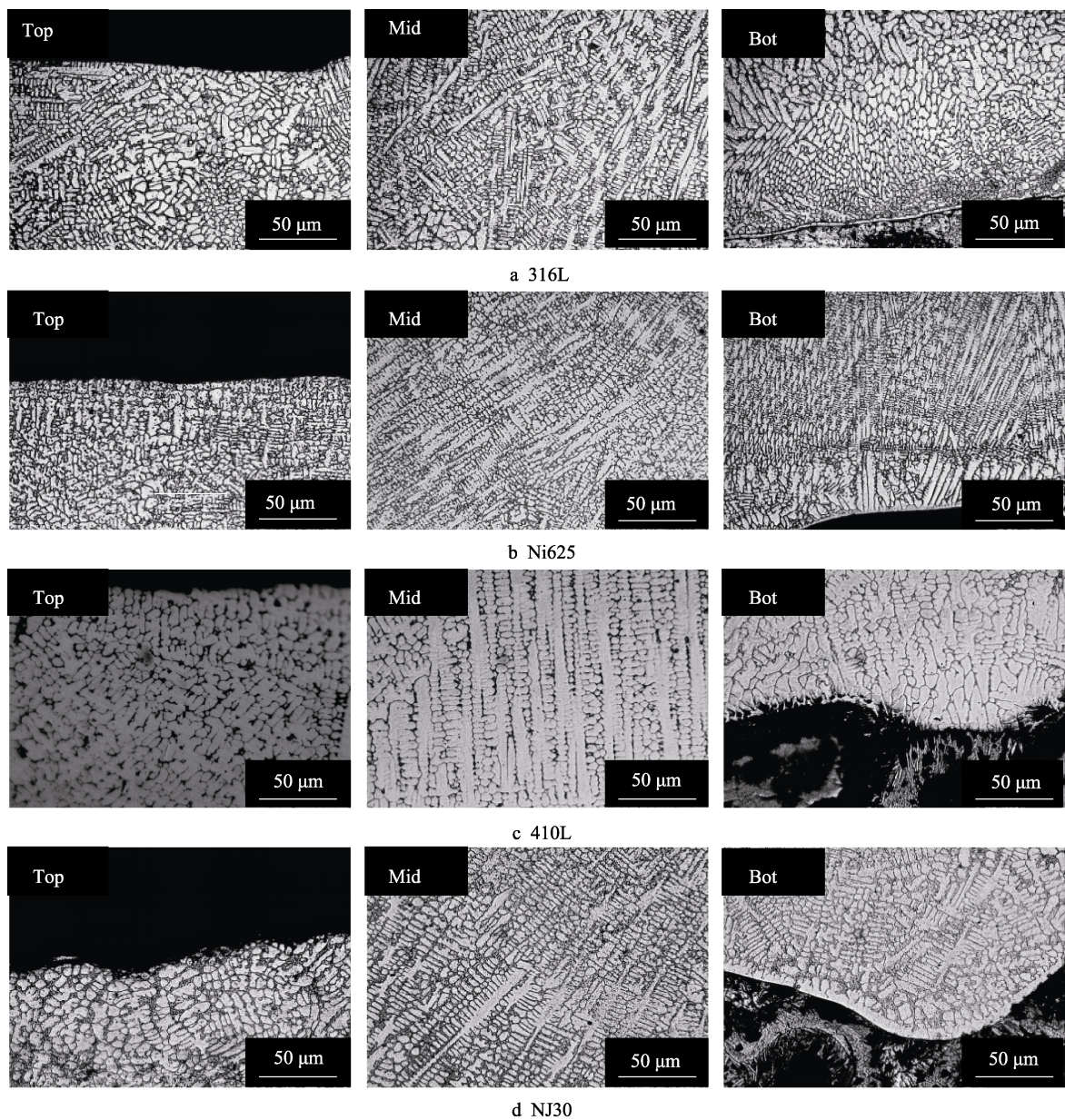


图 1 熔覆层微观组织  
Fig.1 Microstructure of cladding layers

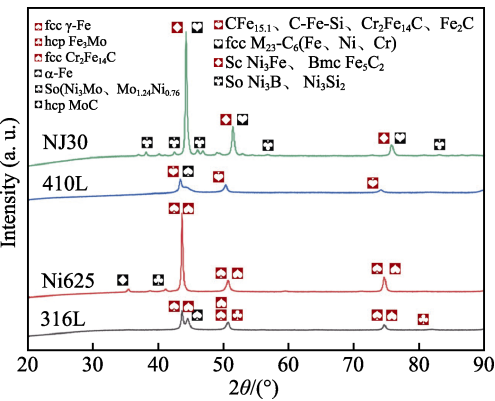


图 2 熔覆层的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD pattern of the cladding layers

2.3 成分分析

熔覆层中部在 1 000 倍下的 EDS 面扫描分布结果如图 3 所示。合金粉末的主要元素均匀地分布在熔覆层中, 沉积在 Fe 基及 Ni 基合金内部, 因此容易形成大量的置换固溶体。在晶胞及晶间位置可以明显观察到部分元素分布存在差异性, 证明介于固溶体对溶质有限的固溶度, 凝固及形核过程中熔池内部共晶反应加剧, 导致主要合金元素在晶界位置出现了明显的偏析现象。

为定量描述这一现象, 对熔覆层进行如图 4 所示的 EDS 点扫描测试, 测试结果见表 3。在图 4a 中, 枝晶区域 1 点内具有更高的 Cr 元素含量, 且出现了

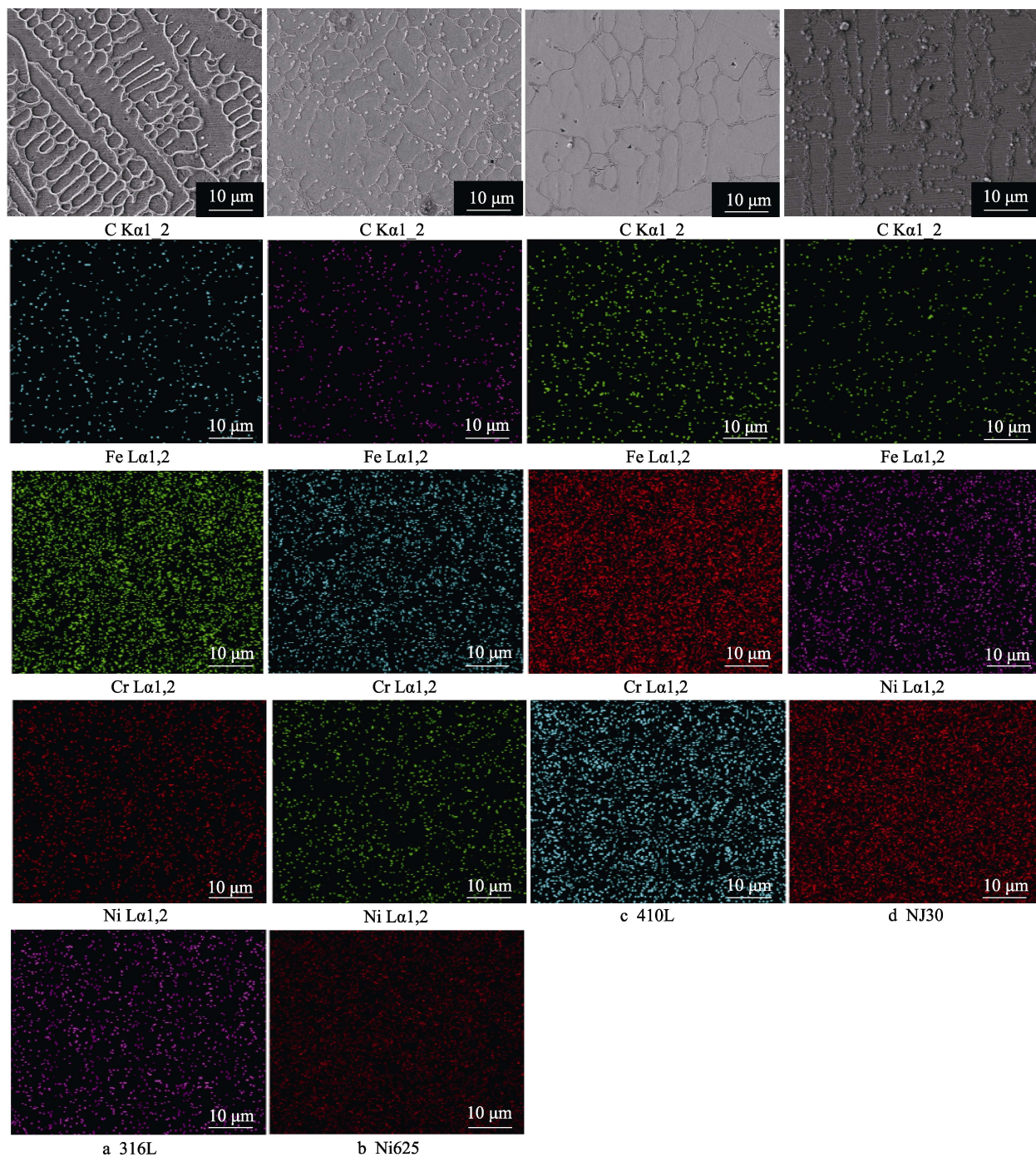


图 3 熔覆区中部 EDS 面扫描结果  
Fig.3 EDS results in the middle of the cladding area

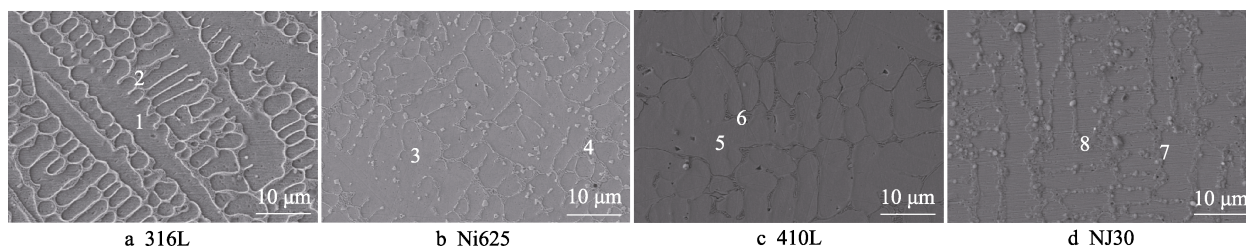


图 4 熔覆区中部 EDS 点扫描示意图  
Fig.4 EDS point scanning diagram in the middle of the cladding area

表 3 图 4 中 1~8 点元素分布  
Tab.3 Element distribution of points 1-8 marked in Fig.4 at. %

Position	Fe	Ni	Cr	C	Si	Mo
Point 1	54.81	13.02	25.96	—	—	6.21
Point 2	63.57	15.40	18.07	1.97	0.98	—
Point 3	25.06	53.91	14.57	3.38	—	3.08
Point 4	17.55	12.42	40.76	10.01	—	19.25
Point 5	86.40	—	10.90	1.83	0.88	—
Point 6	62.25	—	27.60	5.96	—	—
Point 7	18.04	78.49	—	1.69	1.78	—
Point 8	12.06	83.39	—	—	4.55	—

Mo 元素的富集, 而晶间区域 2 点内的 Ni 及 Fe 元素的含量更高。根据舍费勒相图的铬当量 [ $C_{req}=Cr+Mo+1.5Si+0.5Nb$ ] 与镍当量 [ $Ni_{eq}=Ni+30C+0.5Mn$ ] 计算公式<sup>[16]</sup>, 得出 316L 粉末中的  $C_{req}=20.25$ ,  $Ni_{eq}=13.15$ ,  $C_{req}/Ni_{eq}$  比值为 1.54, 合金成分落位在奥氏体及少量铁素体相区, 其凝固模式介于 AF 与 FA 之间。结合不锈钢的形核理论<sup>[17]</sup>及物相分析结果, 液相凝固过程发生包晶反应,  $\delta$ -Fe 相率先形核, 形成铁素体骨架。随着温度的降低, 进入奥氏体相区, 熔覆层枝晶间区域生成大量的  $\gamma$ -Fe 相, 枝晶内的  $\alpha$ -Fe 相在 Cr、Ni 元素的作用下也开始发生相变。Mo 元素的富集使枝晶内生成  $Fe_3Mo$  金属化合物, 枝晶间区域过量的 Cr、Ni 元素以固溶体  $\gamma$ -(Fe,Ni)相和金属碳化物  $Cr_2Fe_{14}C$  的形式存在。在图 4c 中的 410L 合金熔覆层内部晶间区域 6 点内出现了明显的 Cr、C 元素富集现象, 其  $C_{req}$  和  $Ni_{eq}$  值分别为 12.75 及 0.95,  $Cr/Ni$  比值为 13.4, 合金成分落位在铁素体及少量马氏体相区。在液相凝固的最初阶段, 熔覆层内部生成大量  $\delta$ -Fe 相, 进入奥氏体相区后,  $\gamma$ -Fe 在缺少 Ni 元素的情况下不能稳定存在, 低温下发生马氏体相变, 在枝晶间生成固溶了过饱 C 元素的马氏体组织, 而富集的 Cr 元素在与 C 的亲合作用下导致碳化物沉淀的产生。在图 4b 中, Ni625 合金熔覆层晶间区域 Ni、Fe 元素明显富集而 Cr、Mo 及 C 元素偏析严重, 证明在该区

域主要生成  $\gamma$ -(Fe,Ni)相<sup>[18]</sup>。枝晶间区域主要生成富含 Cr 元素的奥氏体相, 且枝晶间区域大量聚集的 Mo 元素与 C 元素参与金属间化合物与金属碳化物的形成。在图 4d 中, 枝晶区域 7 点内, C、Fe 元素含量较高, 而 Ni、Si 元素相对含量较少, 熔覆层内部的主要化合物为  $FeNi_3$ , 晶间位置少量的 Si 和 B 与 Ni 元素结合生成金属硅化物  $Ni_3Si_2$  及金属硼化物  $Ni_3B$ <sup>[19]</sup>, 枝晶区域主要产生碳化物沉淀  $M_{23}C_6$ 。

2.4 显微硬度分析

4 种熔覆层在横截面内的显微硬度纵向分布情况如图 5 所示。沉积态 316L、Ni625、410L 及 NJ30 熔覆层的平均维氏硬度分别为 303.8HV0.5、336.3HV0.5、410.7HV0.5 和 419.9HV0.5, 达到球墨铸铁基体的 1.74、1.92、2.35 及 2.4 倍。在界面结合处, 激光热输入的淬火作用容易对基体产生硬化效果, 使热影响区的硬度显著提升。其中, 在 NJ30 及 410L 合金熔覆层中, 基体的淬硬效果更为明显。其热影响区深度分别为 400、200  $\mu m$ , 平均显微硬度达到 262.2HV0.5 和 298.8HV0.5, 较球墨铸铁基体提升 50%和 70.9%。410L 不锈钢熔覆层和 NJ30 合金熔覆层的热影响区效果如图 6 所示, 可以观察到熔合线以下晶粒粗化的现象。

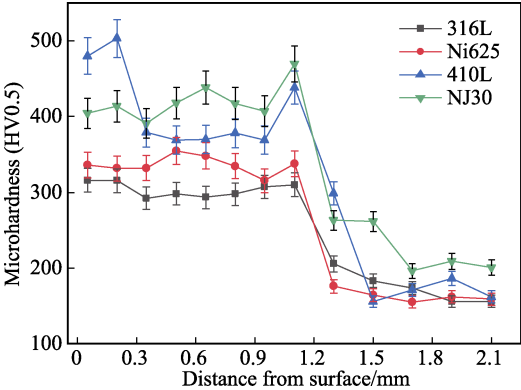


图 5 4 种熔覆层至基体的显微硬度分布  
Fig.5 Microhardness distribution for the four cladding layers to the substrate

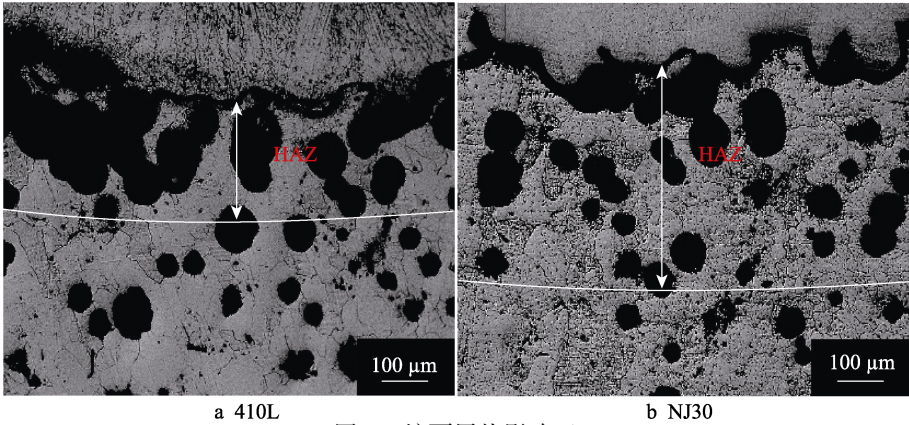


图 6 熔覆层热影响区  
Fig.6 Heat affected zone effect of cladding layers

熔覆材料不同的组分导致其纵向显微硬度存在较大的差异。根据物相组成及元素成分分析结果, 316L 合金熔覆层内部主要由奥氏体相组成, 使其韧性更好而硬度相对较低, 且熔覆过程中元素的均匀扩散效果促使硬度均匀分布。在 410L 不锈钢中, 低温下存在奥氏体向马氏体相转变, 以及晶间部分碳化物颗粒的形成都会使熔覆层的韧性较差而硬度更高<sup>[20]</sup>。根据金相组织的结果, 410L 不锈钢熔覆层表现为典型的粗大的柱状晶结构, 熔覆层顶部和底部在其冷却特性的影响下发生显著 CET 转变现象, 等轴晶的形成促进熔覆层的各向同性, 导致显微硬度明显提高。在 2 种 Ni 基合金中, Ni625 合金内部主要生成的  $\gamma$ -Fe 相使熔覆层具有较好的韧性<sup>[21]</sup>。结合元素分析结果, 相比于 316L 不锈钢熔覆层, Ni625 合金熔覆层晶间位置富含更多的 C 元素, 原因是在冷却凝固过程中, 铁素体向奥氏体转变发生共析反应, 形成了高硬度的 M 型碳化物析出相, 但对其力学性能产生主要影响的仍是富 Ni 的  $\gamma$ -Fe 相, 因此 Ni625 合金熔覆层的显微硬度未达到较高的水平, 仅略高于 316L 不锈钢熔覆层。NJ30 合金熔覆层中, 大量  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  化合物、枝晶内的  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  相及晶间的  $\text{Ni}_3\text{B}$  与  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  相的生成使其硬度得到显著的提升, 同时加剧了熔覆层内部硬度分布的不均匀性。

2.5 耐腐蚀性能分析

316L 不锈钢、Ni625 合金、410L 不锈钢及 NJ30 合金熔覆层在 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 7 所示。在 4 种合金熔覆层的阳极极化过程中, 316L 不锈钢和 Ni625 合金熔覆层较早地进入了钝化区, 而 410L 不锈钢和 NJ30 合金熔覆层内部没有出现明显的钝化阶段。通过塔菲尔外推法拟合计算 4 种熔覆层的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 及自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )。熔覆层的  $E_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$  可以直接反映材料的耐腐蚀性及腐蚀速率。 $E_{\text{corr}}$  越高, 熔覆层的耐腐蚀性越好;  $J_{\text{corr}}$  越低, 熔覆层的腐蚀速率越慢。4 种合金材料  $E_{\text{corr}}$

及  $J_{\text{corr}}$  的计算结果如表 4 所示, 其  $E_{\text{corr}}$  从大到小为 316L、Ni625、410L、NJ30,  $J_{\text{corr}}$  从大到小为 NJ30、410L、Ni625、316L。其中, 316L 不锈钢及 Ni625 合金熔覆层的自腐蚀电位较 NJ30 合金低 1 个数量级。以上证明 316L 不锈钢熔覆层的耐腐蚀性能最好, 而 NJ30 合金熔覆层的耐腐蚀性能最差。

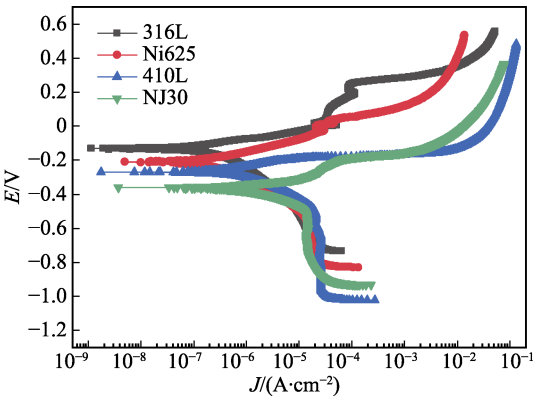


图 7 4 种合金熔覆层的动电位极化曲线  
Fig.7 Potentiodynamic polarization curves for the four alloy cladding layers

表 4 电化学测试结果  
Tab.4 Results of electrochemical test

Materials	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$ Z /(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
316L	-0.127	$2.05 \times 10^{-7}$	101 000
Ni625	-0.211	$2.09 \times 10^{-7}$	41 540
410L	-0.271	$6.65 \times 10^{-7}$	3 907
NJ30	-0.360	$2.24 \times 10^{-6}$	15 880

阻抗 (EIS) 测试中的 Nyquist 曲线如图 8a 所示。曲线中的  $Z_{\text{re}}$  和  $Z_{\text{im}}$  分别代表极化测试等效电路中阻抗的实部和虚部, Nyquist 曲线反映了频率从 100 kHz~0.01 Hz 变化时熔覆层的容抗特性。在图 8a 中, 4 种熔覆层均表现出明显的容抗弧特征。阻抗图谱上任一点至原点的距离代表阻抗的模值, 连线与 x 轴的夹角

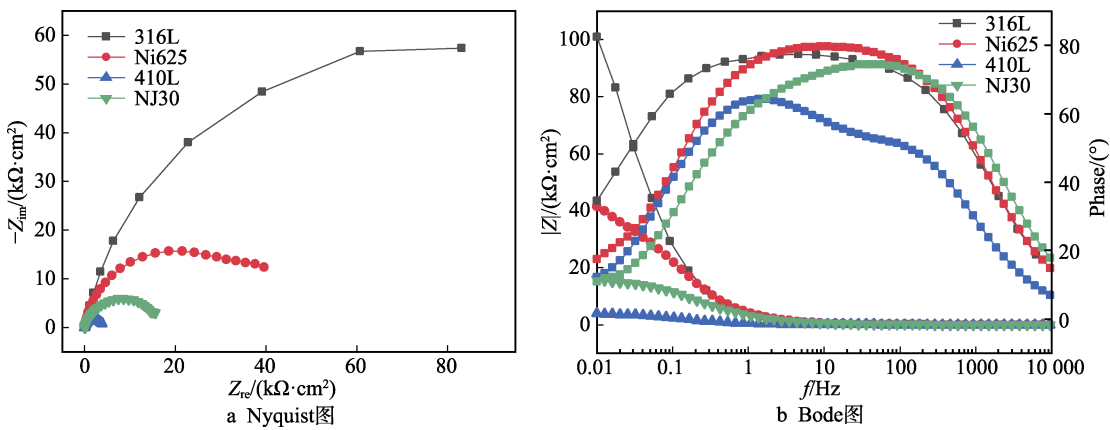


图 8 4 种熔覆层的 EIS 阻抗图谱  
Fig.8 EIS diagram for the four cladding layers: a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

代表阻抗角。容抗弧半径越大, 表明熔覆层表面的耐腐蚀性越强。图 8b 为阻抗测试中的 Bode 曲线, 用以定量描述熔覆层的阻抗特性。在中频至低频测试阶段, 熔覆层的阻抗模值不断增加。当频率为 0.01 Hz 时, 阻抗出现最大模值, 4 种熔覆层的低频阻抗结果如表 4 所示。其低频阻抗从大到小为 316L、Ni625、NJ30、410L。在中频至低频的频率范围内, 熔覆样品出现最大的相位角, 相位角的度数越大, 说明阻抗越接近于理想电容, 熔覆层的容抗特性越好<sup>[22]</sup>。在图 8b 的 Bode 曲线中, 316L 及 Ni625 熔覆层的低中频相位角显著高于 NJ30 熔覆层, 且高相位角所处的频率范围更宽。NJ30 及 410L 熔覆层中仅在很小的低频或中阶段出现高相位角。阻抗测试结果说明, 熔覆层的耐腐蚀由好到差为 316L、Ni625、410L、NJ30, 其与极化曲线的测试结果保持了较好的一致性。4 种熔覆材料元素成分差异直接导致了其耐腐蚀性的不同, 具体表现为奥氏体相、铁素体相及各种金属化合物之间的耐腐蚀性能差异。主要由奥氏体相构成的 316L 和 Ni625 熔覆层极大地提高了材料内部抗晶间腐蚀的能力, 在电化学测试中直观地表现为更高的自腐蚀电位, 更低的自腐蚀电流密度以及更好的阻抗特性。

### 3 讨论与分析

在激光熔覆制备的 316L、Ni625、410L 及 NJ30 合金熔覆层中, 固溶体及部分沉淀物的生成显著改善了球墨铸铁表面的力学性能, 对基体起到了良好的保护作用。其平均显微硬度由大到小为 NJ30、410L、Ni625、316L。相比于 316L 奥氏体不锈钢熔覆层, 410L 不锈钢熔覆层在低温下会发生马氏体相变, 形成碳的过饱和固溶体, 且生成了大量的金属碳化物, 显著提高了熔覆层的强韧性。Ni625 合金熔覆层内部以固溶强化效果为主, 晶间少量硬质相沉淀的产生, 使其平均硬度超过 316L 不锈钢熔覆层。NJ30 合金熔覆层内部以  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  为主的硬质相的沉淀强化作用显著, 极大地提高了其显微硬度水平。

根据电化学的测试结果, 316L 不锈钢熔覆层的耐腐蚀性能优于 Ni625 合金熔覆层。金属材料的耐腐蚀性主要通过合金表面形成以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主的难溶于

水的金属氧化物实现<sup>[23]</sup>。在沉积态 NJ30 合金和 410L 不锈钢的粉末组分中, Cr、Ni 元素缺失或含量较低导致材料的耐腐蚀性能有限。Ni625 合金及 316L 不锈钢熔覆层内部由于生成了富含 Cr 元素的奥氏体相且在一定的 Mo 元素的作用下, 增强了合金的抗点蚀能力<sup>[24-25]</sup>。在成分分析结果中, 316L 不锈钢熔覆层中富含 Cr 元素的奥氏体相主要分布在枝晶内部, 而 Ni625 合金熔覆层中, 枝晶内部主要以  $\gamma\text{-(Fe, Ni)}$  相为主, Cr 元素偏析严重使奥氏体相主要分布在晶间区域, 最终表现为熔覆层晶间区域的 Cr 元素含量明显更低。因此, 在 316L 不锈钢熔覆层表面钝化膜的质量相对更好, 在极化曲线上表现为开始进入钝化区的电位更高。

在 SEM 500 倍下, 4 种合金熔覆层的表面形貌如图 9 所示。经过电化学腐蚀后, 图 9a、b 中的 316L 不锈钢及 Ni625 合金表面, 未出现明显的腐蚀倾向, 熔覆层内部较高的 Cr、Ni 元素浓度使测试样品表面的完整性得到最大程度的保留, 证明在熔覆层表面形成了稳定致密的钝化膜, 且表现出较好的抗  $\text{Cl}^-$  点蚀的能力。在图 9c、d 所示的 410L 不锈钢及 NJ30 合金表面, 腐蚀倾向严重, 但腐蚀形貌存在显著差异。对比金相组织的分析结果, 410L 不锈钢熔覆层表面可以清晰地观察到沿着枝晶分布的骨架状腐蚀特征。不同于传统铸造材料的晶间腐蚀现象, 相比于晶间区域, 晶粒内部出现更显著的腐蚀破坏现象。结合元素分布结果, 合金内部的原电池效应导致晶内贫 Cr 区域首先被腐蚀, Cr 元素含量较高的晶间区域形成质量相对较好的钝化膜, 有效减缓了该区域的腐蚀速率。在沉积态的 NJ30 合金表面没有出现延晶间分布的腐蚀形貌特征, 转而出现在大量的腐蚀凹坑, 主要原因是合金组分中缺少形成钝化膜的 Cr 元素, 无法对其内部形成有效的保护作用, 熔覆层表面整体受到较严重的腐蚀。合金的腐蚀主要是其中活性元素的溶解所导致的, 与 Cr 元素类似, Ni 元素具有易钝化的特性, 所以在一定程度上可以抑制活性元素的溶解, 提高材料的耐腐蚀性能, 但其作用效果不及 Cr 元素。因此, 410L 不锈钢熔覆层的耐腐蚀性略优于 NJ30 合金熔覆层, 而不及 Cr、Ni 含量均较高的 316L 不锈钢熔覆层和 Ni625 合金熔覆层。

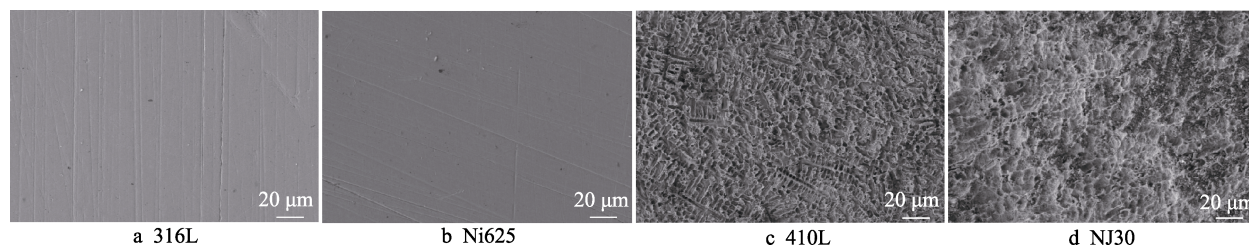


图 9 熔覆层腐蚀形貌

Fig.9 Corrosion morphology of the cladding layers

## 4 结论

1) 4种耐腐蚀激光熔覆层从底部至顶部均形成平面晶/胞状晶-柱状树枝晶-等轴晶的组织形态, 沉积态 Ni625 合金及 316L 不锈钢中部尺寸较小的枝晶, 使合金表面不易出现腐蚀通道, 有利于提高材料的耐腐蚀性能。

2) 4种熔覆层在固溶强化及二次析出强化的作用下显微硬度显著高于球墨铸铁基体。由于形成大量金属间化合物致使 NJ30 合金熔覆层的平均硬度达到最高, 约为 419.9HV0.5, 而 316L 不锈钢熔覆层中由于存在奥氏体相, 韧性好, 加之熔覆层内硬质相少, 故硬度降至最低, 约为 303.8HV0.5。

3) Cr 元素的含量直接影响熔覆层的耐腐蚀性能, 枝晶内部 Cr 含量最高的 316L 不锈钢熔覆层, 可形成致密钝化膜, 故自腐蚀电位最高, 自腐蚀电流密度最低。NJ30 合金熔覆层因缺少 Cr 元素, 表面无法形成稳定的钝化膜, 故自腐蚀电位最低, 自腐蚀电流密度最高。阻抗与极化测试的结果也保持了较高的一致性。

4) 熔覆层的腐蚀形貌显示沉积态 316L 不锈钢及 Ni625 合金表面没有出现明显的腐蚀产物, 而 410L 不锈钢及 NJ30 合金表面分别发生晶间腐蚀和均匀的全面腐蚀, 证明在该测试环境下, 316L 不锈钢及 Ni625 合金熔覆层对球墨铸铁基体的防护效果更好。

### 参考文献:

- [1] 顾忠茂, 柴之芳. 关于我国核燃料后处理/再循环的一些思考[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1263-1271.  
GU Z M, CHAI Z F. Some Thinking of Nuclear Fuel Reprocessing/Recycling in China[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(7): 1263-1271.
- [2] 孙学智, 罗朝晖. 全球乏燃料后处理现状与分析[J]. 核安全, 2016, 15(2): 13-16.  
SUN X Z, LUO Z H. Status of Global Spent Fuel Reprocessing[J]. Nuclear Safety, 2016, 15(2): 13-16.
- [3] EL-SAMRAH M G, TAWFIC A F, CHIDIAC S E. Spent Nuclear Fuel Interim Dry Storage; Design Requirements, most Common Methods, and Evolution: A Review[J]. Annals of Nuclear Energy, 2021, 160: 108408.
- [4] 赵迪, 李光福, 纪开强, 等. 乏燃料池用 S32101/ER2209 双相不锈钢焊接板的点蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(12): 861-870.  
ZHAO D, LI G F, JI K Q, et al. Pitting Corrosion Behavior of S32101/ER2209 Duplex Stainless Steel Welded Plate Used for Spent Fuel Pool[J]. Corrosion & Protection, 2019, 40(12): 861-870.
- [5] LIU J, LIU H, TIAN X H, et al. Microstructural Evolution and Corrosion Properties of Ni-Based Alloy Coatings Fabricated by Multi-Layer Laser Cladding on Cast Iron[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822: 153708.
- [6] WANG R, OUYANG C Y, LI Q H, et al. Study of the Microstructure and Corrosion Properties of a Ni-Based Alloy Coating Deposited Onto the Surface of Ductile Cast Iron Using High-Speed Laser Cladding[J]. Materials, 2022, 15(5): 1643.
- [7] 朱红梅, 胡际鹏, 李柏春, 等. 铁基材料表面激光熔覆不锈钢涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 74-84.  
ZHU H M, HU J P, LI B C, et al. Research Progress of Laser Cladding Stainless Steel Coating on Fe-Based Substrate[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 74-84.
- [8] OUYANG C Y, BAI Q F, YAN X G, et al. Microstructure and Corrosion Properties of Laser Cladding Fe-Based Alloy Coating on 27SiMn Steel Surface[J]. Coatings, 2021, 11(5): 552.
- [9] LIU X, WANG H, LIU Y, et al. The Effect of Nb Content on Microstructure and Properties of Laser Cladding 316L SS Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 425: 127684.
- [10] YANG P C, SONG Y L, WANG J J, et al. Semiconductor Laser Cladding of an Fe-Based Alloy on Nodular Cast Iron[J]. Welding in the World, 2021, 65(5): 785-792.
- [11] 李超. 激光增材制造成形 316L 不锈钢的研究进展[J]. 机械工程材料, 2022, 46(8): 1-7.  
LI C. Research Progress of Laser Additive Manufacturing Formed 316L Stainless Steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2022, 46(8): 1-7.
- [12] 崔静, 路梦柯, 翟巍, 等. 300M 钢激光熔覆 316L 不锈钢修复层组织及性能研究[J]. 激光与红外, 2021, 51(6): 710-719.  
CUI J, LU M K, ZHAI W, et al. Microstructure and Properties of Laser Clad 316L Stainless Steel Repair Coating on 300M Steel[J]. Laser & Infrared, 2021, 51(6): 710-719.
- [13] 宋新华, 邹宇峰, 邢家坤, 等. 35 CrMo 激光熔覆铁基合金与镍基合金涂层性能比较[J]. 激光技术, 2015, 39(1): 39-45.  
SONG X H, ZOU Y F, XING J K, et al. Comparison between Laser Cladding Fe-Based and Ni-Based Alloy Coatings on 35CrMo[J]. Laser Technology, 2015, 39(1): 39-45.
- [14] 成恩超, 刘敬, 章健, 等. 激光熔覆 Fe-Cr-Ni 合金涂层的微观组织及摩擦磨损性能[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(8): 143-152.  
CHENG E C, LIU J, ZHANG J, et al. Microstructure and Friction and Wear Properties of Laser Cladding Fe-Cr-Ni Alloy Layer[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2022, 43(8): 143-152.
- [15] 周勇, 徐龙, 周爽, 等. 激光熔覆 316L 涂层晶粒生长取向与形貌对其耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 378-387.  
ZHOU Y, XU L, ZHOU S, et al. Effect of Grain Growth Orientation and Morphology of Laser-Cladded 316L Coating on Its Corrosion Resistance[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 378-387.

(下转第 145 页)

- Laser Single Track Melting Forming of Ti6Al4V[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2019, 53(11): 2102-2109, 2117.
- [21] GU D D, SHEN Y F. Balling Phenomena during Direct Laser Sintering of Multi-Component Cu-Based Metal Powder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432(1/2): 163-166.
- [22] TOLOCHKO N K, MOZZHAROV S E, YADROITSEV I A, et al. Balling Processes during Selective Laser Treatment of Powders[J]. Rapid Prototyping Journal, 2004, 10(2): 78-87.
- [23] GU D D, SHEN Y F. Balling Phenomena in Direct Laser Sintering of Stainless Steel Powder: Metallurgical Mechanisms and Control Methods[J]. Materials & Design, 2009, 30(8): 2903-2910.
- [24] LEVY G N, SCHINDEL R, KRUTH J P. Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (LM) Technologies, State of the Art and Future Perspectives[J]. CIRP Annals, 2003, 52(2): 589-609.
- [25] TOWNSEND A, SENIN N, BLUNT L, et al. Surface Texture Metrology for Metal Additive Manufacturing: A Review[J]. Precision Engineering, 2016, 46: 34-47.
- 
- (上接第 134 页)
- [16] 张磊, 陈小明, 霍嘉翔, 等. 激光熔覆马氏体/铁素体涂层的组织与抗磨耐蚀性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2022, 27(2): 196-204.
- ZHANG L, CHEN X M, HUO J X, et al. Microstructure and Wear-Corrosion Resistance Performance of Laser Cladding Martensite/Ferrite Coating[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2022, 27(2): 196-204.
- [17] 葛旭东. 316L 不锈钢激光熔覆组织凝固机理及热处理研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- GE X D. Study on Solidification Mechanism and Heat Treatment of 316L Stainless Steel by Laser Cladding[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [18] TIAN Z H, ZHAO Y T, JIANG Y J, et al. Microstructure and Properties of Inconel 625+WC Composite Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Rare Metals, 2021, 40(8): 2281-2291.
- [19] JIAO T M, CHEN X, LEI J B, et al. Influence of Different Laser Irradiation Angle on Ni-Base Alloy Coatings Manufactured by Laser Melting Deposition[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, 32(13): 6072-6082.
- [20] 王强, 李洋洋, 杨洪波等. 激光功率对 17-4PH 丝材激光熔覆组织及硬度的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 191-197.
- WANG Q, LI Y Y, YANG H B, et al. Effect of Laser Power on Laser Cladding Structure and Hardness of 17-4PH Wire[J]. Surface Technology, 2021, 50(3): 191-197.
- [21] 刘明霞, 李昭, 畅庚榕, 等. 激光重熔对高速激光熔覆 Ni625 合金涂层组织和耐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(8): 153-160.
- LIU M X, LI Z, CHANG G R, et al. Effect of Laser Remelting on Microstructure and Corrosion Resistance of Ni625 Alloy Coating Fabricated by High Speed Laser Cladding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2022, 43(8): 153-160.
- [22] 朱国斌. 304 不锈钢表面激光熔覆 Ni 基金属涂层组织与性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- ZHU G B. Study on Microstructure and Properties of Laser Cladding Ni-Based Alloy Coating on 304 Stainless Steel Surface[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [23] 韩晨阳, 孙耀宁, 徐一飞, 等. 激光熔覆镍基金属磨损及电化学腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 103-110.
- HAN C Y, SUN Y N, XU Y F, et al. Research on Wear and Electrochemical Corrosion Properties of Laser Cladding Nickel Base Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(11): 103-110.
- [24] 王静茹. Ni、Mo 含量对双相不锈钢耐腐蚀性和力学性能的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2022.
- WANG J R. Effect of Ni and Mo Content on Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2022.
- [25] 樊学华, 于勇, 张子如, 等. 316L 奥氏体不锈钢在不同电位下的点蚀和再钝化行为研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 287-293.
- FAN X H, YU Y, ZHANG Z R, et al. Pitting and Repassivation Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel under Different Potentials[J]. Surface Technology, 2020, 49(7): 287-293.