

# Ni/c-BN 对激光熔覆 316L 不锈钢熔覆层组织与耐蚀性的影响

刘亚迪<sup>1</sup>, 杜学山<sup>2</sup>, 史考<sup>2</sup>, 王志浩<sup>2</sup>, 孙玉福<sup>2</sup>

(1. 郑州大学国际学院, 河南郑州 450001; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南郑州 450001)

**摘要:** 采用激光熔覆技术在马氏体不锈钢 (ZG06Cr13Ni4Mo) 表面制备了Ni/c-BN增强316L不锈钢复合熔覆层。通过XRD、SEM、EDS、电化学试验和冲蚀试验分析了不同Ni/c-BN含量对熔覆层的显微组织和耐蚀性影响。结果表明, 复合熔覆层的物相由 $FeCr_{0.29}Ni_{0.16}C_{0.06}$ 固溶体组成, 随着Ni/c-BN添加量的增加, 其顶部组织的等轴晶数量减少, 胞状树枝晶的数量增多。复合熔覆层的耐蚀性随Ni/c-BN添加量的增加呈先升高后降低的趋势, 当Ni/c-BN添加量为5wt.%时, 熔覆层的耐蚀性最好。过量的Ni/c-BN使得熔覆层表面存在气孔, 且导致熔覆层内部存在少量大尺寸残留c-BN, 降低了熔覆层的耐腐蚀性和耐冲蚀性。

**关键词:** 激光熔覆; c-BN; 316L不锈钢熔覆层; 电化学试验; 冲蚀试验

马氏体不锈钢具有优异的硬度和耐磨性, 是制作水轮机过流部件的主要材料<sup>[1-2]</sup>。然而在长时间液体浸泡和泥沙冲蚀下, 马氏体不锈钢过流部件会发生电化学腐蚀和冲蚀, 导致过流部件需要定期更换<sup>[3]</sup>。因此需要通过表面改性技术来提升过流部件的使用寿命。通过激光熔覆技术<sup>[4-5]</sup>, 在马氏体不锈钢表面制备316L奥氏体不锈钢耐蚀性熔覆层<sup>[6-7]</sup>, 在熔覆粉末中添加镍包立方氮化硼 (Ni/c-BN), 以提升熔覆层中N元素的含量, 来进一步改善熔覆层的组织与耐蚀性<sup>[8-9]</sup>。

本文针对马氏体不锈钢的耐蚀性问题, 研究不同Ni/c-BN对316L熔覆层组织和耐蚀性的影响, 探讨了Ni/c-BN对熔覆层耐蚀机理。

## 1 试样制备与方法

选用铸态ZG06Cr13Ni4Mo型马氏体不锈钢作为基底, 不锈钢熔覆层采用粒度为150~325目雾化球形316L不锈钢粉末, 其化学成分见表1, Ni/c-BN粉末购自富耐克超硬材料股份有限公司, 粒度为200~350目, 所采用的的镀镍方法为化学镀。激光熔覆设备为RFL-A2000D型耦合半导体激光器, 试验参数为: 激光功率1 100 W, 扫描速度6 mm/s, 送粉率8 g/min, 搭接率45%, 制备Ni/c-BN不同含量 (0、5wt.%、10wt.%和15wt.%) 的316L奥氏体不锈钢耐蚀性熔覆层, 熔覆层的整体长度为150 mm, 宽度为50 mm; 熔覆层的熔高为0.787 mm, 熔深为0.228 mm, 熔宽为2.555 mm, 稀释率为22.5%, 通过XRD、SEM、EDS等方法分析Ni/c-BN对316L熔覆层组织的影响。

表1 316L粉末化学成分  
Table 1 Chemical composition of 316L powder

C	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	O	Fe
<0.03	<1.00	16.00~18.00	<0.20	12.00~16.00	1.80~2.50	<0.15	余量

采用CHI660E电化学工作站对试样的耐蚀性进行测试。样品表面作为工作电极, 铂电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 在3.5% NaCl溶液

### 作者简介:

刘亚迪 (1996-), 男, 本科生, 从事激光熔覆方面的研究工作。E-mail: lyadi15225622933@163.com

### 通讯作者:

杜学山, 男, 讲师, 博士, 硕士研究生导师。电话: 18379915260, E-mail: duxueshan@zzu.edu.cn

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024)

03-0343-06

### 收稿日期:

2023-05-15 收到初稿,  
2023-12-20 收到修订稿。

中进行极化曲线测试,其扫描电位范围为-1.1~1.1 V,扫描速度为1 mV/s。

采用浆料罐型旋转式冲蚀试验机进行冲蚀试验,以侵蚀面与水平线夹角45°作为冲蚀角,试样所在平面距离底面高度为60 mm,冲蚀液为蒸馏水,冲蚀试验条件如表2所示。以冲蚀速率来评价基体和熔覆层表面抗

冲蚀性能,并对冲蚀后表面形貌观察分析。冲蚀速率表达式如式1所示:

$$E = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (1)$$

式中:  $\Delta m$ 为磨损质量损失, g;  $S$ 为冲蚀面积,  $m^2$ ;  $t$ 为冲蚀时间, h。

表2 冲蚀试验条件  
Table 2 Erosion test parameters

试样类型	冲蚀颗粒	冲蚀角度/(°)	冲蚀速度/( $m \cdot s^{-1}$ )	冲蚀介质/( $mol \cdot L^{-1}$ )	冲蚀时间/h
基体及316L复合熔覆层	40~80目棱角型石英砂	45	6	5.5石英砂 + 0.1NaCl + 1H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	6

## 2 试验结果与分析

### 2.1 熔覆层无损探伤结果

图1为熔覆层表面无损探伤结果。当Ni/c-BN添加量低于10wt.%时,熔覆层表面无气孔、裂纹等缺陷(图1a、b);当Ni/c-BN添加量为10wt.%和15wt.%

时,熔覆层表面出现少量孔洞(图1c、d)。随着Ni/c-BN添加量的增加,熔池中的N元素增多,反应产生N<sub>2</sub>,在随后的冷却过程中未能及时排出,因而形成气孔。

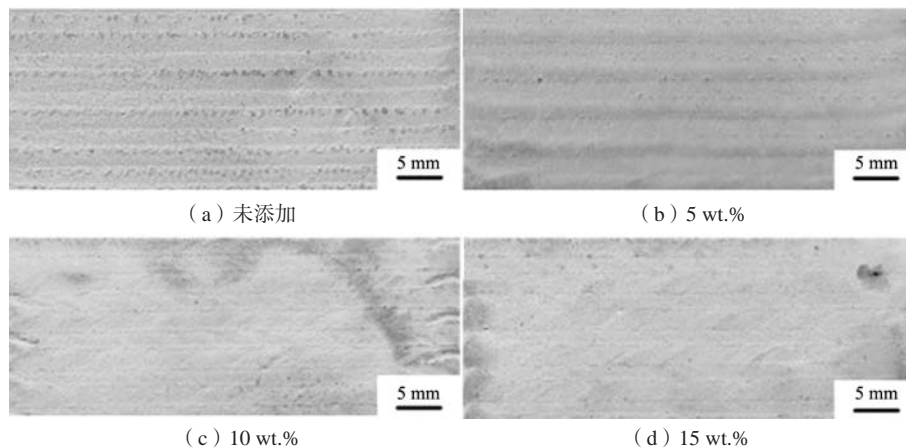


图1 不同Ni/c-BN添加量复合熔覆层表面无损探伤测试结果

Fig. 1 Non-destructive test results of coating with different Ni/c-BN content

### 2.2 熔覆层物相分析

图2为不同Ni/c-BN添加量下316L复合熔覆层的XRD图谱。复合熔覆层由FeCr<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.16</sub>C<sub>0.06</sub>奥氏体组织构成,并没产生新的物相,这是因为Ni/c-BN的添加增加了熔覆层中N元素的含量,能够扩大奥氏体区并且稳定奥氏体,导致熔覆层中没有碳化物等新相的析出。此外,316L熔覆层的晶粒生长存在择优取向,而随着Ni/c-BN添加量的增加,FeCr<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.16</sub>C<sub>0.06</sub>固溶体衍射峰的高度发生变化,择优取向的趋势逐渐弱化;当Ni/c-BN添加量为15wt.%时,择优取向几乎消失。

### 2.3 熔覆层组织分析

图3为不同Ni/c-BN添加量的316L熔覆层顶部显

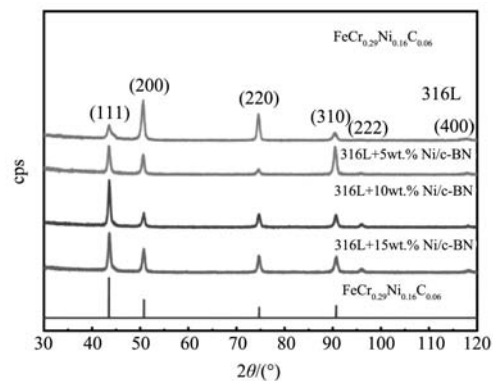


图2 不同Ni/c-BN添加量316L复合熔覆层XRD图谱  
Fig. 2 The XRD patterns of 316L composite coating layer with different Ni/c-BN contents

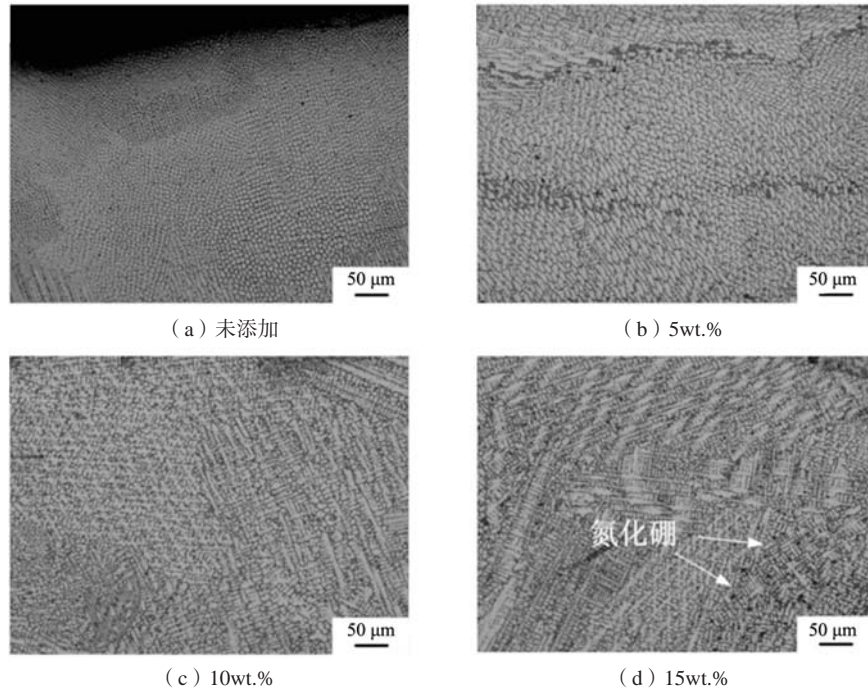


图3 不同Ni/c-BN添加量的316L复合熔覆层顶部显微组织

Fig. 3 Microstructure of the top of the 316L composite coating with different Ni/c-BN contents

微组织形貌图。未添加Ni/c-BN及其添加量为5wt.%的316L复合熔覆层顶部组织主要由细小等轴晶和少量胞状枝晶组成(图3a、b); Ni/c-BN添加量为5wt.%以上时,顶部组织中胞状枝晶的数量增加,等轴晶的数量

减少并出现少量的残留的c-BN颗粒(图3c、d)。

不同Ni/c-BN添加量的316L熔覆层顶部SEM结果如图4所示。未添加Ni/c-BN时,熔覆层中奥氏体晶粒以包状晶为主且具有一定的方向性(图4a)。Ni/c-BN的

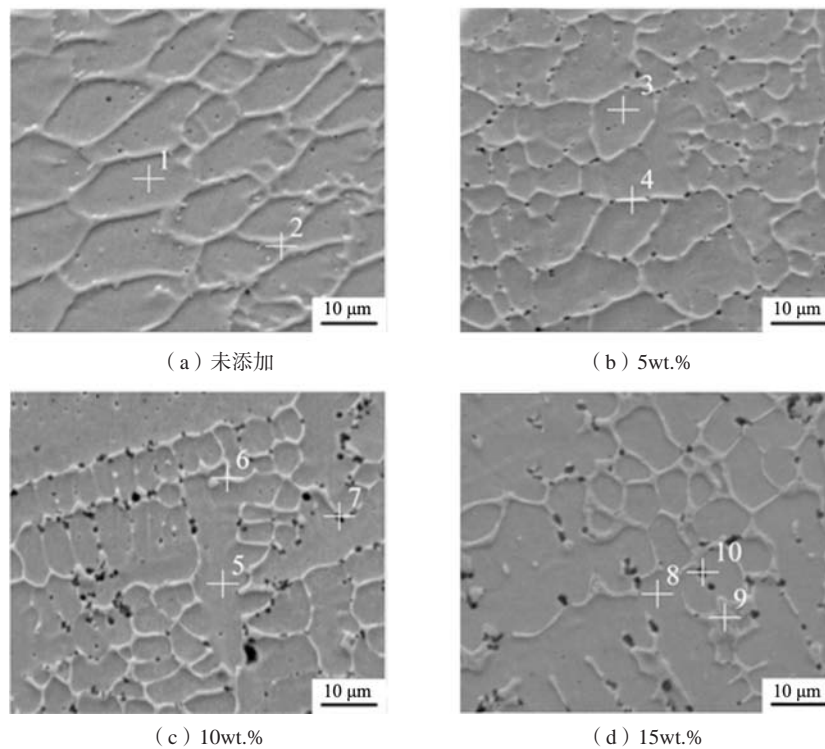


图4 不同Ni/c-BN添加量的316L复合熔覆层顶部SEM图

Fig. 4 SEM morphology of the top of the 316L composite coating with different Ni/c-BN contents

加入使得晶粒细化, 并使得熔覆层晶界处出现黑色块状物(图4b-d)。对熔覆层顶部组织特征区域进行EDS元素分析如表3所示, 点1、3、5和8均为奥氏体晶粒内部, 点2、4、6和9为晶界, 点7和10为大块黑色块状物。

由表3可知, 不同Ni/c-BN添加量熔覆层顶部组织的元素添加量比例相近, 晶粒内富含Fe、Cr、Ni元

素, 是 $\text{FeCr}_{0.29}\text{Ni}_{0.16}\text{C}_{0.06}$ 固溶体; Cr元素在晶界处仅少量偏聚; 黑色物质主要含B元素和N元素, 是未完全分解的c-BN颗粒, 由于其含量较少, 因此未被XRD检测出。此外, 随着Ni/c-BN添加量的增加, 熔覆层中奥氏体内的N元素添加量提升, 由于N元素相晶界偏聚的倾向大于C元素, 从而抑制了 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 等碳铬化物在结晶析出。

表3 不同Ni/c-BN添加量的316L复合熔覆层顶部EDS结果

Table 3 EDS result of the top of the 316L composite coating with different Ni/c-BN content at characteristic points

序号	C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni	BK	NK	$w_B/\%$
1	0.05	0.64	1.63	15.62	70.56	11.50	-	-	
2	1.62	0.47	6.98	19.18	61.55	10.20	-	-	
3	0.07	0.86	1.79	14.77	62.29	12.55	6.41	1.26	
4	1.15	0.88	4.18	15.66	48.46	9.44	18.96	1.27	
5	0.06	0.74	1.18	11.72	60.45	11.45	13.25	1.15	
6	1.47	0.40	6.19	17.71	38.42	6.18	28.41	1.23	
7	1.77	0.67	0.86	8.95	33.52	5.85	39.48	8.91	
8	0.10	0.68	1.17	11.39	62.94	11.95	10.55	1.22	
9	1.24	0.45	4.69	19.54	42.98	6.69	23.28	1.12	
10	1.79	0.15	0.20	5.90	27.77	4.69	46.72	12.78	

## 2.4 熔覆层耐蚀性分析

### 2.4.1 电化学腐蚀分析

图5为基体与不同Ni/c-BN添加量的316L复合熔覆层在3.5% NaCl溶液中的塔菲尔极化曲线。由图5可知, 基体与熔覆层在腐蚀液中均出现了明显的钝化行为, 熔覆层的耐蚀性均优于基体; 随着Ni/c-BN添加量的增加, 熔覆层的耐蚀性呈先升高后降低的趋势。当Ni/c-BN添加量为5wt.%时, 熔覆层的钝化区间宽度最

大, 熔覆层耐蚀性最好。主要由于Ni/c-BN的添加增加了熔覆层中N元素的含量, 可以抑制晶间碳化铬的析出近而避免形成贫铬区, 减小晶间腐蚀的倾向, 抑制钝化膜的溶解, 提高耐蚀性。此外, Ni/c-BN的加入抑制了晶粒的长大, 起到细化晶粒的作用(图4), 进一步提升了熔覆层的耐蚀性。然而, 当Ni/c-BN的添加量大于5wt.%时, 熔覆层表面的气孔使得腐蚀液得以进入熔覆层内部(图1c、d), 增大了腐蚀面积并在熔覆层内部形成微型原电池, 增加了腐蚀速率, 降低熔覆层的耐蚀性<sup>[10-11]</sup>。

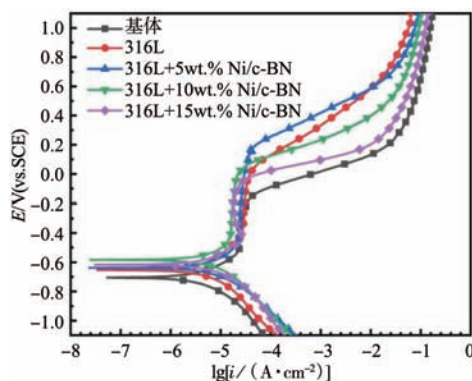


图5 不同Ni/c-BN添加量316L复合熔覆层及基体在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 5 Polarisation curves of 316L composite coating and substrate with different Ni/c-BN contents in 3.5% NaCl solution

### 2.4.2 熔覆层冲蚀试验分析

基体与不同Ni/c-BN添加量316L复合熔覆层的冲蚀磨损速率如图6所示。在酸性介质中, 熔覆层的平均冲蚀速率均低于基体, 并且随着Ni/c-BN添加量的增加, 复合熔覆层冲蚀速率先升高后降低, 与耐蚀性呈现相同的趋势。当Ni/c-BN添加量为5wt.%时, 复合熔覆层的冲蚀速率为 $33.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 具有最好的耐冲蚀性能。

图7为不同Ni/c-BN添加量的316L复合熔覆层在酸性介质中的冲蚀表面形貌。结果表明未添加Ni/c-BN的熔覆层表面破坏较为严重, 存在大量沟痕与冲击坑, 并伴有材料挤出(图7a); Ni/c-BN添加量为5wt.%

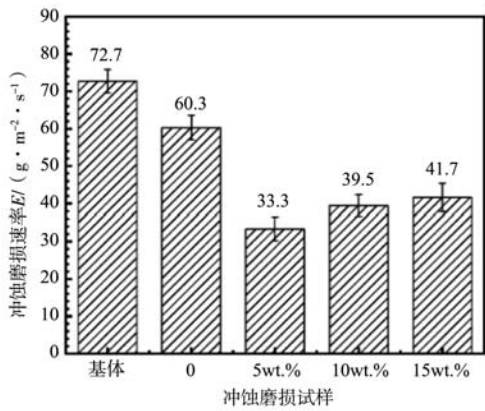


图6 基体与不同Ni/c-BN添加量316L复合熔覆层中的冲蚀速率  
Fig. 6 Erosion rates of substrates and 316L composite coating with different Ni/c-BN contents

时, 熔覆层表面整体最为平整, 未出现切削沟槽, 表面分布少量小尺寸冲击坑 (图7b); 当Ni/c-BN添加量为10wt.%时, 熔覆层冲击坑增多, 尺寸与深度加大, 局部材料流失增多 (图7c); 当Ni/c-BN的添加量为15wt.%时, 熔覆层表面出现很多黑色坑点 (图7d)。在冲蚀过程中, 熔覆层表面同时受到冲蚀介质中砂砾的冲刷、磨损以及酸性介质的腐蚀, 因此熔覆层耐腐蚀性能的提升能够有效地提升其耐冲蚀性能。但当Ni/c-BN添加量大于5wt.%时, 熔覆层的耐冲蚀性能降低, 表面形貌恶化。一方面, 由于熔覆层的耐腐蚀性相下降 (图5), 降低了熔覆层表面对酸性介质的抗性; 另一方面, 在冲蚀过程中熔覆层残留的c-BN颗粒脱落, 增加了材料的流失。

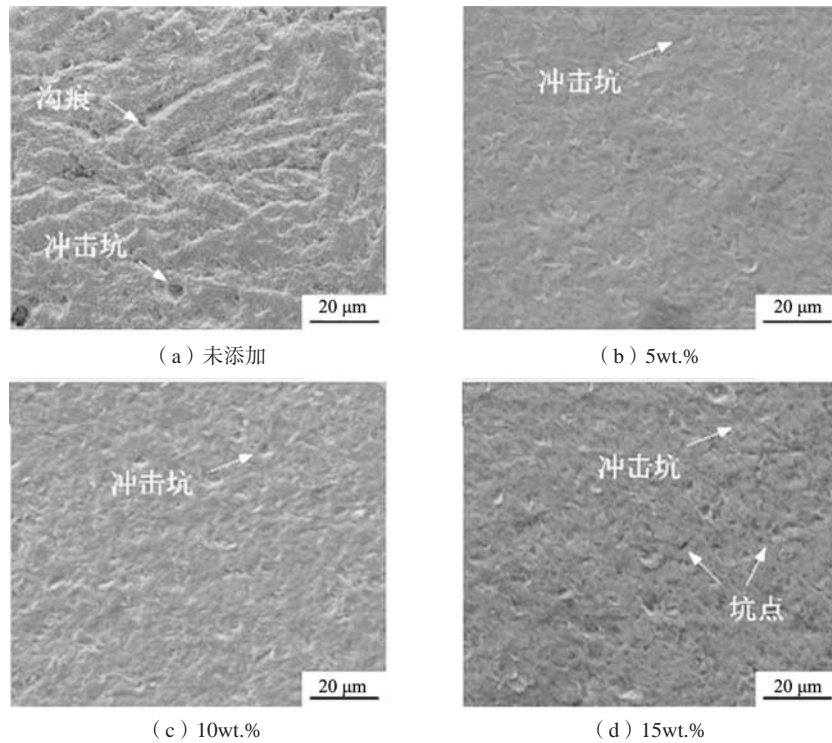


图7 不同Ni/c-BN添加量316L复合熔覆层在的冲蚀形貌

Fig. 7 Punchdown morphology of 316L composite coating with different Ni/c-BN contents

### 3 结论

(1) 复合熔覆层由奥氏体相固溶体 ( $FeCr_{0.29}Ni_{0.16}C_{0.06}$ ) 和少量未分解的c-BN组成; Ni/c-BN的加入使得熔覆层内晶体的择优取向弱化。

(2) 随着Ni/c-BN添加量的增加, 熔覆层顶部组

织不断细化, 柱状晶和等轴晶的数量减少, 胞状树枝晶的数量增多。

(3) 随着Ni/c-BN的添加量增加, 复合熔覆层的耐腐蚀性和耐冲蚀性均呈先增加后降低的趋势, Ni/c-BN添加量为5wt.%的复合熔覆层耐蚀性最好。

## 参考文献:

- [1] 宋蕾, 赵岭, 高云保, 等. ZG06Cr13Ni4Mo不锈钢的强韧化研究现状 [J]. 铸造, 2021, 70 (11): 1259-1264.
- [2] 杜晋, 张剑峰, 张超, 等. 水轮机金属材料及其涂层抗空蚀和沙浆冲蚀研究进展 [J]. 表面技术, 2016, 45 (10): 154-161.
- [3] 湛昀, 周新, 付青峰. 水轮机叶片表面抗磨蚀技术研究现状 [J]. 江西科学, 2015, 33 (4): 593-597.
- [4] 栾长雨. WC含量对激光熔覆制备轨道车辆耐磨涂层性能的影响 [J]. 铸造, 2022, 71 (7): 868-872.
- [5] 王志浩, 苏科勇, 杜学山, 等. 铜结晶器激光熔覆铁钴层组织及性能研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (10): 1216-1221.
- [6] 叶四友, 刘建永, 杨伟. 激光熔覆316L不锈钢涂层组织和性能的研究 [J]. 表面技术, 2018, 47 (3): 48-53.
- [7] 邹勇, 陈明英, 王秋林, 等. 超高速激光熔覆316L涂层的组织与性能 [J]. 粉末冶金工业, 2023, 33 (1): 67-72.
- [8] 南海, 常瑞津, 李静媛, 等. 氮元素对Cr13超级马氏体不锈钢组织及性能的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2020, 32 (12): 1148-1156.
- [9] 郑善举, 杨卯生, 张启富, 等. 氮元素对马氏体不锈钢组织和性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2017, 38 (1): 100-105.
- [10] CUI Yanyu, QIN Yongxiang, DILIMULATI D, et al. The effect of chlorine ion on metal corrosion behavior under the scratch defect of coating [J]. International Journal of Corrosion, 2019: 1-11.
- [11] SUN Jie, ZHAO Wenxiang, YAN Pei, et al. Effect of corrosive medium and surface defect-energy on corrosion behavior of rolled ZK61M Alloy [J]. Materials, 2022, 15 (12): 4091.

---

## Effect of Ni/c-BN on the Microstructure and Properties of Laser Cladding 316L Stainless Steel Coating

LIU Ya-di<sup>1</sup>, DU Xue-shan<sup>1</sup>, SHI Kao<sup>1</sup>, WANG Zhi-hao<sup>1</sup>, SUN Yu-fu<sup>1</sup>

(1. International College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

### Abstract:

The Ni/c-BN reinforced 316L stainless steel composite cladding layer was prepared on the surface of martensitic stainless steel (ZG06Cr13Ni4Mo) using laser cladding. The effects of different Ni/c-BN contents on the microstructure and corrosion resistance of the coating were analyzed by XRD, SEM, EDS, electrochemical test, and erosion test. The results show that with increased Ni/c-BN content, the number of equiaxed crystals in the top tissue decreased and the number of Cellular dendritic crystals increased. As the amount of Ni/c-BN addition increased, the corrosion resistance of the composite coating tended to increase and then decrease. The coating had the best corrosion resistance when the Ni/c-BN content was 5 wt.%. The excess Ni/c-BN results in the presence of pores on the surface of the coating and leads to a few large residual c-BN inside the coating, which reduces the corrosion and erosion resistance of the coating.

### Key words:

laser cladding; c-BN; 316L stainless steel coating; electrochemical test; erosion test