

文章编号: 0258-7025(2009)12-3256-06

面向核设施晶间应力腐蚀的高 Cr 含量 Inconel 690 激光熔覆研究

董长胜 钟敏霖 郝倩 张红军 马明星

(清华大学机械系激光加工研究中心先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要 早期的核设施回路管道采用 316L 不锈钢, 在核辐射条件下经过长时间的运行, 面临着严重的晶间应力腐蚀隐患, 提高核设施耐晶间腐蚀已经成为核电站需要解决的重要问题之一。材料的 Cr 含量对抵抗晶间应力腐蚀有明显作用, 用 CO₂ 和 Nd:YAG 两种激光熔覆高 Cr 含量的 Inconel 690 合金, 研究了获得高 Cr 熔覆层涉及的稀释率控制, 激光波长、光束分布、工艺参数对稀释率的影响, 熔覆层微观组织和耐腐蚀性能。研究证明, 矩形光斑比圆形高斯光斑更容易获得低稀释率的涂层, 高 Cr 含量能获得更好的耐腐蚀性能; Nd:YAG 激光比 CO₂ 激光更容易获得高耐腐蚀熔覆层。

关键词 激光熔覆; 耐腐蚀性能; Inconel 690; 稀释率

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093612.3256

High Chromium Coatings by Laser Deposition of Inconel 690 for Repairing Nuclear Power Plant Components

Dong Changsheng Zhong Minlin Hao Qian Zhang Hongjun Ma Mingxing

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, Laser Processing Research Centre,
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Early nuclear power plant components were normally made with stainless steel AISI 316L due to its good anticorrosion property. After long time running, 316L nuclear components are facing severe intergranular stress corrosion under rigorous radiation conditions. To rejuvenate the as-eroded 316L components is vital for long-term sustainable and safe operation of the nuclear power plants. It is approved that the resistance to intergranular stress corrosion cracking and intergranular attack is significantly dependent on the Cr content in the material. In this paper, the coating was deposited by CO₂ and Nd:YAG laser using Inconel 690. Investigation on main influence factors on the Cr content in the coating including the dilution rate, laser types, beam energy distribution and laser processing parameters, were discussed. A rectangular beam can achieve low dilution, high Cr content and high deposition efficiency than a Gaussian beam. The coating produced by Nd:YAG laser shows more excellent properties than CO₂ laser.

Key words laser cladding; anti-corrosive properties; Inconel 690; dilution rate

1 引 言

常用不锈钢中的 Cr 含量越高, 抗点蚀能力越强, 当 Cr 的质量分数达到 27% 时, 点蚀电位急剧变正, 钝化膜的稳定性增加, 从而提高了耐点蚀能力, 正是由于不锈钢优异的耐腐蚀和抗疲劳性能, 316L 不锈钢被广泛应用于核设施回路管道上^[1]。然而在

核辐射条件下经过长时间的运行, 核设施回路管道已经面临严重的晶间应力腐蚀隐患。316L 不锈钢的耐腐蚀性能取决于其表面的氧化膜, 在高温、高压和辐射条件下, 该层氧化膜容易破裂而导致晶间应力腐蚀加速, 最终引起核设施的裂纹和失效^[1~3]。核设施回路管道处于核辐射环境中不易拆卸, 因此

收稿日期: 2009-10-22; 收到修改稿日期: 2009-11-05

作者简介: 董长胜(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事材料激光加工的研究。E-mail: dongcs07@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 钟敏霖(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光成形制造和激光微纳制造的研究。

E-mail: zhml@mail.tsinghua.edu.cn(通信联系人)

对核设施回路管道的修复成为急需解决的问题。

激光熔覆技术为解决核设施回路管道的修复问题提供了一种新的思路。激光熔覆是一种利用高能激光束将基材局部表面熔化,同时添加一种或多种合金粉末熔化形成涂层的技术,可以实现对破损区域的准确修复^[4]。该技术可以在待修复基材上熔覆性能更为优异的合金,从而提高基体材料的性能^[5]。L. X. Cai 等^[6]利用 Ni-Si-Cr 粉末制备了 Cr 质量分数分别为 1.5% 和 5.6% 的 Ni₂Si/NiSi 熔覆层,这两种熔覆层在浓度 0.5 mol/L H₂SO₄ 和质量分数 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化腐蚀测试和浓度 1 mol/L H₂SO₄ 溶液浸泡实验中体现出比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢更优异的抗蚀性能。Yun Soo Lim 等^[7]在 Inconel 600 基体表面用 CO₂ 激光进行熔凝,增加了熔凝层的点蚀电位,提高了耐点蚀能力。激光熔凝层快速冷却减少了因 Cr 的碳化物析出造成的贫铬区,基体中原先存在的粗大 TiN 和硫化物得到溶解,再次析出的 TiN 和 MgS 非常细小,故其组织均匀性和抗蚀性能明显提高。Jin Koog Shin 等^[8]用 CO₂ 激光在 Inconel 600 基体表面进行激光熔凝处理和激光 Cr 合金化处理,在表层形成了与 Inconel 690 近似成分的合金化层;经浓度 0.01 mol/L H₂SO₄ + 0.0001 mol/L KSCN 溶液阳极极化曲线分析,激光熔凝和合金化处理过的表面可得到更小的钝化电流,耐腐蚀提高,合金化层的效

果更好。从已有文献分析,针对晶间应力腐蚀的高 Cr 含量激光熔覆和 Inconel 690 的激光熔覆的研究工作很少报道,本文基于工程和国际合作项目需求,对其进行了系统的研究。

为获得良好的抗晶间应力腐蚀性能并满足后续加工要求,工程上要求激光熔覆层基体上方 0.5 mm 处的 Cr 质量分数大于 27%。鉴于 Cr 是提高材料耐腐蚀性能的重要元素^[9],选用高 Cr 含量的 Inconel 690 粉末作为熔覆材料,用 CO₂ 和 Nd:YAG 两种激光将其熔覆到核设施常用的低 Cr 含量的不锈钢 SS316L 上。研究了实现上述工程要求的激光熔覆工艺,包括稀释率控制,激光波长、光束分布、工艺参数对稀释率的影响以及熔覆层微观组织和耐腐蚀性能。

2 实验材料、设备及方法

激光熔覆基体材料为核设施回路管道所用的 SS316L 不锈钢,熔覆粉末为商用 Inconel 690 奥氏体型镍基合金粉末,其主要成分如表 1 所示。熔覆采用 PRC3000 型 3 kW 快轴流 CO₂ 激光器(输出功率 1500~4500 W)和 M750-4A 型 Nd:YAG 激光器(输出功率为 900~1700 W),分别采用圆形高斯分布光束和矩形均匀分布光束进行实验,激光熔覆扫描速度为 50~200 mm/min。

表 1 SS316L 和 Inconel 690 的成分(质量分数,%)

Table 1 Components of SS316L and Inconel 690 (mass fraction, %)

	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Si	S
SS316L	≤0.03	16~18	—	Bal.	≤2	2~3	10~14	≤0.045	≤1	≤0.03
In 690	≤0.05	27~31	≤0.5	7~11	≤0.5	—	Bal.	—	≤0.5	≤0.015

沿垂直于激光扫描速度方向切割熔覆层得到金相试样,经研磨抛光后用 FeCl₃/HCl/HNO₃/H₂O (16 g/80 mL/2 mL/11 mL) 腐蚀液进行化学腐蚀。用 OPTON CSM2950 型、JSM26460 型和 FEI Quanta 200 FEG 扫描电镜(SEM)观察激光熔覆层组织,用电子探针(EDS)在熔覆层距基体 0.5 mm 高度处进行化学成分的能谱分析。用 EG&G 273A 电化学工作站分析测试熔覆层的阳极极化曲线,电解液为浓度 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L NaCl,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片。为了除去待测试样表面的氧化膜,采用 -300 mV (VS. SCE) 电位腐蚀 30 min 之后以 -0.3 V 为起始电压、1 V 为终止电压,在 1 mV/s 的速度下进行连续扫描,得到阳极极化曲线。

3 实验结果

3.1 稀释率控制与 Cr 含量

激光作用在基体材料表面和熔覆粉末使两者熔化(图 1 中 S₁),形成牢固的冶金结合,也导致基体对熔覆材料的稀释,造成熔覆层中 Cr 含量减少,使熔覆层耐腐蚀性能下降,影响使用寿命。Inconel 690 的 Cr 质量分数为 27%~31%,而 316L 的 Cr 质量分数为 16%~18%。因此,如何有效控制稀释率、使熔覆层 Cr 质量分数达到 27% 是本文研究的

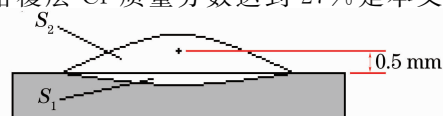


图 1 稀释率

Fig. 1 Dilution rate

关键挑战。

定义几何稀释率为

$$\rho_D = S_1 / (S_1 + S_2), \quad (1)$$

式中 S_1 为基体被熔化部分的截面积, S_2 为熔覆层的截面积。

采用 AutoCAD 软件对所有激光熔覆层进行稀释率的计算,并结合该熔覆层 Cr 含量 (C_{Cr}) 进行统计并运用线性拟合数据处理,得到

$$C_{Cr} = 29.12523 - 0.09841 \times \rho_D, \quad (2)$$

拟合的方差为 -0.95558 , 两者呈现良好的线性关系 (如图 2 所示), 表明熔覆层中 Cr 含量可以通过熔覆层的稀释率体现, 为达到 27% Cr 质量分数的目标, 稀释率至少应不高于 24%。通过对激光种类、光束分布以及激光加工参数的优化实现对稀释率的控制, 以达到有效控制熔覆层 Cr 含量的目标。

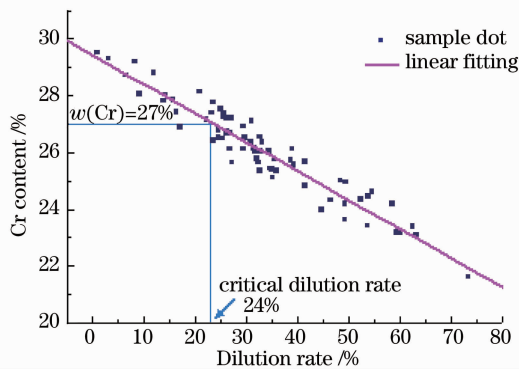


图 2 稀释率和 Cr 含量的关系

Fig. 2 Relationship of dilution rate and Cr content

采用能量近高斯分布的圆形光束 Nd:YAG 激光进行实验, 激光功率为 600~2300 W, 扫描速度为 150~390 mm/min, 送粉速率为 2.5~15.9 g/min, 在较大参数范围内均难以保证低的稀释率, 统计结

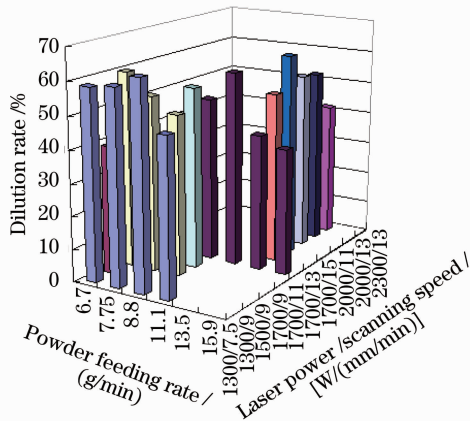


图 3 Nd:YAG 圆形光斑激光熔覆层稀释率统计结果

Fig. 3 Dilution rate of the laser cladding using Nd:YAG circular beam

果如图 3 所示。采用近高斯分布圆形光斑 CO₂ 激光进行实验, 在激光功率为 1500~2300 W, 扫描速度为 150~400 mm/min, 送粉速率为 5.3~9.1 g/min 参数范围内, 大部分稀释率较高, 少量熔覆层的稀释率低于 24%。故此, 近高斯能量分布的圆形光束不利于获得低稀释率的熔覆层。分别采用能量均匀分布的矩形 Nd:YAG 和 CO₂ 激光进行研究, 结果如图 4 所示。

图 4 表明采用圆形和矩形光斑在不同的激光作用下, 激光能量密度和稀释率与 Cr 含量之间的关系。图中横线标出对应 27% 的 Cr 质量分数。可见, 尽管采用输出较小功率的 Nd:YAG 激光, 但是熔覆层稀释率仍比 CO₂ 激光作用下大, 且 Cr 质量分数低于要求的 27%, 这是由于短波长的 Nd:YAG 激光 (波长 1.06 μm) 更容易被金属吸收, 导致较大的稀释率。因此, 从稀释率和 Cr 含量方面考虑, 长波长的 CO₂ 激光 (波长 10.6 μm) 比 Nd:YAG 激光更容易减少稀释率, 得到高 Cr 含量的熔覆层^[10]。

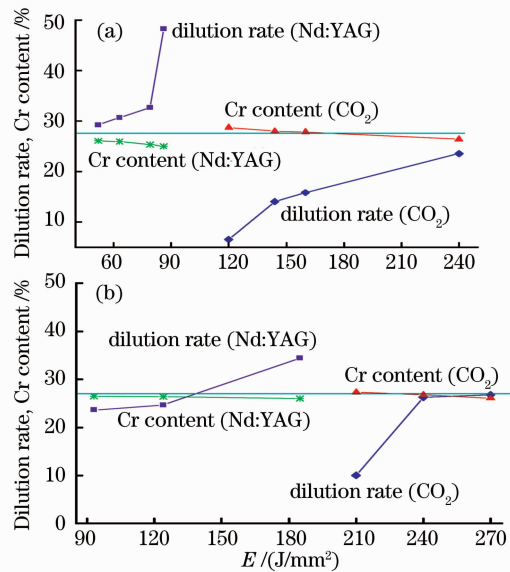


图 4 不同激光对稀释率的影响

(a) 圆形光斑; (b) 矩形光斑

Fig. 4 Influence of different laser to dilution rate

(a) circular beam; (b) rectangular beam

图 5 显示了 CO₂ 和 Nd:YAG 激光分别采用圆形光斑及矩形光斑光束对稀释率的影响。无论是 CO₂ 还是 Nd:YAG 激光, 矩形光斑都更容易得到小稀释率的熔覆层。对于圆形光斑, 光束能量分布为高斯分布或近似高斯分布, 光束中心的能量要远高于周边能量。若在保证一定宽度的熔覆, 必须使能量足以让全部金属温度到达熔点, 而处在光束中心部位的金属由于温度过高, 基体过多的熔化, 导致

了高的稀释率,降低了熔覆层中的 Cr 含量;而对于矩形光斑,光束能量分布均匀,可以得到较为平缓的熔合线,熔深基本一致,获得较小的稀释率和较高的

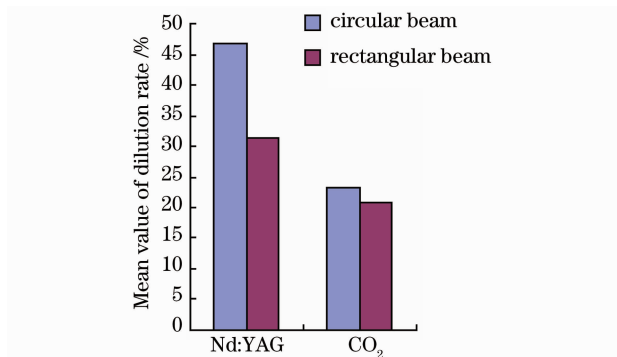


图 5 不同光束模式对稀释率的影响

Fig. 5 Influence of various laser beam to dilution rate

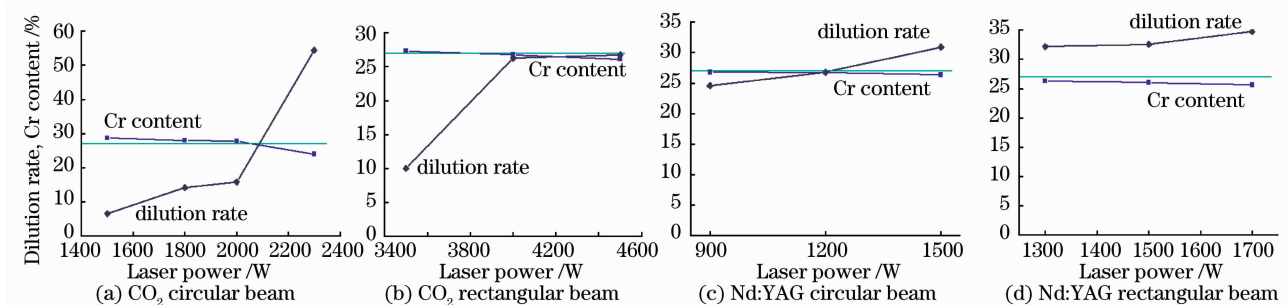


图 6 激光功率对稀释率及 Cr 含量的影响

Fig. 6 Influence of various laser power to dilution rate and Cr content

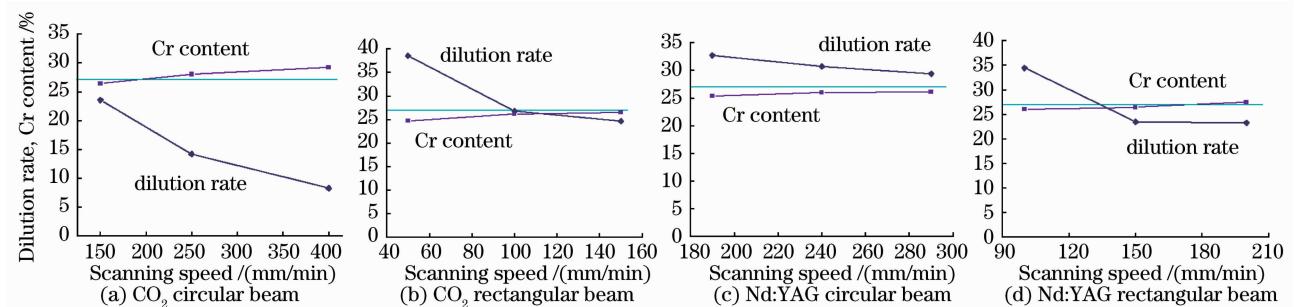


图 7 激光扫描速度对稀释率及 Cr 含量的影响

Fig. 7 Influence of scanning speed to dilution rate and Cr content

图 8 通过研究了在 4 种不同的光束下,送粉速度对稀释率及熔覆层 Cr 含量的影响。在 4 种不同的光束下,当其他参数(激光功率、扫描速度)保持不变时,送粉速度增大,稀释率减小,Cr 含量增加。这是因为粉末在激光束与基体间传送会吸收部分的光束能量;送粉速度增大时,吸收作用增强,照射在基体上的能量减少,基体熔化量减小,稀释率减小,Cr 含量增加。

通过合理的控制影响稀释率的主要参数——激

光的种类、光束的质量和激光加工参数等因素,可以获得较小的稀释率和较高的 Cr 含量的涂层。

图 6 研究了 4 种工艺条件下,激光功率对稀释率及熔覆层 Cr 含量的影响。在 4 种不同的光束下,当其他参数(激光扫描速度、送粉速度)保持不变时,激光功率增大,则稀释率增加,Cr 含量减小。因为随着激光功率增大,辐照在基体上的能量增加,更多的基体熔化,而送入熔池的粉末有限,使得稀释率增加。

图 7 研究了在 4 种不同的光束下,激光扫描速度对稀释率及熔覆层 Cr 含量的影响。在 4 种不同的光束下,当其他参数(激光功率、送粉速度)保持不变时,激光扫描速度增大,则稀释率减小,Cr 含量增加。这是因为激光扫描速度增大,光束辐照基体的时间减小,基体单位时间内获得的热量减少,熔化量减小,导致稀释率减小。

光的种类、光束的质量和激光加工参数等因素,可以获得较小的稀释率和较高的 Cr 含量的涂层。

3.2 耐腐蚀性能

图 9 显示了 4 种光束熔覆层与 SS316L 不锈钢阳极极化曲线的对比。结果表明,Cr 含量对熔覆层耐腐蚀性能有着很重要的影响,在同种光束获得的熔覆层中,高 Cr 含量熔覆层可以获得更好的耐腐蚀性能。8 种激光熔覆层中有 4 种熔覆层的耐腐蚀性能明显优于 SS316L,分别是 CO₂ 矩形光斑熔覆层

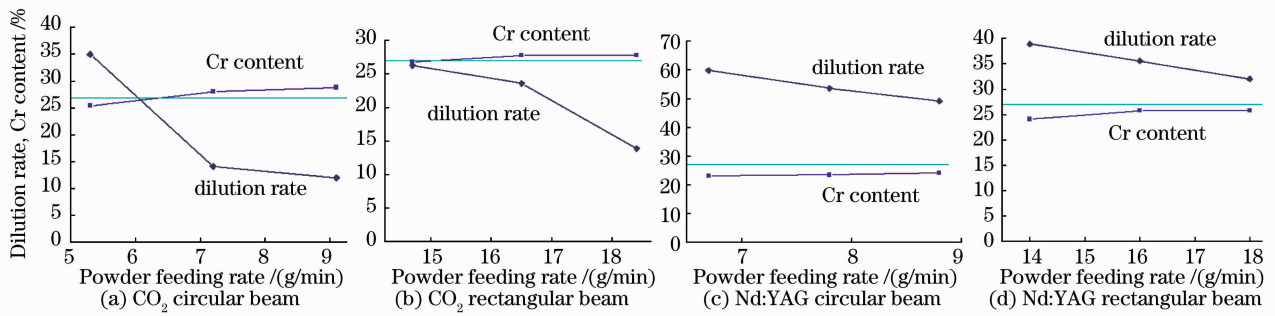


图 8 送粉速度对稀释率及 Cr 含量的影响

Fig. 8 Influence of powder feeding rate to dilution rate and Cr content

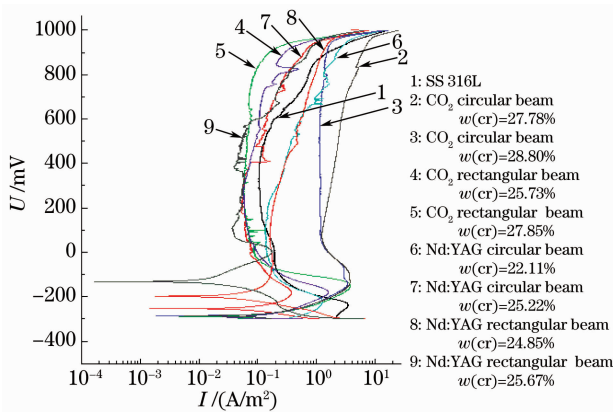


图 9 采用不同激光处理的几种材料的阳极极化曲线

Fig. 9 Anodic polarization curves of different materials

[高 Cr 熔覆层(质量分数 27.85%)及低 Cr 熔覆层(质量分数 25.73%)], Nd:YAG 圆形光斑熔覆层 [高 Cr 熔覆层(质量分数 25.22%)]和矩形光斑熔覆层 [高 Cr 熔覆层(质量分数 25.67%)].

腐蚀实验发现, Nd:YAG 激光熔覆层可以更小或与之接近的 Cr 含量获得比 CO₂ 激光更好的耐腐蚀性能; CO₂ 激光矩形光斑可以更小或与之接近的 Cr 含量获得比 CO₂ 圆形光斑更好的耐腐蚀性能,而这种差别在 Nd:YAG 激光上并不明显。当 4 种光束获得相同 Cr 含量时,它们的耐腐蚀能力强弱排列应是: Nd:YAG 矩形光斑 \approx Nd:YAG 圆形光斑 $>$ CO₂ 矩形光斑 $>$ CO₂ 圆形光斑。

图 10 为 Inconel 690 Nd:YAG 激光和 CO₂ 激

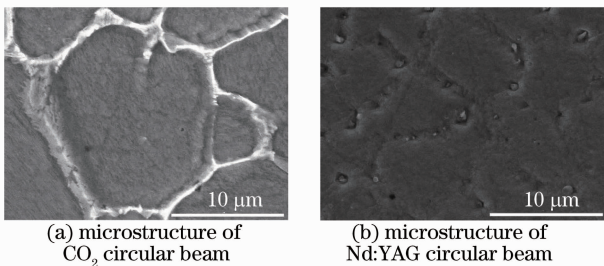


图 10 In 690 激光熔覆层微观组织

Fig. 10 Microstructure of Inconel 690 by laser cladding

光熔覆层的微观组织, Nd:YAG 激光熔覆层组织明显较 CO₂ 激光熔覆层细小; CO₂ 激光熔覆层中在晶间经常可以观察到细长的白亮带状物,而 Nd:YAG 激光熔覆层则只存在细小的不连续颗粒。对 CO₂ 激光熔覆层的元素分析表明(如表 2 所示),晶间白亮带状物富含 Cr 而贫 Ni,是富 Cr 的碳化物^[11],与附近晶粒组织存在明显的成分差别,即 CO₂ 激光熔覆层的 Cr 大部分聚集在晶界上,使得基体中的 Cr 含量相对减少,导致耐腐蚀性能下降;而 Nd:YAG 激光熔覆层组织更加细小、成分更加均匀, Cr 均匀的熔入基体,导致基体中 Cr 含量相对于 CO₂ 圆形光斑要高,所以具有更好的耐腐蚀性能。

表 2 EDS 检测的 A 和 B 两点的成分(质量分数,%)

Table 2 Components of A and B by EDS (mass fraction, %)

Element	C	Si	P	Cr	Fe	Ni
A	1.48	0.97	2.18	52.47	5.10	37.20
B	0.75	0.91	0.19	28.74	8.59	60.63

4 结 论

1) 激光熔覆 Inconel 690 的稀释率与熔覆层 Cr 含量保持良好的负线性关系;与 Nd:YAG 激光相比, CO₂ 激光波长更长,容易控制稀释率而得到高 Cr 熔覆层;能量均匀分布的矩形光斑比能量呈高斯或近高斯分布的圆形光斑更容易获得高 Cr 含量低稀释率的熔覆层。激光功率的增加将导致稀释率增大、Cr 含量减小;激光扫描速度、送粉速度会使稀释率减小、Cr 含量增大。

2) Inconel 690 熔覆层耐腐蚀性能测试表明,高 Cr 含量熔覆层能获得更好的耐腐蚀性能; CO₂ 矩形光斑比 CO₂ 圆形光斑更容易获得高耐腐蚀熔覆层, Nd:YAG 激光熔覆层比 CO₂ 激光熔覆层更容易获得高耐腐蚀熔覆层。

参 考 文 献

- 1 Yang Wendou. Reactor Material Science [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000
杨文斗. 反应堆材料学[M]. 北京: 原子能出版社, 2000
- 2 Chen Heming, Ma Chunlai, Bai Xinde. Corrosion and Protection in the Reactor Materials [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1984
陈鹤鸣, 马春来, 白新德. 核反应堆材料腐蚀及其保护[M]. 北京: 原子能出版社, 1984
- 3 W. Yang. Corrosion resistant material used in nuclear power plants and their evaluation techniques [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 1998, **18**:16~19
- 4 Guan Zhenzhong. The Handbook of Laser Processing Technology [M]. Beijing: Chinese Measuring Press, 1998
关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1998
- 5 Zhang Jixiu, Hu Jin, Kong Linchao. Effect of laser surface treatment on corrosion resistance of metal matrix composite [J]. *Material Protection*, 2005, (11):40~43
张吉秀, 胡 津, 孔令超. 激光表面处理对金属基复合材料耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2005, (11):40~43
- 6 L. X. Cai, H. M. Wang, C. M. Wang. Corrosion resistance of laser clad Cr-alloyed Ni₂Si/NiSi intermetallic coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **182**:294~299
- 7 Yun Soo Lim, Joung Soo Kim, Hyuk Sang Kwon. Pitting corrosion of the laser surface melted alloy 600 [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, **336**:65~72
- 8 Jin Koog Shin, Jeong Hun Suh, Joung Soo Kim *et al.*. Effect of laser surface modification on the corrosion resistance of alloy 600 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **107**:94~100
- 9 Huang Jianzhong, Zuo Yu. Corrosion Resistance and Corrosion Data of Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003
黄建中, 左 禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 10 Qian Hao, Minlin Zhong, Wenjin Liu *et al.*. High chromium coating by laser deposition of In 690 for repairing nuclear power plant component [C]. *Proceedings of ICALEO'07*, Orlando: Laser Institute of America, 2007. 994~1002
- 11 Dongye Zhang, Minlin Zhong. Comparison on corrosion-resistance of Inconel 690 coating by Nd:YAG laser and CO₂ laser deposition for repairing nuclear power plant component [C]. *Proceedings of ICALEO'08*, Temecula: Laser Institute of America, 2008. 753~758