doi：10. 12068/j. issn. 1005－3026. 2024. 02. 003

扫描速度对激光熔覆Fe-Al合金熔覆层组织及性能的影响

姚文博，刘 忱，商 硕，刘常升
（东北大学 材料科学与工程学院，辽宁 沈阳 110819）

摘 要：为提高工程用高强钢的耐蚀性并降低使用材料成本，采用光纤激光器在Q960E高强钢表面以同轴送粉工艺制备Fe-Al合金熔覆层，研究不同扫描速度对组织及耐蚀性的影响．结果表明，熔覆层的晶粒形态与元素分布及含量都受到扫描速度的影响．物相主要由DO_3结构的Fe_3Al相和B_2结构的FeAl相以共晶形式组成．熔覆层的硬度随扫描速度增加受晶粒细化的影响逐渐提高．3种扫描速度下的熔覆层自腐蚀电位随扫描速度增加先上升后下降，自腐蚀电流密度先减小后增大，经过极化后的熔覆层表面点蚀坑随扫描速度的增加先由深变浅，后点蚀坑面积扩大．

关 键 词：激光熔覆；Fe-Al合金；扫描速度；微观组织；电化学性能
中图分类号：TG 174 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-3026(2024)02-0170-09

Microstructure and Properties of Laser Cladding Fe-Al Alloy at Different Scanning Speeds

YAO Wen-bo, *LIU Chen*, *SHANG Shuo*, *LIU Chang-sheng*
(School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Chang-sheng, E-mail: csliu@mail.neu.edu.cn)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of engineering high-strength steel and reduce the cost of materials used, a fiber laser was used to prepare Fe-Al alloy cladding layer on the surface of Q960E high-strength steel by coaxial powder feeding process and to study the effect of different scanning speeds on microstructure and corrosion resistance. The results show that the grain morphology, element distribution, and content of the cladding layer are affected by the scanning speed. The material phase is mainly composed of the Fe_3Al phase with DO_3 structure and the FeAl phase with B_2 structure in the eutectic form. The hardness of the cladding layer increases gradually with the scanning speed due to grain refinement. The self corrosion potential of the cladding layer at the three scanning speeds rises first and then decreases with the increase of scanning speed, and the self corrosion current density decreases first and then increases. With the increase of scanning speed, the pitting pits on the surface of the cladding layer after polarization first change from deep to shallow, and then the area of pitting pits expands.

Key words: laser cladding; Fe-Al alloy; scanning speed; microstructure; electrochemical properties

大型工程机械用高强钢作为重要的承重结构件在户外面临着严峻的自然环境，一旦因为腐蚀使得钢材失效，后果将十分严重，通过表面工程技术对钢材进行保护是一种高效、经济的方法[1-4].Fe-Al合金是近年来重点研究的一类新型廉价、低密度材料[5-9]，具有良好的抗氧化性与耐磨、耐腐蚀性能[10]，目前已有多位研究者利用表面技术以Fe-Al合金作为涂层展开研究[11-14]，希望能够将铝元素引入涂层中以Fe-Al合金涂层替代贵重金属元素参与基体材料的保护中，为工业

收稿日期：2023-01-15
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51771051).
作者简介：姚文博(1997-)，男，辽宁盘锦人，东北大学硕士研究生；刘常升(1963-)，男，内蒙古奈曼旗人，东北大学教授，博士生导师.

生产中的经济性提供可能.

激光熔覆作为高效、绿色的方法可以使涂层与基体之间达到冶金结合,可以使高强钢同时具有优秀的力学性能和一定的耐腐蚀性能.激光熔覆过程中对熔池的控制会直接影响最终得到的涂层性能,由于激光熔覆具有很快的冷却速度,熔池冷却过程可能形成缺陷,如气孔、夹杂物和裂纹[15],另外Fe-Al合金中铝含量变化对本身脆性影响较大,产生裂纹将严重影响其耐蚀性能.因此需要对熔覆过程中的工艺参数进行准确的控制[16-20].本文通过激光熔覆方式在Q960E高强钢表面制备成型良好的Fe-Al合金熔覆层,研究激光扫描速度对Fe-Al合金熔覆层组织与硬度的影响,通过电化学测试研究Fe-Al合金熔覆层的耐蚀性,探索Fe-Al合金涂层在耐蚀性方面的潜在应用前景.

1　实验材料与方法

实验选用尺寸为200 mm×6 mm×5 mm的Q960E高强钢板作为基体,其化学成分如表1所示,实验前基体进行打磨抛光处理并用酒精擦洗.图1是作为熔覆材料所使用的6061铝合金粉末和纯铁粉末,为粒径分布在50~100 μm之间的球形粉,化学成分如表2和表3所示.两种粉末以1∶1的比例在球磨机上以100 r/min的速度混合4 h后烘干.

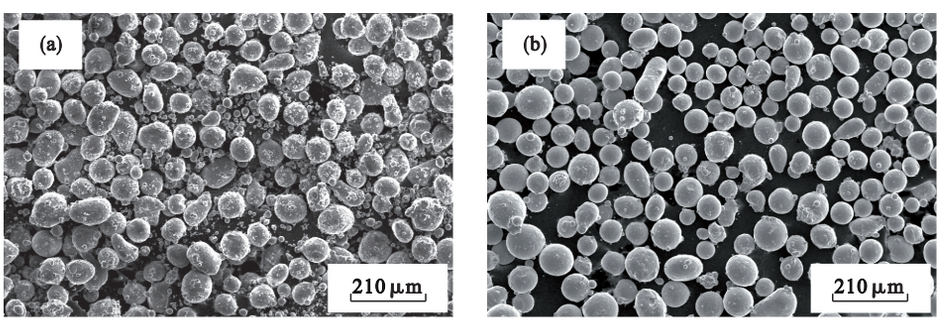


图1　激光熔覆所使用的金属粉末

Fig. 1　Metal powders used for laser cladding

(a)—铝合金粉末;(b)—纯铁粉末.

表1　Q960E高强钢的化学成分(质量分数)

Table 1　Chemical composition of Q960E high-strength steel(mass fraction)　%

C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S	Al	B	Fe
0.20	0.50	2.0	1.0	1.0	0.015	0.005	0.015	0.005	余量

表2　6061铝合金粉末的化学成分(质量分数)

Table 2　Chemical composition of 6061 aluminum alloy powder(mass fraction)　%

Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Cr	Al
0.25	0.7	0.9	0.15	0.6	0.15	0.25	0.35	余量

表3　纯铁粉末的化学成分(质量分数)

Table 3　Chemical composition of pure iron powder (mass fraction)　%

C	P	S	Si	Mn	Fe
0.012	0.0015	0.011	0.005	0.001	余量

本实验采用光惠激光科技有限公司的SMAT系列CW光纤激光器进行表面激光熔覆.全程采用同轴同步送粉,保护气流量为23 L/min,送粉气流量为7 L/min;激光功率为2 800 W,激光扫描速度为50,75,100 mm/s,搭接率为40%.

涂层使用线切割设备加工成尺寸为10 mm×10 mm×6 mm的金相试样,以环氧树脂镶嵌涂层试样截面,分别用80,240,400,600,800,1 000,1 500,2 000号的砂纸研磨后使用金刚石抛光膏抛光掉表面划痕,使用4%(质量分数)的硝酸酒精腐蚀剂进行金相腐蚀.使用OLYMPUS公司GX71金相显微镜进行金相观察,采用JEM-7001F扫描电子显微镜及EDS观察试样横截面微观组织以及进行成分分析.采用Smart Lab型X射线衍射仪对激光熔覆层进行物相分析,以4°/min的速度在20°~100°范围内进行扫描.采用Wilson Wolpert 401MVD显微硬度计在涂层横截面由表面至基体方向每间隔30 μm进行硬度测试,载荷为100 g,加载时间为15 s.采用科斯特CS310电化学工作站进行熔覆层表面电化学腐蚀测试.电化学试样尺寸为10 mm×10 mm,并采用环氧树脂封装,用400~2 000号的砂纸研磨后抛光.实验温度为25 ℃,采用三电极体系,参比电极使用SCE-饱和甘汞电极,辅助电极采用铂电极,腐蚀介质为3.5%(质量分数)的NaCl溶液,极化曲线测试电

位范围为-1~1 V,扫描速度为 1 mV/s.阻抗谱测试频率范围在10^{-2}~10^{5} Hz,幅值5 mV.

2 结果与分析

2.1 熔覆层宏观形貌

图2为在2 800 W激光功率下分别以50,75和100 mm/s扫描速度所制备的Fe-Al合金熔覆层宏观形貌及其探伤后的形貌,随扫描速度增加,熔覆层经过探伤没有出现明显的裂纹,熔覆层表面由平整逐渐变得有微小起伏,这种起伏多出现在搭接区域,随扫描速度增加,冷却速率加快导致熔池成型不连续.

图3是不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层试样的原始表面形貌与横截面金相组织,随扫描速度增加,由于单位时间内激光对粉末与熔池的作用时间减少,熔覆层厚度逐渐降低,50 mm/s下制备的熔覆层组织厚度约为350 μm,75 mm/s下熔覆层厚度约为250 μm,100 mm/s下熔覆层厚度约为180 μm,热影响区范围也在减小.3种扫描速度下的组织致密,无孔洞,且晶粒多以柱状晶为主,晶粒生长方向随熔覆的方向生长.扫描速度的变化对熔池的成型也产生了一定的影响,熔池中心的激光输入能量比两侧的高,中心区域会熔化更多的粉末向熔池两侧流动,随扫描速度增加,熔池中心区域熔化的液体来不及流向两侧就已经凝固住,熔池的形貌逐渐形成以波峰为中心、两侧为波谷与每一道次搭接在一起,且波峰的坡度逐渐增大.

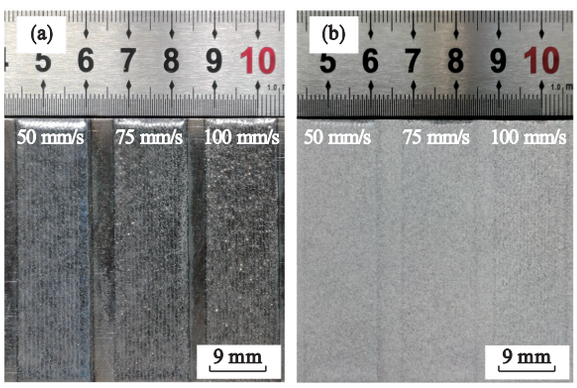


图2 不同激光扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层的宏观形貌与探伤后形貌

Fig. 2 Macroscopic morphology and flawed morphology of Fe-Al alloy cladding layer prepared at different laser scanning speeds

(a)—探伤前;(b)—探伤后.

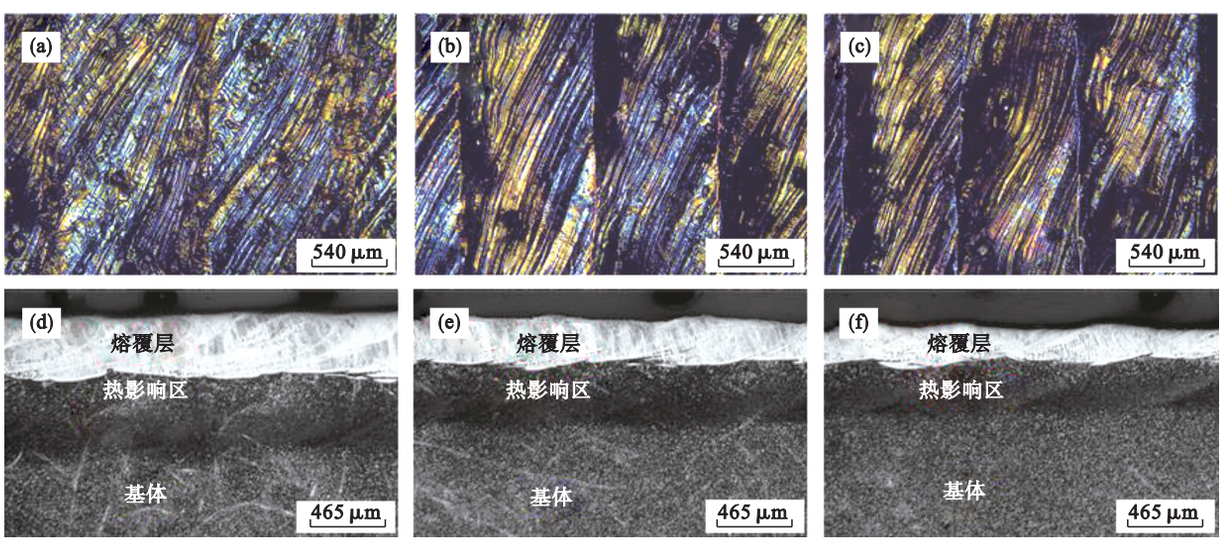


图3 不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层表面光学形貌及横截面金相组织

Fig. 3 Surface optical morphology and cross-sectional metallographic microstructure of Fe-Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds

(a)(d)—50 mm/s;(b)(e)—75 mm/s;(c)(f)—100 mm/s.

2.2 熔覆层的微观组织

图4是不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层截面的SEM图,熔覆层由共晶组织组成,在晶粒内和晶界处分布着针状物和板状组织并且在晶粒内呈一定角度交错分布.且随激光扫描速度增加晶粒组织变细,晶粒内生长的针状组织也随之细化.

熔覆层主要由基体界面附近的胞状晶与熔覆区和中间区域的柱状晶及表层的平面状晶粒组成.这种现象的形成主要是由于沿熔池至基体表面具有不同程度的G/R比值,其中G为液态合金凝固界面前沿的温度梯度,R为界面速度,在熔池

与基体界面处的*G/R*最初比较大产生的成分过冷比较小,晶粒主要以胞状晶生长,随着*G/R*降低,成分过冷增强,晶粒以柱状晶的生长方式向表面推进,在熔池与保护气界面处*G/R*又增大,晶粒以平面状凝固.在搭接区域,已经凝固的胞状晶粒再次生长成为柱状晶,所以搭接区更多存在的是柱状晶.对于不同扫描速度下的熔覆层,由于输入的能量降低,熔覆层更薄意味着冷却速度的加快,这使得*G/R*的值变小,所以更多的晶粒以柱状晶的形式生长,扫描速度的增加会造成更大程度的成分过冷.

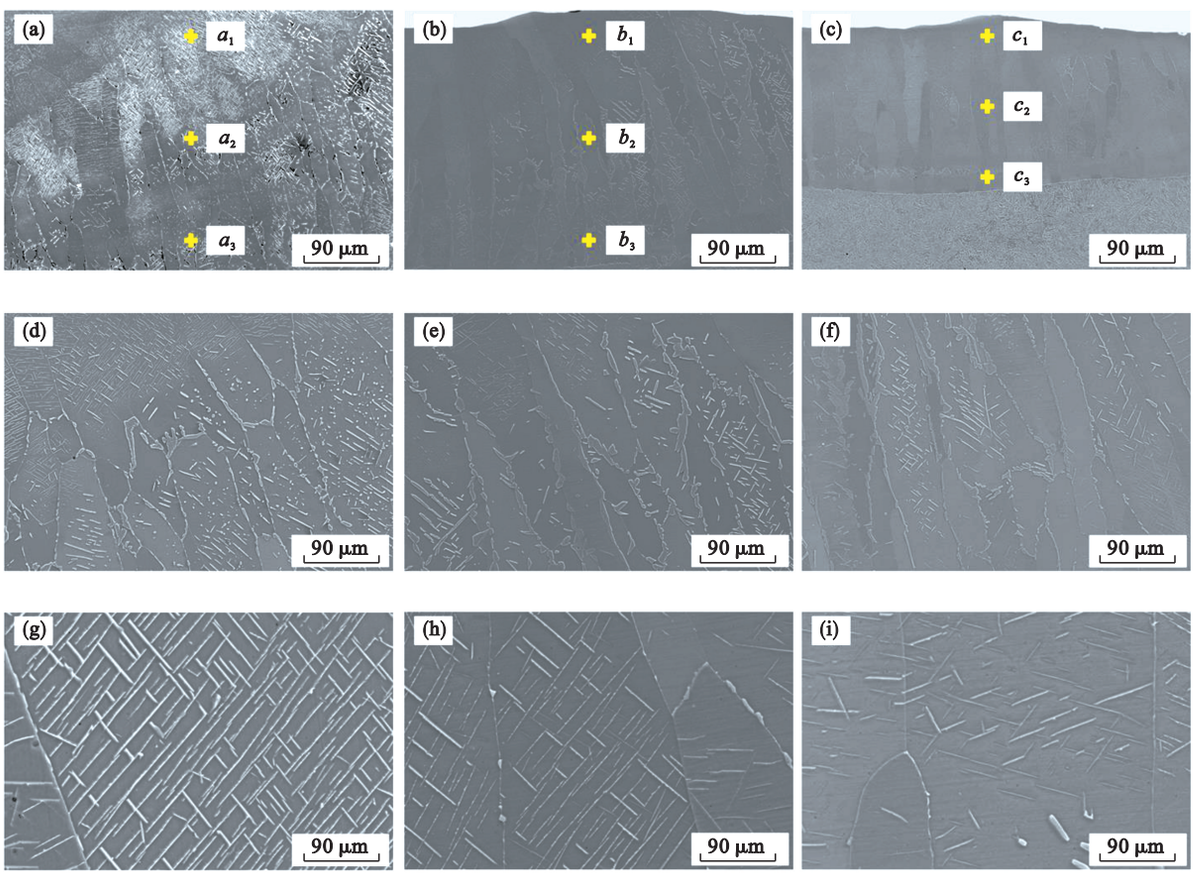


图4　不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层截面的SEM图

Fig. 4　SEM images of the cross section of Fe-Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds

(a)(d)(g)—50 mm/s; (b)(e)(h)—75 mm/s; (c)(f)(i)—100 mm/s.

图5是不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层截面方向的EDS图,在50 mm/s的速度下熔覆层铝元素的含量呈现出少量的起伏,整体含量均匀,随扫描速度的增加,在75 mm/s的速度下,熔覆层中铝元素含量更加均匀,扫描速度在100 mm/s下铝元素在表面含量更高,由表面至基体方向呈逐渐降低的趋势,这是由于随激光扫描速度增加,激光作用于熔池的能量密度降低,稀释率降低,使得铝元素扩散范围有限.

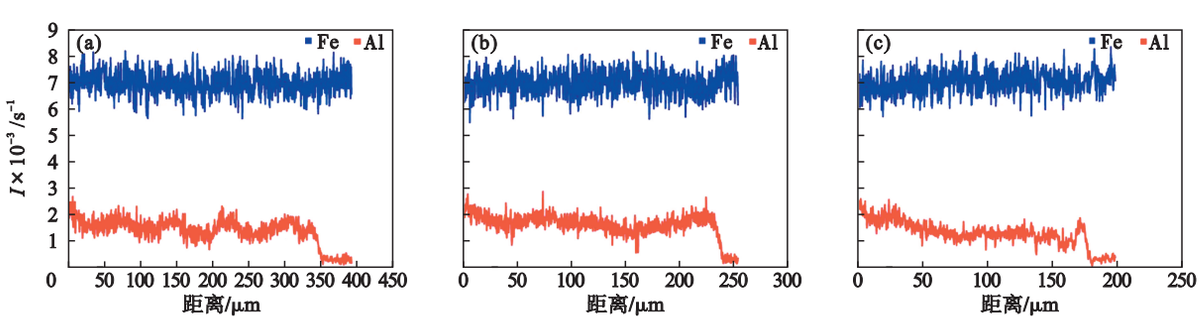


图5　不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层截面的EDS图

Fig. 5　EDS plots of the cross section of Fe-Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds

(a)—50 mm/s; (b)—75 mm/s; (c)—100 mm/s.

表4是对不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层组织截面由表面至基底的EDS点扫描元素含量变化.铝元素与铁元素的变化与线扫描呈现出的趋势基本相同,3种扫描速度下获得的熔覆层在接近表面区域都达到了最高的铝元素含量,在中下部分铝含量由于基体材料稀释开始降低.75 mm/s下稀释率降低,提高了熔覆层的铝元素含量,100 mm/s扫描速度下熔覆层铝元素含量最低.

表4 不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层截面沿表面至基底的点扫描元素含量(原子数分数)

Table 4 Point scan of cross section from surface to substrate of Fe Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds(atom fraction) %

元素	a_1	a_2	a_3	b_1	b_2	b_3	c_1	c_2	c_3
Al	14.64	10.48	11.16	14.84	11.70	13.34	13.20	9.20	8.08
Fe	85.36	89.52	88.84	85.16	88.30	86.66	86.80	90.80	91.92

2.3 熔覆层物相分析

图6是在50,75,100 mm/s的扫描速度下原位合成Fe-Al合金熔覆层的XRD图谱,主要衍射峰分别对应FeAl相的(110)(200)(211)(220)晶面与Fe_3Al相的(220)(400)(422)(440)晶面,由于大量柱状晶粒生长取向的影响使得64°的衍射峰强度比标准卡片强度有所增加.不同扫描速度会对衍射峰的强度有所影响,但对熔覆层的物相组成没有影响.

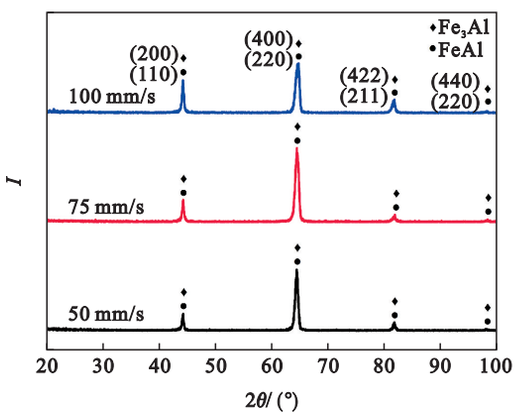


图6 不同扫描速度下所制备Fe-Al合金熔覆层的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of Fe-Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds

为研究显微组织中针状组织与基体组织在相结构上的区别,对50 mm/s下制备的熔覆层进行EDS面扫描,结果如图7所示,针状组织与基体中元素分布有明显变化,针状组织中Fe元素的富集度降低,Al含量比基体中有些许的增加,同时C含量增加明显,由Fe和Al含量的变化可以分析这些针状结构有可能是B_2结构的FeAl相,同时在FeAl相中有更大的原子间隙空间对C原子进行固溶.FeAl相具有很宽的成分范围,Fe与

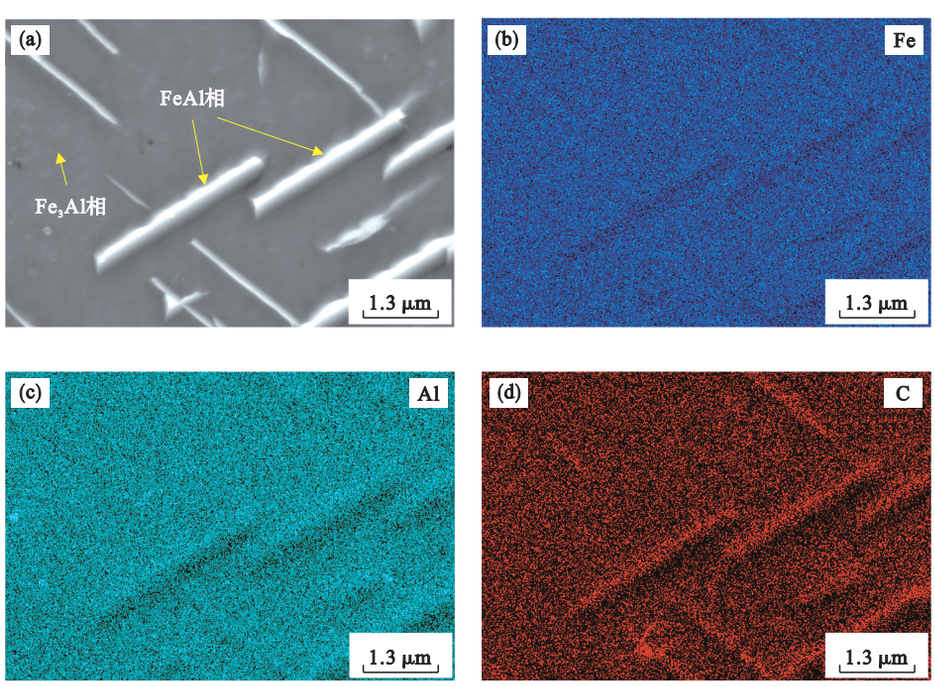


图7 Fe-Al合金熔覆层EDS面扫图

Fig. 7 EDS surface scan of the Fe-Al intermetallic cladding layer

(a)—熔覆层的SEM图;(b)—Fe元素的面扫分布图;(c)—Al元素的面扫分布图;(d)—C元素的面扫分布图.

Al 合金粉末最初在熔池中形成 FeAl 相,熔池凝固过程中 FeAl 相在达到 DO_3 结构的 Fe_3Al 相成分范围内时以共晶方式开始发生转变,由于激光熔覆高冷却速度的特点,部分 FeAl 相来不及发生相变,最后以针状与板条状组织保留在晶粒内与晶界之间.

2.4　熔覆层显微硬度分析

图 8 是不同扫描速度下 Fe−Al 合金熔覆层沿截面方向的显微硬度曲线,硬度曲线分别经过熔覆层与热影响区和基体.50 mm/s 扫描速度下制备的熔覆层硬度在 275~295 HV 之间,75 mm/s 扫描速度下的熔覆层硬度在 286~300 HV 之间,100 mm/s 扫描速度下的熔覆层硬度在 308~330 HV 之间变化.图 9 是不同扫描速度下熔覆层的晶粒尺寸分布图,50 mm/s 扫描速度下制备的熔覆层晶粒尺寸主要分布在 30~35 μm,100 mm/s 扫描速度下的熔覆层柱状晶粒尺寸更多集中在 10 μm,对不同扫描速度制备的熔覆层,由于扫描速度的增加使熔池的冷却速度变快,产生了更大的过冷度使熔覆层晶粒细化且晶粒内部板条组织也随之细化,因此提高了熔覆层的硬度.虽然铝元素含量也随扫描速度变化,但随扫描速度的增加熔覆层的硬度仍然逐渐升高,因此晶粒组织的形态对硬度起主导作用.扫描速度不同形成的熔池厚度不同,但熔覆层整体的硬度变化趋势相同,熔覆层硬度低于基体材料且使得热影响区有部分强化的趋势.

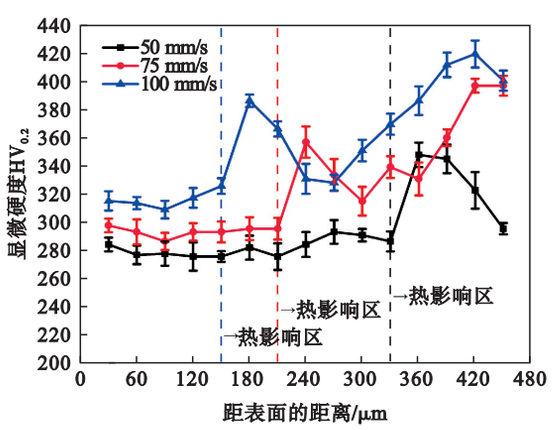


图 8　不同扫描速度下所制备 Fe−Al 合金熔覆层表面至基底方向的硬度

Fig. 8　Hardness of Fe−Al alloy cladding layer from surface to substrate direction prepared at different scanning speeds

2.5　熔覆层的电化学腐蚀性能分析

图 10 是不同扫描速度下所制备 Fe−Al 合金熔覆层的动电位极化曲线,根据 Tafel 外推法获得的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度见表 5.

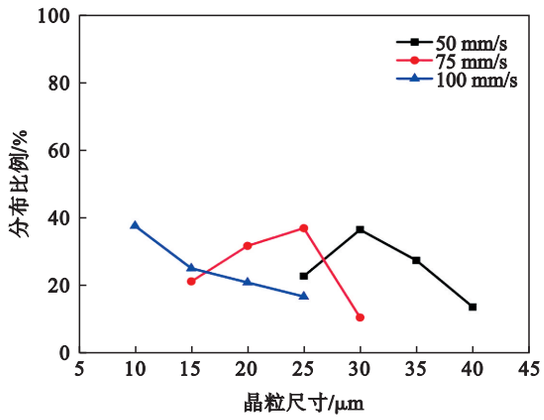


图 9　不同扫描速度下所制备 Fe−Al 合金熔覆层的晶粒尺寸分布

Fig. 9　Grain size distribution of Fe−Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds

50 mm/s 下的自腐蚀电位为−0.937 V,扫描速度增加到 75 mm/s 时,自腐蚀电位也上升到−0.887 V,对比 50 mm/s 耐蚀性能有一定提高.扫描速度增加到 100 mm/s 时,自腐蚀电位略有下降.自腐蚀电流密度代表腐蚀速度快慢,随扫描速度增加,自腐蚀电流密度先减小后增大,因此适当提高扫描速度有利于提高耐蚀性能.自腐蚀电位升高与铝元素含量有直接联系,提升扫描速度有利于降低 Al 含量的稀释率,因此 75 mm/s 下的自腐蚀电位提高了 0.05 V,而扫描速度提高至 100 mm/s 之后由于熔化金属粉末有限使得铝元素含量降低自腐蚀电位无法继续提高反而又下降.Fe−Al 合金熔覆层在腐蚀过程中,铝原子会在熔覆层表面形成钝化膜,随表面 Fe 的腐蚀暴露出更多的 Al 原子继续增强钝化膜,在极化曲线中也可以看到三种扫描速度下的熔覆层都具有一定区间的钝化层,当 Cl^- 破坏钝化膜后开始破坏熔覆层形成点蚀.

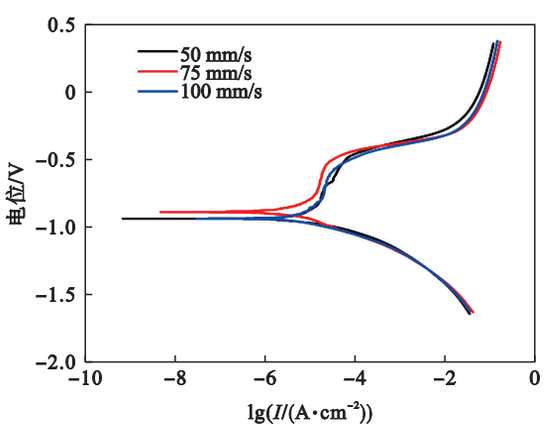


图 10　不同扫描速度下所制备 Fe−Al 合金熔覆层的极化曲线

Fig. 10　Polarization curves of the cladding layer at different scanning speeds

表 5 不同扫描速度下所制备 Fe-Al 合金熔覆层的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度

Table 5 Corrosion potential and corrosion current of the molten cladding layer at different scanning speeds

扫描速度/(mm·s^{-1})	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度 A·cm^{-2}
50	−0.937	2.158×10^{-6}
75	−0.887	1.119×10^{-6}
100	−0.939	2.104×10^{-6}

对不同扫描速度下的熔覆层进行 EIS 测试. 图 11a 为不同扫描速度下的 Nyquist 图,使用 Ziew 软件进行拟合的结果如表 6 所示. 图 11b 是不同扫描速度下 Fe-Al 合金熔覆层的 Bode 图,50 mm/s 下的熔覆层有最大的$|Z|$,具有最稳定的钝化膜,但与另两个速度下差距不大,最大相位角都出现在 −60°~−80°之间,75 mm/s 下的熔覆层在低频区的斜率下降,此时点缺陷在钝化膜中的影响变小[21].

等效电路如图 12 所示,R_s为铂电极至熔覆层表面钝化膜之间的溶液电阻,R_c为熔覆层电阻,C_{CPE1}为熔覆层双电层电容,R_{ct}为电子由钝化膜至熔覆层之间的电荷转移电阻,C_{CPE2}为熔覆层基体双电层电容,n_1和n_2分别为C_{CPE1}和C_{CPE2}的弥散系数. 三种扫描速度下的熔覆层都出现了阻抗弧,且随扫描速度的增加阻抗弧的半径随之减小. 可以通过极化电阻(R_c+R_{ct})来分析熔覆层的耐蚀性[22]. R_c与R_{ct}没有数量级的差距,二者共同影响耐蚀性能,50 mm/s 下具有最大的R_c值,同时C_{CPE1}最小,熔覆层表面的钝化膜更加致密. 75 mm/s 的熔覆层具有最大的R_{ct}和最小的C_{CPE2},钝化膜具有更少的点缺陷,这与 Bode 图对应.

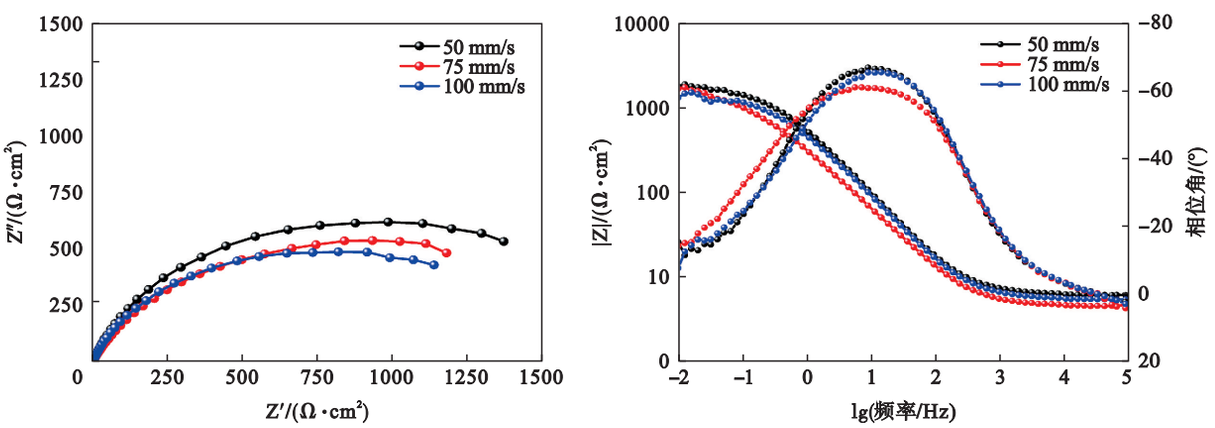


图 11 不同扫描速度下所制备 Fe-Al 合金熔覆层的 EIS 结果

Fig. 11 EIS results of Fe-Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds

(a)—Nyquist 图;(b)—Bode 图.

表 6 不同扫描速度下的 EIS 拟合结果

Table 6 EIS fitting results at different scanning speeds

扫描速度/(mm·s^{-1})	R_s/(Ω·cm^2)	C_{CPE1}/(μF·cm^{-2})	n_1	C_{CPE2}/(μF·cm^{-2})	n_2	R_c/(Ω·cm^2)	R_{ct}/(Ω·cm^2)
50	6.271	3.527 2×10^{-4}	0.814 94	48.939×10^{-4}	0.813 93	1 556	383.9
75	4.586	6.551 6×10^{-4}	0.765 18	10.511×10^{-4}	0.500 51	876	1 022
100	5.629	3.797 9×10^{-4}	0.812 86	15.81×10^{-4}	0.597 15	1 009	600.1

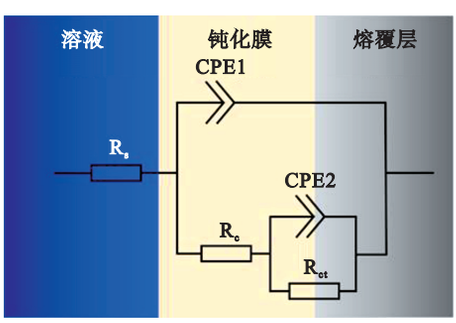


图 12 EIS 拟合所用等效电路

Fig. 12 Equivalent circuit used for EIS fitting

2.6 熔覆层极化后的表面形貌

图 13 是不同扫描速度下所制备 Fe-Al 合金熔覆层经过极化后的表面形貌,3 个扫描速度下都出现了不同情况的点蚀坑,50 mm/s 下出现了更宽且更深的点蚀坑,75 mm/s 下深点蚀坑减少,随之出现面积大深度浅的腐蚀坑,100 mm/s 下深点蚀坑更少,腐蚀主要以大直径的浅腐蚀坑为主,浅腐蚀坑的半径也更大. 对于这种主要以形成强稳定钝化膜为主的材料,点蚀对其影响巨大[23],扫描速度直接影响熔覆层晶粒间点缺陷的密度[24],晶粒尺寸减小,提高了熔覆层的晶界

密度，有助于 Al 元素在腐蚀过程中的扩散，钝化膜在晶界附近更易形成[25]. 扫描速度的增加使得熔覆层晶粒尺寸减小，极化后的深点蚀坑明显减少，但是 100 mm/s 下的熔覆层由于 Al 含量的减少也使得钝化膜致密性降低，晶粒度的增加降低了点缺陷的密度，维持了钝化膜的强度.

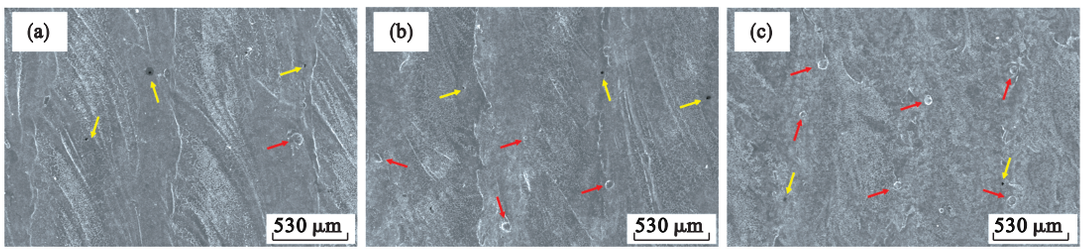


图 13　不同扫描速度所制备 Fe−Al 合金熔覆层极化后的表面形貌

Fig. 13　Surface morphology after polarization of Fe−Al alloy cladding layer prepared at different scanning speeds
(a)—50 mm/s; (b)—75 mm/s; (c)—100 mm/s.

3　结　　论

1) 随扫描速度的增加，熔覆层厚度减小，组织中柱状晶晶粒增加且逐渐细化，晶粒及晶界间分布的针状 FeAl 相也随之细化.

2) 熔覆层主要由 Fe_3Al 相与 FeAl 相组成，极快的冷却速率使得来不及发生相变的 FeAl 相以板条状和针状分别分布在晶界与晶粒之间.

3) 随扫描速度的增加，一方面由于晶粒细化，另一方面由于晶粒中 FeAl 相的细化使得熔覆层的硬度随之升高，硬度由 275 HV 逐渐提高至 330 HV.

4) Fe−Al 合金熔覆层的自腐蚀电位随扫描速度增加先上升后下降，自腐蚀电流密度先减小后增大. 由于扫描速度的提高使熔覆层晶粒细化，极化之后表面的点蚀坑由深变浅，之后浅点蚀坑的面积扩大.

参考文献：

[1] Zhu X X, Shen Y F, Ge Y P, et al. Effect of hot dip plating process parameters on microstructure and properties of zinc - 10% aluminum - mischmetal alloy coated for bridge cable steel wire[J]. *Metals*, 2022, 12(8): 1257.

[2] Zhao J, Gao Q W, Wang H Q, et al. Microstructure and mechanical properties of Co-based alloy coatings fabricated by laser cladding and plasma arc spray welding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 846−854.

[3] 顾剑锋，李沛，钟庆东. 物理气相沉积在耐腐蚀涂层中的应用[J]. 材料导报，2016，30(9)：75−80.
(Gu Jian-feng, Li Pei, Zhong Qing-dong. Application of physical vapor deposition in corrosion resistant coatings[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(9): 75−80.)

[4] Wang Q Y, Zhang Y F, Bai S L, et al. Microstructures, mechanical properties and corrosion resistance of Hastelloy C22 coating produced by laser cladding[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 553: 253−258.

[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] 任超，李铸国，疏达，等. 17−4PH 不锈钢表面激光熔覆 Stellite6 涂层组织及耐水蚀性能[J]. 中国激光，2017，44(4)：107−114.
(Ren Chao, Li Zhu-guo, Shu Da, et al. Microstructure and water erosion resistance property of Stellite6 coating by laser cladding on 17−4PH stainless steel surface[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(4): 107−114.)

[7] Li Y Z, Shi Y. Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of Al_xCrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 134: 106632.

[8] 高帅龙，孙德福，谷臻，等. 机械合金化粉末激光熔化沉积制备 Fe−Cr−Mn−N 奥氏体不锈钢厚熔覆涂层的性能[J]. 稀有金属材料与工程，2022，51(1)：321−326.
(Gao Shuai-long, Sun De-fu, Gu Zhen, et al. Properties of Fe−Cr−Mn−N austenitic stainless steel thick cladding coating prepared by laser melting deposition using mechanical alloyed powders[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(1): 321−326.)

[9] Liu J, Liu H, Chen P J, et al. Microstructural characterization and corrosion behaviour of AlCoCrFeNiTi_x high - entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 361: 63−74.

[10] Rao V S. A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(26): 4533−4542.

[11] Totemeier T C, Wright R N, Swank W D. FeAl and Mo−Si−B intermetallic coatings prepared by thermal spraying [J]. *Intermetallics*, 2004, 12(12): 1335−1344.

[12] Luo X X, Cao J, Meng G H, et al. Systematical investigation on the microstructures and tribological properties of Fe−Al laser cladding coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 516: 146121.

[13] Luo X X, Yao Z J, Zhang P Z, et al. Laser cladding Fe−Al−Cr coating with enhanced mechanical properties[J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition*, 2019, 34(5): 1197−1204.

[14] Nunobiki M, Harada Y, Okuda K. Production of Fe-Al alloy coat on steel block by scanning laser beam [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1017: 794−799.

[15] Sharma G, Awasthi R, Chandra K. A facile route to produce Fe−Al intermetallic coatings by laser surface alloying[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(11): 2124−2127.

[16] 徐瀚宗,葛鸿浩,王杰锋,等.工艺参数对316L不锈钢激光熔覆层中Cr元素分布的影响[J].中国激光,2020,47(12):94-103.
(Xu Han-zong, Ge Hong-hao, Wang Jie-feng, et al. Effects of process parameters upon chromium element distribution in laser-cladded 316L stainless steel[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(12): 94-103.)
[17] Qiao Y X, Huang J, Huang D, et al. Effects of laser scanning speed on microstructure, microhardness, and corrosion behavior of laser cladding Ni45 coatings [J]. *Journal of Chemistry*, 2020, 2020: 1-11.
[18] Li L Q, Shen F M, Zhou Y D, et al. Comparative study of stainless steel AISI 431 coatings prepared by extreme-high-speed and conventional laser cladding[J]. *Journal of Laser Applications*, 2019, 31(4): 042009.
[19] Figueredo E W A, Apolinario L H R, Santos M V, et al. Influence of laser beam power and scanning speed on the macrostructural characteristics of AISI 316L and AISI 431 stainless steel depositions produced by laser cladding process [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(5): 3298-3312.
[20] Xu X, Lu H F, Su Y Y, et al. Comparing corrosion behavior of additively manufactured Cr-rich stainless steel coating between conventional and extreme high-speed laser metal deposition[J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 109976.
[21] Gaberšček M, Pejovnik S. Impedance spectroscopy as a technique for studying the spontaneous passivation of metals in electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(7/8): 1137-1142.
[22] Yang D C, Kan X F, Gao P F, et al. Influence of porosity on mechanical and corrosion properties of SLM 316L stainless steel[J]. *Applied Physics A*, 2022, 128(1): 1-9.
[23] Parakh A, Vaidya M, Kumar N, et al. Effect of crystal structure and grain size on corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863: 158056.
[24] Aghuy A A, Zakeri M, Moayed M H, et al. Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 368-376.
[25] Wang P J, Ma L W, Cheng X Q, et al. Influence of grain refinement on the corrosion behavior of metallic materials: a review[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2021, 28(7): 1112-1126.

(上接第 169 页)

(Cai Xiao-qing, Deng Yao, Zhang Liang, et al. The principle and technology of blockchain [J]. *Chinese Journal of Computers*, 2021, 44(1): 84-131.)
[13] Gervais A, Karame G O, Wüst K, et al. On the security and performance of proof of work blockchains [C]//ACM SIGSAC Conference on Computer and Communications Security. New York: Association for Computing Machinery, 2016: 3-16.
[14] Barhanpure A, Belandor P, Das B, et al. Proof of stack consensus for blockchain networks [C]//Security in Computing and Communication. Bangalore, 2018: 104-116.
[15] Hu Q, Yan B W, Han Y B, et al. An improved delegated proof of stake consensus algorithm[J]. *Procedia Computer Science*, 2021, 187: 341-346.
[16] 何泾沙,张琨,薛瑞昕,等.基于贡献值和难度值的高可靠性区块链共识机制[J].计算机学报,2021,44(1):162-176.
(He Jing-sha, Zhang Kun, Xue Rui-xin, et al. A highly reliable consensus mechanism for blockchain based on contribution and difficulty values [J]. *Chinese Journal of Computers*, 2021, 44(1): 162-176.)
[17] Castro M, Liskov B. Practical Byzantine fault tolerance [EB/OL]. [2022-04-22]. https://www.scs.stanford.edu/nyu/03sp/sched/bfs.pdf.
[18] Lamport L, Shostak R, Pease M. The Byzantine generals problem [EB/OL]. [2021-04-24]. https://www. microsoft. com/ en-us/ research/ uploads/ prod/ 2016/ 12/ The-Byzantine-Generals-Problem.pdf.
[19] McMahan H B, Moore E, Ramage D, et al. Communication-efficient learning of deep networks from decentralized data [C]//Proceedings of the 20th International Conference on Artificial Intelligence and Statistics. Ft. Lauderdale, 2017: 1273-1282.
[20] Khanal S, Fulton J P, Shearer S A. An overview of current and potential applications of thermal remote sensing in precision agriculture [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2017, 139: 22-32.
[21] Rodriguez A, Laio A. Clustering by fast search and find of density peaks[J]. *Science*, 2014, 344(6191): 1492-1496.
[22] King S, Nadal S. PPCoin: peer-to-peer crypto-currency with proof-of-stake[EB/OL]. [2023-01-09]. https://peercoin.net/assets/paper/peercoin-paper.pdf.