

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180109002

液氮辅助冷却激光熔覆 Al 基非晶涂层的组织与耐蚀性

贺 星^{1,2}, 孔德军^{2,3}, 宋仁国^{1,2}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 3. 常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164)

摘 要: 采用激光熔覆加液氮辅助冷却技术在 S355 海洋钢表面制备 Al 基非晶涂层, 运用 SEM、XRD、电化学工作站等技术分析了涂层腐蚀前后表界面形貌及物相组成, 研究了液氮辅助冷却对涂层性能的影响以及涂层在 5% NaCl 溶液中浸泡 10、20、40 和 80 d 后的腐蚀性能。结果表明: 经过液氮辅助冷却后涂层中存在少量的非晶 AlFeNi 相; 涂层与基体形成了良好的冶金结合; 表面组织细小, 增强相 TiC 均匀弥散分布, 且裂纹气孔较少。涂层表面显微硬度增加 15%; 残余应力与自然冷却时基本持平, 均为拉应力; 其耐蚀性也得到了显著提升。

关键词: 激光熔覆; 液氮辅助冷却; Al 基非晶涂层; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)04-0148-12

Microstructure and Corrosion Resistance of Al-based Amorphous Coatings Prepared by Laser Cladding Combined with Liquid Nitrogen-assisted Cooling

HE Xing^{1,2}, KONG De-jun^{2,3}, SONG Ren-guo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu; 2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu; 3. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu)

Abstract: Al-based amorphous coatings were prepared by laser cladding combined with liquid nitrogen-assisted cooling technique on the surface of S355 offshore steel. The surface-interface morphologies, chemical element distribution, phase compositions and the effects of liquid nitrogen-assisted cooling on the properties of the as-prepared coatings were analyzed by using SEM, XRD and electrochemical workstation. The corrosion behaviors of the coatings and substrate immersed in 5% NaCl solution for 10, 20, 40 and 80 days were also investigated. Results show that there exist a small amount of amorphous AlFeNi phases in the coatings after liquid nitrogen-assisted cooling. A good metallurgical bonding between the coating and the substrate is formed. On the surface of the coating, the microstructure of the coating is fine with reinforces phase TiC uniformly dispersed. The cracks and pores are less in the coating as well. The micro hardness of the coating surface increases by 15%. The residual stress in the coatings prepared by laser cladding combined with liquid nitrogen-assisted cooling is basically the same as the coatings prepared by only laser cladding, both of which are tensile stress. The corrosion resistance of the coating is also significantly improved.

Keywords: laser cladding; liquid nitrogen-assisted cooling; Al-based amorphous coating; corrosion resistance

收稿日期: 2018-01-09; 修回日期: 2018-07-22

网络出版日期: 2018-07-02 10:47; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180702.1047.002.html>

通信作者: 宋仁国 (1965—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料腐蚀与防护、计算材料科学; E-mail: songrg@hotmail.com

基金项目: 江苏省重点研发计划资助项目 (BE2016052)

Fund: Supported by Key Research and Development Project of Jiangsu Province (BE2016052)

引用格式: 贺星, 孔德军, 宋仁国. 液氮辅助冷却激光熔覆 Al 基非晶涂层的组织与耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 148-159.

HE X, KONG D J, SONG R G. Microstructure and corrosion resistance of Al-based amorphous coatings prepared by laser cladding combined with liquid nitrogen-assisted cooling[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 148-159.

0 引 言

海洋平台开发已经成为国家级重点项目, S355 作为海洋平台特种用钢, 重防腐是其中一个关键而棘手的问题, 成为近年来各相关领域关注重点。因其长期处于海水、潮气、盐雾的恶劣环境中, 使用环境苛刻, 其水下结构长期受海水及海生物的不断侵蚀而产生腐蚀问题, 使得海洋平台材料的力学性能出现明显下降, 海洋平台的使用安全遭到了严重的威胁, 因此通过研究 S355 海洋钢的腐蚀行为以及通过表面处理来提高海洋钢的耐蚀性就显得尤为必要^[1-2]。目前, 海洋平台长效防腐蚀一般采用表面涂层技术, 维护十分困难, 且费用昂贵。因此, 为达到长久防腐效果的要求, 所采用的涂层必须是高性能涂层材料, 尽量减少涂层维修次数, 延长维护周期^[3]。

激光熔覆是一种先进的表面改性技术, 它通过不同的填料方式将熔覆粉末添加到基材表面, 经激光辐照使之和基材表面薄层一起熔化, 并快速冷却凝固后, 形成稀释度低, 与基材呈冶金结合的表面熔覆层, 从而显著改善基材表面的耐蚀性^[4]。随着激光熔覆技术的发展, 该技术在海洋工程等领域的应用也越来越广泛^[5]。由于 Al 具有低电极电位和良好的抗氧化性能, 在金属涂层中显示出一定的防腐性能, 但其涂层硬度低, 耐磨和耐蚀性不理想, 不利于在海洋工程中的应用, 因此如何改善涂层组织提升涂层性能成为当下研究的热点^[6-8]。而常用的碳化物陶瓷粉末具有高的硬度、耐磨性和耐蚀性等优异性能, 为解决 Al 的性能不足提供了技术思路。Yang 等人^[9]在 AZ91D 镁合金表面通过激光熔覆技术制备 Al-TiC 原位复合涂层, Sahooc k 等人^[10]在 AISI304 钢基体上通过激光熔覆制备了 Ni-TiC 复合涂层, 结果表明涂层的显微硬度和耐磨性得到显著提升。但是陶瓷材料的熔点、弹性模量和热膨胀系数与基体相差很大, 在激光熔覆过程中会带来一些新的问题, 如熔覆层裂纹的产生、熔覆层被基体过分稀释和熔覆层产生气孔^[11]。已有研究表明稀土氧化物能够降低裂纹敏感性、改善碳化物颗粒的分布、提高了涂层的均匀性并使显微组织细化、增加涂层的显微硬度^[12-13]。

由于非晶具有极高的强度、硬度和较好的耐蚀性等物化性能, 使得非晶成为国内外学者广泛

关注的焦点。为进一步提高涂层的耐蚀性, 使其非晶或微晶化, 使用液氮辅助冷却系统, 使材料在 高能密度激光束的辐照下, 与其在液氮冷却下的冷态基体形成较大的温度梯度, 当熔化的局部表面低于材料临界冷速 RC 冷却时, 则很有可能在零件表面直接得到微晶或非晶, 从而间接提升涂层组织与性能^[14]。目前, 国内外仅 Cui 等人通过液氮辅助冷却在镁合金表面利用激光表面熔凝技术进行改性, 结果表明, 在液氮辅助冷却条件下改性层的耐蚀性显著提高^[15]。然而, 有关激光熔覆与液氮快速冷却技术相结合制备 Al-Ni-TiC-CeO₂ 非晶复合涂层的研究尚未见报道。文中利用激光熔覆加液氮辅助冷却技术, 在 S355 海洋钢表面制备 Al 基非晶涂层, 重点研究液氮对涂层的显微组织与性能的影响, 考察其在 5% NaCl 水溶液中浸泡腐蚀 10、20、40 和 80 d 后的腐蚀性能, 为 Al-Ni-TiC-CeO₂ 涂层在海洋平台防腐蚀应用提供试验依据。

1 试 验

1.1 试验材料

熔覆粉末材料为 Al 粉 (纯度 99.0%, 平均粒径 50~95 μm)、TiC 粉末 (纯度 99.5%, 平均粒径 40 μm)、Ni 粉 (纯度 99.5%, 平均粒径 1.5 μm)。Ni 粉主要作打底材料, 促进基体与涂层形成冶金结合。3 种粉末按质量比 15 : 3 : 1 混合后加入 0.6%CeO₂ (纯度 99.0%, 平均粒径 20 nm) 然后用行星式球磨机混合均匀。试验以欧标 S355 海洋钢为基材和试验对比材料, 其化学成分见表 1。将基材用线切割机切成 60 mm×30 mm×5 mm 的长方体, 试验前先用砂纸打磨试样, 然后用酒精和丙酮反复清洗。

表 1 S355 海洋钢化学成分

Table 1 Chemical composition of S355 steel					(w/%)
Element	C	Si	Mn	P	Cr
Content	0.17	0.55	0.94	0.035	0.065
Element	S	Ni	Mo	Zr	Fe
Content	0.035	0.065	0.30	0.15	97.69

1.2 试验方法

激光熔覆试验采用 ZKSX-2008 型 2 kW 横流 CO₂ 激光器。熔覆方式采用同步送粉熔覆, 熔覆

时氩气作为送粉动力源,实现同步送粉,同时工作台上熔池侧面液氮(LN₂)冷却系统进行同步冷却。具体工艺过程如图1所示,激光熔覆工艺参数见表2。

试验前先将基体预处理后再进行激光熔覆。熔覆完成后,得到激光熔覆涂层(LC)和激光熔覆加液氮辅助冷却涂层(LC+LN₂)。将涂层试样用线切割的方法切成大小为10 mm×10 mm×3 mm,熔覆层表面用砂纸逐级打磨,预磨至1000号水磨砂纸,然后用Al₂O₃抛光液进行机械抛光,丙酮超声除油。

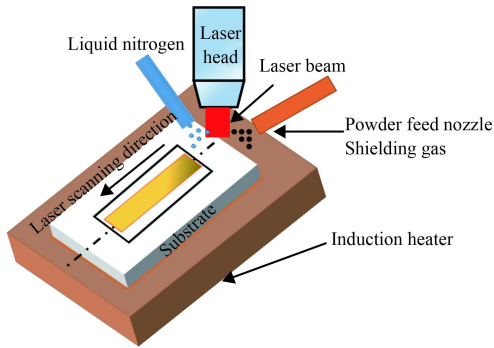


图1 激光熔覆工艺示意图
Fig.1 Schematic of laser cladding process

表2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Parameters of laser cladding process	
Parameter	Value
Laser power / kW	1.5
Laser scanning rate / (mm·s ⁻¹)	6
Powder feeding rate / (g·min ⁻¹)	8
Argon gas velocity / (L·min ⁻¹)	15
Spot diameter / mm	3
LN ₂ working pressure / MPa	0.5
LN ₂ velocity / (kg·s ⁻¹)	0.1

用JSM-6510扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)观察和分析腐蚀前后涂层的高倍组织与成分。采用X射线衍射仪(XRD)对涂层的物相进行分析。用HVM-1T数字显微硬度计测量熔覆层的显微硬度,加载载荷为200 g,加载时间为15 s,在截面上从熔覆层表面往基体方向每隔100 μm打一个点,同一深度水平上测量3次取平均值。

在X350-A型应力测试仪上进行残余应力测试。残余应力采用侧倾固定 ψ 法,定峰方法为交相关法,测试靶材为Co靶,辐射源选用Co-K α_1 ,

布拉格衍射晶面(400),入射角 ψ 分别为0°、25°、35°、45°,应力常数取-130 MPa/(°), 2θ 扫描起始与终止角范围分别为155°~145°, 2θ 扫描步距0.10°,计数时间0.50 s。

浸泡腐蚀试验设备为腐蚀试验机KD-60E,浸泡时除熔覆层表面外,其余面均用环氧树脂密封,浸泡介质采用5%NaCl溶液,pH维持在6.5左右,每隔1周更换1次介质,浸泡时间分为4个时间段,依次为10、20、40和80 d,浸泡完成后,冲洗表面的腐蚀产物,然后放入真空干燥箱进行烘干,烘干后测量分析涂层的形貌、失重等。电化学测试采用CS350电化学工作站,工作电极为试样,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,扫描速率为1 mV·s⁻¹,采样频率为0.5 Hz,测量温度为25℃,测试前先在5%NaCl溶液中浸泡30 min直到开路电位稳定。

2 结果与讨论

2.1 熔覆涂层组织

图2为制备的熔覆涂层截面形貌与EDS分析结果,可以看到涂层截面依次分为3个区域:熔覆层、热影响区(HAZ)、基体。在使用液氮冷却后,如图2(a)所示,涂层与基体相互熔合,并出现明显的分界线,涂层厚度约为700 μm,热影响区宽度约为50 μm,涂层稀释率为7.14%,气孔较少,有一条较长的熔凝层裂纹,这主要是由于熔化层凝固过程中,在熔凝层表面或内部形成较大应力并向基材界面处扩展。截面EDS分析结果如图2(b)所示。图2(c)为没有使用液氮冷却技术的涂层截面形貌,可以看到,涂层与基体也出现明显的分界线,涂层厚度约为700 μm,热影响区宽度约为80 μm,界面基材处也出现了一条较短的裂纹,裂纹有延伸至热影响区的趋势,这是由于基材热影响区发生比容增大导致马氏体相变的结果。涂层稀释率为11.42%,一般认为涂层稀释率在10%以下为宜。涂层截面EDS分析结果如图2(d)所示。

图3(a)为混合粉末的X射线衍射图,可以看出混合后并没有出现新相,仍为Al、Ni、TiC以及少量的CeO₂相。涂层表面XRD图谱如图3(b)所示,可以看到在45°出现了Al相的高晶态衍射主峰,在82°和31°都出现了AlFe₃相和AlNi₃的

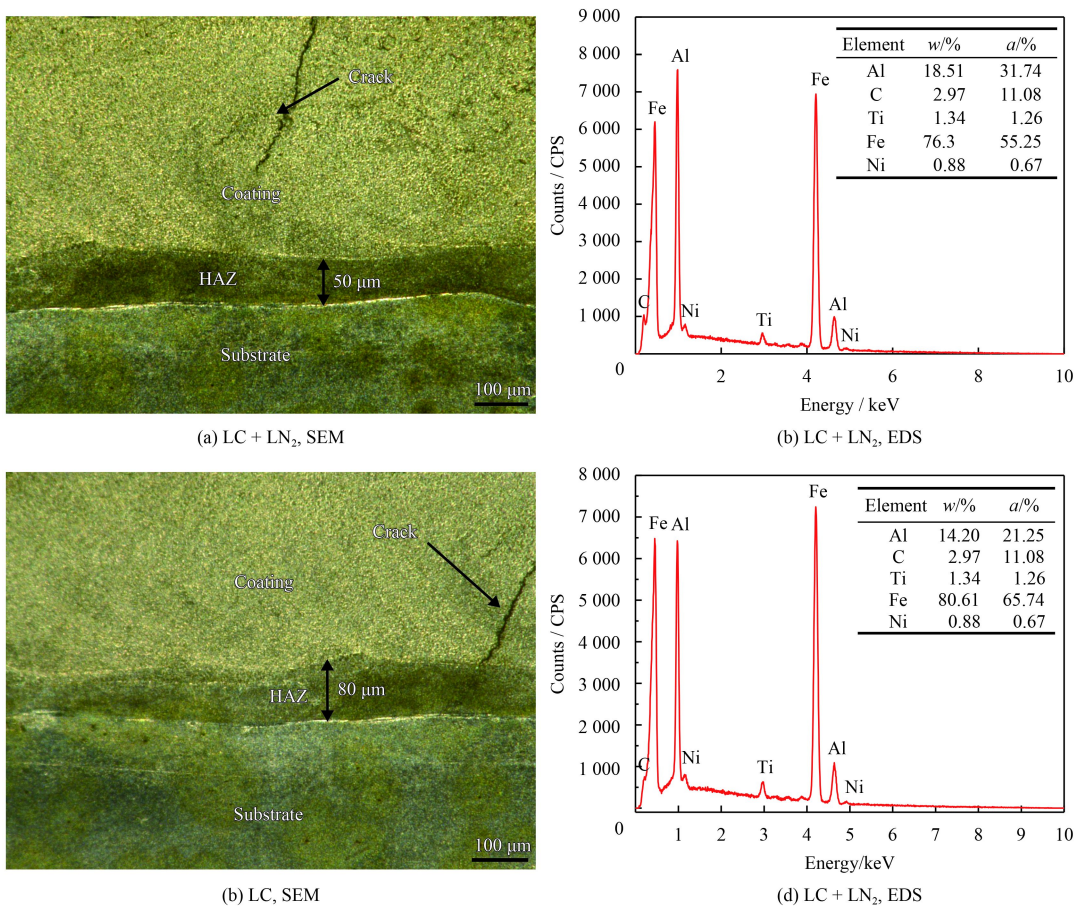


图 2 不同制备方式下熔覆涂层截面形貌与能谱分析结果

Fig.2 Cross-sectional morphologies and EDS analysis results of the coatings prepared by different methods

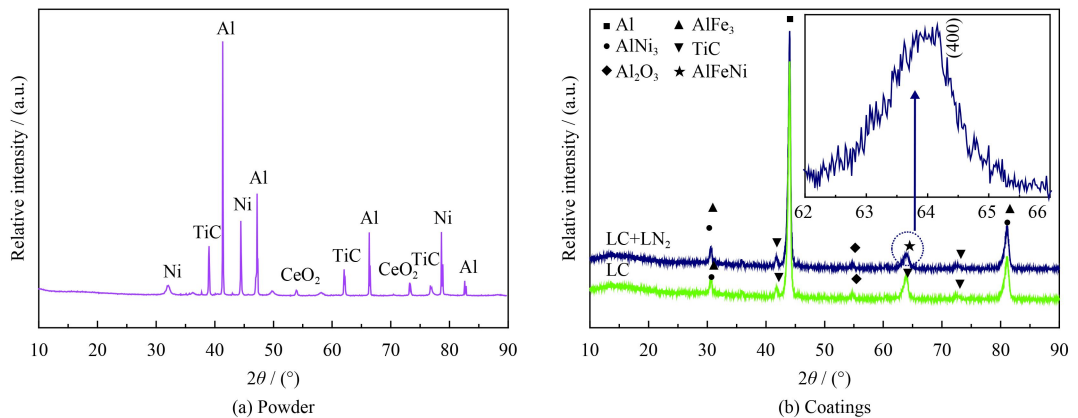


图 3 混合粉末和熔覆涂层 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the mixed powder and cladding coatings

衍射主峰。这表明在涂层中, Al 和 Fe 之间不仅相互扩散, 而且相互结合形成新物相, 使得涂层与基体之间呈现冶金结合从而提高了界面的结合强度, 增加了涂层的可靠性。在 43°和 73°出现了硬质增强相 TiC 的衍射峰, 在 56°出现了 Al₂O₃ 衍射峰, 表明涂层在熔覆时可能存在轻微的氧化。

其中, 使用液氮辅助冷却技术制备的涂层在 63.9°时 (400) 晶面出现完全弥散的非晶漫散射峰, 检测为 AlFeNi 相, 而没有使用液氮辅助冷却技术制备的涂层在 63.9°时检测到的则是晶态 TiC 相而无非晶相。

上述结果表明, 采用激光熔覆加液氮辅助冷

却技术可以制备 Al 基非晶涂层。但需要指出的是, 目前所获得的 Al 基非晶涂层中非晶相的含量仍然较低, 因此如何进一步提高涂层中的非晶相含量值得进一步研究。

图 4 为熔覆涂层表面形貌。由图可见, 没有使用液氮快速冷却技术制备的涂层表面较为平整、气孔数量较多、晶粒较粗大、增强相 TiC 散乱的分布在涂层表面 (见图 4(a))。而使用液氮快速冷却技术制备的涂层表面稍不平整、但裂纹和

气孔数量较少、熔覆质量较好, 其中 TiC 呈细小颗粒状、但也有部分 TiC 有连接长大的趋势 (见图 4(b))。一方面由于 CeO_2 具有良好的细晶强化作用, 致使组织更加细小均匀, 另一方面在液氮快速冷却下, 提高了组织的相变驱动力, 提高组织的形核率, 使得在快速冷却环境下形成的晶体组织更加细小。从涂层截面看 (图 4(b) 右上角), 增强相 TiC 均匀分布在熔覆层内, 没有明显的梯度分布特征。

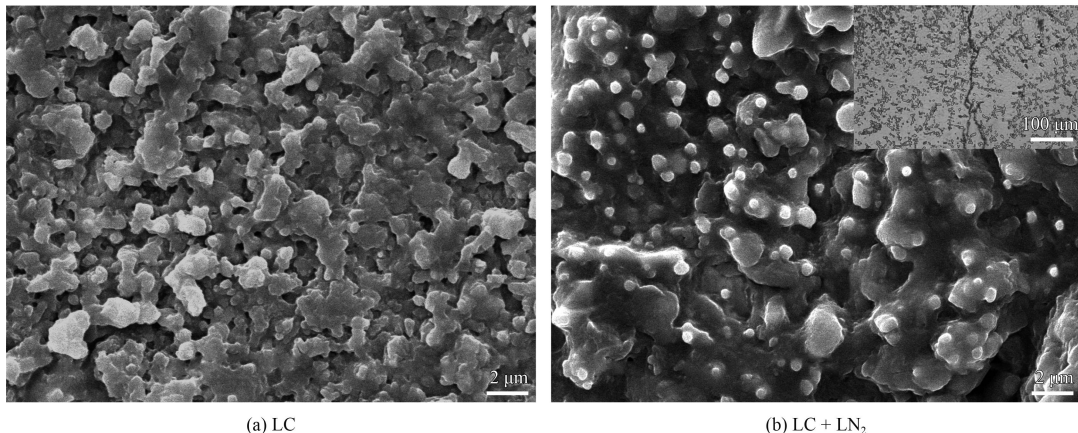


图 4 不同制备方式下熔覆涂层表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of cladding coatings prepared by different methods

2.2 显微硬度分析

不同处理技术下从熔覆层表面至基材的显微硬度分布如图 5 所示, 可以看出, 涂层显微硬度比基体都有很大的提高, 最大提高 3 倍左右。使用液氮冷却时, 涂层表面显微硬度达 $976 \text{ HV}_{0.2}$, 在距表面 $200 \mu\text{m}$ 处达到最大值 $1016 \text{ HV}_{0.2}$ 。由于液氮快速冷却, 致使涂层表面形成少量非晶相,

这无疑会促进涂层硬度的增加; 另一方面, 液氮能使涂层表面增强相更加细化, 增强相 TiC 更加均匀的分布在涂层表面, 这也进一步促进涂层硬度的上升。在没有使用液氮辅助冷却技术时, 涂层表面硬度为 $857 \text{ HV}_{0.2}$, 比使用液氮辅助冷却技术制备的涂层硬度下降 13.87%, 在距表面 $200 \mu\text{m}$ 处达到最大值 $944 \text{ HV}_{0.2}$, 之后随着距离的加大硬度逐渐降低。

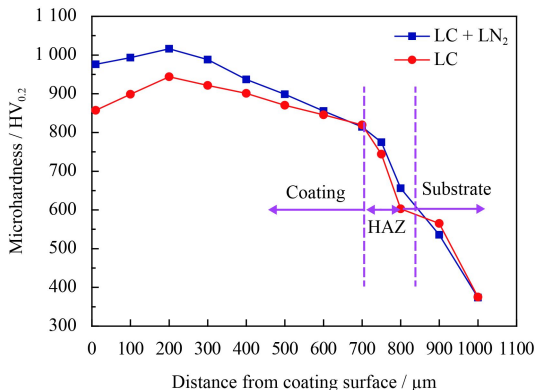


图 5 不同制备方式下涂层显微硬度分布

Fig.5 Microhardness distribution of the coatings prepared by different methods

2.3 残余应力分析

由 $2\theta_{\psi}-\sin^2\psi$ 回归曲线计算可得, 在没有使用液氮冷却技术的涂层表面残余应力为 139.7 MPa , 如图 6(a) 所示; 使用液氮技术时涂层表面残余应力为 143.3 MPa , 如图 6(b) 所示。由于在使用液氮技术冷却时, 熔池内外温度差会比自然冷却时要大, 因而涂层表现出残余应力要稍大于没使用液氮冷却的涂层。涂层表面残余应力均为拉应力。在图 2 中截面形貌中也可以发现, 有液氮冷却的涂层出现较细长的裂纹, 无液氮冷却的涂层裂纹较短, 这也与所检测到的残余应力一致, 由

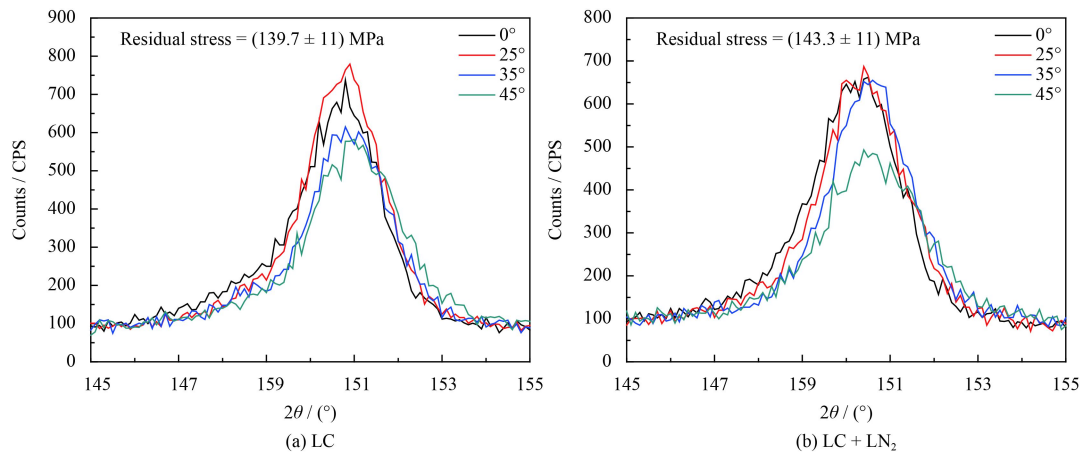


图 6 不同制备方式下涂层表面残余应力分析

Fig.6 Surface residual stress analysis of the coatings prepared by different methods

于残余应力引起的裂纹主要为热裂纹中的结晶裂纹, 在结晶后期, 由于低熔点共晶(残余液相)形成的液态薄膜削弱了晶粒间的联结, 在残余应力作用下发生开裂的缘故。

2.4 浸泡测试

S355 海洋钢基体在 5%NaCl 溶液中浸泡不同时间段内腐蚀表面的 XRD 图谱如图 7 所示, 可以看出在 45°左右出现了 Fe 相以及 FeOOH 相的高晶态衍射主峰外, 说明基体的腐蚀产物主要是 FeOOH, 在 65°以及 82°左右检测到了少量 Fe 的氧化物相, 包括 Fe₂O₃ 相以及 Fe₃O₄ 相。

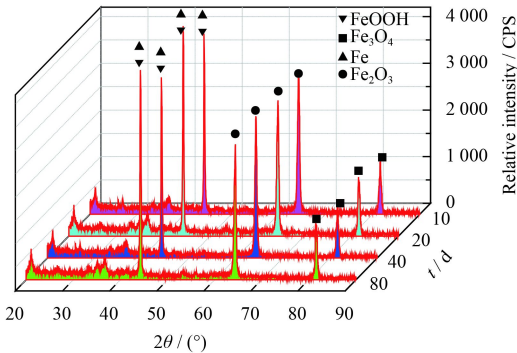


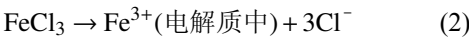
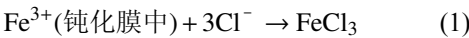
图 7 基体浸泡不同时间后表面 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of the substrate immersed for different time

图 8 为 S355 钢在 5%NaCl 溶液中浸泡 10、20、40 和 80 d 后的腐蚀形貌和能谱分析位置, 在浸泡 10 d 后, 基体表面出现了大量小的腐蚀坑, 出现了明显的点蚀现象, 颗粒状的腐蚀产物散乱分布在腐蚀坑边缘 (图 8(a))。

这是由于在腐蚀前由于空气的作用在基体表面生成了钝化膜 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 在 NaCl 溶液中浸泡后, 由于 Cl^- 的半径小, 穿透能力强, 更容易在扩散电场的作用下透过薄膜中原有的小孔, 直接与基体作用, 同时, Cl^- 又易于分散在在氧化膜中形成胶态, 从而改变 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电子和离子导电性, 破坏膜的保护作用, 使得点蚀电位附近的电流迅速增大, 从而产生局部点腐蚀。

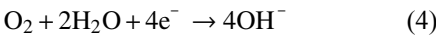
发生了以下反应:



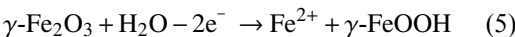
由于点蚀坑内的金属处于活跃态, 电位较负, 点蚀坑外的金属处于钝态, 电位较正, 于是坑内坑外形成一个电偶腐蚀电池, 点蚀坑内主要发生阳极溶解。



点蚀坑外主要发生:



总反应可以写为:



因此, 点蚀坑旁的腐蚀产物为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。当浸泡时间来到 20 d 时, 腐蚀过程不断进行, 基体腐蚀表面的形貌如图 8(b) 所示。可以看到点蚀坑旁的腐蚀产物发生堆积聚集情况, 底层的腐蚀产物呈现出蜂窝状形态, 表面稀疏, 而针尖状腐蚀

产物逐渐向中上部靠拢, 并有向四周扩散的趋势, 同时周围有一些球状的产物。这是因为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 具有较强的电化学活性, 在腐蚀环境中它可以成为腐蚀反应的阴极, 发生还原反应, 生成球状的 Fe_3O_4 。但随着腐蚀过程的继续进行, 腐蚀产物继续堆积团聚, 又变成蜂窝状, 且变得更加致密 (见图 8(c)), 这是由于此时 $\gamma\text{-FeOOH}$ 逐渐转变成稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$, 腐蚀速度有所减慢。随着腐蚀产物的逐渐堆积, 腐蚀坑内外物质交换更

加困难, 氧只能以以扩散的方式向腐蚀产物内迁移, 使得坑内的氧消耗后难以得到补充, 而腐蚀坑外的氧可以得到连续的补充, 从而形成内外氧浓度差, 形成氧浓差电池, 腐蚀坑内的产物作阳极, 使得其发生强烈的溶解, 导致腐蚀坑逐渐变大, 形成浅宽的缝隙 (见图 8(d))。另一方面, 缝隙外 Cl^- 迁入致使缝隙内 Cl^- 浓度上升, 导致缝隙内 PH 值下降, 从而进一步加剧缝隙的闭塞性, 导致缝隙腐蚀的发生, 从而加速基体的腐蚀。

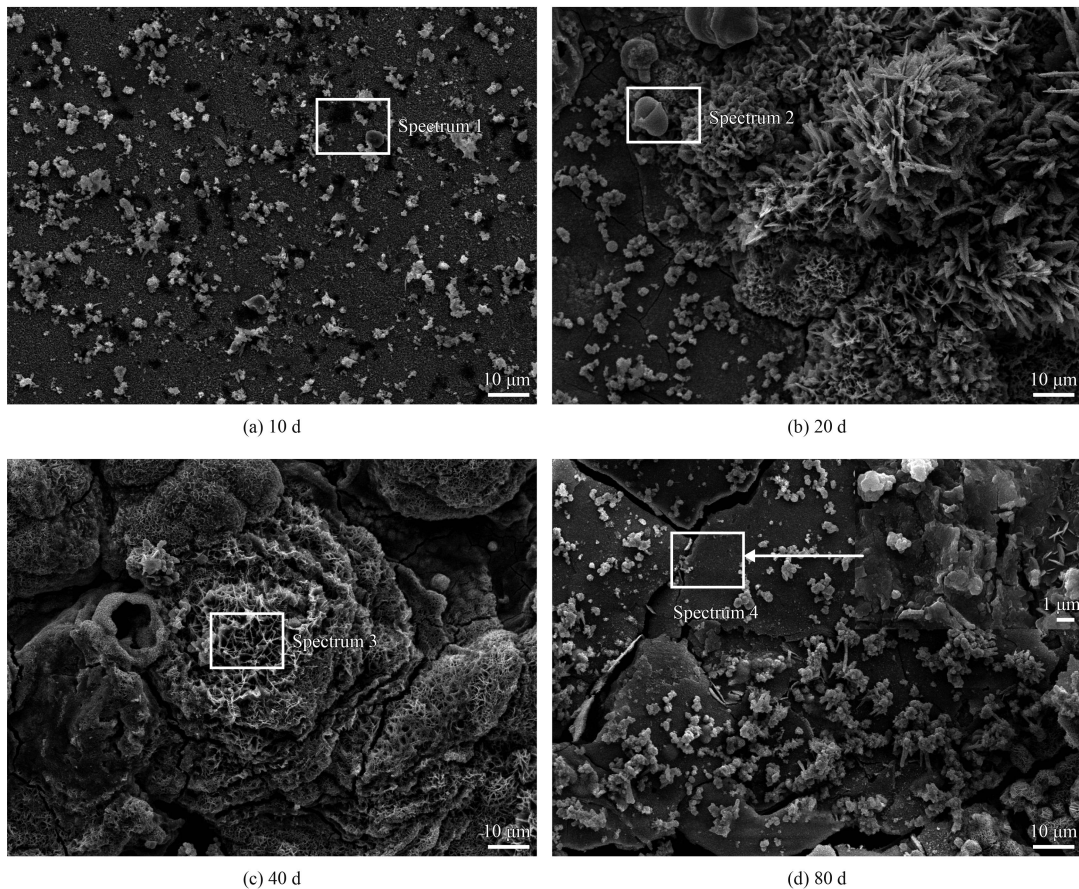


图 8 基体在 5%NaCl 溶液中浸泡后的表面形貌及能谱分析位置

Fig.8 Surface morphologies and EDS analysis positions of the substrate immersed in 5%NaCl solution

表 3 为基体在 5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的能谱分析结果。可以看到, 基体腐蚀表面主要以 Fe、O、C、Cl 元素组成, Fe 和 O 元素为腐蚀产物 Fe 的氧化物和氢氧化物的主要组成元素。在腐蚀初期, Fe 元素含量 (质量分数) 为 73.3%, 在腐蚀中期, Fe 元素含量急剧上升达到 86.6%, 此时主要由于腐蚀产物发生堆积聚集, 并向四周靠拢, 到腐蚀末期, Fe 元素含量下降到 80% 左右, 此时主要由于腐蚀产物部分溶解导致。

图 9 为 LC+LN₂ 涂层在 5%NaCl 溶液中分别浸泡 10、20、40 和 80 d 后涂层表面的 XRD 图谱。可以看到, 浸泡腐蚀后的熔覆层在 45°左右出现 Al 相以及 Al_2O_3 相的高晶态衍射主峰, 这说明涂层的主要腐蚀产物为 Al_2O_3 。在 42°左右出现了增强相 TiC 的衍射主峰, 另外在 65°和 82°左右还检测到了铝的化合物 AlCl_3 相、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相、 AlOOH 相, 这主要是由于涂层中的 Al 在腐蚀环境中逐渐水解电离后产生的。

表 3 基体浸泡不同时间后的能谱分析结果

Table 3 EDS analysis results of the substrate immersed for different time (w/%)

Time / d	Fe	O	C	Cl
10	73.3	12.4	14.0	0.3
20	86.6	10.2	2.8	0.4
40	81.7	12.5	3.7	2.1
80	80.6	15.6	3.3	0.5

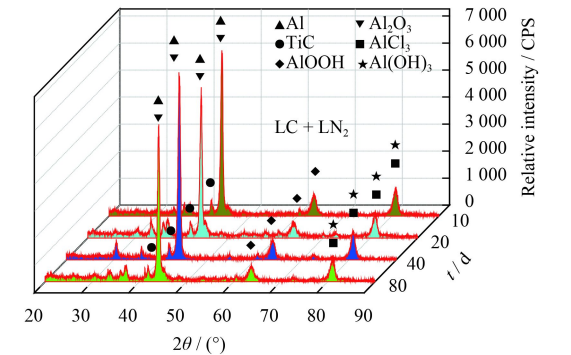
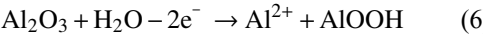


图 9 LC+LN₂ 涂层浸泡后表面 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of LC+LN₂ coating after immersion

熔覆涂层表面浸泡后的微观形貌与能谱分析位置如图 10 所示, 其能谱分析结果如表 4 所示。可以看到, 在浸泡 10 d 后, 熔覆层表面有轻微的点蚀孔, 腐蚀产物较少 (见图 10(a))。结合 XRD 图谱 (见图 9) 和表 4 能谱分析可知, 其腐蚀产物主要为 Al₂O₃。由于熔覆层表面生成致密的钝化膜 γ-Al₂O₃, 而此时腐蚀介质中的 Cl⁻ 吸附在钝化膜表面较少, 只有 0.67%, 不足以对钝化膜产生大量破坏, 且此时介质中溶解的氧也较少, 缺少促进阴极反应的氧化剂, 因而熔覆层表面腐蚀较轻微。在浸泡 20 d 后, 熔覆层表面的腐蚀产物明显增多, 点蚀产物相互汇聚, 形成尺寸较大的腐蚀产物颗粒 (见图 10(b))。

随着点蚀的不断发展, 涂层表面 Al₂O₃ 数量也逐渐增多, 此时主要发生水解反应生成 AlOOH, 主要反应化学式为:



随着腐蚀的进一步进行, 当浸泡时间达到 40 d

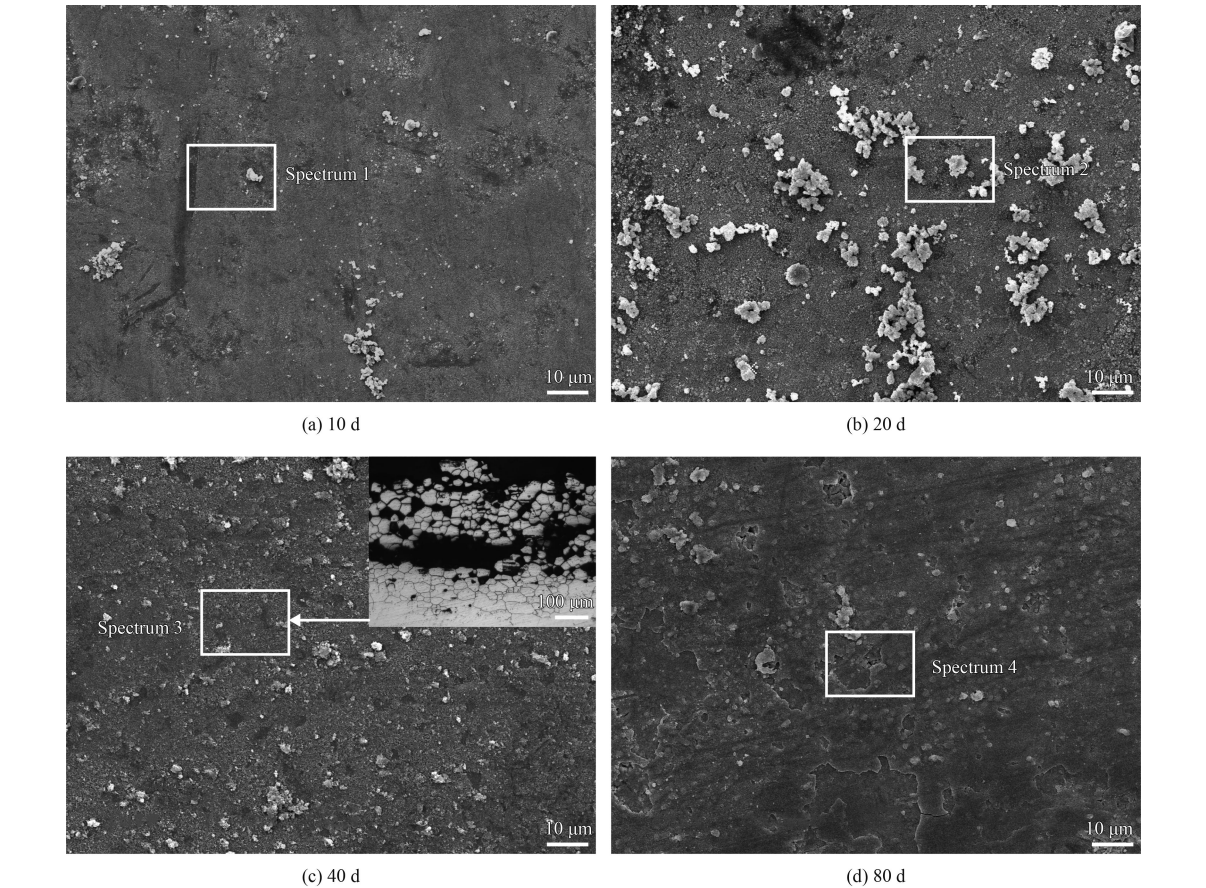


图 10 LC+LN₂ 涂层浸泡后的表面形貌与能谱分析位置

Fig.10 Surface morphologies and EDS analysis positions of LC+LN₂ coating after immersion

表 4 LC+LN₂ 涂层浸泡不同时间后的能谱分析结果

Table 4 EDS analysis results of LC+LN₂ coating immersed for different time (w/%)

Time / d	Al	O	C	Cl	Fe	Ti	Na
10	83.7	4.8	6.0	0.7	1.3	3.1	0.4
20	66.9	7.3	2.8	7.3	2.7	10.5	2.5
40	55.5	18.3	7.2	6.5	2.9	5.5	4.1
80	50.9	17.3	7.6	12.1	1.5	3.9	5.7

时, 可以看到涂层表面点蚀孔数量进一步增多, 孔深变大, 但同时也发现涂层表面的腐蚀产物逐渐减少且细化, 涂层慢慢的由点蚀变为晶间腐蚀(见图 10(c))。这是因为随着腐蚀时间的延长, 尺寸较大的腐蚀产物颗粒因腐蚀介质的进一步侵蚀发生分解, 形成尺寸较小的腐蚀产物颗粒。同时, 新生成的腐蚀产物与因侵蚀分解形成的小颗粒腐蚀产物填充在疏松的腐蚀产物层间隙中, 使腐蚀产物层的孔隙减少且厚度不断增加, 这就使得孔内金属氯化物浓度升高, 氯化物的水解使得介质酸性进一步增加, 酸性的增加促使局部发生电偶腐蚀, 形成闭塞区。闭塞区中的 PH 进一步降低, 使得附近的亚晶界选择性溶解, 形成阳极通道, 构成微腐蚀电池, 发生沿晶腐蚀, 导致连续的晶间腐蚀和晶格的孔蚀, 因而涂层慢慢的由点蚀转变为晶间腐蚀。当浸泡时间为 80 d 时, 涂层表面出现了明显的分层、剥皮现象(见图 10(d)), 导致腐蚀产物剥落。腐蚀产物剥落与涂层晶间腐蚀敏感性有关, 由于晶界处析出相的自腐蚀电位要比其涂层的自腐蚀电位负, 使之成为阳极, 形成微电池, 阳极逐渐溶解使腐蚀沿着析出相向周围扩展。

主要反应化学式为:



当晶间腐蚀在扁平的、平行于表面晶粒的、有高度方向性的组织中进行时, 不溶性腐蚀产物的体积大于所消耗金属的体积, 体积膨胀产生“楔入效应”, 同时使晶界受到拉应力作用, 加速裂纹萌生与扩展, 从而造成腐蚀沿晶界扩展, 引起分层剥落。

通过对比表 4 能谱分析可知, 随着浸泡时间的延长, 涂层中铝的含量逐渐降低, 氧的含量逐渐升高, 说明涂层逐渐以点蚀、晶间腐蚀、剥落

腐蚀的方式循环进行腐蚀溶解。

图 11 为不同浸泡时间内涂层截面裂纹变化的情况。在 LC 条件下, 浸泡 10 d 时, 裂纹基本无变化; 在浸泡 20 d 后, 涂层顶部萌生了新裂纹; 达到 40 d 时, 涂层顶部裂纹变长, 底部裂纹延伸到热影响区; 在浸泡 80 d 后, 顶部裂纹进一步扩展, 底部裂纹裂宽变大(见图 11(a))。在 LC+LN₂ 条件下, 随着浸泡时间的延长, 涂层并没有萌生新的裂纹, 裂纹长度随着时间的延长在逐渐扩展, 但并未扩展至热影响区; 当浸泡 80 d 时, 裂纹长度无明显变化, 但宽度变大, 可以看出, 经过液氮辅助冷却制备的涂层, 在浸泡腐蚀后的裂纹扩展能得到一定程度抑制(见图 11(b))。

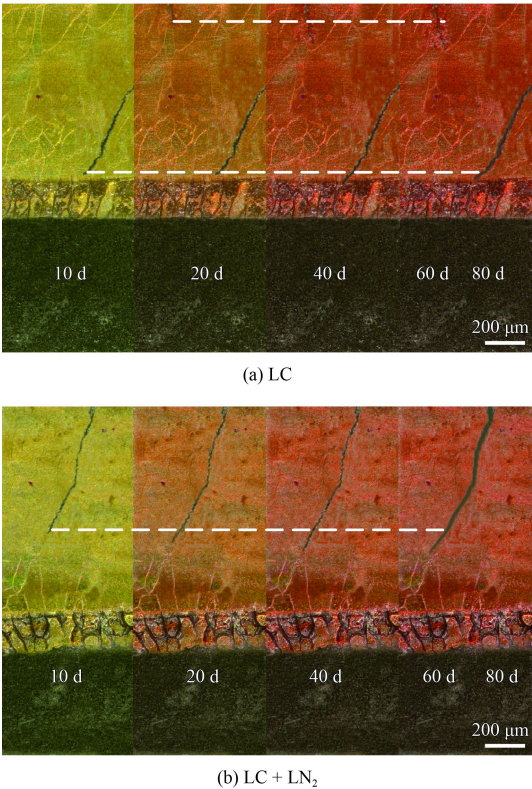


图 11 不同制备方式下涂层截面腐蚀裂纹的变化
Fig.11 Corrosion cracks changes on the cross-section of the coatings prepared by different methods

2.5 电化学测试

图 12 为基体与涂层在 5%NaCl 溶液中的极化曲线, 表 5 为 Tafel 数据拟合结果。可以看到, 基体在腐蚀初期, 自腐蚀电位为-0.807 12 V, 腐蚀电流密度为 $2.770 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且曲线有明显的钝化现象。这是由于在腐蚀初期, 基体表面生成了

钝化膜 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 延缓了基体的腐蚀速率。当极化电位超过 E_{corr} 时, 电流密度随电位正移而快速增大, 说明基体表面氧化膜由于阳极极化而失稳破坏。

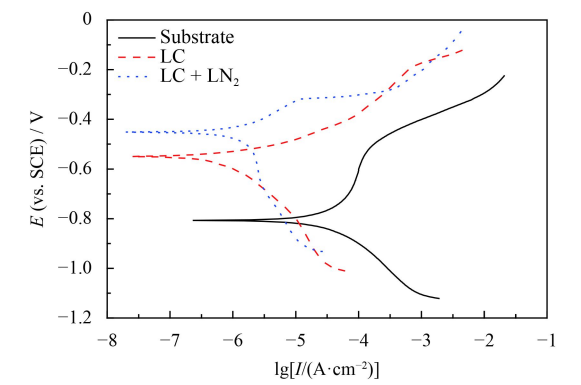


图 12 基体与涂层在 5%NaCl 溶液中的极化曲线图

Fig.12 Potentiodynamic polarization curves of the substrate and coatings in 5%NaCl solution

表 5 基体与涂层极化曲线拟合数据					
Table 5 Fitting data of polarization curves related to substrate and coatings					
Sample	E_{corr}	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	B_a / mV	B_c / mV	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
LC	-0.550 62	6.221×10^{-7}	68.5	182.8	30 543
LC+LN ₂	-0.451 74	1.091×10^{-7}	202.6	340.0	50 532.8
Substrate	-0.801 72	2.770×10^{-5}	108.2	314.5	1 294.7

在没有液氮辅助冷却条件下制备的涂层自腐蚀电位较高, 为 $-0.550\ 61\ \text{V}$, 自腐蚀电流密度为 $6.221 \times 10^{-7}\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 涂层表面也出现了钝化现象。这是由于涂层表面生成了一层保护膜 Al_2O_3 , 可以明显发现涂层的 E_{corr} 和 I_{corr} 都要优于基体。由于涂层含有大量 TiC , 致使涂层自腐蚀电位较高, 发生反应的热力学趋势减小, 减缓了腐蚀向材料

内部发展的趋势。在经过液氮冷却条件下制备的激光熔覆涂层 E_{corr} 为 $-0.451\ 74\ \text{V}$, 要高于没经过液氮冷却的涂层, I_{corr} 为 $1.091 \times 10^{-7}\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 要稍低于没加液氮处理的涂层。极化电阻 R_p 由 Stern-Geary 获得:

$$R_p = \frac{B_a \cdot B_c}{2.303 I_{\text{corr}} (B_a + B_c)} \tag{8}$$

基体的极化电阻 R_p 为 $1294.7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 要远低于涂层的极化电阻, 其中有液氮冷却的涂层的极化电阻为没有液氮冷却涂层的 1.8 倍, 通常较低的 I_{corr} , 较高的 E_{corr} 和较高的 R_p 表明基体或者涂层具有更好的耐腐蚀性, 对比于基体与涂层的 I_{corr} 、 E_{corr} 和 R_p , 涂层的自腐蚀电位, 自腐蚀电流, 极化电阻都要优于基体 1 到 2 个数量级, 这也从侧面表明激光熔覆对 S355 钢的耐蚀性有明显的促进作用, 且经过液氮冷却条件下的涂层耐蚀性能最佳。

图 13 为基体与涂层在 5%NaCl 溶液浸泡不同时间段内得到的阻抗谱图 (Nyquist 图), 其中 Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部, 阻抗模值 $|Z|$ 由一下公式 (9) 给出:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{9}$$

在腐蚀初期, 基体的 Nyquist 图出现了两个容抗弧, 在高频时容抗弧半径较小, 低频时容抗弧半径较大, 基体的 Nyquist 图中容抗弧发生在高频区和低频区 (见图 13(a)), 说明基体在溶液中有点蚀的萌生。而两种涂层在腐蚀初期的 Nyquist 图均出现了一个完整的容抗弧, 其中有液氮处理的涂层容抗弧半径较大, 耐蚀性较高 (见图 13(b))。

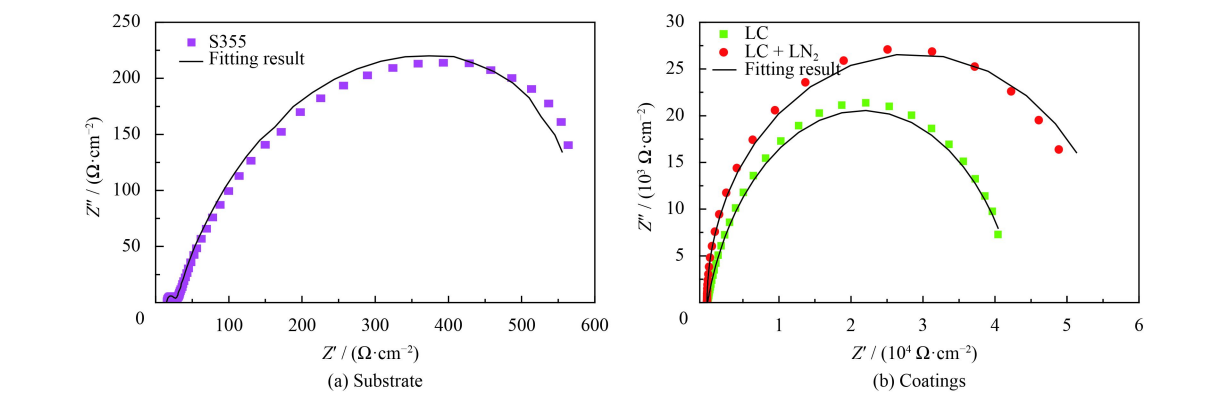


图 13 基体与涂层电化学阻抗的 Nyquist 图

Fig.13 Nyquist plots of EIS of substrate and coatings

根据电化学反应系统腐蚀过程的特点，建立了基体与涂层的电化学阻抗谱所对应的等效电路图。图 14(a) 为基体电化学阻抗谱等效电路图，相位原件由 Q 和 n 表征，当 n 为 1 时，CPE 视为理想电容，在电路图中， R_s 代表 NaCl 溶液电阻， R_t 是与恒相位角原件 CPE_t 并联的溶液与基体界面的电阻，用来描绘电化学阻抗谱中的容抗弧；图 14(b) 为涂层电化学阻抗谱等效电路图， R_s 代表 NaCl 溶液电阻， R_b 是与恒相位角原件 CPE_b 平行处理过的钝化膜层电阻， R_t 是与恒相位角原件 CPE_t 平行处理过的涂层的阻挡层电阻。

表 6 是根据 EIS 电路图拟合得出的结果，由表 6 可知，基体的 R_t 值为 $0.685\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，涂层的 R_b 值依次为 10.84 和 $4.817\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ， R_t 值依次为 23.32 和 $40.31\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ， R_t 的值明显要高出 R_b ，且

液氮冷却的涂层要明显优于基本涂层。同时，涂层的电容 CPE 明显要低于基体一个数量级。显然，涂层对基体的保护作用较强，经过液氮冷却的涂层耐蚀性更好，这也与电位极化测试的结果一致。金属的腐蚀速率由公式 (10) 得出：

$$V_{\text{corr}} = \frac{M \cdot i_{\text{corr}}}{nF}$$

(10)

式中 i_{corr} 为电流密度； M 为金属的原子量； n 为金属的原子价； F 为法拉第常数。经过计算可以得出基体腐蚀速率为 $0.021\text{ 56 mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ，LC 涂层为 $1.34\times10^{-3}\text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ，LC+LN₂ 涂层为 $7.6\times10^{-4}\text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ，可以看出涂层的腐蚀速率要比基体小 2 到 3 个数量级，且加液氮冷却的涂层腐蚀速率更低，因此涂层能够有效的保护基体免受腐蚀，且加液氮辅助冷却效果更好。

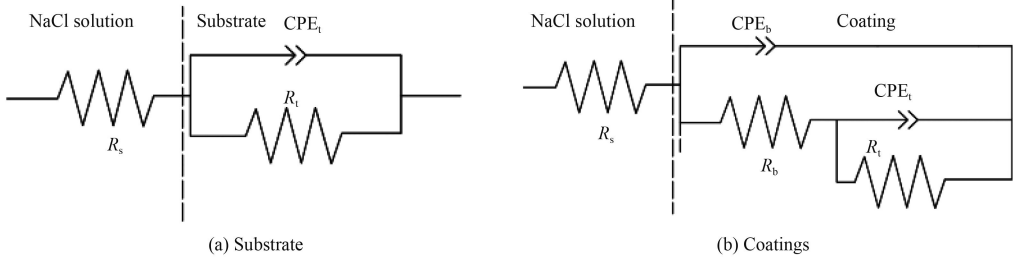


图 14 基体与涂层电化学阻抗谱的等效电路图
Fig.14 Equivalent circuits of the EIS plots for substrate and coating

表 6 基体与涂层电化学阻抗图谱的拟合数据
Table 6 Fitting data of EIS related to substrate and coatings

Sample	$R_s / (\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_b / 10^{-6} (\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-n}\cdot\text{cm}^{-2})$	N_b	$R_b / (\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_t / 10^{-5} (\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-n}\cdot\text{cm}^{-2})$	N_t	$R_t / (\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Substrate	16.26				106.9	0.8	0.685
LC	12.91	2.417	1	10.84	4.433	0.853 3	23.32
LC+LN ₂	11.11	5.355	1	4.817	2.083	0.841 7	40.31

3 结 论

(1) 经液氮辅助冷却后，激光熔覆涂层表面能够形成少量非晶 AlFeNi 相，涂层内组织明显细化，增强相 TiC 均匀弥散分布在涂层表面，涂层稀释率进一步降低，与基体呈较好冶金结合。

(2) 经液氮辅助冷却后，激光熔覆涂层表面显微硬度为 $976\text{ HV}_{0.2}$ ，比自然冷却的涂层要高出 15%，是基体的 2.6 倍；涂层表面残余应力均为拉应力，大小为 143.3 MPa ，略微高出自然冷却的涂层；涂层耐蚀性得到显著提升，其腐蚀速率是自然冷却涂层的 1/2，比基体小 3 个数量级。

(3) S355 钢基体的腐蚀产物主要是 FeOOH,腐蚀方式主要以点蚀过度到缝隙腐蚀，涂层的腐蚀产物主要为 Al_2O_3 ， AlOOH ，腐蚀方式主要以点蚀、晶间腐蚀、剥落腐蚀的方式循环进行。

参考文献

[1] 郝文魁, 刘智勇, 王显宗, 等. 海洋平台用高强钢强度及其耐蚀性现状及发展趋势[J]. 装备环境工程, 2014, 11(2): 50-58.
HAO W K, LIU Z Y, WANG X Z, et al. Current situation and prospect of studies on strength and corrosion resistance of high strength steel for ocean platform[J]. Equipment En-

- vironmental Engineering, 2014, 11(2): 50-58 (in Chinese).
- [2] 张巧霞, 许沫, 王秀通, 等. 重防腐涂料在海洋工程钢结构中的研究进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 60-65.
ZHANG Q X, XU M, WANG X T, et al. Research progress of heavy-duty anticorrosive coating applied on marine steel structure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 60-65 (in Chinese).
- [3] WU Q, CHEN X, FAN Z, et al. Corrosion fatigue behavior of FV520B steel in water and salt-spray environments[J]. Engineering Failure Analysis, 2017, 79(18): 422-430.
- [4] 李嘉宁, 刘科高, 张元彬, 等. 激光熔覆技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
LI J N, LIU K G, ZHANG Y B, et al. Laser cladding technology and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015 (in Chinese).
- [5] 张舞文, 马爱斌, 江静华, 等. 海洋工程用钢表面喷涂 Zn、Al 和 Zn-55%Al 伪合金涂层的耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 59-64.
ZHANG W W, MA A B, JIANG J H, et al. Corrosion behavior of Zn-55%Al coating sprayed on marine steel compared with pure Zn and pure Al coatings[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(3): 59-64 (in Chinese).
- [6] LIU K, LI Y J, WANG J. In-situ reactive fabrication and effect of phosphorus on microstructure evolution of Ni/Ni-Al intermetallic composite coating by laser cladding[J]. Materials & Design, 2016, 105(18): 171-178.
- [7] ZADOROZHNYI V Y, SHAHZAD A, PAVLOV M D, et al. Synthesis of the Ni-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 707(13): 351-357.
- [8] WANG C S. Influence of yttrium on microstructure and properties of Ni-Al alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Defence Technology, 2014, 10(1): 22-27.
- [9] YANG L Q, LI Z Y, ZHANG Y Q, et al. Al-TiC in situ composite coating fabricated by low power pulsed laser cladding on AZ91D magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2018, 435(6): 1187-1198.
- [10] SAHOO C K, MASANTA M. Microstructure and mechanical properties of TiC-Ni coating on AISI304 steel produced by TIG cladding process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 240(4): 126-137.
- [11] XU X, MI G Y, XIONG L D, et al. Morphologies, microstructures and properties of TiC particle reinforced Inconel 625 coatings obtained by laser cladding with wire[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 740(7): 16-27.
- [12] WANG H Y, ZHAO Q, WANG H, et al. Micromechanism characteristics of modified Al-Si coating by laser melt injection CeO₂ nano-particles[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 319(12): 88-94.
- [13] CUI A Y, HU F Y, HUI L. Microstructure and wear-resisting property of (Ti+Al/Ni)/(Cr₂O₃+CeO₂) laser cladding on titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(3): 438-441.
- [14] LIU J L, YU H J, CHEN C Z, et al. Research and development status of laser cladding on magnesium alloys: A review[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2017, 93(6): 195-210.
- [15] CUI Z Q, SHI H X, WANG W X, et al. Laser surface melting AZ31B magnesium alloy with liquid nitrogen-assisted cooling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(5): 1446-1453.

(责任编辑: 陈茜)