

激光与光电子学进展

纳米 CeO₂ 含量对 Ni60A 涂层组织及
耐腐蚀性能的影响龚玉玲^{1,2}, 崔宸², 武美萍^{2*}¹泰州学院船舶与机电工程学院, 江苏 泰州 225300;²江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122

摘要 利用激光熔覆同轴送粉技术在 TC4 合金表面制备了不同 CeO₂ 含量的 Ni60A 复合涂层, 以此提高 TC4 合金的耐腐蚀性。通过 XRD、SEM、EDS 等对 CeO₂/Ni60A 复合涂层进行了表征与测试, 结果表明: 适量的稀土氧化物 CeO₂ 可以细化晶粒, 改善涂层内部的组织分布, 并且促进 NiTi、Ti₂Ni 和 TiC 等增强相的生成; 在电化学检测中, CeO₂ 的质量分数为 3% 时 CeO₂/Ni60A 涂层表现出较为优异的耐腐蚀特性, 其自腐蚀电流密度 I_{corr} 为 $2.110 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极化阻抗 R_p 为 $190674.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$; 稀土氧化物 CeO₂ 在 Ni60A 涂层中主要聚集在晶界处, 以减小涂层与腐蚀介质的接触面积, 降低涂层内部的残余拉应力, 从而保护钝化膜, 最终提升涂层的耐腐蚀性。

关键词 激光光学; 稀土氧化物 CeO₂; Ni60A 涂层; 组织结构; 耐腐蚀性能

中图分类号 TG174.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2114007

Effect of Nano-CeO₂ Content on Microstructure and
Corrosion Resistance of Ni60A CoatingGong Yuling^{1,2}, Cui Chen², Wu Meiping^{2*}¹School of Shipping and Mechatronic Engineering, Taizhou University, Taizhou, Jiangsu 225300, China;²School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China

Abstract In this paper, laser cladding coaxial powder feeding technology was used to successfully prepare Ni60A composite coatings with varying CeO₂ content on the surface of TC4 alloy to improve the corrosion resistance of the alloy. The CeO₂/Ni60A composite coating was characterized and tested by XRD, SEM, and EDS. The results show that an appropriate amount of rare earth oxide CeO₂ could refine the grain and improve the microstructure distribution in the coating, resulting in the formation of NiTi, Ti₂Ni, and TiC. In electrochemical detection, CeO₂/Ni60A composite coating with CeO₂ mass fraction of 3% shows excellent corrosion resistance, where its self-corrosion current density I_{corr} is merely $2.110 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and polarization impedance R_p is $190674.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Rare earth oxide CeO₂ mainly accumulates at the boundary in Ni60A coating. It reduces the contact area with corrosive medium, which reduces the residual tensile stress in the coating to protect the passive film. Finally, it improves the corrosion resistance of the coating.

Key words laser optics; rare earth oxide CeO₂; Ni60A coating; microstructure; corrosion resistance

OCIS codes 350.1820; 350.3850; 350.2660; 140.6810

收稿日期: 2021-03-01; 修回日期: 2021-03-11; 录用日期: 2021-03-15

通信作者: *wumeiping163@163.com

1 引言

钛及钛合金具有密度低、耐高温、韧性好等优势,被广泛应用于航空航天、汽车制造、生物医疗等领域^[1-4]。近年来,钛合金在舰船上的应用十分广泛,不仅船舶制造和舱室设施等较大的设备中使用钛及钛合金材料,其他零部件也大多使用钛及钛合金材料,如电子信息系统、电力系统、辅助系统、船体结构件、推进系统等^[5]。其中,钛合金螺旋桨受海洋和气候的影响,且长期服役在恶劣的工况下,钛合金螺旋桨极易发生腐蚀,最终导致叶片断裂,严重威胁船舶的安全性和可靠性。传统的表面改性技术如焊接、等离子喷涂等技术存在接头力学性能差、与基体的结合力不强等缺点,导致最早的强化效果不尽如人意。而激光熔覆技术作为新兴的表面改性技术,具有稀释度小、组织致密、涂层与基体结合好、材料适用范围广等特点,多被应用于核心零部件的表面强化^[6-8]。因此,利用激光熔覆技术对钛合金表面进行强化,可以显著提高钛合金工件的服役寿命。

Ni60A 合金由镍、铬、硼、硅等元素构成,具有较好的耐腐蚀、耐磨损和抗氧化性能,是自熔性合金中应用较广泛的一种。利用 Ni60A 粉末在钛合金螺旋桨表面制备出强化涂层,可有效提升其耐腐蚀性能,延长其使用寿命。然而,由于激光熔覆具有急冷急热的特性,不可避免地会在涂层内部产生较大的残余应力,当残余应力大于涂层内部的屈服强度时,会导致内部裂纹及孔隙的产生^[9-10]。稀土氧化物 CeO_2 的化学性质活泼、原子半径大,因其 4f 轨道的特殊构型,电负性极低,在冶金过程中常发挥净化杂质、改善组织等作用^[11-12],以此提高涂层的熔覆质量。目前,国内外学者通过在熔覆粉末中掺杂 CeO_2 以提升熔覆质量,例如:王成磊等^[13]采用激光熔覆技术在铝

合金表面制备出 CeO_2/Ni 基涂层,并发现在铝合金涂层中添加 CeO_2 可有效改善涂层的宏观形貌,降低涂层的表面粗糙度,减少表面起伏和熔池溅射气孔出现的概率;Liu 等^[14]研究了 CeO_2 掺杂对 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{Ni}$ 涂层性能的影响,具体表现为涂层表面“人”字形裂纹减少,涂层内部析出二次 TiC 陶瓷颗粒,使得涂层的耐磨性显著提升;Mohammed 等^[15]研究了稀土元素对 Ni/WC 复合涂层耐腐蚀性能的影响,研究表明,在电化学检测中涂层表面被击穿的数量大幅减少,自腐蚀电流密度降低,极化阻抗升高,耐腐蚀性能增强。上述研究人员主要分析了 CeO_2 对涂层耐磨、耐腐蚀等性能以及宏观质量的影响,并未深入挖掘 CeO_2 对涂层内部组织与性能的关联性。因此,本文拟利用激光熔覆同轴送粉技术在 TC4 基板上制备 $\text{CeO}_2/\text{Ni60A}$ 复合涂层,利用 XRD、SEM、EDS 对复合涂层进行检测,着重分析 CeO_2 对 Ni60A 涂层组织特征及耐腐蚀性能的影响。

2 实验材料及方法

2.1 实验材料

在本次实验中,TC4 合金基板的尺寸为 $160\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,具体成分如表 1 所示。在实验前,利用无水乙醇溶液清洗基体表面,待干燥后对其进行喷砂处理。熔覆材料选用 Ni60A 球形粉末,如图 1(a)所示,粒径尺寸 D_1 为 $50\sim 160\text{ }\mu\text{m}$,具体成分如表 1 所示。利用精度为 0.0001 g 的电子秤配置质量分数分别为 0.1% 、 2% 、 3% 、 4% 的纳米 CeO_2 粉末(粒径为 50 nm),如图 1(b)所示,作为增强相加入到 Ni60A 粉末中,通过行星磨机均匀混粉 6 h ,确保 CeO_2 不出现团聚现象并均匀附着在 Ni60A 球形粉末上。采用南京中科煜宸激光先进制造中心生产的 TruDisk12003 高速熔覆机制备熔覆

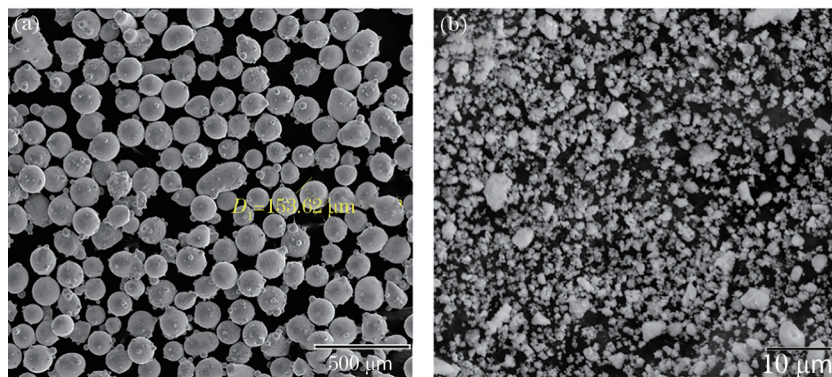


图1 粉末的 SEM 形貌。(a) Ni60A 粉末;(b) CeO_2 粉末

Fig. 1 SEM micrographs of powder. (a) Ni60A powder; (b) CeO_2 powder

层,熔覆的仪器及原理如图 2 所示,具体的激光工艺参数如下:激光功率为 2200 W,扫描速度为 4 mm/s,送粉速率为 18 g/min,光斑直径为 4 mm,氩气保护

气的流量为 11 L/min。在熔覆层制备完成后,将 CeO₂/Ni60A 复合涂层通过线切割机沿着熔覆方向切成尺寸为 15 mm×15 mm×10 mm 的 2 个块体。

表 1 粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of powder

Material	Mass fraction / %									
	Ti	Al	V	C	Fe	N	B	Si	Cr	Ni
Ti6Al4V	Bal.	6.03	4.01	0.10	0.30	0.01	—	—	—	—
Ni60A	—	—	—	0.90	8.00	—	3.30	4.50	16.00	Bal.

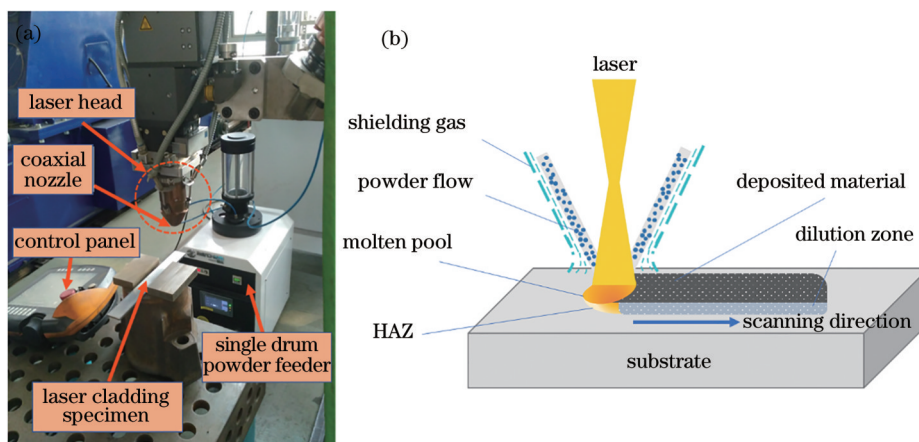


图 2 激光熔覆设备的实物图和原理图。(a)设备实物图;(b)原理图

Fig. 2 Picture and principle diagram of laser cladding equipment. (a) Equipment picture; (b) principle diagram

2.2 实验方法

对于第一块样件,利用抛光机对熔覆层的横截面进行抛光,配置包含 10 mL HF、10 mL HNO₃、80 mL H₂O 的腐蚀液,利用滴管对涂层进行腐蚀,约 30 s 后涂层出现淡黄色的气泡,立即用无水乙醇溶液清洗表面,放入 SEM(型号:VEGA3MLU)、EDS(型号:INCA MICSF+)的设备中检测以观察内部组织。对于第二块样件,同样对其表面进行抛光,利用 XRD 设备(D2 PHASER X-ray)对涂层进行物相标定,测试电压为 40 kV,电流为 150 mA,衍射角范围为 20°~80°,扫描速度为 2 (°)/min。随后,在剩余的 5 个表面均匀涂上一层卡夫绝缘胶,待电化学检测使用。电化学工作站采用经典的三电极体系,其中,参比电极选择 Ag/AgCl,辅助电极选用铂,工作电极为待检测涂层,腐蚀介质选择质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。在电化学检测完成后,利用 SEM 设备观察电化学腐蚀后涂层的形貌。

3 结果与分析

3.1 物相检测

图 3 所示为不同 CeO₂ 质量分数下 CeO₂/Ni60A

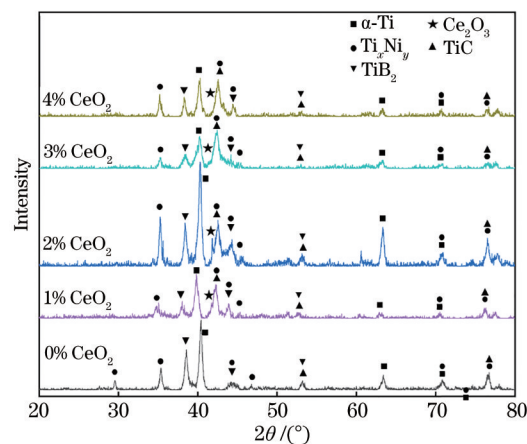
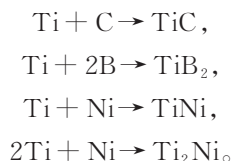


图 3 包含质量分数为 0~4% 的 CeO₂ 的 Ni60A 涂层 XRD 图谱
Fig. 3 XRD diffraction patterns of Ni60A coating with different CeO₂ mass fractions of 0~4%

复合涂层的 XRD 衍射图谱。由于激光熔覆具有急冷急热的加工特性,涂层内部存在多相共存和偏离平衡凝固的过程。其中 TC4 基体和 CeO₂/Ni60A 复合粉末在 高能激光束 的作用下,熔池在凝固过程中经历了复杂的物理化学变化,最终形成不同的相,具体的反应方程式如下:





因此,该涂层主要由 α -Ti、 Ti_2Ni 、TiNi、TiC、 TiB_2 和 Ce_2O_3 组成。将 CeO_2 加入到粉末中,涂层中 Ti_2Ni 、TiC 和 TiB_2 的含量逐渐增加,并且利用 XRD 检测到该涂层中有新物质 Ce_2O_3 生成。此外,在 Ni60A 粉末中添加 CeO_2 后,复合粉末中 Ti 和 Ti 化合物的峰值明显超过纯 Ni60A 粉末,该结果表明加入适量的 CeO_2 可以改善熔池的流动性,TC4 基体与 Ni60A 粉末共同熔化形成熔池,推动更多的 Ti 元素参与反应,促进 NiTi、 Ti_2Ni 和 TiC 等增强相的生成。然而,对比 CeO_2 质量分数为 1%~4% 的 $\text{CeO}_2/\text{Ni60A}$ 涂层,发现 Ti_2Ni 、TiC 和 TiB_2 的衍射峰强度呈现先增大后减小的趋势,这些结果表明适量的 CeO_2 可以提高熔池的流动性,增加涂层与基体之间的熔池深度。当加入的 CeO_2 的质量分数为 4% 时,由 Ti 及其化合物组成的增强相的主峰也呈现出先增大后减小的规律,该现象表明过量的 CeO_2 会增加熔池的黏稠度,遏制熔池的流动性^[16]。

3.2 组织结构分析

依据涂层横截面微观结构的变化以及激光熔覆在基板上制备涂层的特性,将涂层的横截面分为上、中、下三个区域。从图 4 可以看到,在粉末熔化到凝固成形的过程中,粉末与基板在激光束的作用下共同熔化形成熔池,这也可以从 5 个涂层底部的显微组织中得到验证。此外,涂层内部无明显孔隙、裂纹等缺陷,尤其在底部没有出现由熔覆材料与基体材料的热膨胀系数、熔点等热物性差异带来的材料不匹配等问题,这表明 $\text{CeO}_2/\text{Ni60A}$ 复合粉末已与 TC4 合金实现了较好的冶金结合。与此同时,在粉末球磨过程中,纳米粉末 CeO_2 均匀分散在 Ni60A 粉末中;在熔覆实验进行过程中, CeO_2 粉末均匀分布在涂层的上、中、下 3 个区域。涂层各区域的显微组织主要取决于激光熔覆过程中固/液界面的生长因子 (G/R)。在涂层的成形过程中,快速成形制造的典型特点为急冷急热,不可避免地会在涂层内部产生较大的温度梯度 G ,熔池顶部的凝固速率 R 非常大,而底部的凝固速率 R 非常小(几乎为 0),因此在凝固刚开始时,内部显微组织的生长因子小,顶部的晶粒尺寸相比于中部较小。随着凝固的进行,熔池冷却速率降低,各元素在涂层内部的流动增强,

部分组织有充分时间结合,因而晶粒尺寸逐渐变大。当 Ni60A 接近于基体 TC4 时,TC4 较 Ni60A 粉末熔点更高,虽然激光可使得两者同时熔化,使得基体中的元素混入到涂层中,但越接近涂层与基体的结合区,内部元素扩散受到的抑制作用越强,因此涂层内部的显微组织在底部变得细小。在基体与涂层的结合区下方出现 TC4 的典型针状组织结构。

图 5 所示为不同 CeO_2 质量分数下的 Ni60A 涂层的微观结构。为了对涂层内部组织结构进行定性分析,利用 EDS 能谱仪结合 XRD 所检测的结果,对图 5(a) 所示的典型物质在 A、B、C 和 D 点进行组织测试,以确定涂层中的具体组织,结果如图 6 所示。在图 5 所示的黑色块状结构中, Ti 的原子数分数高达 96.9%, 因此可推测该黑色块状体为 α -Ti; 在浅灰色结构中, Ni 和 Ti 的原子数之比为 34.82:41.00, 推测该浅灰色组织为 NiTi; 在深灰色结构中, Ni 和 Ti 的原子数之比为 23.04:43.13, 推测该组织为 Ti_2Ni ; 此外, 在如五子棋规律排布的黑色点状物质中, Ti 和 C 的原子数之比为 43.13:40.95, 推测该物质为增强相 TiC, 另外还有白色的颗粒 Ce_2O_3 。从图 5(a) 可以看出, 未添加 CeO_2 的 Ni60A 涂层主要由 α -Ti、NiTi 和 Ti_2Ni 组成, NiTi 和 Ti_2Ni 组织之间的界线非常模糊, 其增强相 TiC 的含量相对于其余 4 个涂层较少, 少部分呈现五子棋状排布, 多数呈交叉排布。随着 CeO_2 的添加量逐渐增加, 涂层组织的变化表现为组织细化以及排布更加均匀。1% CeO_2 涂层中枝晶 TiC 得到细化, 黑色块状 α -Ti 的尺寸减小、数量减少, TiC 含量增加, 这表明减少的 Ti 元素更多地与 C 或者其他物质反应, 生成其他增强相, 分布在涂层内部。当 CeO_2 的质量分数增加到 2% 时, 枝晶组织进一步细化, 排列更加均匀。当 CeO_2 的质量分数继续增加时, 涂层中的 α -Ti 由块状变为条状和树枝状, 且 Ce_2O_3 可均匀分布在 NiTi 与 Ti_2Ni 的间隙中, 从而提高了涂层的稳定性。此外, 浅灰色组织 NiTi 逐渐呈现出片状, 较大的 NiTi 组织转变为均匀分布在涂层中的小团块, NiTi 含量降低。根据 Ti-Ni 金属间化合物的电子结构和力学性能, 大多数学者基于第一性原理计算发现, Ti_2Ni 的稳定性大于 TiNi^[17-18], 因此当所添加的 CeO_2 质量分数为 3% 时, 涂层中增强相析出较多, 所获得的利于涂层稳定的物质同样也较多。上述组织结构变化的主要原因是添加适量的 CeO_2 可以改善熔池的对流情况, 促进涂层中物相均匀分布。

在凝固过程中形成的稀土氧化物可以作为非

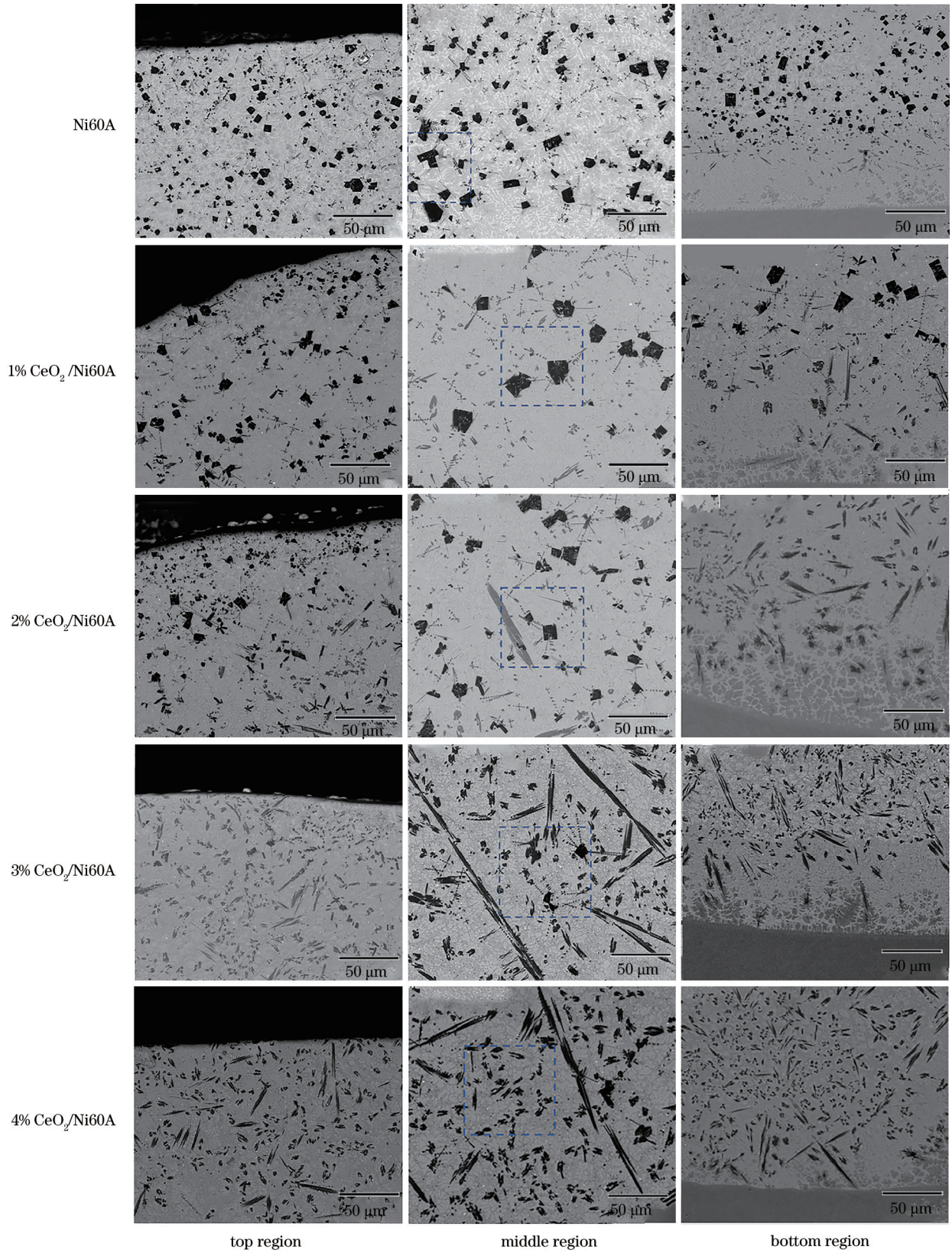


图4 不同CeO₂质量分数下涂层在上、中、下3个区域的显微组织

Fig. 4 Microstructures of the coating in the top, middle, and bottom regions with different CeO₂ mass fractions

均匀形核中心,提高熔池中的形核速率^[19]。稀土元素Ce在涂层各组织的晶界上聚集,成为晶体生长的

活性中心,从而降低了整个体系的吉布斯自由能和晶粒生长所需的驱动力^[20],生成增强相如TiC、

Ti₂Ni、TiNi 等,并聚集在晶界处,以此抑制这些组织的长大,获得均匀细密的增强相。大量研究表明,组织越细密,涂层的稳定性越高。因此,添加适量

的 CeO₂ 可以改善和细化涂层的微观组织,但添加过量的 CeO₂ 则会增大熔池的黏稠度,使得熔池的流动性变差。

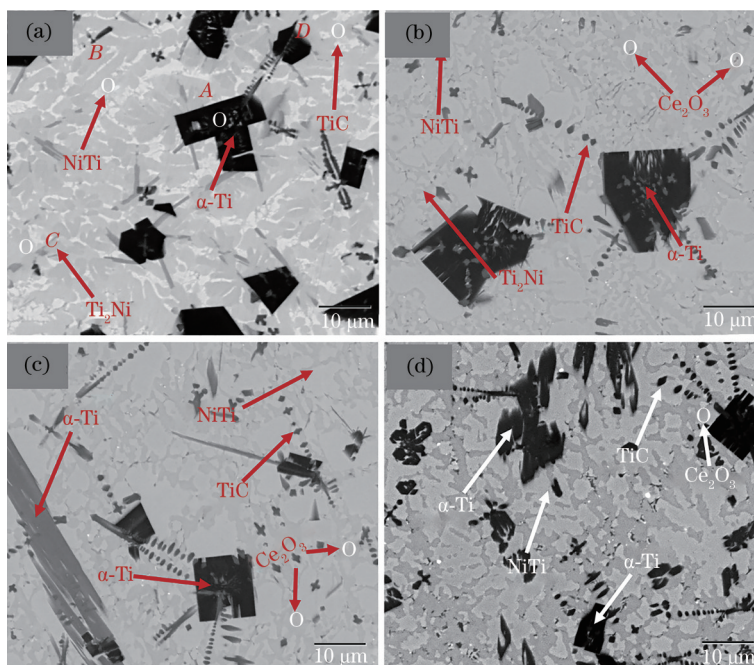


图 5 不同 CeO₂ 质量分数时 CeO₂/Ni60A 涂层在图 4 标定区域中的放大图。(a) Ni60A; (b) 1% CeO₂/Ni60A; (c) 2% CeO₂/Ni60A; (d) 3% CeO₂/Ni60A

Fig. 5 Enlarged diagrams of CeO₂/Ni60A coating with different CeO₂ mass fractions in the calibration areas of Fig. 4. (a) Ni60A; (b) 1% CeO₂/Ni60A; (c) 2% CeO₂/Ni60A; (d) 3% CeO₂/Ni60A

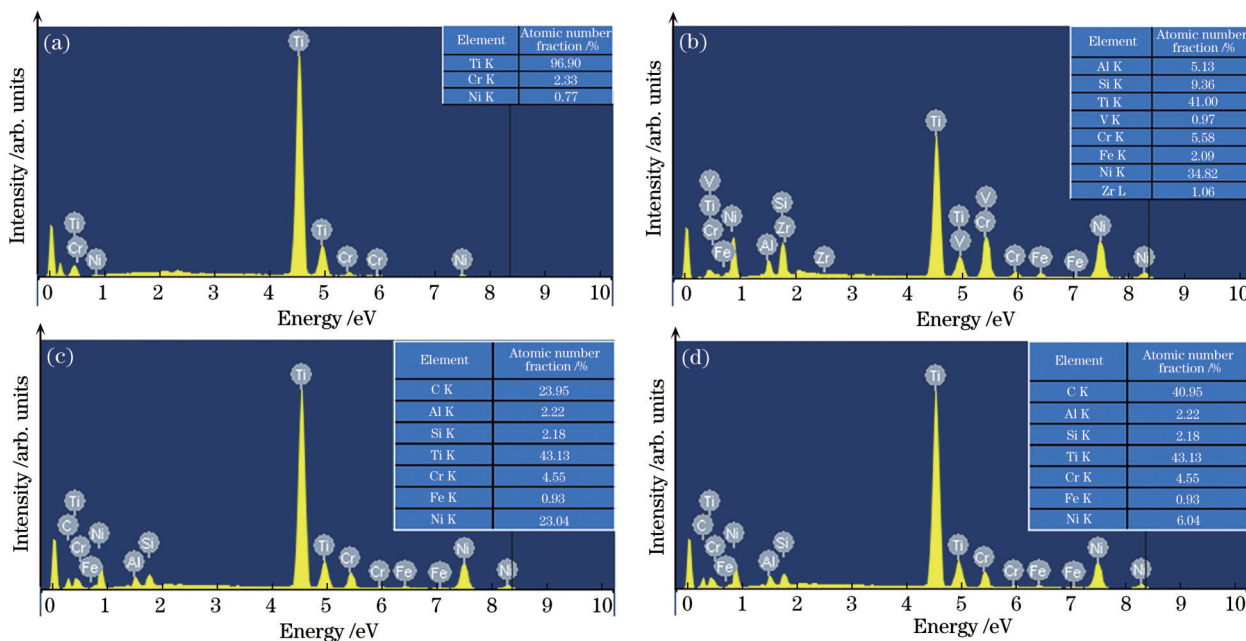


图 6 图 5 中各典型组织的 EDS 能谱。(a) 区域 A; (b) 区域 B; (c) 区域 C; (d) 区域 D

Fig. 6 EDS spectra of typical tissues in Fig. 5. (a) Region A; (b) region B; (c) region C; (d) region D

3.3 电化学检测

图 7 所示为不同 CeO₂/Ni60A 涂层在质量分数为

3.5% 的 NaCl 溶液中的动极化电位曲线,从动极化曲线中得到的电化学参数如表 2 所示,其中 E_{corr} 为自腐

表 2 不同 CeO₂ 质量分数下 Ni60A 涂层的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of Ni60A coating with different CeO₂ mass fractions

Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/(10^{-7} A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$
Ni60A	-0.580	4.909	90612.6
1% CeO ₂ /Ni60A	-0.692	3.741	106568.5
2% CeO ₂ /Ni60A	-0.793	2.584	146404.7
3% CeO ₂ /Ni60A	-0.688	2.110	190674.0
4% CeO ₂ /Ni60A	-0.666	2.152	178061.4

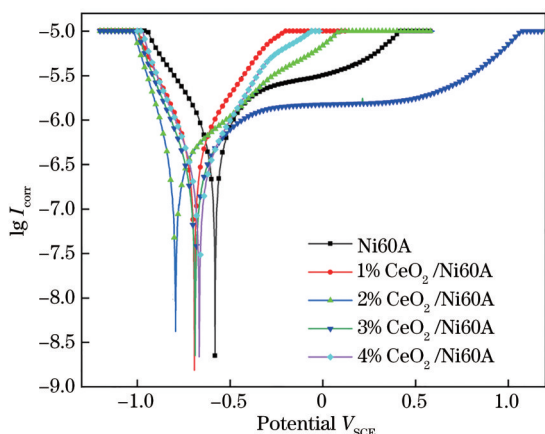
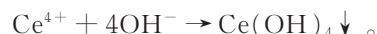
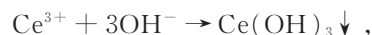


图 7 不同 CeO₂ 质量分数下 Ni60A 涂层的动极化曲线

Fig. 7 Dynamic polarization curves of Ni60A coating with different CeO₂ mass fractions

蚀电压, I_{corr} 为自腐蚀电流密度, R_p 为极化阻抗。一般来说, 自腐蚀电流密度反映了涂层的耐腐蚀性能, 自腐蚀电流密度越小, 涂层在 NaCl 溶液中的腐蚀速率越慢。从表 2 可以看到, 5 个 CeO₂/Ni60A 涂层的自腐蚀电流密度分别为 4.909×10^{-7} , 3.741×10^{-7} , 2.584×10^{-7} , 2.110×10^{-7} , $2.152 \times 10^{-7} A \cdot cm^{-2}$, 表明加入 CeO₂ 后涂层的性能得到了较大提升, 与前文中组织变化趋势相同, CeO₂ 改善了涂层内部的组织形貌, 使得组织均匀细小, 稳态化合物逐渐增多, 从而提升了涂层抵抗电化学腐蚀的能力。此外, 随着 CeO₂ 含量的逐渐增大, 自腐蚀电流密度呈现先增大后减少的趋势, 即涂层的耐腐蚀性表现为先增强后减弱。此外, 从图 7 可以看到, 在电化学检测进行到后期时, 涂层出现了明显的钝化现象。依据金属腐蚀钝化的原理, 在 Ni60A 涂层中存在的 Ni、Cr 元素以及 TC4 合金中的 Al 元素在 NaCl 溶液中都易被钝化^[21]。然而, 涂层在各组织晶界处的活性较大, 钝化膜不足以覆盖整个涂层, 因而在电化学检测中极易在晶界处被击穿进而被腐蚀, 且腐蚀范围逐渐扩大。此时, 稀土元素 Ce 分布在涂层内部的晶界区域, 并发生如下反应:



Ce 在化合物中主要表现为 +3 价和 +4 价, 一方面, 这些稀土化合物在 Ni60A 涂层表面生成一层保护膜, 用于减缓涂层与 NaCl 溶液的接触面积, 抑制电化学检测中的原电池反应, 减弱钝化电流, 减缓涂层中金属的腐蚀速率; 另一方面, 当加入 CeO₂ 后, 涂层内部组织缺陷减少, 在组织均匀细密的情况下极大提升了其耐腐蚀性。

采用极化曲线外推法获得的 0~4% CeO₂/Ni60A 涂层的极化阻抗分别为 90612.6, 106568.5, 146404.7, 190674.0, 178061.4 $\Omega \cdot cm^{-2}$, 其变化趋势与自腐蚀电流密度的变化趋势相同。为了进一步分析 5 个试样在电化学检测中的耐腐蚀性能, 利用 Zsimpwin 软件对由涂层的阻抗实部 Z' 和虚部 Z'' 组成的 Nyquist 曲线进行拟合, 采用的等效电路为 $R(Q(R(QR)))$ 型, 最终拟合的 Nyquist 曲线如图 8(a) 所示, 等效电路参数如图 8(b) 所示。一般来说, 涂层的耐腐蚀性能由电容性电弧的半径决定, 电弧半径越大, 电化学耐腐蚀性越强。从图 8 可以看到 3% CeO₂/Ni60A 涂层的耐腐蚀性最佳, 这与动极化曲线的分析结果一致。在等效电路图中, R_s 为 3.5% NaCl 溶液的阻抗, R_c 为 CeO₂/Ni60A 涂层的耐腐蚀性, R_t 为 TC4 基体和涂层之间电荷转移电阻, Q_c 和 Q_t 表示常相位角元件。

一般来说, Ni60A 中 Cr 元素会在耐腐蚀检测中生成的钝化膜 Cr₂O₃, TC4 中的 Al 元素则会生成 Al₂O₃ 钝化膜。在 Ni60A 涂层中 Cr 元素的原子数占比为 16%, 而 Ni 元素的原子数占比为 66% 左右, 因此在富含 Ni 元素的情况下, 钝化膜中的 Ni 元素会阻止氧化剂在钝化膜位置的还原反应, 降低钝化膜所需要的 Cr 和 Al 元素含量。在此过程中, CeO₂ 起到了两个关键作用: 1) Ce 原子的尺寸非常小, 会分布在钝化膜 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 的间隙处, 使得原有的氧化膜更为致密; 2) 当激光熔覆熔池凝固时, 稀土元

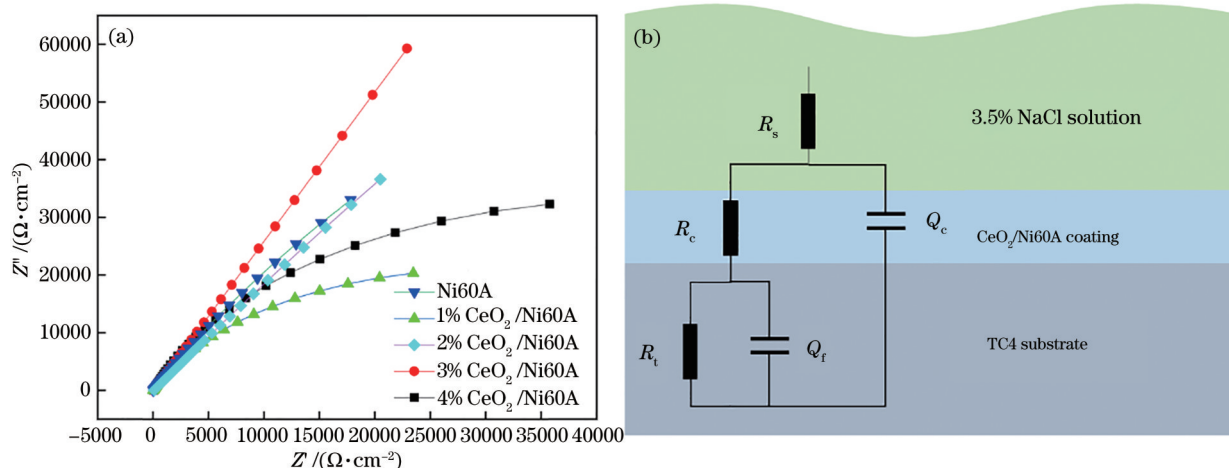


图 8 不同 CeO₂/Ni60A 涂层的 Nyquist 曲线和等效电路图。(a) Nyquist 曲线；(b) 等效电路图

Fig. 8 Nyquist curves and equivalent circuit diagram of different CeO₂/Ni60A coatings. (a) Nyquist curve; (b) equivalent circuit diagram

素由于不参与涂层其他元素之间的反应,在 NiTi、TiC 等组织中的固溶度很小,不能够掺杂在这些增强相中^[22]。因此,Ce 原子多会在晶界、位错等处扩散和偏聚,从而降低了凝固体系的吉布斯自由能,减少了晶粒长大的驱动力,缩减了 Al、Ni、Cr 等元素的供给。晶粒的细化及均匀分布有利于增强涂层的稳定性,节省的 Al、Cr 元素也会在涂层表面形成钝化膜,阻碍 NaCl 溶液向涂层的内部扩散,涂层的

耐腐蚀性由此提升。从表 3 的数据可以看出,3% CeO₂/Ni60A 涂层的转移电阻最大,达到了 $3.517 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, R_t 越大,涂层的耐腐蚀性越高,3% CeO₂/Ni60A 涂层的 R_t 是未添加 CeO₂ 涂层的 23 倍左右。比较表 3 中的弥散系数 n_1 ,该系数越大,表示涂层中钝化膜越致密,当 $n_1=1$ 时钝化膜为纯电容,因此 3% CeO₂/Ni60A 涂层所形成的钝化膜可以更为有效地保护涂层免受 Cl⁻ 离子侵蚀。

表 3 不同 CeO₂/Ni60A 涂层的等效电路参数

Table 3 Equivalent circuit parameters of different CeO₂/Ni60A coatings

Sample	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_c / (10^{-5} \text{ s}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_f / (10^{-6} \text{ s}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_t / (10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni60A	16.10	3.240	0.7322	16.35	0.3712	0.8.990	1.528
1% CeO ₂ /Ni60A	15.88	2.471	0.7465	12.48	0.7649	0.8.619	2.239
2% CeO ₂ /Ni60A	87.99	3.242	0.6960	12.08	1.652	1.398×10^{-4}	6.070
3% CeO ₂ /Ni60A	52.06	2.247	0.8333	14.61	2.748	0.8.220	35.17
4% CeO ₂ /Ni60A	54.00	0.6671	0.7658	25.97	1.457	0.8.173	8.757

3.4 涂层的腐蚀机理分析

图 9 所示为不同 CeO₂/Ni60A 涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中经过电化学检测后的腐蚀形貌,从图 9(a)、(b) 可以看出,试样的表面被严重腐蚀,形成了“龟裂状”的腐蚀形貌。在图 9(c) 的右侧区域产生了较厚的一层腐蚀物,这层腐蚀产物覆盖在 Ni60A 涂层表面,但未侵蚀涂层。图 9(e) 中虽然没有出现图 9(c) 所示的大面积腐蚀产物,但有着小面积的腐蚀产物覆盖以及出现部分点蚀。图 9(d) 中的腐蚀形貌主要以部分点蚀为主,出现这样的现象可以从两个方面来解释:1) 添加适量稀土氧化物后涂层中的组织变得细密、均匀,Cl⁻ 离子不

易穿过 Ni60A 涂层。另外,晶界一般来说是腐蚀萌生的地方,同时也是内部组织析出的地方。当晶界处的杂质原子聚集,易形成腐蚀电位差,发生电化学腐蚀。在稀土氧化物的功能方面,目前已经有很多学者分析发现,稀土氧化物 CeO₂ 能够净化熔池,去除杂质,因而腐蚀效率降低^[23]。2) 稀土氧化物沉淀物尺寸小、数量多,分布在晶界处,减少了 NaCl 溶液与 Ni60A 涂层的接触面积,抑制了腐蚀效应。此外,当涂层内部存在残余应力时,在残余拉应力的拖拽下钝化膜会发生破裂,以此形成点蚀并露出未受钝化膜保护的新鲜部分。残余拉应力的存在加速了材料的腐蚀,并且由于残余拉应力的存在,微

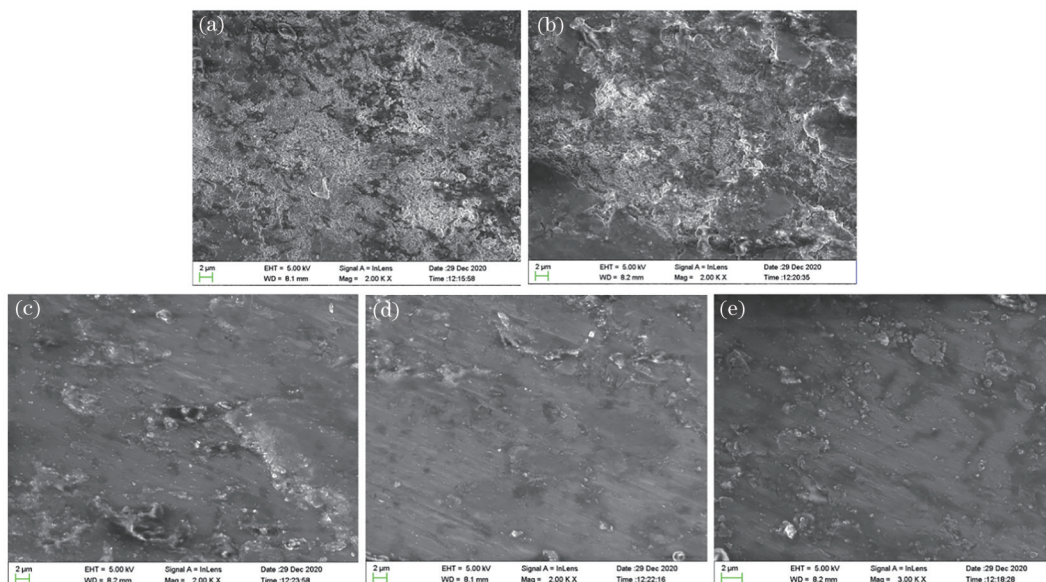


图9 不同 CeO₂/Ni60A 涂层的电化学腐蚀后形貌。(a) Ni60A; (b) 1% CeO₂/Ni60A; (c) 2% CeO₂/Ni60A; (d) 3% CeO₂/Ni60A; (e) 4% CeO₂/Ni60A

Fig. 9 Morphologies of different CeO₂/Ni60A coatings after electrochemical corrosion. (a) Ni60A; (b) 1% CeO₂/Ni60A; (c) 2% CeO₂/Ni60A; (d) 3% CeO₂/Ni60A; (e) 4% CeO₂/Ni60A

裂纹极易形成,涂层腐蚀敏感性提升^[24]。而加入稀土氧化物可以有效降低涂层内部的残余应力^[25],减缓涂层内部由应力引入的多种缺陷,提升材料的耐腐蚀性。

4 结 论

利用激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备了 CeO₂/Ni60A 耐腐蚀性涂层,以此实现对 TC4 基体的表面强化。利用 SEM 对涂层组织及形貌进行了研究,通过电化学工作站对涂层的耐腐蚀性能进行了检测,具体的结论如下:

1) 当稀土氧化物 CeO₂ 被添加到涂层中时,主要以 Ce₂O₃ 化合物的形式存在于涂层内部组织的晶界中。其中, CeO₂ 能够对涂层内部的 TiC、TiNi、Ti₂Ni 等组织进行优化,具体表现在晶粒尺寸细化以及分布均匀性上。

2) 在电化学检测中,添加了质量分数为 3% 的 CeO₂ 的 Ni 基涂层表现出较好的耐腐蚀特性,其中自腐蚀电流密度 I_{corr} 为 $2.110 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极化阻抗 R_p 为 $190674.0 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 利用等效电路拟合 Nyquist 阻抗谱时,其容抗半径最大。

3) CeO₂ 可提升 Ni60A 涂层的耐蚀性,主要是因为 Ce(OH)₃、Ce(OH)₄ 沉淀物尺寸较小,可以分布在涂层表面,与 Cr₂O₃、Al₂O₃ 等形成更为致密的钝化膜,阻碍 Cl⁻ 离子的侵蚀。

参 考 文 献

- [1] Tan J H, Sun R L, Niu W, et al. Research status of TC4 alloy laser cladding materials[J]. Materials Reports, 2020, 34(15): 15132-15137.
谭金花, 孙荣禄, 牛伟, 等. TC4 合金激光熔覆材料的研究现状[J]. 材料导报, 2020, 34(15): 15132-15137.
- [2] Nguyen M T, Kim J H, Lee J G, et al. Phase structures and magnetic properties of graphite nanosheets and Ni-graphite nanocomposite synthesized by electrical explosion of wire in liquid[J]. Metals and Materials International, 2018, 24(4): 821-829.
- [3] Zhao S J, Qi W J, Huang Y H, et al. Numerical simulation study on thermal cycle characteristics of temperature field of TC4 surface laser cladding Ni60 based coating[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 301-308.
赵盛举, 祁文军, 黄艳华, 等. TC4 表面激光熔覆 Ni60 基涂层温度场热循环特性数值模拟研究[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 301-308.
- [4] Liao C H, Zhou J, Shen H. Electrochemical corrosion behaviors before and after laser polishing of additive manufactured TC4 titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102003.
廖聪豪, 周静, 沈洪. 增材制造 TC4 钛合金在激光抛光前后的电化学腐蚀性能[J]. 中国激光, 2020, 47

- (1): 0102003.
- [5] Su K Q. Microstructure and properties of laser cladding Ti/TiBCN composite coating on TC4 alloy [D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
苏科强. TC4 合金表面激光熔覆 Ti/TiBCN 涂层的组织与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- [6] Bai Y, Wang Z H, Zuo J J, et al. Fe-based composite coating prepared by laser cladding and its heat and corrosion resistance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(10): 1002001.
白杨, 王振华, 左娟娟, 等. 激光熔覆制备铁基复合涂层及其耐热耐蚀性能[J]. 中国激光, 2020, 47(10): 1002001.
- [7] Xiang K, Chai L J, Wang Y Y, et al. Microstructural characteristics and hardness of CoNiTi medium-entropy alloy coating on pure Ti substrate prepared by pulsed laser cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156704.
- [8] Li S, Li C G, Deng P R, et al. Microstructure and properties of laser-cladded bimodal composite coatings derived by composition design[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 745: 483-489.
- [9] Deng D W, Ma Y B, Ma Y S, et al. Influence of remelting and annealing on residual stress of 316L stainless steel laser clad layer[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(8): 113-118.
邓德伟, 马云波, 马玉山, 等. 重熔及退火对 316L 不锈钢激光熔覆层残余应力的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(8): 113-118.
- [10] Wang W, Sun W L, Yu J T, et al. Research status on crack control of laser cladding process coatings[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(20): 1-5.
王伟, 孙文磊, 于江通, 等. 激光熔覆工艺涂层裂纹控制的研究现状[J]. 热加工工艺, 2020, 49(20): 1-5.
- [11] Han J W. Study on microstructure and properties of laser cladding 718 alloy cladding layer by rare earth [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
韩锦玮. 稀土氧化物对激光熔覆 718 合金熔覆层组织与性能的影响[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- [12] Chen W J, Mao Y, Tang S C. Effect of rare earth on microstructure and performance of laser cladding EA4T axle[J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2020, 39(3): 35-41.
陈文静, 毛裕, 唐思成. 稀土对激光熔覆 EA4T 车轴微观组织和性能的影响[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2020, 39(3): 35-41.
- [13] Wang C L, Gao Y, Zhang G Y. Effect of CeO₂ addition on interface structure and corrosion resistance of laser cladding additive manufactured Ni60 alloy layers on the surface of Al alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(8): 2306-2312.
王成磊, 高原, 张光耀. CeO₂ 对铝合金表面激光熔覆增材制造 Ni60 合金层组织及耐蚀性影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(8): 2306-2312.
- [14] Liu Y N, Sun R L, Niu W, et al. Effects of CeO₂ on microstructure and properties of TiC/Ti₂Ni reinforced Ti-based laser cladding composite coatings[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2019, 120: 84-94.
- [15] Mohammed S, Rajamure R S, Zhang Z, et al. Tailoring corrosion resistance of laser-cladded Ni/WC surface by adding rare earth elements[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 97(9/10/11/12): 4043-4054.
- [16] Liu Y N, Yang X J, Zhang T G, et al. Optimization of microstructure and properties of composite coatings by laser cladding on titanium alloy[J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2230-2243.
- [17] He X, Song R G, Kong D J. Microstructure and corrosion behaviour of laser-cladding Al-Ni-TiC-CeO₂ composite coatings on S355 offshore steel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 771-783.
- [18] Khanlari K, Shi Q, Li K F, et al. An investigation into the possibility to eliminate the microstructural defects of parts printed using a Ni-rich Ni-Ti elemental powder mixture[J]. Materials Research Express, 2020, 7(10): 106503.
- [19] Zhang Z Q, Yang F, Zhang H W, et al. Microstructure and wear resistance of TiC_x reinforced Ti-based laser cladding coating with rare earth[J]. Acta Aeronauticae Astronautica Sinica, 2021, 42(7): 624115.
张志强, 杨凡, 张宏伟, 等. 含稀土 TiC_x 增强钛基激光熔覆层组织与耐磨性[J]. 航空学报, 2021, 42(7): 624115.
- [20] Liu D, Li M, Huang J, et al. Effect of CeO₂ content on microstructures and properties of TiB/TiN coating by laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(12): 1202009.
刘頔, 李敏, 黄坚, 等. CeO₂ 含量对激光熔覆 TiB/TiN 涂层显微组织和性能的影响[J]. 中国激光, 2017, 44(12): 1202009.
- [21] Chang J H, Chou J M, Hsieh R I, et al. Corrosion behaviour of vacuum induction-melted Ni-based alloy in sulphuric acid[J]. Corrosion Science, 2010, 52(7):

- 2323-2330.
- [22] Fang H J, Sun J, Wang H B, et al. Influence of alloy added trace cerium on microstructure and properties of 7136 aluminum[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(3): 313-319.
房洪杰, 孙杰, 汪洪波, 等. 微量铈对 7136 铝合金微观组织和性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(3): 313-319.
- [23] Wang H Y, Zuo D W, Li X F, et al. Effects of CeO₂ nanoparticles on microstructure and properties of laser clad NiCoCrAlY coatings[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(2): 246-250.
- [24] Wang K L, Zhang Q B, Sun M L, et al. Microstructure and corrosion resistance of laser clad coatings with rare earth elements[J]. Corrosion Science, 2001, 43(2): 255-267.
- [25] Sun C C. Research on preparation and high-temperature protectiveness of NiAl clad coatings reinforced by ceria nano-particles[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
孙崇超. 纳米 CeO₂ 改性 NiAl 熔覆涂层的制备及其高温防护特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.