

激光熔覆 Ni 基纳米复合涂层的冲蚀性能研究

李守彪¹, 万明奇², 沈亮², 时婧³

(1.青岛双瑞海洋环境工程股份有限公司, 山东 青岛 266101; 2.海洋石油工程股份有限公司, 天津 300450; 3.中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要: **目的** 对动态腐蚀条件下涂层的耐蚀性进行分析评估。**方法** 采用激光熔覆技术, 在 40Cr 钢表面沉积 Ni 基纳米复合涂层。模拟真实的海洋环境, 对 Ni 基涂层进行冲蚀实验, 分析了海水冲击、颗粒磨损等外力作用与腐蚀之间的耦合作用对涂层性能的影响。选用自制的 360° 旋转冲刷机, 研究含沙量、旋转速度对涂层耐蚀性的影响, 并对冲蚀后的样品进行显微观察、质量损失分析和电化学性能的测试。**结果** 当含沙量为 0.3%, 腐蚀时间为 48 h 时, 不同转速下耐蚀性由强到弱依次为 300 r/min > 600 r/min > 900 r/min; 腐蚀时间为 96 h 时, 不同转速下耐蚀性由强到弱依次为 300 r/min > 900 r/min > 600 r/min; 腐蚀时间为 144 h 时, 不同转速下耐蚀性由强到弱依次为 300 r/min > 900 r/min > 600 r/min。当转速为 600 r/min 时, 腐蚀时间由 48 h 进行到 144 h, 在无沙条件下, 质量几乎没有变化, 甚至有微小的增量; 当含沙量为 0.3% 时, 涂层的质量损失较为明显, 冲蚀 144 h 后, 质量损失达 73.71 g/m²。**结论** 当含沙量一定, 且冲刷速度较低时, 腐蚀主要以电化学反应作用为主, 提高转速, 腐蚀速率加快。当转速一定时, 腐蚀速率增大。在含沙量很高的情况下, 腐蚀情况稍有减缓。

关键词: 激光熔覆; Ni 基合金涂层; 抗冲蚀机制; 电化学性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.022

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0119-08

Seawater Erosion-Corrosion Resistance of Ni-based Composite Coatings by Laser Cladding

LI Shou-biao¹, WAN Ming-qi², SHEN Liang², SHI Jing³

(1. SunRui Marine Environment Engineering Co., Ltd, Qingdao 266101, China; 2. Offshore Oil Engineering Co., Ltd, Tianjin 300450, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: Objective To analyze corrosion resistance of coating under dynamic corrosion conditions. **Methods** The Ni-based composite coating was deposited on 40 Cr steels by laser cladding. The real marine environment was simulated to have washout test on the Ni-based coating and analyze the coupling effect of the external force, for instance the seawater impact, particle wear on the corrosion resistance of coating. The self-made 360° rotary scouring machine was selected to study the influences of erosion velocity and sediment concentration on the corrosion resistance of coating. The microstructure after erosion corrosion was observed by optical microscope, the weight loss and electrochemical property were also discussed. **Results** When the sediment concentration was 3%, the corrosion time was 48 h, the corrosion resistance sequence at different rotational speeds was 300 r/min > 600 r/min > 900 r/min. The corrosion resistance sequence at different rotational speeds was 300 r/min > 900

收稿日期: 2018-10-15; 修订日期: 2018-11-11

基金项目: 国家自然科学基金 (41406092)

作者简介: 李守彪 (1986—), 男, 山东省青岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

通讯作者: 时婧 (1987—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属涂层的制备与性能。

r/min > 600 r/min after 96-hour corrosion. It became 300 r/min > 900 r/min > 600 r/min after 144-hour of corrosion. At the circumstance of 600 r/min rotational speed and absence of sand, the weight was almost unchanged, and even increased slightly as the corrosion time varied from 48 h to 144 h; Whereas significant weight loss occurred at 3% sediment concentration, particularly, the weight loss increased to 73.71 g/m² when the erosion time reached 144 h. **Conclusion** When the sediment concentration must be, and the erosion rate is low, mainly by the electrochemical corrosion effect is given priority to, improve the speed, the corrosion rate was accelerated. When the rotation speed must be corrosion rate increased. In the case of high sediment concentration, the corrosion situation slow down a bit.

KEY WORDS: laser cladding; Ni-based composite coating; erosion-corrosion resistance mechanism; electro-chemical property

Ni 基涂层的防腐性能优良, 是一种重要的海洋防腐防护金属涂层材料。在以力学作用为主的腐蚀环境中, 要求涂层材料不仅要具备优良的防腐特性, 还要有极佳的力学性能, 因此, 基于 Ni 基防腐涂层的新型涂层设计就显得尤为重要。哈氏镍合金 C22 涂层是含一定 Cr、Mo、W 等元素的镍基涂层, 由于它耐氯化氢、次氯酸盐、二氧化氯等的腐蚀, 被广泛应用于海洋工程设备等领域。Q. Y. Wang 等在 Q235 钢基体上制备了哈氏 C22 涂层, 并对涂层的微观组织结构、力学性能及耐腐蚀性能进行了分析研究。结果表明, 涂层由 Fe、W、Cr 固溶的 γ -Ni 相和在晶界沉淀的 Mo₆Ni₆C 硬质相组成, 截面上也发现了平面、多孔及树枝状固溶体形貌。涂层的耐腐蚀性能较好, 腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.286 V 和 2.45×10^{-7} A/cm²[1]。J. A. Calderón 等在碳钢上分别沉积制备了纯镍和 Ni-Si-C 合金涂层, 与纯镍涂层相比, 由于 Si 和 C 形成的纳米硬质颗粒 SiC 弥散分布在 Ni 基金属结构中, Ni-Si-C 合金涂层的硬度和耐磨耐腐蚀性等都得到了明显的改善[2]。X. Z. Li 等制备了 Ni-Cr-Mo 合金涂层, 并以哈氏 C22 和 TP347H 不锈钢为参照体系, 在高温氯离子腐蚀 (12%CO₂-5%O₂-0.05% HCl-N₂) 的条件下研究了涂层的耐腐蚀性能。结果表明, Ni-Cr-Mo 合金涂层的耐腐蚀性能最好, 且与哈氏 C22 表面都形成了 Cr 的氧化物保护层, TP347H 不锈钢表面因形成的是 Fe 的氧化物而不具备防腐保护性[3]。由此可见, Cu、Si、Cr 等合金元素的添加, 可以形成 Ni-Cu、Ni-Si、Ni-Cr 等固溶体, 大幅度提高 Ni 基合金涂层的耐腐蚀性和耐摩擦磨损性能[4-5]。Cr 还有钝化作用, 易与 C、B 形成碳化铬、硼化铬等硬质相, 从而改善涂层的硬度和耐腐蚀性[6]。Mo 由于原子半径大, 固溶后会晶格发生畸变, 从而提高涂层的硬度, 并改善涂层的抗气蚀、冲蚀能力[7]。总的来说, 在 Ni 基防腐涂层的基础上, 设计适量加入一定的合金元素, 可以通过固溶强化、钝化、润滑等机理明显改善涂层的硬度、耐腐蚀性和耐摩擦磨损性, 从而满足低合金高强度钢在海洋工程中的应用要求。

目前, 对 Ni 基合金涂层的防腐性能研究主要采用盐雾腐蚀试验[8-12]和电化学性能表征[13-16]。盐雾腐蚀通过模拟海水环境的加速腐蚀, 可以初步评估涂层

的耐腐蚀性能。电化学性能表征可以为制备性能优良的防腐材料提供理论支持。然而, 这些都是针对涂层在静态无外力作用环境下单纯腐蚀行为的分析研究, 但涂层在实际特定使用环境中, 往往会受到剧烈的海浪冲击、泥沙石砾的磨损冲击、机械摩擦等外力作用, 对于涂层在这种海洋冲蚀条件下的腐蚀机制, 至今仍然缺乏系统认知。因此, 文中将对激光熔覆^[17-22]Ni 基合金涂层在不同海水冲蚀条件下的质量、显微组织和电化学性能变化方面开展系统的基础性研究, 主要分析海水冲击、颗粒磨损等外力作用对涂层耐腐蚀性能的影响。

1 实验方法

采用光纤耦合半导体激光器 (德国 Laserline, LDF 3000-100) 在 40Cr 钢基体表面制备 Ni 基复合涂层, 激光器波长范围为 900 ~ 1030 nm, 功率为 1 kW。Ni 基涂层的熔覆材料选用 Ni60 镍基自熔性合金粉末 (其化学成分见表 1)。

表 1 Ni 基涂层化学成分

元素	C	Si	Cr	B	Fe	Ni
质量分数/%	5.87	3.68	17.15	3.6	7.69	Bal.

采用自制的 360°旋转腐蚀冲刷机在室温下对样品进行冲蚀试验。将两个样品对称悬挂于 40 mm × 60 mm 的 PVC 板上, 选用天然海水为腐蚀溶液, 沙子直径为 200 目。冲蚀后采用金相显微镜 (DMI5000 M, 徕卡微系统有限公司) 进行金相显微观察, 并对冲蚀后的样品进行电化学检测。利用 Gamary 电化学 workstation 在室温下对试样进行极化曲线及电化学阻抗谱的测试, 实验过程中采用标准三电极体系, 对电极为 Pt 片, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 电解质选用的是 3.5% NaCl 溶液, 整个浸泡时间为 168 h。同时采用 Tafel 曲线外推法拟合得到涂层的腐蚀电流密度。

2 结果与分析

2.1 转速对 Ni 基涂层耐蚀性的影响

根据之前的研究可知^[23], 该 Ni 基涂层主要含有

γ -(Ni, Fe)、 FeNi_3 、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 、 Ni_3B 、 CrB 、 Cr_7C_3 相，其中，涂层晶格中主要包含 γ -(Ni, Fe) 固溶体和 $\text{FeNi}_3/\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 共晶相，Cr 的硼化物和碳化物则作为硬质相弥散地分布在富含 Ni 元素的晶格之中。同时，由于涂层是在 Ar 气氛中制备的，因此也没有检测到其他的氮化物和氧化物。当含沙量为 0.3%，转速为 600、900 r/min 时，Ni 基涂层冲刷 144 h 后的 XRD 图谱如图 1 所示。分析可知，涂层在不同的转速条件

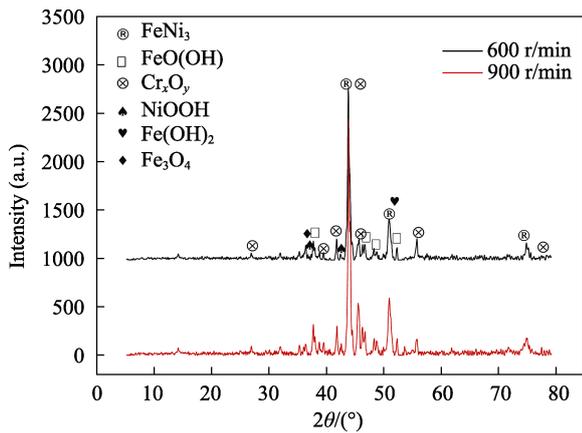


图 1 含沙量为 0.3% 样品在不同转速下冲刷后的 XRD 图谱

下相的变化均不大，只是衍射峰在一定程度上有峰强的变化，表面均主要产生了一些 Ni、Cr 和 Fe 的氧化物。这些氧化物附着在涂层的表面，在一定程度上对涂层的腐蚀还起到保护作用。

当含沙量为 0.3% 时，经过 300、600、900 r/min 冲刷不同时间后的 Ni 基涂层表面金相照片如图 2 所示。在初始时间 (48 h) 内，当转速为 300 r/min 时 (图 2a)，样品表面几乎没有变化，并未产生明显的腐蚀现象。随着冲蚀速度的增大，样品表面逐渐灰暗，并失去金属光泽，同时产生了一些腐蚀斑点 (图 2b)。继续增大冲蚀速度，样品表面腐蚀斑点增多，样品发生了比较严重的腐蚀现象。冲蚀时间达到 96 h 时，较小的转速下 (图 2d) 样品表面保持基本完好，没有腐蚀坑点的出现，样品表面上只附着了微量的氧化物。增大转速后，样品表面的腐蚀斑点明显增加，并伴随有大量氧化附着物出现。当转速为 900 r/min (图 2f) 时，表面腐蚀相较于 600 r/min (图 2e) 有减轻的趋势。冲蚀时间达到 144 h，转速为 300 r/min 时，样品表面氧化情况加剧。当转速为 600 r/min 时，样品表面已经出现了严重的腐蚀倾向，产生了大块的锈蚀斑点 (图 2h)，但继续增大转速到 900 r/min，表面锈点有减轻的趋势。

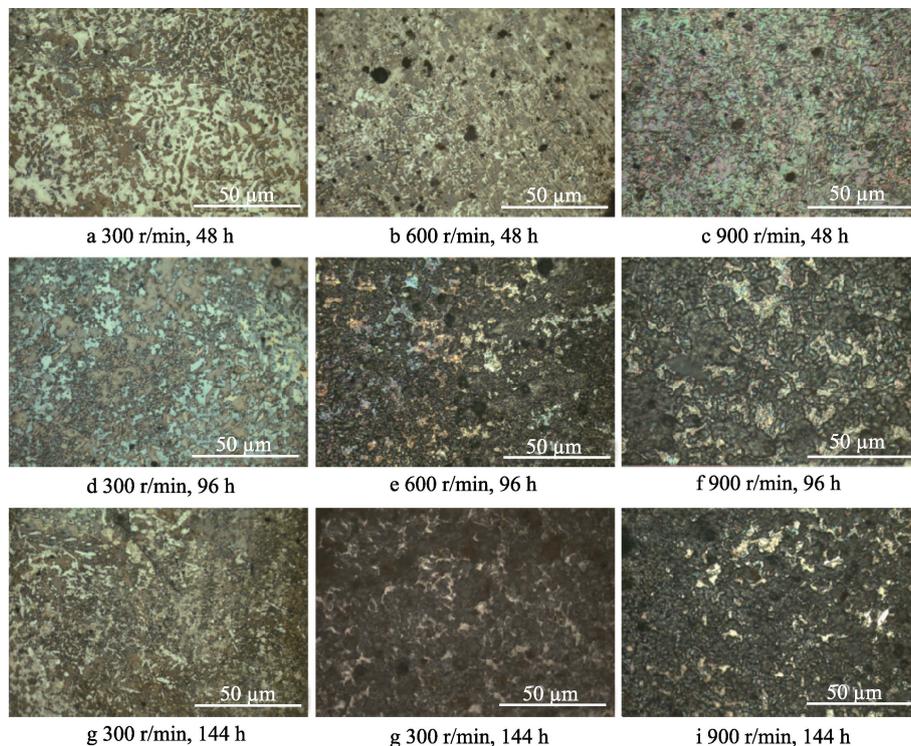


图 2 含沙量为 0.3% 样品在不同转速下冲刷不同时间后的显微照片

表 2 为 0.3% 含沙量时，Ni 基涂层在不同时间和不同转速冲刷后单位面积的质量损失情况。由表 2 可知，转速为 300 r/min 时，样品始终处于质量增加的状态，但随着冲蚀时间的延长，质量增量逐渐变小。

当转速达到 600 r/min 时，样品开始损失质量，且质量损失量随着时间的增加越来越大。当转速达到 900 r/min 时，样品的质量损失量与 600 r/min 相比，又有进一步的增加。在相同的时间内，样品受到的机

表2 0.3%含沙量时 Ni 基涂层在不同转速下冲蚀不同时间后的单位面积质量变化 g/m²

时间/h	转速/(r·min ⁻¹)		
	300	600	900
48	-28.38	18.93	47.20
96	-8.82	26.44	33.60
144	-2.20	73.71	231.29

械冲刷力随着转速的增加而增强,样品表面产生的腐蚀产物在较大的冲刷力作用下更容易脱落,因而样品的质量损失量也会随着转速的增加而增大。

旋转冲刷机在运转过程中,样品表面会和海水中的氧接触,同时天然海水中 Ca²⁺含量较多,生成的 CaCO₃ 便附着于样品表面,并起到保护作用。随着冲蚀时间的延长,样品表面的质量增量开始减少,这可能是由于产生的氧化物膜开始逐渐减少的原因。初期实验是在转速较低的情况下进行的,氧化物薄膜并没有被流动的沙粒和海水冲蚀掉,它们在低速冲刷中还起着保护作用。随着转速的增加,海水带动沙粒进行高速运转,沙粒撞击到样品表面,将样品表面的氧化膜冲蚀掉,加速了涂层的腐蚀。当冲刷继续进行,冲蚀时间达到 96 h 甚至更长时间时,涂层表面的氧化膜不断被冲刷掉,并不断有新的光亮的表面裸露出来,在涂层有一定厚度的情形下,会继续保持良好的耐蚀性。

将冲蚀后的样品进行电化学检测,分析其腐蚀机理。图 3 为样品在不同时间不同转速冲蚀后的动电位极化曲线,表 3 为根据所测的动电位极化曲线运用 Tafel 曲线外推法计算得出的腐蚀电流密度。从表 3 中可以看出,冲蚀时间为 48 h 时,腐蚀情况随转速的增加而加剧。这是由于在刚开始的腐蚀过程中,表面氧化膜的消耗程度随转速的增加而加剧,同时又受到海水沙粒的机械冲刷,使得涂层表面在电化学腐蚀和机械冲刷的共同作用下腐蚀加剧。冲蚀时间为 96 h/144 h 时,随着转速的增大,无论是涂层表面的氧化膜,还是产生的腐蚀产物,都会更容易被冲刷掉,样品的质量损失量会不断增加。涂层的厚度又保证了涂层表面会产生新的裸露表面,新表面的裸露会暂时性地降低样品的腐蚀速率,继而又开始新一轮氧化腐蚀冲刷过程,这也是涂层被不断反复消耗的过程。

不同时间随转速变化冲蚀后的 Ni 基涂层的阻抗如图 4 所示,拟合等效电路图和拟合结果见图 5 和表 4。从图 4 可以看出,阻抗谱高频区表现为容抗特征,低频区出现了实部收缩尾,这是由于反应中间产物在作为工作电极的表面吸附造成的。通常用低频区模值 ($f=0.1$ Hz) 来比较样品的耐蚀性能。在初始的 48 h,样品的耐蚀性随冲蚀速度的增大而变得越来越差。这是由于冲蚀速度增大后,样品表面来不及生成氧化物保护膜,进而导致涂层在冲蚀速度较低时的耐蚀性

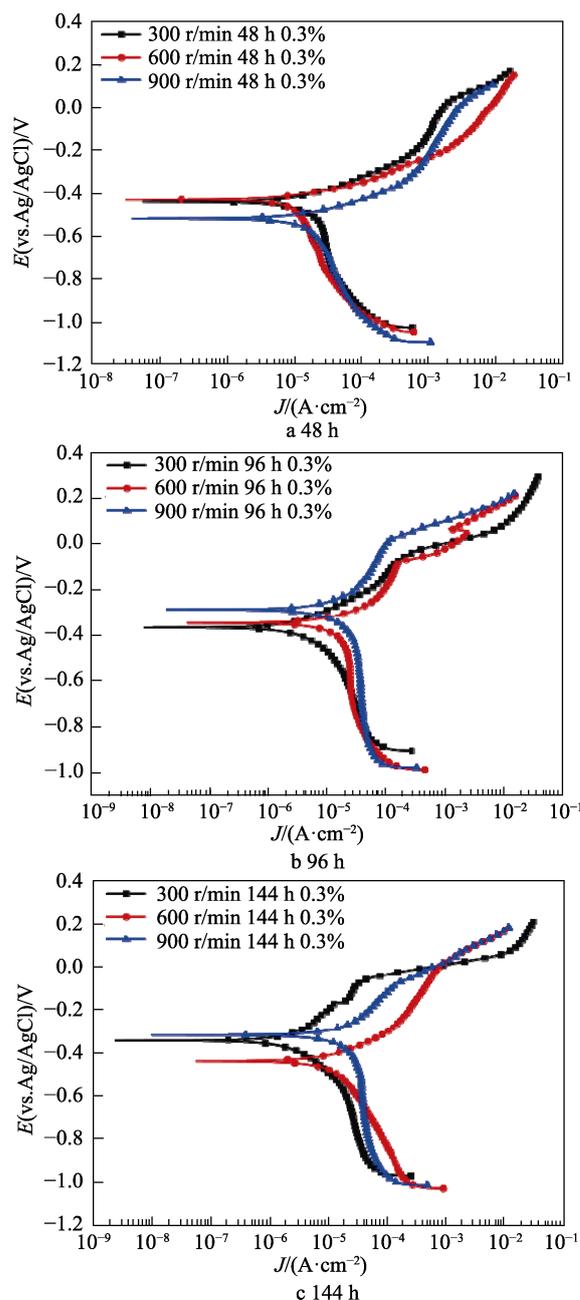


图3 Ni 基涂层在不同转速下冲蚀不同时间后的动电位极化曲线

表3 含沙量 0.3%时 Ni 基涂层冲蚀后的腐蚀电流密度 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

时间/h	转速/(r·min ⁻¹)		
	300	600	900
48	4.74	8.84	10.94
96	3.92	12.22	9.09
144	2.17	13.18	9.86

最好。随着冲蚀时间的不断增加,在低转速下,由于表面产生的氧化膜及氧化物的附着沉积,样品仍保持着良好的耐蚀性能。同一时间下,随着冲蚀速度的增大,涂层表面的氧化膜及沉积的氧化物还来不及保护金属表面,就在机械力的作用下剥落,并有部分新鲜

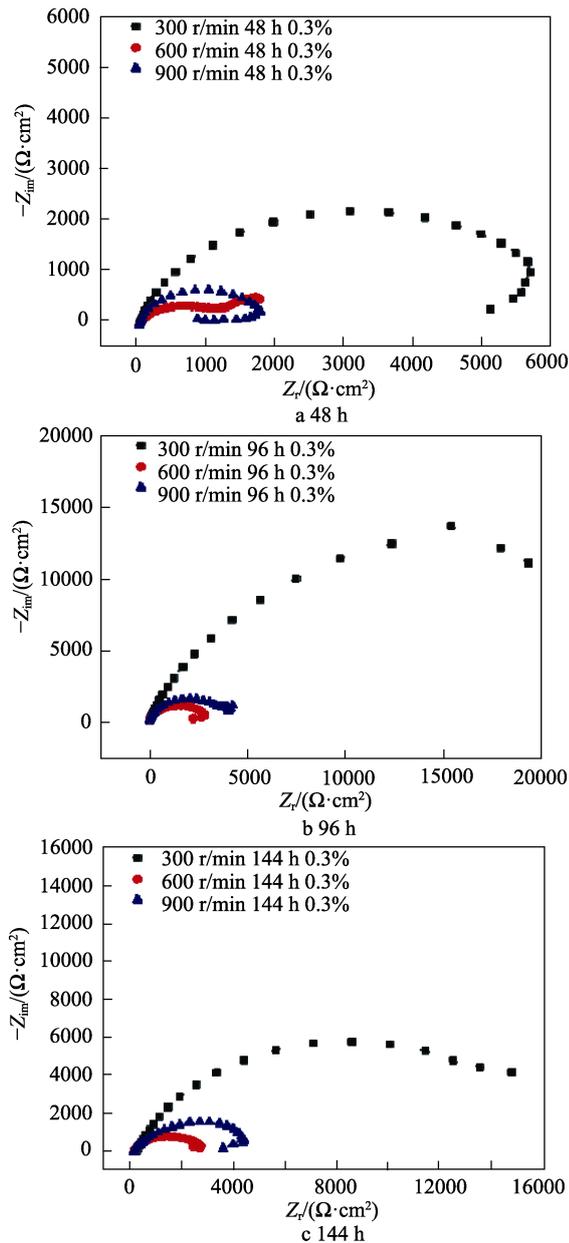


图 4 Ni 基涂层在不同转速下冲蚀不同时间后的能奈斯特图

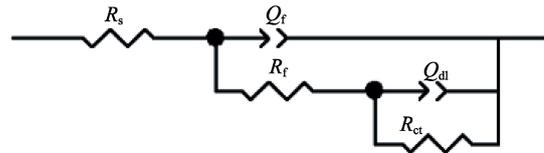


图 5 涂层阻抗拟合等效电路

的表层裸露，样品的耐蚀性在电化学和机械力的双重作用下变差。当冲蚀速度继续增大，沙粒在海水的快速运转下产生巨大的机械力作用，样品表面还来不及发生反应，表面的产物就被冲刷掉并露出新的涂层表面，进而形成一层新的具有保护作用的氧化膜，此时涂层的耐蚀性将比转速为 600 r/min 时有所提高。

2.2 含沙量对 Ni 基涂层耐蚀性的影响

当转速一定，改变含沙量时，涂层的 XRD 图谱较之前改变转速相比，没有明显的变化，涂层经腐蚀后也是在表面上生成了一些 Ni、Cr 和 Fe 的氧化物。转速为 600 r/min 时，Ni 基涂层在不同含沙量、不同时间冲刷后的表面金相如图 6 所示。由图 6 可知，当转速一定时，表面腐蚀坑的数量随着含沙量和冲蚀时间的增加也在不断地增加，同时腐蚀坑的直径也变大，腐蚀速率增大，腐蚀越来越严重。当海水中没有沙子时，随着冲蚀时间的增加，样品表面保持不变，基本不受海水腐蚀的影响。当增加含沙量后可以看出，样品表面由于受到旋转沙粒的机械作用，产生越来越多的腐蚀产物，腐蚀速率加快。

转速为 600 r/min 时，涂层经不同含沙量的海水冲刷后，单位面积的质量损失情况见表 5。由表 5 可知，随着含沙量的增加，样品质量由刚开始的增加逐渐到了后来的损失状态。这说明在无沙时，样品和海水中的氧接触生成了保护性氧化膜，但随着含沙量的增加，样品表面受到较强的机械作用力，氧化膜在沙粒的撞击下不断剥落，进而产生了质量损失现象。当含沙量持续增加后，沙粒之间的相互碰撞也会加剧，

表 4 含沙量 0.3% 时不同转速、不同时间下等效电路拟合结果

时间/h	转速/(r·min ⁻¹)	R _s /(Ω·cm ²)	Q _f /(mF·cm ²)	N ₁	R _f /(Ω·cm ²)	Q _{dl} /(mF·cm ²)	N ₂	R _{ct} /(Ω·cm ²)
48	300	5.203	5.94×10 ⁻⁵	0.8262	5918	2.63×10 ⁻²	1	4796
	600	6.156	4.32×10 ⁻⁵	0.8095	870.6	1.66×10 ⁻³	0.3205	2692
	900	5.177	4.64×10 ⁻⁵	0.8791	5.267	1.91×10 ⁻⁵	0.8784	1617
96	300	6.268	5.10×10 ⁻⁵	0.7731	31.6	5.71×10 ⁻⁶	0.9445	34400
	600	5.097	5.46×10 ⁻⁵	0.829	2261	2.41×10 ⁻⁴	1	513.3
	900	4.892	4.75×10 ⁻⁵	0.8341	3438	1.97×10 ⁻³	0.3868	6891
144	300	7.496	2.34×10 ⁻⁵	0.6566	100.1	3.31×10 ⁻⁵	0.7772	18480
	600	0.0149	8.98×10 ⁻⁵	0.368	5.377	4.70×10 ⁻⁵	0.8443	2973
	900	4.56	4.56×10 ⁻⁵	0.8374	1339	1.01×10 ⁻⁴	0.7623	3148

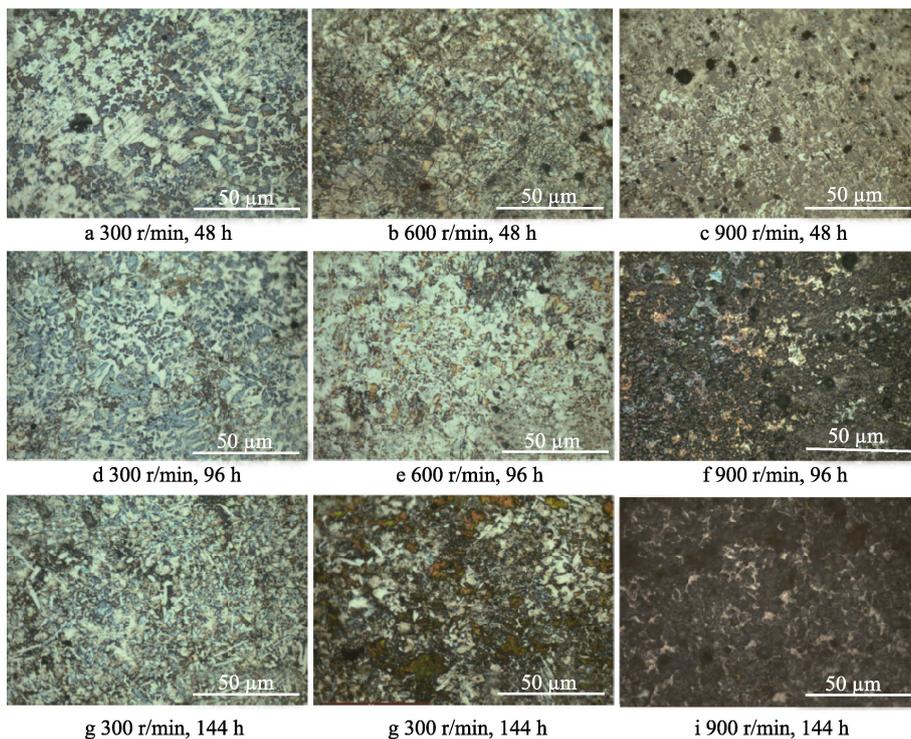


图6 600 r/min 转速时样品在不同含沙量下冲蚀不同时间后的显微照片

表5 600 r/min 转速时 Ni 基涂层在不同含沙量下冲蚀不同时间后的质量变化 g/cm²

时间/h	含沙量/%		
	0	0.2	0.3
48	-2.77	6.91	18.93
96	-6.36	12.00	26.44
144	-1.77	69.69	73.71

且随着时间的延长,沙粒碰撞产生的固态小分子物质

会沉积在样品表面,甚至有一部分会落在氧化膜破碎处。这在一定程度上会使其质量及耐蚀性都有所提高,同时这也可能导致样品质量损失情况及耐蚀性变化不大。

转速一定时,样品在不同时间随含沙量变化冲蚀后的动电位极化曲线如图7所示。表6为采用 Tafel 曲线外推法拟合计算得出的腐蚀电流密度。由表6可知,随着含沙量的增加,腐蚀电流密度不断增大,这表明 Ni 基涂层样品的腐蚀速率随含沙量的增加而不断增大。

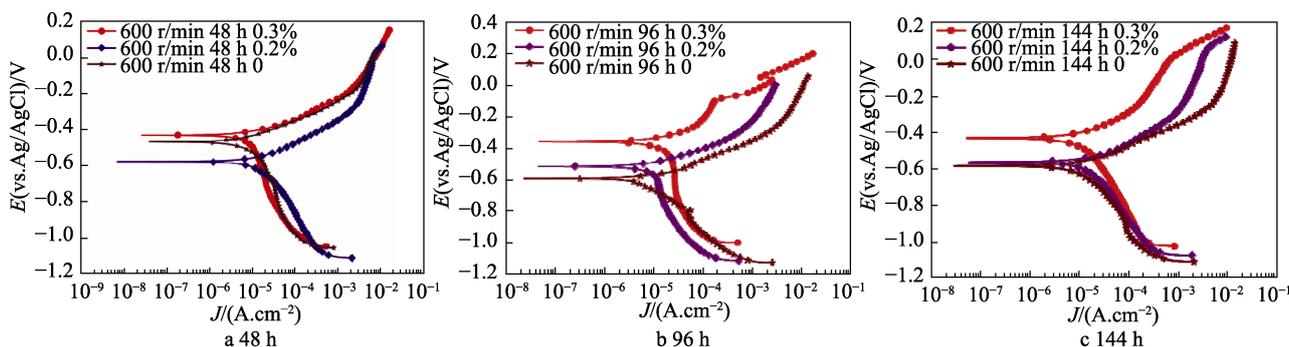


图7 Ni 基涂层在不同含沙量下冲蚀不同时间后的动电位极化曲线

表6 转速为 600 r/min 时 Ni 基涂层冲蚀后的腐蚀电流密度 μA/cm²

时间/h	含沙量/%		
	0	0.2	0.3
48	5.75	7.94	8.84
96	6.68	8.32	12.22
144	8.53	11.93	13.18

转速一定时, Ni 基涂层在不同含沙量下冲蚀不同时间后的电化学交流阻抗谱如图8所示。拟合等效电路图和拟合结果见图5和表7。随着含沙量的增加, EIS 曲线的半径逐渐减小,这说明涂层的受阻值逐渐减小,腐蚀速率逐渐增大,腐蚀加剧,这与前面动电位极化曲线结果以及其微观腐蚀情况相一致。随着含沙量的增加,样品表面受到沙子的撞击,涂层表面产

生的氧化膜破碎变薄, 保护作用减弱甚至彻底丧失保护作用。当腐蚀进行到 144 h 后, 含沙量为 0.2% 和 0.3% 时的阻值相差不大。这可能是因为随着冲蚀时间的增加, 沙子与海水充分混合, 沙子不但冲蚀样品表

面, 同时进行相互撞击, 使得样品表面附着了大量的固体颗粒, 这对腐蚀有一定的抑制作用。因此, 随着后续冲蚀时间的继续延长, 含沙量对样品腐蚀速率的影响相对不大。

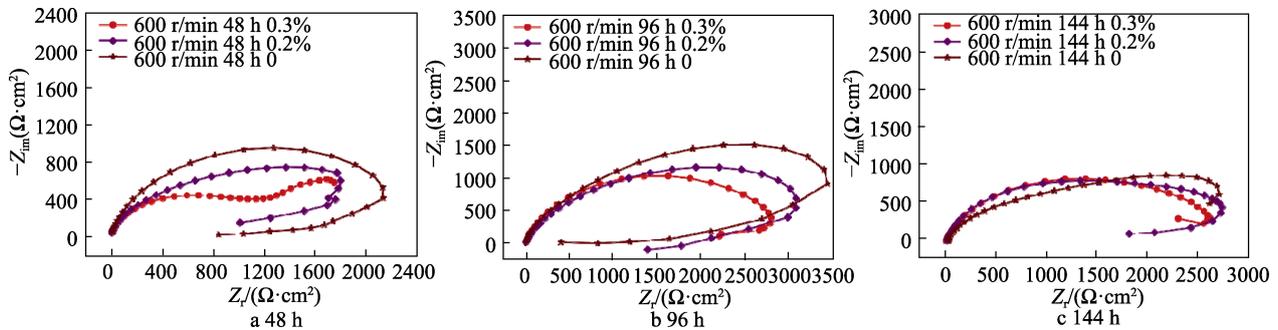


图 8 Ni 基涂层在不同含沙量下冲蚀不同时间后的能奎斯特曲线

表 7 转速 600 r 时不同含沙量、不同时间等效电路图拟合结果

时间/h	含沙量/%	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{el}/(\text{mF} \cdot \text{cm}^2)$	N_1	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{mF} \cdot \text{cm}^2)$	N_2	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
48	0	6.906	3.60×10^{-5}	0.8585	1002.7	2.16×10^{-5}	0.8505	3027
	0.2	4.907	7.11×10^{-5}	0.8263	902.6	2.34×10^{-4}	0.8277	2712
	0.3	6.156	4.32×10^{-5}	0.8095	870.6	1.66×10^{-3}	0.3205	2692
96	0	7.823	4.23×10^{-5}	0.8557	1632	7.18×10^{-5}	1	1623
	0.2	6.077	5.48×10^{-5}	0.8114	1596	1.13×10^{-4}	0.9423	1408
	0.3	5.097	5.46×10^{-5}	0.829	2261	2.41×10^{-4}	1	513.3
144	0	21.63	3.28×10^{-5}	0.8107	772.4	2.94×10^{-5}	0.4694	3150
	0.2	13.48	2.54×10^{-5}	0.84	768	2.63×10^{-5}	0.8317	3013
	0.3	0.0149	8.98×10^{-5}	0.368	537.7	4.70×10^{-5}	0.8443	2973

3 结论

涂层在海水中的腐蚀主要是以氧还原为阴极过程的腐蚀, 较活泼的金属组元会失去电子, 盐膜在这个过程中吸收氧气, 并与涂层表面的 H_2O 发生反应生成 OH^- ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$), 铁易溶解在水中生成 Fe^{2+} ($\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$), Fe^{2+} 跟阴极的 OH^- 生成 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ($\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})^+$)。Kassim 等人^[24]研究指出, 在 Cl^- 存在的情况下, 由于 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 被快速氧化, 初期的氧化物产物是板条状的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。在海洋大气环境中, 钢表面形成的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 是多孔片层状, 这种结构为 Cl^- 的传输提供了通道。同时, $\gamma\text{-FeOOH}$ 表现出很高的还原活性, 可以作为反应中的氧化剂促进钢的进一步溶解^[25-27]。因此生成的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 削弱了氧化膜的保护作用, 并加速涂层的腐蚀过程。 Fe^{2+} 在此环境中被氧化形成 Fe^{3+} , 和 OH^- 发生反应, 为了保持电解液的中性, 腐蚀区域的酸性增加, pH 降低。此时腐蚀坑内环境极为恶劣, 为富含 Cl^- 的酸性溶液, 使得腐蚀速度越来越快。在冲蚀实验中, 还有机械力的冲刷作用, 所以涂层在这种情况下的腐蚀就变得较

为复杂。

在旋转冲刷试验中, 当含沙量一定, 且冲刷速度较低时, 腐蚀主要以电化学作用为主。提高转速, 电化学与机械冲刷共同作用于涂层表面, 腐蚀速率加快。继续增加冲刷速度, 光滑的涂层表面大面积裸露, 并重新形成一层氧化物保护膜, 此时样品抵抗冲刷和电化学的作用会稍有提高。当转速一定时, 样品受到的机械作用在一定程度上随着含沙量的增加而增强, 腐蚀速率增大。在含沙量很高的情况下, 沙粒之间的冲击作用变强, 沙粒粉末在样品表面产生部分沉积, 腐蚀情况稍有减缓。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] CALDERON J A, HENAO J E, GOMEZ M A. Erosion-corrosion Resistance of Ni Composite Coatings with Embedded SiC Nanoparticles[J]. Electrochimica Acta,

- 2014, 124(4): 190-198.
- [3] LI X Z, LIU Z D, LI H C, WANG Y T, et al. Investigation on the Behavior of Laser Cladding Ni-Cr-Mo Alloy Coating on TP347H Stainless Steel Tube in HCl Rich Environment[J]. *Surface & Coating Technology*, 2013, 232: 627-639.
- [4] LI R F, LI Z G, ZHU Y Y, et al. Structure and Corrosion Resistance Properties of Ni-Fe-B-Si-Nb Amorphous Composite Coatings Fabricated by Laser Processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 580: 327-331.
- [5] LIU H X, WANG C Q, ZHANG X W, et al. Improving the Corrosion Resistance and Mechanical Property of 45 Steel Surface by Laser Cladding with Ni60CuMoW Alloy Powder[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 228: 5296-5300.
- [6] WU Q L, LI W G, ZHONG N, et al. Microstructure and Wear Behavior of Laser Cladding VC-Cr₇C₃ Ceramic Coating on Steel Substrate[J]. *Materials and Design*, 2013, 49: 10-18.
- [7] YUAN Z G, YANG J F, CHENG Z J, et al. Preparation and Characterization of the Mo(C)N/Mo(C) Multilayer Coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 231: 14-18.
- [8] 刘英坤, 陈和兴, 余志明等. NiCoCrAlY涂层的抗中性盐雾腐蚀性能 [J]. *机械工程材料*, 2008, 10: 746-748.
- [9] KASSIM J, BAIRD T, FRYER J R. Electron Microscope Studies of Iron Corrosion Products in Water at Room Temperature [J]. *Corrosion Science*, 1982, 13(17): 147-158.
- [10] ANTONY H, LEGRAND L, MARECHAL L, et al. Study of Lepidocrocite γ - FeOOH Electrochemical Reduction in Neutral and Slightly Alkaline Solutions at 25°C [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(4): 745-753.
- [11] LAIR V, ANTONY H, LEGRAND L, et al. Electrochemical Reduction of Ferric Corrosion Products and Evaluation of Galvanic Coupling with Iron[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(8): 2050-2063.
- [12] STRATMANN M, BOHNENKAMP K, ENGELL H J. An Electrochemical Study of Phase-Transitions in Rust Layers[J]. *Corrosion Science*, 1983, 23(9): 969-985.
- [13] XU C G, DU L Z, YANG B, et al. The Effect of Al Content on the Galvanic Corrosion Behavior of Coupled Ni/Graphite and Ni-Al Coatings [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2066-2074.
- [14] YUE T M, LI T. Laser Cladding of Ni/Cu/Al Functionally Graded Coating on Magnesium Substrate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 3043-3049.
- [15] MADRAM A R, POURFARZAD H, ZARE H R. Study of the Corrosion Behavior of Electrodeposited Ni-P and Ni-P-C Nanocomposite Coatings in 1 M NaOH [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 263-267.
- [16] ZHU L J, ZHU S L, WANG F H. Hot Corrosion Behavior of a Ni + CrAlYSiN Composite Coating in Na₂SO₄-25 wt.% NaCl Melt [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 103-110.
- [17] DING L, HU S S, QUAN X, et al. Effect of Mo and Nano-Nd₂O₃ on the Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladding Ni-Based Alloy Coatings[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(4): 1-7.
- [18] 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]. *Material Design*, 2016, 105: 171-178.
- [19] WENG Z K, WANG A H, WU X H, et al. Wear Resistance of Diode Laser-Clad Ni/WC Composite Coatings at Different Temperatures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 304: 283-292.
- [20] GONZALEZ F A, VAL J D, COMESANA R, et al. Fiber Laser Cladding of Nickel-Based Alloy on Cast Iron [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 197-205.
- [21] DOUBENSKAIA M, GILMUTDINOY A K, NAGULIN K Y. Laser Cladding of Metal Matrix Composites Reinforced by Cermet Inclusions for Dry Friction Application at Ambient and Elevated Temperatures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 276(3): 696-703.
- [22] WENG F, YU H J, CHEN C Z, et al. Effect of Process Parameters on the Microstructure Evolution and Wear Property of the Laser Cladding Coatings on Ti-6Al-4V Alloy[J]. *Journal of Alloys Compound*. 2017, 692: 989-996.
- [23] MING Q W, JING S, LI L, et al. A Comparative Study of Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Ni- or Fe- Based Composite Coatings by Laser Cladding[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(6): 2844-2854.
- [24] KASSIM J, BAIRD T, FRYER J R. Electron Microscope Studies of Iron Corrosion Products in Water at Room Temperature[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1982, 13(17): 147-158.
- [25] ANTONY H, LEGRAND L, MARECHAL L, et al. Study of Lepidocrocite γ - FeOOH Electrochemical Reduction in Neutral and Slightly Alkaline Solutions at 25°C[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(4): 745-753.
- [26] LAIR V, ANTONY H, LEGRAND L, et al. Electrochemical Reduction of Ferric Corrosion Products and Evaluation of Galvanic Coupling with Iron[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(8): 2050-2063.
- [27] STRATMANN M, BOHNENKAMP K, ENGELL H J. An Electrochemical Study of Phase-Transitions in Rust Layers[J]. *Corrosion Science*, 1983, 23(9): 969-985.