

# Q235 焊缝表面镍基合金熔覆层在 NaCl 溶液中的腐蚀行为

柴廷玺<sup>a</sup>, 晏丽琴<sup>a</sup>, 徐宏彤<sup>a</sup>, 蒋锴<sup>b</sup>, 刘鹏<sup>a</sup>

(兰州城市学院 a.培黎机械工程学院 b.电子工程学院, 兰州 730070)

**摘要:** **目的** 采用激光、等离子熔覆技术在低碳钢焊缝表面制备镍基耐腐蚀涂层, 提高钢管焊缝表面的耐腐蚀性能。**方法** 通过浸泡腐蚀、动电位极化法、交流阻抗法, 研究不同试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀行为。利用 OM、SEM、EDS 和 XPS 分析腐蚀试样表面、截面的微观组织和腐蚀产物成分。**结果** 采用激光、等离子熔覆技术均可制得成形良好、表面光滑、无宏观裂纹的涂层, 且表现出良好的抗点蚀能力; 等离子熔覆层晶粒相较于激光熔覆层晶粒更均匀、细小, 析出的碳化物 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ )、硼化物 ( $\text{CrB}$ ) 等硬质点提高了涂层的硬度, 对于抗蚀性有着积极的作用。试样的耐蚀性排序为等离子熔覆层>激光熔覆层>基体。浸泡失重腐蚀实验表明, 基体、激光熔覆层、等离子熔覆层的腐蚀速率分别为 0.182 9、0.125 6、0.102 7  $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。从极化曲线看出, 激光熔覆层 ( $-0.503\ 4\ \text{V}$ )、等离子熔覆层 ( $-0.546\ 6\ \text{V}$ ) 的自腐蚀电位相较于基体 ( $-0.858\ 4\ \text{V}$ ) 发生了正移。基体、激光熔覆层、等离子熔覆层的自腐蚀电流密度分别为 0.074 9、0.035 8、0.003 3  $\text{A}/\text{m}^2$ 。从电化学阻抗谱看出, 等离子熔覆层的容抗弧半径最大, 激光熔覆层的次之, 基体的最小。涂层在腐蚀初期以金属阳极溶解为主,  $\text{Cl}^-$  破坏了涂层表面的钝化膜, 导致表面出现点蚀坑, 点蚀进一步加剧, 腐蚀产物膜层中的结合水与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  反应, 生成了  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 进一步脱水后, 分解成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{NiO}$ , 形成由氧化物、氢氧化物组成的腐蚀产物膜, 阻碍了溶液  $\text{Cl}^-$  穿过腐蚀产物渗透到涂层表面, 提高了涂层的耐蚀性。**结论** 涂层具有优良耐蚀性的本质原因是腐蚀产物膜对腐蚀介质起到了物理阻隔作用。

**关键词:** Q235 焊缝; 激光熔覆层; 等离子熔覆层; Ni60 涂层; 腐蚀行为

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0276-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.025

## Corrosion Behavior of Nickel-based Alloy Cladding Layer on Q235 Weld in NaCl Solution

CHAI Ting-xi<sup>a</sup>, YAN Li-qin<sup>a</sup>, XU Hong-tong<sup>a</sup>, JIANG Kai<sup>b</sup>, LIU Peng<sup>a</sup>

(a. School of Bailie Mechanical Engineering, b. School of Electronic Engineering,  
Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China)

收稿日期: 2022-01-28; 修订日期: 2022-06-24

Received: 2022-01-28; Revised: 2022-06-24

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (20JR10RA281); 甘肃省高等学校科研项目 (2020A-128)

Fund: Natural Science Foundation of Gansu Province (20JR10RA281); Gansu Province Research Projects of Higher Education Institutions (2020A-128)

作者简介: 柴廷玺 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为等离子弧焊接/熔覆技术, 焊缝的腐蚀与防护, 晶界工程。

Biography: CHAI Ting-xi (1986-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: plasma arc welding and cladding technology, corrosion and protection of welds, grain boundary engineering.

引文格式: 柴廷玺, 晏丽琴, 徐宏彤, 等. Q235 焊缝表面镍基合金熔覆层在 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 276-286.  
CHAI Ting-xia, YAN Li-qin, XU Hong-tong, et al. Corrosion Behavior of Nickel-based Alloy Cladding Layer on Q235 Weld in NaCl Solution[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 276-286.

**ABSTRACT:** The work aims to prepare Ni60 nickel based corrosion resistant coatings on the weld surface of Q235 low carbon steel by laser cladding technology and plasma cladding technology. Corrosion resistance of the sample in 3.5% NaCl solution was tested by weight-loss corrosion and electrochemical corrosion tests. The microstructure morphology, chemical composition, coating phase and electronic structure of corrosion product film on the surface of the corrosion sample were tested by OM, SEM, EDS, XRD and XPS, so as to reveal the corrosion resistance mechanism of Ni60 corrosion-resistant coating.

The results showed that the Ni60 corrosion-resistant coating with good formation, low porosity, dense and smooth and no macro crack can be prepared on the surface of Q235 weld by laser and plasma cladding technology. The grain size of plasma cladding coating was smaller than that of laser cladding coating. This was because the laser cladding coating was a multipass lap coating, and the cladding area was heated twice during the cladding process, which lead to the temperature rise of the previous cladding coating and grain growth. Microstructure near the fusion line in the laser cladding coating was plane crystal, and the cladding layer was columnar crystal. The phase of laser cladding coating was composed of  $\gamma$ -(Ni, Fe),  $\text{Fe}_3\text{Ni}_2$ , CrB,  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . The microstructure of plasma cladding coating from fusion line to cladding layer was planar crystal, equiaxed crystal, equiaxed crystal and dendrite mixed zone. The phase of plasma cladding coating was  $\gamma$ -(Ni, Fe), FeB, CrB and  $\text{FeNi}_3$ .

The precipitation of carbides, borides and solution strengthened austenitic matrix in the coating improved the hardness of the coating, which had a positive effect on improving the pitting resistance of the coating. Corrosion rates of matrix, laser cladding coating and plasma cladding coating were 0.182 9, 0.125 6 and 0.102 7 g/(m<sup>2</sup>·h) respectively. From the polarization curve, it can be seen that the self-corrosion potential of laser cladding layer (-0.503 4 V) and plasma cladding layer (-0.546 6 V) was positively shifted compared with that of the matrix (-0.858 4 V). The self-corrosion current densities of the matrix, laser cladding layer and plasma cladding layer were 0.074 9, 0.035 8 and 0.003 3 A/m<sup>2</sup> respectively. Compared with the matrix, the self-corrosion potential of the coating was high, the self-corrosion current density was low, the capacitive arc radius was large, and the corrosion resistance of the coating was significantly improved. The immersion corrosion of the sample in 3.5% NaCl solution was consistent with the electrochemical test results. The order of corrosion resistance was olasma cladding coating>laser cladding coating > matrix.

Corrosion mechanism of Ni60 coating in 3.5% NaCl solution was as follows. Corrosion was characterized by the dissolution of the metal anode at the initial stage. The passivation film on the surface of the coating was destroyed by  $\text{Cl}^-$  in the solution and forms pitting pits. With the further development of the pitting process, the bound water in the corrosion product film reacted with  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  and formed hydroxides( $\text{Cr}(\text{OH})_3$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), and then the  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  were dehydrated and decomposed into oxides ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ , NiO). Corrosion products covered the surface of the coating and formed a corrosion product film, which was composed of oxides ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ , NiO) and hydroxides ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). The corrosion product film has a protective effect and separates the solution from the coating, which prevents  $\text{Cl}^-$  from penetrating through the corrosion products to the coating surface and reduces the corrosion rate. The pitting pit is difficult to nucleate and grow, which improves the overall corrosion resistance of the coating.

**KEY WORDS:** Q235 weld; laser cladding coating; plasma cladding coating; Ni60 coating; corrosion behavior

管道运输是物料五大输送方式之一,是城市和工业企业生存和发展的生命线<sup>[1-2]</sup>。国内输水管道主要有钢管、铸铁管。铸铁管的耐蚀性好,但其焊接性较差。钢管的焊接性好,焊接接头的韧性高,承压能力强,维修更换快捷,被广泛应用<sup>[3]</sup>。埋地钢管易受到输送介质、土壤及地下水的腐蚀,易发生穿孔、漏泄等,从而影响其正常运行,更严重时会引发气、液体泄漏等安全事故。

针对钢管防腐,目前国内外通常的做法是将防腐材料涂覆在管道表面,将钢管与腐蚀介质隔开,达到防腐目的。在现场施工时,采用“内环氧喷涂+管口

内衬不锈钢”防腐技术较好地解决了焊口及管道内壁的防腐问题,但仍然存在诸多问题。首先,管道补口外表面防腐涂层通常采用手工操作,容易受到施工环境、工人熟练程度的影响,在后期运行中补口外表面极易出现质量问题,成为管道防腐涂层中最薄弱的环节,影响管道的服役寿命。在实际运行中,补口材料的长效性是决定其使用寿命的关键指标,但相关标准/工程技术规范缺少对补口材料长期性能的评价方法和技术指标要求。其次,焊接接头组织性能受到焊接热循环的影响,易发生改变,导致其组织成分不均匀,在运行过程中易发生点蚀<sup>[4]</sup>。高君等<sup>[5]</sup>在人工模拟海

水环境下测试了合金钢的腐蚀性能,研究发现,焊缝的耐蚀性能远低于母材,因此焊缝耐蚀性的好坏直接影响管道整体使用寿命。由此可见,设计制备一种可靠性好、耐蚀性优良、结合强度高、制备工艺简单且具有一定耐磨性的耐蚀涂层,对提高管道补口外表面防腐涂层的整体使用性能具有重要的工程实践意义。

随着世界对石油、天然气等能源需求的高速增长,管道工业发展迅速,对输油、气管道钢质量提出了2点要求<sup>[6]</sup>:研发高性能管道钢;结合表面改性技术,提高管道性能。目前,采用表面技术改善传统材料的服役性能成为研究热点<sup>[7]</sup>。激光熔覆技术具有能量密度高、结合强度高优点,广泛应用于航空航天、石油化工及生物等领域<sup>[8]</sup>。等离子熔覆以等离子弧为热源,填充材料和基体表面共同被等离子弧加热至熔化,形成熔池,凝固后形成与基体呈冶金结合的熔覆层<sup>[9]</sup>。与激光熔覆相比,等离子弧的能量密度接近于激光,其设备操作简单、价格低,而且对工作环境的要求不高,这使得等离子熔覆技术在表面工程领域被广泛使用<sup>[10-11]</sup>。镍基合金自熔粉末具有良好的韧性、耐冲击性、抗氧化性、耐蚀性,在零件减摩耐磨、耐蚀防护和易磨损件修复领域应用广泛<sup>[12]</sup>。文中以Q235埋弧焊缝为基体,采用激光、等离子熔覆技术在基体表面熔覆Ni60合金粉末,制备出耐蚀涂层,旨在提高钢管焊缝表面的耐蚀性能,同时提供实践、理论依据。

## 1 实验

### 1.1 材料

以Q235埋弧焊焊缝为基体(Matrix),试样尺寸为150 mm×80 mm×8 mm。Ni60自熔性合金粉末由兰州理工大学合金粉末公司提供,粉末呈球形,平均粒径为28 μm,流动性良好,化学成分如表1表示。

表1 Ni60自熔性合金粉末的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of Ni60 self-fused alloy powder

Element	C	B	Si	Cr	Fe	Ni
Mass fraction/%	0.5-1.1	2.5-3.5	3.5-5.0	15.0-20.0	≤5	Bal.

### 1.2 方法

激光熔覆采用YLS-4000型脉冲光纤激光焊接系统,等离子熔覆采用PHM-500等离子弧焊接系统。采用激光、等离子熔覆技术将Ni60粉末熔覆在基体表面,制备出Ni60耐蚀涂层。采用预制粉末法,用水玻璃将Ni60粉末调成糊状,并均匀涂敷于基体表面(约2 mm),在150℃下烘干2 h,然后进行熔覆工艺实验。

利用线切割机将熔覆试样切割成尺寸为25 mm×15 mm×8 mm的样品,将样品在400#~2000#砂纸上依次打磨、抛光、清洗,制成金相试样,使用4%(体积分数)的硝酸酒精溶液浸蚀试样截面10 s,用无水乙醇清洗、吹干。使用AXIO SCOPE型光学显微镜(OM)观察试样截面的金相组织。用Quanta FEG-450型扫描电镜(SEM)观察试样表面及截面的形貌。用自带能谱仪(EDS)分析微区的化学成分。采用Ultimal V型X射线衍射仪(XRD)分析涂层物相,工作电压为40 kV,电流为10 mA,扫描速率为2(°)/min,扫描范围为20°~90°。采用显微硬度计测试样品截面不同区域的显微硬度,载荷为3 N,加载时间为15 s。

将熔覆试样切割成若干尺寸为10 mm×10 mm×8 mm的样品,进行室温(25℃)失重腐蚀及电化学腐蚀实验,腐蚀液为质量分数3.5%的NaCl溶液。室温失重腐蚀实验过程:用环氧树脂封装样品的非工作面,将样品的工作面清洗后进行干燥,并用砂纸打磨,然后用超声波清洗仪清洗,吹干后用高精度电子天平称量;将样品在腐蚀液中浸泡200 h后取出,放在流水中冲洗,并用毛刷清除腐蚀产物,然后清洗、吹干,再次称量。采用公式 $v=(m_0-m_1)/(S \cdot t)$ ,计算样品的腐蚀速率 $v$ ,腐蚀速率 $v$ 的单位为g/(m<sup>2</sup>·h), $m_0$ 为试件腐蚀前的质量(g), $m_1$ 为去除腐蚀产物后试样的质量(g), $S$ 为暴露在腐蚀液中的表面积(m<sup>2</sup>), $t$ 为腐蚀时间(h)。

采用SEM观察腐蚀试样的表面形貌,并用EDS分析微区成分。采用Thermo ESCALAB 250XI型光电能谱仪(XPS)表征腐蚀试样表面腐蚀产物膜的电子结构,电压为16 kV,电流为14.9 mA,束斑直径为650 μm。利用CHI760D型电化学工作站测量动电位极化曲线和交流阻抗谱(EIS)。采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为石墨电极,工作电极为样品。工作面积为10 mm<sup>2</sup>,其余非工作面用有机硅胶涂封。在测量前,将工作电极浸入腐蚀液中静置5~10 min,待工作电极稳定后再测定极化曲线,电位扫描速率为1 mV/s,扫描范围为-1.0~1.5 V。电化学阻抗谱正弦激励信号幅值为10 mV,扫描范围为0.01 Hz~10 kHz。

## 2 结果与分析

### 2.1 工艺参数及涂层宏观形貌

激光熔覆层(Laser cladding coating, LCC)如图1a所示,采用单层多道搭接工艺,涂层外观成形良好,表面光滑,无裂纹,无气孔。工艺参数:功率为1 500 W,扫描速率为10 mm/s,离焦量为10 mm,搭接量为40%,保护气为高纯氩(流量为15 L/min)。等离子熔覆层(Plasma cladding coating, PCC)如



图 1 熔覆试样宏观形貌  
Fig.1 Macro morphology of cladding sample: a) laser cladding coating;  
b) plasma cladding coating

图 1 b 所示, 采用单层双道搭接工艺, 涂层表面连续性好, 表面较粗糙, 无裂纹, 无气孔。工艺参数: 焊接电流为 90~100 A, 熔敷速度为 120 mm/min, 离子气体流量为 2 L/min, 保护气体流量为 12~15 L/min。

## 2.2 微观组织与物相

试样截面不同区域的微观组织形貌如图 2 所示, 依次为基体、熔合线、熔覆层等部分。如图 2a 所示, LCC 基体与涂层结合面处表现为沿基体表面垂直生长的平面晶, 靠近结合面处表现为柱状晶。这是由于在激光熔覆过程中, 基体与涂层结合面处的热量通过基体向外散失, 温度梯度增大, 但该区域凝固速度慢, 固-液界面会以平面状向前推移, 形成平面晶区, 说明基体与涂层表现为良好的冶金结合。随着结晶的进行, 固-液界面逐步向熔池中部推进, 温度逐渐升高,

温度梯度下降, 形核率降低, 结合面处的晶体向液相生长, 形成柱状晶。LCC 中部区域显微组织如图 2b 所示, 该区域的柱状晶、树枝晶沿散热方向生长, 与表面垂直。因为金属在凝固时成分会重新分配, 发生成分过冷, 破坏了平面晶凝固时的稳定性, 小凸起向前生长, 溶质会向尖端和两侧的凹陷处扩散外排, 凹陷处的溶质富集, 使得晶体很难横向生长相连, 受到过冷度的限制, 形成胞状晶<sup>[13]</sup>。当成分过冷增强时, 晶粒长大趋势明显, 胞状晶逐渐变为柱状晶。激光熔覆是快速冷却过程, 随着涂层与基体结合界面距离的增加, 熔覆区温度呈径向分布, 涂层组织呈现定向生长的不均匀组织<sup>[14]</sup>。

PCC 试样截面不同区域微观组织形貌如图 2c、d 所示。从基体到涂层依次为平面晶、等轴晶、等轴晶和树枝晶混合区。与激光熔覆相比, 等离子弧热输入

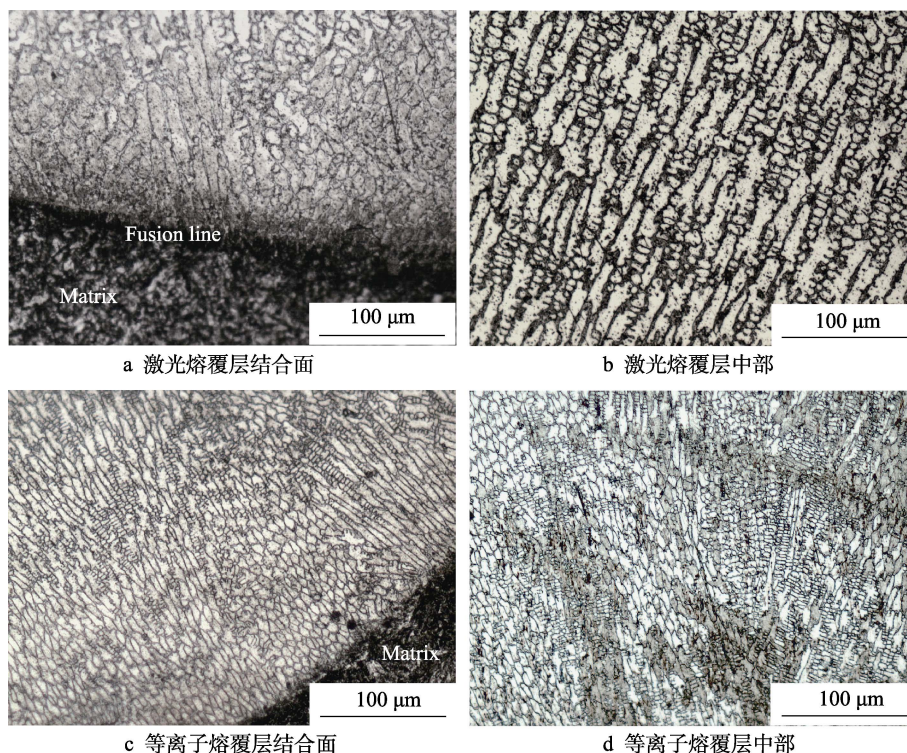


图 2 试样截面微观组织  
Fig.2 Microstructure of cross-section of sample: a) LCC joint surface; b) LCC central region;  
c) LCC joint surface; d) PCC central region



较高,熔池尺寸较大,冷却速度降低,温度过冷变得相对不明显,最终形成以较低速率平直推进的平面较快,成分过冷增强,形成均匀等轴晶。PCC中部区晶,出现了白亮层。PCC熔合线附近靠近基体的微观组织形貌如图2c所示,由于温度较低,热扩散速度域表现为树枝晶(如图2d所示)。由于远离熔合线的熔池中分布着较多的晶核,且方向各异,因此等离子弧柱的温度较高。在结晶过程中,熔化的Ni60合金粉末处于快速加热、冷却且高温梯度、高过冷度的非平衡过程,Ni60合金粉末不能充分熔化,导致Ni60粉末熔融液沿堆焊热流方向生长出树枝状共晶组织。

PCC的晶粒尺寸比LCC细小,因为激光熔覆为多道搭接,熔覆区被二次加热,导致上一道熔覆层的温度升高,晶粒发生粗化。材料耐蚀性与晶粒尺寸有关,其耐蚀性随着晶粒尺寸的减小而提高<sup>[15]</sup>。

涂层X射线衍射图如图3所示。LCC由 $\gamma$ -(Ni,Fe)、 $\text{Fe}_3\text{Ni}_2$ 、CrB、 $\text{FeNi}_3$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 组成,PCC物相为 $\gamma$ -(Ni,Fe)、FeB、CrB、 $\text{FeNi}_3$ 。其中, $\gamma$ -(Ni,Fe)、 $\text{Fe}_3\text{Ni}_2$ 、 $\text{FeNi}_3$ 的塑性较好,有利于降低应力集中,2种涂层均析出硼化物、碳化物等硬质相,可有效提高涂层的抗蚀能力。

为了分析熔覆层和基体中元素的扩散情况,对熔

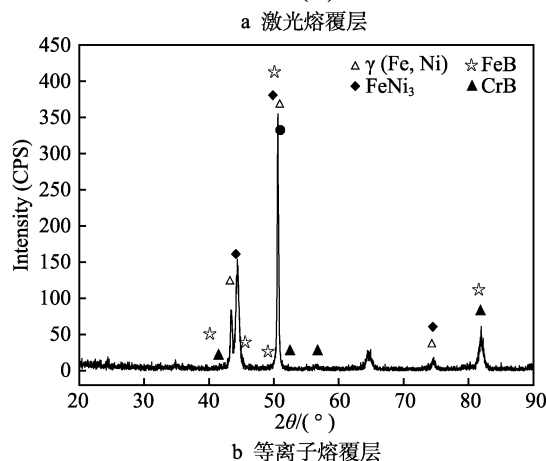
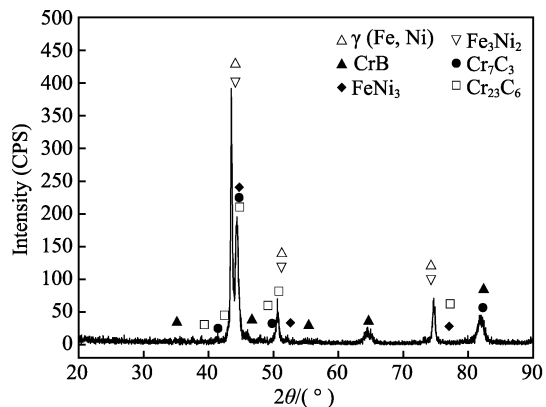


图3 涂层XRD图谱

Fig.3 XRD spectrum of coating: a) LCC; b) PCC

覆层和基体结合区进行了线扫描,结果如图4所示。从熔覆层到基体,界面附近区域Cr、Si元素分布较均匀,Ni元素逐渐减少,Fe元素逐渐增加,说明熔覆层和基体中合金元素发生扩散,也是熔覆层与基体实现冶金结合的基础。同时,在熔覆层中检测出O元素,说明在等离子熔覆过程中发生了氧化。在熔覆过程中,表面合金元素烧损,导致熔覆层表面Cr、Si含量低于涂层中部。相较于熔覆层中部及顶部,结合界面是富Fe的,因为基体为Q235钢,越靠近基体其Fe含量越高。当熔覆组织在基体表面开始生长时,基体中的Fe元素会扩散到熔覆层的近基体组织中,且等离子弧搅拌作用会将基体中已熔化的Fe元素翻到熔池中,稀释熔覆层底部,从而富含Fe元素。从成分分析结果(图4、表2)还可得出,结合界面处主要由Fe、Ni元素组成,还固溶了Cr、Si等元素。结合界面的形成主要由熔覆时基体微熔表面与熔覆材料搅拌混合,并以热影响区为非均匀形核的热流方向凝固而成,结合界面这一形成特点,使得该微区的Fe含量急剧增加,远大于Ni60中的Fe含量,而Ni、Cr、Si等含量较低。

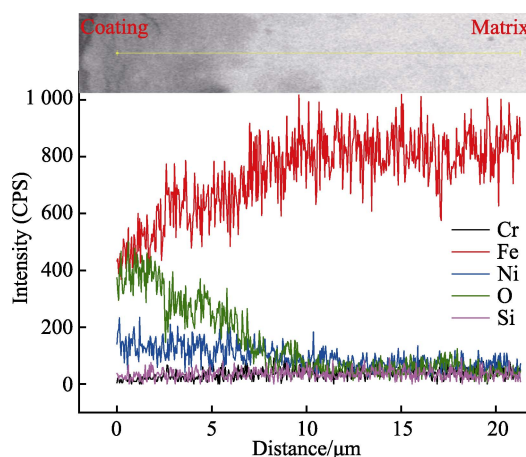


图4 涂层与基体结合界面处元素的分布  
Fig.4 Element distribution at interface between coating and matrix

表2 微区化学成分  
Tab.2 Microarea chemical composition

Testing point	wt. %						
	C	B	Si	Cr	Fe	Ni	O
A	16.5	8.4	2.1	8.2	37.8	23.6	3.5
B	7.7	4.0	1.3	9.9	53.2	23.8	
C	14.8	2.6	1.1	6.2	55	13.7	6.5
D	8.0	0.0	1.4	4.7	67.6	18.3	
E	15.8	0.0	1.1	2.8	66.4	9.9	4.0
F	6.9	0.0	1.3	4.0	73.7	14.1	0.0
G	24.5	0.0	0.1	5.5	43.8	11.3	0.0
H	5.1	0.0	0.8	1.9	85.7	6.5	0.0

## 2.3 显微硬度

从图 5 可以看出, LCC、PCC 的平均显微硬度比基体 (Matrix) 分别提高了约 116.8%、123.2%。这是因为在熔覆过程中, Cr 与 Fe、C、B 等元素形成了弥散分布的碳化物 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ )、硼化物 (CrB) 等硬质点, 从而有效提高了涂层的硬度。研究<sup>[16-18]</sup>表明, 大面积搭接容易出现 Cr 元素偏聚于 Ni 基体中, 造成微区晶格畸变过大, 生成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、CrB 等硬质点。其次,  $\gamma$ -(Ni,Fe) 中固溶了大量 Cr、Si、C 元素, 产生了强烈的固溶强化作用。研究<sup>[19]</sup>表明, 材料的抗蚀性能随着硬度的升高而增加。PCC 的硬度略高于 LCC, 因为激光熔覆采用多道搭接, 熔覆道数越多, 累积的热量越多, 后一道涂层的回火温度越高, 导致凝固组织越接近于平衡凝固组织。

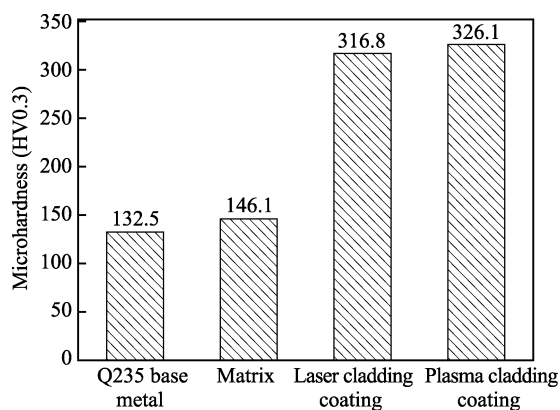


图 5 显微硬度  
Fig.5 Microhardness

## 2.4 室温浸泡腐蚀实验

由图 6 可以看出, Laser cladding coating (LCC)、Plasma cladding coating (PCC) 样品在 NaCl (3.5%) 溶液中的腐蚀速率小于基体 (Matrix), 说明 Ni60 合金涂层可有效提高基体的耐蚀性。PCC 的耐蚀性优于 LCC, 这是因为激光熔覆区被二次加热, 导致晶粒长

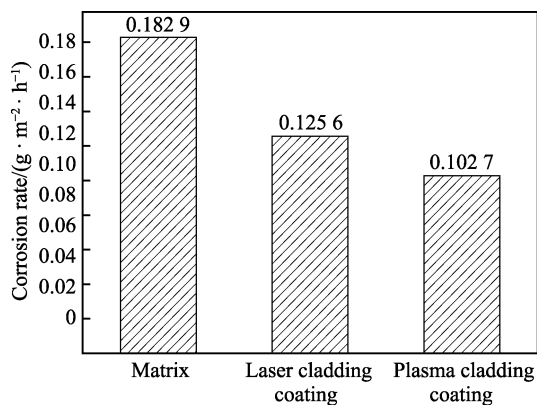


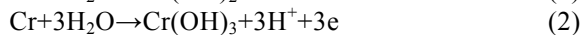
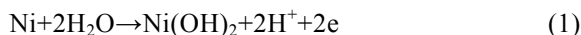
图 6 基体与涂层的腐蚀速率  
Fig.6 Corrosion rate of matrix and coating

大, 增加了杂质含量和成分偏析, 耐蚀性降低。浸泡腐蚀实验所得耐蚀性排序为  $\text{PCC} > \text{LCC} > \text{Matrix}$ 。

涂层在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡 200 h 后的腐蚀形貌如图 7 所示。从图 7a、b 可以看出, LCC、PCC 试样的表面腐蚀形貌相似, 均存在腐蚀坑和突起点, 腐蚀坑分散分布于涂层表面。腐蚀区的面积、腐蚀孔洞随着浸泡腐蚀时间的增长而增多, 因为在  $\text{Cl}^-$  环境中, 涂层表面的钝化膜被破坏, 发生了点蚀。涂层腐蚀行为是金属阳极溶解过程, 在钝态时钝化膜处于一个溶解-修复的动平衡状态, 吸附在钝化膜表面的  $\text{Cl}^-$  与金属阳离子反应, 产生了可溶性的氯化物, 从而导致试样表面出现腐蚀坑 (孔)。

金属阳极溶解过程具体步骤如下<sup>[20-21]</sup>。

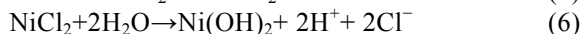
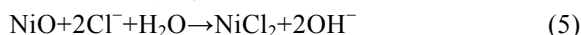
1) 生成氢氧化物, 见式 (1) — (2)。



2) 氢氧化物脱水分解成氧化物, 见式 (3) — (4)。



3) 发生点腐蚀, 见式 (5) — (6)。



式 (6) 生成的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  重新参与到式 (3) 中发生反应, 生成的  $\text{NiO}$  再次参与式 (5) 中的反应。 $\text{Cl}^-$  侵蚀形成自催化反应, 腐蚀产物膜不断溶解, 最终形成细小点蚀坑。

EDS 分析结果见表 2, 试样表面的突起点 B、D 点为 Cr、C、B 元素组成的碳化物、硼化物等硬质相, 有效提高了该区域的抗蚀能力。A、C 点存在电位较负的 Cr、Ni 元素, 在腐蚀过程中优先发生溶解, 反应生成含氧腐蚀产物膜, 且覆盖在涂层表面。2 种腐蚀试样表面均存在 O 元素, 这是由于在点蚀过程中生成了富 O 化合物, 且覆盖在涂层表面, 形成了具有保护作用的腐蚀产物膜。这与 2.6 节涂层表面腐蚀产物膜的 XPS 测试结果对应。

激光熔覆层和等离子熔覆层在液相中腐蚀 200 h 后的截面形貌如图 7c、d 所示。可以看出, 基体与涂层间有一条浅灰色带, 这条浅灰色带的存在是因结合界面处存在较大的温度梯度和很小的凝固速率, 致使凝固组织以较低的速率平直向前推进, 从而形成了平面晶, 表明熔覆层与基体形成了良好的冶金结合。激光熔覆层表面覆盖的腐蚀产物膜厚度较薄, 腐蚀产物膜下基体表面较平整, 没有出现明显的局部腐蚀坑。等离子熔覆层腐蚀形貌与激光熔覆层相似, 基体表面无明显的腐蚀坑, 但腐蚀产物膜较激光熔覆层更厚, 致密的腐蚀产物膜能有效阻止腐蚀性介质扩散到基体表面, 导致等离子熔覆层发生了轻微的均匀腐蚀和局部腐蚀。

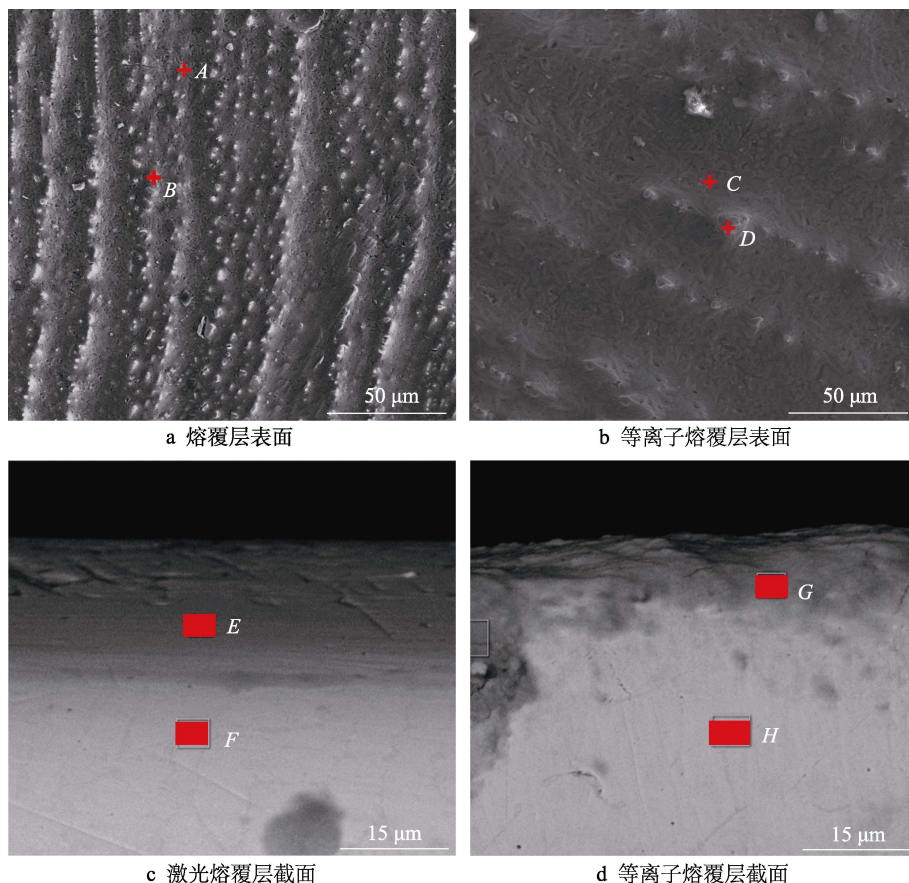


图7 腐蚀试样形貌

Fig.7 Morphology of corrosion sample: a) surface of LCC; b) surface of PCC; c) cross-section of LCC; d) cross-section of PCC

## 2.5 极化曲线

测试不同试样在 NaCl (3.5%) 溶液中的电化学腐蚀行为, 拟合极化曲线参数, 自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ), 结果如图 8、表 3 所示。3 组试样均未出现明显钝化, 这是由于试样处于钝态, 腐蚀反应仍会发生, 钝化膜处于溶解-修复动平衡状态,  $\text{Cl}^-$  破坏了钝化态, 溶解变为优势过程。3 组试样的动电位极化曲线形状大致相同, 随着腐蚀电位的增大, 曲线逐渐趋于平缓。LCC (-0.503 4 V)、PCC (-0.546 6 V) 的自腐蚀电位较 Matrix (-0.858 4 V)

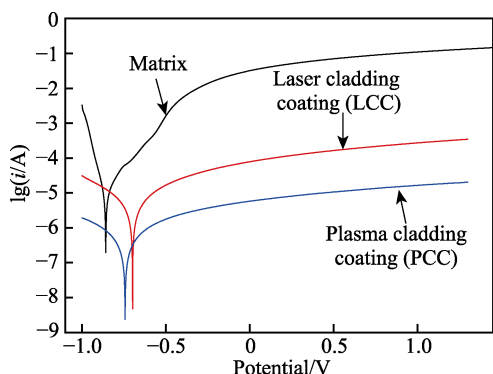


图8 基体、涂层的 Tafel 极化曲线  
Fig.8 Tafel curves of matrix and coating

表3 Tafel 极化曲线相关参数

Tab.3 Related parameters of Tafel curve

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$
Matrix	-0.858 4	0.074 9
LCC	-0.503 4	0.035 8
PCC	-0.546 6	0.003 3

的发生正移。2 种涂层的自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  均低于 Matrix (0.074 9  $\text{A}/\text{m}^2$ ), 而且 PCC 的 (0.0033  $\text{A}/\text{m}^2$ ) 又低于 LCC (0.035 8  $\text{A}/\text{m}^2$ ) 的, 说明涂层在 NaCl (3.5%) 溶液中具有较好的耐蚀性, 对基体具有良好的保护作用。试样的耐蚀性排序为  $\text{PCC} > \text{LCC} > \text{Matrix}$ 。

## 2.6 电化学阻抗谱

采用交流阻抗谱分析腐蚀界面的特征。从图 9a 可以看出, 涂层 Nyquist 曲线在整个高频、低频范围内表现出明显的容抗弧特征, 未出现感抗弧, 整个电极的控制过程主要为电化学反应控制的电荷转移。研究表明, 材料容抗弧的半径越大, 钝化膜的稳定性越好, 抗腐蚀能力越强。等离子熔覆层 (PCC) 的容抗弧半径最大, 激光熔覆层 (LCC) 的次之, 基体 (Matrix) 的最小。由此可知, 涂层在 NaCl (3.5%) 溶液中的耐腐蚀性能优于基体。Matrix 在 NaCl (3.5%) 溶液



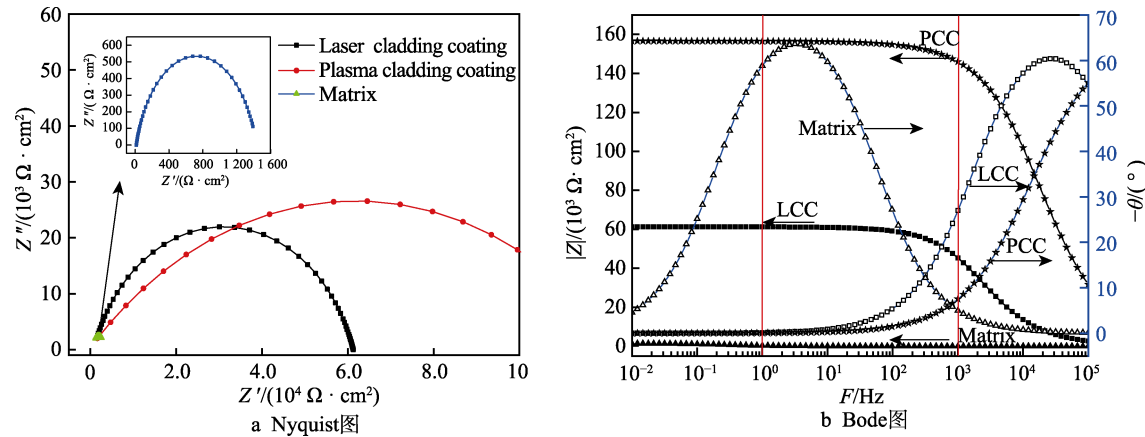


图 9 涂层与基体在 NaCl (3.5%) 溶液中的 EIS  
Fig.9 EIS of coating and matrix in 3.5% NaCl solution: a) Nyquist plots; b) Bode plots

中的阻抗谱由高频容抗弧和低频感抗弧组成, 高频容抗弧与试样表面电子转移过程有关, 感抗表明涂层为有表面膜覆盖的电极, 且存在局部腐蚀。

如图 9b 所示, Bode 图分为 3 个部分: 低频区 ( $10^{-2} \sim 1$  Hz)、中频区 ( $1 \sim 10^3$  Hz) 和高频区 ( $10^3 \sim 10^5$  Hz)。可以看出, 涂层的相位角  $\theta$  在高频区内达到最大值 (接近于  $-90^\circ$ ), 表现出容抗特征, 说明试样表面的钝化膜趋于纯电容绝缘层, 钝化膜对试样的保护能力较强; 涂层在低频区的相位角  $\theta$  接近于  $0^\circ$ , 表明在该区域的阻抗主要为溶液阻抗。在低频区、中频区, 阻抗 ( $|Z|$ ) 表示腐蚀反应的阻抗, PCC 和 LCC 的阻抗均高于 Matrix, 表明在 NaCl (3.5%) 溶液中  $\text{Cl}^-$  通过涂层表面钝化膜作用于基体较困难, 因此涂层的钝化膜对基体具有较强的保护作用。

采用 ZView 软件拟合数据。采用 R(QR) 电路拟合 LCC、PCC 的 EIS 数据, 等效电路是界面反应电阻  $R_f$  与双电层电容或常相位角元件  $Q_f$  并联的电路, 拟合等效电路如图 10a 所示。LCC 的拟合数据与实测数据的误差  $< 4.437\%$ , PCC 的拟合数据与实测数据的误差  $< 2.89\%$ 。说明所选等效电路合适。

采用 R(QR(LR)) 电路拟合基体的 EIS 数据, 等效电路如图 10b 所示, 基体拟合数据与测试数据的误差  $< 6.412\%$ , 说明所选等效电路合适。拟合特征参数见表 4, 其中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$  为涂层电阻。 $R_f$  越大, 腐蚀速率越小, 耐蚀性能越好<sup>[22]</sup>。CPE( $Q_f$ ) 为涂层表面钝化膜电容的常相位角元件。 $n$  为 CPE 弥散指数, 范围  $0 \leq n \leq 1$ 。当  $n=0.5$  时, CPE 为 Warburg 阻抗; 当  $n=1$  时, CPE 为理想电容; 当  $0.5 < n < 1$  时, CPE 为介于 Warburg 阻抗与理想电容之间的一种状态。 $L$  为感抗,  $R_L$  为感抗电阻。从表 4 看出, PCC、LCC、Matrix 的  $R_f$  呈依次下降的趋势, 而  $Q_f$  呈上升趋势, 说明涂层具有良好的保护作用。PCC 的  $R_f$  是 LCC 的约 2.6 倍, 说明 PCC 的耐蚀性能优于 LCC。根据  $R_f$ 、 $Q_f$  和变化规律, 分析电化学阻抗谱, 所得耐蚀性排序为  $\text{PCC} > \text{LCC} > \text{Matrix}$ 。测试结果与极化曲线、浸泡腐蚀结果完全一致。

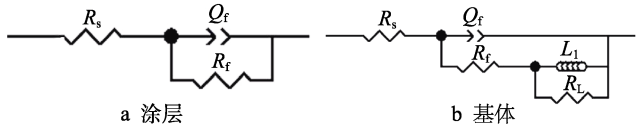


图 10 涂层和基体 EIS 拟合采用的等效电路  
Fig.10 Equivalent electric circuit of EIS fitting:  
a) coating; b) matrix

表 4 在 NaCl (3.5%) 溶液中的电化学阻抗谱拟合数据  
Tab.4 EIS fitting results in 3.5% NaCl solution

Sample	$R_f/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_f/$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ )	$n$	$L/$ (H·cm)	$R_L/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
PCC	$15.66 \times 10^4$	$1.655 \times 10^{-9}$	0.80		
LCC	$6.05 \times 10^4$	$9.985 \times 10^{-9}$	0.80		
Matrix	$0.13 \times 10^4$	$69\,382 \times 10^{-8}$	0.79	742.1	824.8

从图 11 可以看出, 涂层表面的腐蚀产物膜包含 C 1s、Cr 2p、Ni 2p、O 1s 等特征谱线, 表明腐蚀产物膜以 O、Cr、Ni 元素组成的不同价态氧化物、氢氧化物等形式存在。根据能带理论, Cr 2p 的 XPS 图谱 (图 11b) 分为 4 个峰, 分别是金属 Cr 的峰 (575.0 eV)、Cr(OH)<sub>3</sub> 的峰 (586.8 eV)、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰 (576.3 eV) 和 CrO<sub>3</sub> 的峰 (577.3 eV)。腐蚀产物膜中 Cr 元素主要以  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  形式存在<sup>[23]</sup>。根据实际情况分析,  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  来自 Cr(OH)<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CrO<sub>3</sub>。Ni 2p 的 XPS 图谱 (图 11c) 由金属 Ni 的峰 (852.7 eV)、NiO 的峰 (853.8 eV)、Ni(OH)<sub>2</sub> 的峰 (855.4 eV) 和 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰 (856.0 eV) 组成; O 1s 能量峰可以拟出 3 个高斯分量 (图 11d), OH<sup>-</sup> 结合能为 531.5 eV, 对应腐蚀产物膜中的 Cr(OH)<sub>3</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>; 图谱中 529.1 eV 峰来自腐蚀产物膜中的 NiO, 531.0 eV 峰来自 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。研究<sup>[24]</sup>表明, 529.1 eV 峰来自表面上的 NiO, 531.0 eV 峰来自表面上的 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XPS 谱图结合能由低向高漂移是因为表面生成的 NiO 阻止了自由氧原子向 Ni 表面内层的渗透, 它只能与裸露在表面上 NiO 中的 Ni 结合, 形成具有几何锥形的 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。



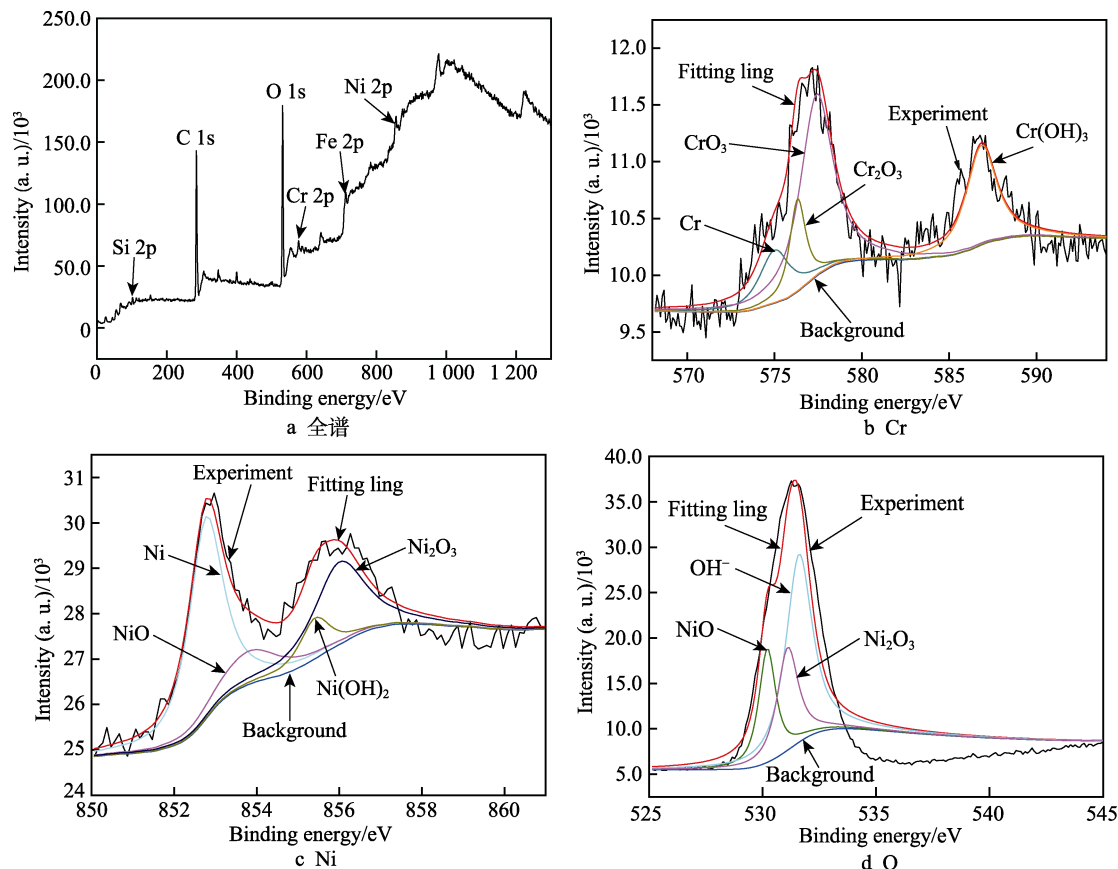


图 11 涂层表面在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡 200 h 后的 XPS 全谱及精细谱峰  
Fig.11 XPS full spectrum and high resolution spectral peak of coating surface exposed to 3.5% NaCl solution: a) full survey; b) Cr; c) Ni; d) O

在腐蚀初期以金属溶解为主, 溶液中的  $\text{Cl}^-$  破坏了涂层表面钝化膜, 形成了点蚀坑。随着点蚀的发生, 腐蚀产物膜层中结合水与金属阳离子 ( $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ ) 反应生成了氢氧化物—— $\text{Cr}(\text{OH})_3$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 氢氧化物进一步脱水, 分解成氧化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{NiO}$ ), 生成的腐蚀产物覆盖在涂层表面, 形成由氧化物和氢氧化物组成且具有保护作用的腐蚀产物膜, 将腐蚀液与涂层隔开, 阻碍  $\text{Cl}^-$  穿过腐蚀产物渗透到涂层表面, 点蚀坑很难成核长大, 阻碍了点蚀的扩展, 提高了涂层的耐腐蚀性能。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{CrO}_3$  具有相似的标准自由能, 腐蚀产物膜内层的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  结构致密, 可作为腐蚀产物阻碍层, 在  $\text{Cl}^-$  环境中具有良好的抗点蚀能力<sup>[25-26]</sup>。腐蚀产物膜外层的  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  具有阳离子选择性, 能阻碍  $\text{Cl}^-$  通过腐蚀产物渗透到涂层表面, 在腐蚀液与涂层间起到屏蔽作用<sup>[27]</sup>。

### 3 结论

1) 采用激光、等离子熔覆可在 Q235 焊缝表面制备成形良好、孔隙率低、表面致密光滑且无宏观裂纹的 Ni60 耐蚀涂层。

2) LCC 靠近熔合线组织为平面晶, 熔覆层为柱状晶组织, 物相由  $\gamma-(\text{Ni}, \text{Fe})$ 、 $\text{Fe}_3\text{Ni}_2$ 、 $\text{CrB}$ 、 $\text{FeNi}_3$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  组成。PCC 从熔合线到熔覆层组织表

现为平面晶、等轴晶、等轴晶及树枝晶混合区, 物相为  $\gamma-(\text{Ni}, \text{Fe})$ 、 $\text{FeB}$ 、 $\text{CrB}$ 、 $\text{FeNi}_3$ 。涂层析出碳化物、硼化物及固溶强化的奥氏体基体, 可提高涂层的硬度, 对提高涂层抗蚀性有着积极作用。

3) 试样在 NaCl (3.5%) 溶液中的耐蚀性排序为等离子熔覆层 (PCC) > 激光熔覆层 (LCC) > 基体 (Matrix)。基体、激光熔覆层、等离子熔覆层在溶液中的腐蚀速率分别为 0.182 9、0.125 6、0.102 7  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。涂层的自腐蚀电位高于基体, 自腐蚀电流密度低于基体。等离子熔覆层的容抗弧半径最大, 激光熔覆层的次之, 基体的最小。

4) 在涂层腐蚀初期以金属阳极溶解为主,  $\text{Cl}^-$  破坏涂层表面钝化膜, 产生了点蚀坑, 点蚀进一步发生, 腐蚀产物膜层中的结合水与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  反应, 生成了  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  进一步脱水, 分解成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{NiO}$ , 形成了由氧化物、氢氧化物组成的腐蚀产物膜, 阻碍溶液  $\text{Cl}^-$  穿过腐蚀产物渗透到涂层表面, 提高了涂层的耐蚀性能。

### 参考文献:

- [1] 罗志翔. 大、中口径长距离输水管道防腐蚀技术[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(3): 109-111.

- LUO Zhi-xiang. Corrosion Control Technology for Large or Medium-sized under-Ground Steel Pipeline Carrying Water for Long Distance[J]. Corrosion & Protection, 2000, 21(3): 109-111.
- [2] 张宪东. 国内外管道腐蚀与防护研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2018, 32(7): 88-89.
- ZHANG Xian-dong. Research Progress on Corrosion and Protection of Pipeline at Home and Abroad[J]. Total Corrosion Control, 2018, 32(7): 88-89.
- [3] 刘刚伟, 刘云, 毕宗岳, 等. 大直径焊接钢管在输水领域的应用[J]. 焊管, 2018, 41(3): 1-5.
- LIU Gang-wei, LIU Yun, BI Zong-yue, et al. Application of Large Diameter Welded Steel Pipe for Transmitting Water[J]. Welded Pipe and Tube, 2018, 41(3): 1-5.
- [4] 杨明飞, 董悦奇, 程华瑞, 等. 随机点蚀圆钢管柱力学性能试验与应用分析[J]. 安徽建筑大学学报, 2022, 30(4): 20-26.
- YANG Ming-fei, DONG Yue-qi, CHENG Hua-rui, et al. Experimental Study and Application of Mechanical Properties of Circular Steel Tubular Columns with Random Pitting Corrosion[J]. Journal of Anhui Jianzhu University, 2022, 30(4): 20-26.
- [5] 高君. 船舶用异种高强钢焊接接头组织及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012: 69-70.
- GAO Jun. Microstructure and Properties of the Joint Welded with Two Dissimilar High Strength Ship Hull Steels[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012: 69-70.
- [6] 董丽红, 杜则裕, 陶勇寅, 等. X65 钢管内表面等离子弧粉末堆焊工艺[J]. 油气储运, 2003, 22(5): 47-48.
- DONG Li-hong, DU Ze-yu, TAO Yong-yin, et al. Study on the Technology of Wear and Corrosion Resistance on the Inner Surface for X65 Pipe with Plasma Arc Powder Surfacing[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2003, 22(5): 47-48.
- [7] ZHANG Li-min, SUN Dong-bai, YU Hong-ying, et al. Characteristics of Fe-Based Alloy Coating Produced by Plasma Cladding Process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 457(1-2): 319-324.
- [8] PEREIRA J, ZAMBRANO J, LICAUSI M, et al. Tribology and High Temperature Friction Wear Behavior of MCrAlY Laser Cladding Coatings on Stainless Steel[J]. Wear, 2015, 330/331: 280-287.
- [9] 时运, 杜晓东, 庄鹏程, 等. 等离子熔覆技术的研究现状及展望[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 23-33.
- SHI Yun, DU Xiao-dong, ZHUANG Peng-cheng, et al. Research and Development Trend of Plasma Cladding Technology[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 23-33.
- [10] HE Peng, HUANG Shang-yu, HUANG Zhi-chao, et al. Carbide Reinforced Ni-Cr-B-Si-C Composite Coating on 4Cr<sub>5</sub>MoSiV1 Steel by Comprehensive Plasma Melt Injection Method[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 266: 134-145.
- [11] 彭竹琴, 王红芳, 卢金斌, 等. 316L 不锈钢等离子熔覆 Ni 基合金涂层的组织与性能[J]. 焊接学报, 2011, 32(3): 89-92.
- PENG Zhu-qin, WANG Hong-fang, LU Jin-bin, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Ni-Based Alloy Coating by Plasma Cladding on 316L Stainless Steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(3): 89-92.
- [12] 黄思语, 王水波. 感应熔覆制备镍基合金涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 39-47.
- HUANG Si-yu, WANG Shui-bo. Research Progress in Preparation of Ni-Based Alloy Coating by Induction Cladding Technology[J]. Surface Technology, 2017, 46(9): 39-47.
- [13] 周佳楠. 等离子及激光熔覆制备水冷壁复合材料及其耐碱液腐蚀性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2018: 15-17.
- ZHOU Jia-nan. Research on the Alkali Corrosion Resistance of Water Wall Composites Prepared by Plasma and Laser Cladding Techniques[D]. Wuhan: Wuhan University, 2018: 15-17.
- [14] ZHANG H, ZHANG C H, WANG Q, et al. Effect of Ni Content on Stainless Steel Fabricated by Laser Melting Deposition[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 101: 363-371.
- [15] 崔东红, 李海普, 张定. 光亮纳米晶镍的制备及其耐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(3): 142-147.
- CUI Dong-hong, LI Hai-pu, ZHANG Ding. Preparation of Bright Nanocrystalline Nickel Coating and Study on Its Corrosion Resistance[J]. Electroplating & Finishing, 2017, 36(3): 142-147.
- [16] 魏仕勇, 彭文屹, 陈斌, 等. 等离子弧粉末堆焊熔覆材料的研究现状与进展[J]. 材料导报, 2020, 34(9): 9143-9151.
- WEI Shi-yong, PENG Wen-yi, CHEN Bin, et al. Current Status and Progress of Cladding Materials for Plasma Arc Powder Surfacing[J]. Materials Reports, 2020, 34(9): 9143-9151.
- [17] MA Qun-shuang, LI Ya-jiang, WANG Juan, et al. Microstructure Evolution and Growth Control of Ceramic Particles in Wide-Band Laser Clad Ni60/WC Composite Coatings[J]. Materials & Design, 2016, 92: 897-905.
- [18] ZHANG Jian, HU Yu, TAN Xiao-jun, et al. Microstructure and High Temperature Tribological Behavior of Laser Cladding Ni60A Alloys Coatings on 45 Steel Substrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(5): 1525-1532.
- [19] 刘胜林, 孙冬柏, 樊自拴, 等. 等离子熔覆镍基合金的组织及其冲蚀磨损性能[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(10): 999-1004.
- LIU Sheng-lin, SUN Dong-bai, FAN Zi-shuan, et al. Microstructure and Erosive Wear Properties of Ni-Based Alloy Coating Produced by Plasma Cladding[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(10): 999-1004.
- [20] 张艳, 李倩, 王胜刚. 2507 双相不锈钢在 NaClO 溶液中的腐蚀性能[J]. 材料工程, 2016, 44(1): 108-114.
- ZHANG Yan, LI Qian, WANG Sheng-gang. Corrosion Resistance of 2507 Duplex Stainless Steel in NaClO Solution[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(1): 108-114.
- [21] 史鹏, 吕仙姿, 张杰, 等. 镍基合金 CMSX-4 在 3.5wt.% NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 广西科学院学报, 2020, 36(4): 427-433.

- SHI Peng, LYU Xian-zi, ZHANG Jie, et al. Corrosion Behavior of Nickel-Based Superalloy CMSX-4 in 3.5wt.% NaCl Solution[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2020, 36(4): 427-433.
- [22] KOCIJAN A, MERL D K, JENKO M. The Corrosion Behaviour of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Artificial Saliva with the Addition of Fluoride[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 776-783.
- [23] 杜明, 朱世东, 张骁勇, 等. 含 Cr 低合金钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜形成及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(3): 335-342.
- DU Ming, ZHU Shidong, ZHANG Xiaoyong, et al. Research Progress in Formation and Formation Mechanism of CO<sub>2</sub> Corrosion Scale on Cr Containing Low Alloy Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(3): 335-342.
- [24] FLEISCH T, WINOGRAD N, DELGASS W N. Chemisorption of Oxygen on Ni(100) by SIMS and XPS[J]. Surface Science, 1978, 78(1): 141-158.
- [25] 范丽, 陈海龔, 董耀华, 等. 激光熔覆铁基合金涂层在 HCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2018, 54(7): 1019-1030.
- FAN Li, CHEN Hai-yan, DONG Yao-hua, et al. Corrosion Behavior of Fe-Based Laser Cladding Coating in Hydrochloric Acid Solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(7): 1019-1030.
- [26] 王勇, 郑玉贵, 王建强, 等. 铁基非晶涂层在 NaCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的钝化行为[J]. 金属学报, 2015, 51(1): 49-56.
- WANG Yong, ZHENG Yu-gui, WANG Jian-qiang, et al. Passivation Behavior of Fe-Based Amorphous Metallic Coating in NaCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(1): 49-56.
- [27] 韩燕, 赵雪会, 李发根, 等. 3 种 13Cr 材料在 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 共存时的腐蚀性能研究[J]. 西安工业大学学报, 2010, 30(4): 348-351.
- HAN Yan, ZHAO Xue-hui, LI Fa-gen, et al. Corrosion Analysis of Three Kinds of 13Cr in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Environment[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2010, 30(4): 348-351.

责任编辑: 彭颖

(上接第 275 页)

- [20] OTTERSTEIN E, KARAPETYAN G, NICULA R, et al. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Fine-Grained Ceramics in the Alumina-Titania System[J]. Thermochimica Acta, 2008, 468(1/2): 10-14.
- [21] WANG You, JIANG S, WANG Mei-dong, et al. Abrasive Wear Characteristics of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina/Titania Coatings[J]. Wear, 2000, 237(2): 176-185.
- [22] 梁存光, 李新梅, 张鹏飞, 等. 离子喷涂 WC-<sup>12</sup>Co 涂层的组织与性能[J]. 材料保护, 2017, 50(6): 9-12.
- LIANG Cun-guang, LI Xin-mei, ZHANG Peng-fei. Structures and Performance of WC-<sup>12</sup>Co Coatings Prepared by Air Plasma Spraying[J]. Materials Protection, 2017, 50(6): 9-12.
- [23] 宋肖肖, 欧阳俊杰, 赵婕宇, 等. 磁控溅射制备的 Cr/CrN 和 Cr/CrN/CrAlN 涂层耐腐蚀性能对比研究[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 272-280.
- SONG Xiao-xiao, OUYANG Jun-jie, ZHAO Jie-yu, et al. Comparison of Corrosion Resistance of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 272-280.
- [24] DAROONPARVAR M, YAJID M A M, YUSOF N M, et al. Fabrication and Properties of Triplex NiCrAlY/Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub>/Nano TiO<sub>2</sub> Coatings on a Magnesium Alloy by Atmospheric Plasma Spraying Method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645: 450-466.
- [25] TIAN Wei, WANG You, ZHANG Tao, et al. Sliding Wear and Electrochemical Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Nanocomposite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> Coatings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(1): 37-45.
- [26] 贺春林, 杨锡芑, 于济豪, 等. 超疏水性铜镍涂层的结构和耐蚀性[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2021, 33(4): 287-293.
- HE Chun-lin, YANG Xi-peng, YU Ji-hao, et al. Structure and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Cu-Ni Coatings[J]. Journal of Shenyang University (Natural Science), 2021, 33(4): 287-293.
- [27] 许斌, 钱建才, 项运良, 等. 钢基镍磷合金 PTFE 复合涂层耐磨耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 261-268.
- XU Bin, QIAN Jian-cai, XIANG Yun-liang, et al. Study on Wear Resistance and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Plating with PTFE Composite Coating on Steel Substrate[J]. Surface Technology, 2021, 50(9): 261-268.
- [28] ZHANG Gen, WU Liang, TANG Ai-tao, et al. A Novel Approach to Fabricate Protective Layered Double Hydroxide Films on the Surface of Anodized Mg-Al Alloy[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(12): 1700163.
- [29] 周科, 王树棋, 娄霞, 等. TA15 合金微弧氧化陶瓷涂层制备与电偶腐蚀性能[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 72-80.
- ZHOU Ke, WANG Shu-qi, LOU Xia, et al. Preparation and Galvanic Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Ceramic Coatings on TA15 Alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 72-80.
- [30] 赵平平, 宋影伟, 董凯辉, 等. 钛-铝连接时的电偶腐蚀及控制措施[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1529-1539.
- ZHAO Ping-ping, SONG Ying-wei, DONG Kai-hui, et al. Galvanic Corrosion of Ti-Al Coupling and Control Measurements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1529-1539.

责任编辑: 刘志忠