

激光熔覆层冲刷腐蚀研究现状

裴芮, 王勤英, 唐淼, 蒋毓曼, 西宇辰

(西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要: 冲刷腐蚀广泛发生在石油、化工等领域, 并致使设备材料发生损伤或失效。材料经激光熔覆后得到具有特殊化学、力学性能, 并能与基体材料形成冶金结合的涂层。从激光熔覆层冲刷腐蚀行为研究方法出发, 简要概括了现场测试法、数值模拟法以及通过模拟真实工况进行实验室研究的三大类实验装置的优缺点, 并对目前用于激光熔覆层冲刷腐蚀行为的表征方法进行了总结。然后介绍了激光熔覆层冲刷腐蚀机理的研究现状: 冲刷腐蚀机制由电化学腐蚀、机械力磨损及二者交互作用构成, 其中冲刷主要通过正应力和切应力两种侵蚀机制对腐蚀产生促进作用, 而腐蚀则通过弱化涂层表面促进冲刷。随后, 总结了激光熔覆层冲刷腐蚀行为的影响因素, 并对熔覆材料自身因素、流体因素(流速、冲蚀角、固体颗粒及 pH 值、温度等)对激光熔覆层冲刷腐蚀行为的影响规律进行了分析和归纳。最后, 基于冲刷腐蚀机理研究现状, 从研究方法及其影响因素等方面总结了目前激光熔覆层冲刷腐蚀研究中存在的问题, 同时对未来的研究趋势进行了展望。

关键词: 激光熔覆层; 冲刷腐蚀; 机理; 交互作用; 研究方法; 影响因素

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0179-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.018

Research Status of Erosion-corrosion of Laser Cladding Layer

PEI Rui, WANG Qin-ying, TANG Miao, JIANG Yu-man, XI Yu-chen

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: Erosion-corrosion occurs in petroleum, chemical engineering and other fields, and causes damage or failure of equipment materials. After laser cladding, the material has special chemical and mechanical properties and can form a metallurgical bond with the matrix material. Based on the research method of erosion-corrosion behavior of laser cladding layer, the advantages and disadvantages of field test method, numerical simulation method and three kinds of experimental devices by simulating real working conditions were briefly summarized, and the current characterization methods used for evaluating erosion-corrosion behavior were also concluded. Then, the research status of the erosion-corrosion mechanism of laser cladding layer was introduced. The erosion-corrosion mechanism was composed of electrochemical corrosion, mechanical force wear and the interaction of the two. The erosion mainly promoted corrosion through two erosion mechanisms of normal stress and shear

收稿日期: 2019-05-23; 修订日期: 2019-10-27

Received: 2019-05-23; Revised: 2019-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(51801167); 中国科协青年人才托举工程(2018QNRC001); 西南石油大学先进表面功能材料青年科技创新团队(2018CXTD06)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51801167), Young Elite Scientists Sponsorship Program by China Association for Science and Technology (2018QNRC001), Youth Scientific and Innovation Research Team for Advanced Surface Functional Materials, Southwest Petroleum University (2018CXTD06)

作者简介: 裴芮(1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面处理及防腐。

Biography: PEI Rui (1996—), Female, Master, Research focus: surface modification and corrosion protection.

通讯作者: 王勤英(1987—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面处理及防腐。邮箱: wangqy0401@126.com

Corresponding author: WANG Qin-ying (1987—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification and corrosion protection. E-mail: wangqy0401@126.com

stress, while corrosion promoted erosion by weakening the surface of the coating. Subsequently, the influencing factors of the erosion behavior of laser cladding layer were concluded and the effects of fluid factors such as flow rate, erosion angle, solid particles and pH value, temperature and other liquid phase factors on the erosion-corrosion behavior of laser cladding layer were analyzed and summarized. Finally, based on the research status of erosion-corrosion mechanism, the problems in the research of erosion-erosion of laser cladding layer are summarized from the research methods and influencing factors. At the same time, the future research trends are prospected.

KEY WORDS: laser cladding layer; erosion-corrosion; mechanism; synergy; research method; influencing factor

冲刷腐蚀是腐蚀性流体与材料表面接触并发生相对运动而引起材料损坏的现象,是机械力磨损和电化学腐蚀交互作用的结果,是一种危害性较大的局部腐蚀^[1]。冲刷腐蚀现象广泛存在于石油、化工、海洋装备等领域,如管道、泵、涡轮机等长期与腐蚀性流体相接触,均将遭受冲刷腐蚀的破坏,以致失效。为避免或减弱这些机械零部件的表面失效现象,延长其使用寿命,通常使用表面处理技术改善金属设备表面的耐磨性和耐腐蚀性,进而增强其抵抗冲刷腐蚀的能力。等离子体熔覆、热喷涂、涂漆、气相沉积、电镀、激光熔覆等是几种较为常见的通过在基材表面制备所需性能表面层的表面处理方法。其中,激光熔覆技术是一种采用激光器照射基材表面的涂覆材料,并使其熔化形成薄层的先进加工技术。最早的激光熔覆涂层由美国研究者 Gnanamuthu 通过连续操作激光束扫描基材表面铺设的棒状或线状包层金属制得^[2]。

与等离子体熔覆、电镀等其他表面处理技术相比,激光熔覆技术具有高能量密度的特点,其所制备的合金涂层通常具有低稀释度、高硬度和界面冶金结合等优点,并同时兼具优良的耐磨性和耐腐蚀性因此在石油、化工、海洋装备服役的苛刻腐蚀流体环境中较大的应用价值。本文综述了近年来激光熔覆层冲刷腐蚀行为研究的诸多成果,并对未来的可行性研究做了展望。

1 激光熔覆层冲刷腐蚀行为的研究方法

1.1 现场测试法

现场测试法是将制备试样直接暴露在真实石油、化工、海洋等工业环境中,并进行冲刷腐蚀实验的方法,如海洋防腐研究中涉及的实海挂片试验。郑永生等^[3]将七种不同材料的片状试样暴露在海水全浸区和潮汐区 1.5~3 年,并研究和讨论了各试样的冲刷腐蚀行为。金威贤等^[4]在舟山海水腐蚀试验站对 3C 船板钢进行了 72 h 的实海冲刷腐蚀实验,并利用电化学工作站对试样的冲刷腐蚀行为进行了研究。虽然,现场测试法得到的研究结果较为真实可靠,但是实验周期过长,不利于短期得出对工艺具有参考性的数

据,受地理环境等制约较大,会耗费巨大的财力和人力,故实施测定激光熔覆层冲刷腐蚀行为的相关试验较为困难。

1.2 实验室研究方法

实验室研究法是通过模拟真实工况条件的实验装置,对材料冲刷腐蚀行为和机理进行研究和探索的方法。国内外应用于激光熔覆涂层冲刷腐蚀行为研究的实验装置大多是研究者根据实验要求自行设计或制造的,常用的主要有三种类型,分别为浆料罐式、喷射式和管流式实验装置。

1.2.1 浆料罐式冲刷腐蚀试验机

图 1 为张大伟等人^[5]1999 年设计的浆料罐式实验装置,其原理为通过动力装置让浸没的样品与腐蚀性流体发生相对运动,形成冲刷腐蚀体系。该实验装置具有设备简单、价格低廉、所需溶液少等优点,作者利用此装置就热处理对激光熔覆 Ni 基合金涂层组织及其耐蚀性能的影响进行了研究。从 20 世纪 90 年代开始,国内外学者广泛应用浆料罐式冲刷腐蚀试验机及同类装置来研究激光熔覆层的冲刷腐蚀行为。潘晓铭等^[6]利用此类装置对激光熔覆 Ni-Cr₃C₂ 复合涂层的冲刷腐蚀性能进行了研究,并对其冲刷腐蚀机理进行了讨论。Zhao 等^[7]采用自制浆料罐式设备,对激光熔覆层的腐蚀磨损交互作用值与冲刷速度和腐蚀介质浓度的关系进行了研究。赵世海等^[8]研究了在酸性和碱性条件下, Ni 基激光熔覆层的冲刷腐蚀行为。Paul 等^[9]利用浆料罐式冲刷腐蚀装置对激光熔覆 Colmonoy-5 镍基合金涂层和 Metco-41C 铁基合金涂层的冲刷腐蚀行为进行了研究。Betts 等^[10]利用此类冲刷腐蚀装置,研究了一系列金属-陶瓷复合涂层的抗冲刷腐蚀性能。虽然浆料罐式冲刷腐蚀系统是目前国内外使用最多的一种实验装置,但是该装置也存在一些问题,即使用这种试验机进行冲刷腐蚀实验时,会因旋转框架在溶液中的转动形成涡流,溶液随旋转电极一起运动,会降低二者相对速度。另外,基于浆料罐式的冲刷腐蚀实验通常在罐式设备中进行,若腐蚀液中含有固相颗粒,随着实验的进行,液相流中固体颗粒尺寸会发生变化,从而影响实验结果^[11]。因此,浆料罐式实验装置较适用于较低流速下,激光熔覆层冲刷腐蚀行为的研究。

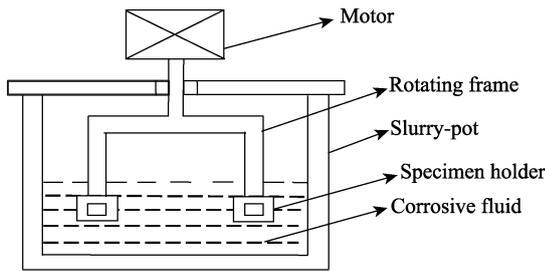


图 1 浆料罐式冲刷腐蚀实验装置^[5]
Fig.1 Slurry-pot erosion-corrosion test device^[5]

1.2.2 喷射式冲刷腐蚀试验机

喷射式冲刷腐蚀试验机的实验原理为高速流体经由喷嘴冲击试样表面发生冲刷腐蚀,该装置能在喷射流体到达试样表面瞬时达到高速,因此其常用于较高流速下材料的冲刷腐蚀行为研究。图 2 为 Barik 等^[12]增设了电化学测试系统的喷射式冲刷腐蚀试验机,该实验装置在传统喷射式冲刷腐蚀装置只能通过失重法来衡量腐蚀行为的基础上添加了电化学测量因素,为更好地进行材料冲刷腐蚀机理的研究奠定了基础。

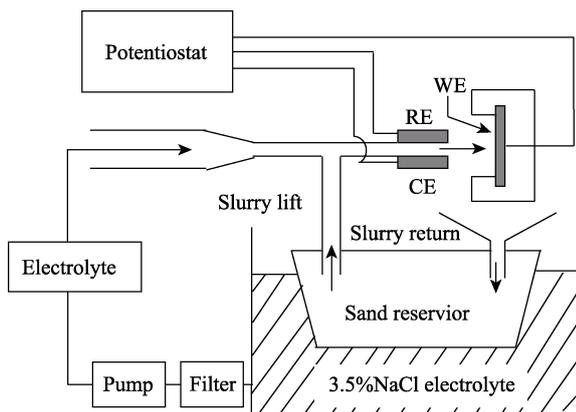


图 2 装备电化学测试系统的喷射式冲刷腐蚀试验机^[11]
Fig.2 Jet impingement device equipped with electrochemical test system^[11]

装配电化学测试系统的冲刷腐蚀装置被国内外学者广泛用于研究激光熔覆层的冲刷腐蚀行为。如 Duraiselvam 等^[13]应用喷射式冲刷腐蚀实验装置,对镍基合金激光熔覆层的抗冲蚀性能进行了研究。Yarrapareddy 等^[14]利用此类装置研究了激光直接沉积纳米 WC 与 Ni-Tung 60 复合涂层的抗冲刷腐蚀性能,并表明适量纳米 WC 颗粒能增强 Ni-Tung 60 复合涂层抗浆料冲蚀性能。任超等^[15]自制喷射式装置,研究了激光熔覆 stellite6 合金涂层耐水流冲蚀性能,并表明通过激光熔覆技术能提高基材的耐蚀性。Chen 等^[16]利用自制喷射式实验装置,研究了哈氏合金 C22 激光熔覆层在不同冲蚀速度和冲蚀角下的腐蚀行为。众多学者的研究结果证明,该装置具有高、低流速皆可控且实验周期短等优点。同时,由于试样在实验过程中保持静止,因此即使在很高的冲蚀速度下,也能较好

地进行电化学测试。然而,该类装置也存在一定的问题,如多数情况下该装置实现的冲刷腐蚀过程比实际严重,不能较好地模拟实际工况,与泵、管道等的实际冲刷腐蚀条件有一定差距^[17]。

1.2.3 管流式冲刷腐蚀试验机

图 3 为 Postlethwaite 等^[18]建成的管流式实验装置,该装置配有三电极体系电化学测量池,能在进行冲刷腐蚀的过程中同时进行电化学测量。该装置能较好地模拟实际工况,实验结果有很强的实际参考价值,但是此种试验机与电化学测量仪器组装的系统占据空间较大,实验所需溶液量大,水泵需要持续运转,实验周期长,对阀门、管件以及密封的可靠性要求高,整套装置的成本费用及实验费用均较高^[19]。目前,应用管式试验系统对激光熔覆层冲刷腐蚀行为研究的报道较少。但有研究者^[20]采用自行研制的同类管流式冲刷腐蚀试验机,研究 AISI 1018 钢在模拟管道工况下的冲刷腐蚀行为。因此,管流式冲刷腐蚀试验机在激光熔覆层的冲刷腐蚀行为和机理研究上具有潜在的应用价值。

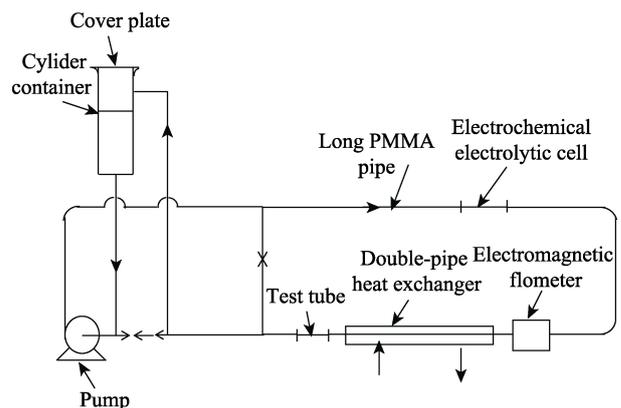


图 3 管流式冲刷腐蚀试验机^[18]
Fig.3 Pipe flow erosion-corrosion test device^[18]

1.2.4 装置的改进

以上三种实验装置通常与电化学工作站连用,来研究激光熔覆层的冲刷腐蚀行为,学者们为能更好地模拟实际工况探究冲刷腐蚀的机理,不断对实验装置的功用进行完善。王维珍等^[21]在装配三电极体系的浆料罐式冲刷腐蚀试验机的基础上,实现了实验温度与流体速度同时可控。高志明等^[22]增添了管流式冲刷腐蚀系统阴极保护与液流协同作用的功能。赵为民等^[23]制造了紫外光照老化与流速共同作用的喷射式试验系统。冲刷腐蚀装置的不断发展为更好地研究激光熔覆层的冲刷腐蚀行为及机理奠定了基础。

1.3 数值模拟辅助研究

随着计算机技术的快速发展,数值模拟法在材料冲刷腐蚀行为的研究上应用愈发广泛。数值模拟法是

通过对流场进行数值仿真模拟计算,从而得出流体的速度场、压力场等在材料发生冲刷腐蚀区域的分布情况,从而达到辅助材料冲刷腐蚀行为研究的目的^[17]。与冲刷腐蚀动态模拟装置相比,数值模拟不用花费大量人力、物力搭建实验设备,受环境限制较小。目前,辅助研究激光熔覆层冲刷腐蚀行为的方法多采用有限元的数值模拟,此方法可以用于评估暴露于流体冲刷腐蚀过程中的组分在不同侵蚀条件下的侵蚀行为,并且能够有效地节约时间和成本。如 Yarrapareddy 等^[24]使用市售的有限元分析包 (ABAQUS/Explicit),来评估固液流体撞击激光熔覆 A11-LVC 钢合金表面的侵蚀行为,并通过实验验证表明,数值模拟结果与实验结果具有较好的一致性。Balu 等^[25]基于商业有限元程序 (ANSYS LS-DYNA),模拟研究了冲刷腐蚀过程中固体颗粒形状、冲蚀角度及流体速度对激光熔覆单层和多层 Ni-WC 复合材料的影响,并利用实验进行了验证,得到 Ni-WC 复合涂层的侵蚀行为遵循脆性侵蚀机制的相关结论。由于冲刷腐蚀交互作用与流体冲刷组分相关,目前用于激光熔覆层冲刷腐蚀的数值模拟的计算模型多基于固体颗粒的侵蚀作用。因此,用于研究冲刷腐蚀交互作用的相关数值模拟计算模型还有待发展。

2 激光熔覆层的冲刷腐蚀机理研究

基于国内外学者对材料冲刷腐蚀行为的广泛研究,已经形成了由电化学腐蚀与机械磨损及二者交互作用构成的冲刷腐蚀机制。冲刷腐蚀作用结果可由公式 (1) 和 (2) 来表示^[26-28]:

$$T = C + E + S \quad (1)$$

$$S = C_c + E_c \quad (2)$$

其中, T 代表材料经冲刷腐蚀后的总损失质量 (由失重法测得)。 C 代表纯电化学腐蚀造成的质量损失 (通过静态腐蚀过程中的失重法测得),对于均匀腐蚀,也可利用动电位极化曲线结合法拉第定律计算得出。 E 代表冲刷腐蚀过程中仅由机械力磨损引起的质量损失,可由三种方法测得: 1) 通过外加电流或电压对冲刷腐蚀实验试样进行阴极保护,然后通过失重法测得; 2) 通过将其他非腐蚀性气体或惰性气体通入流体中,减少氧含量来抑制吸氧腐蚀,然后利用失重法测得质量损失; 3) 使用中性或非腐蚀性替

代液进行冲刷腐蚀实验后,利用失重法测得质量损失。其中,外加电压的阴极保护法能使冲刷腐蚀交互作用减弱,进而到达材料保护的目的,但是对于低流速下易钝化的材料而言,外加电压可能会产生负保护效应^[29]。控制溶氧法不适用于在析氢腐蚀也占据电化学腐蚀过程中主导地位的酸性腐蚀液环境下的冲刷腐蚀实验,因为此方法会导致测量结果偏大^[30]。而中性替代液法存在吸氧腐蚀等,亦会导致测量结果出现较大偏差^[31]。 S 代表电化学腐蚀与机械磨损交互作用产生的质量损失,其等同于由电化学腐蚀加速机械磨损造成的质量损失 (E_c) 与机械磨损加速电化学腐蚀造成的质量损失 (C_c) 之和。材料在冲刷腐蚀过程中由纯腐蚀和冲刷促进腐蚀共同作用造成的质量损失,可由冲刷腐蚀过程中的动电位极化曲线求得,其与纯腐蚀过程造成质量损失的差值可以表达出机械力磨损对腐蚀的促进作用 (C_c)。最后,联合公式 (1)、(2),即可求出腐蚀对磨损的作用 (E_c)。

2.1 冲刷对腐蚀的作用

对于活性金属,侵蚀是通过加速表面腐蚀产物的连续去除和增强溶解氧或二氧化碳等腐蚀性物质向金属表面的运输来促进腐蚀;对于钝化金属,通过侵蚀流体撞击表面而引起表面钝化膜的磨损来不断促进腐蚀^[32-33]。如 Chen 等^[16]研究发现,激光熔覆镍基合金涂层在冲刷腐蚀过程中,其表面会形成钝化膜,并随着流体侵蚀的加剧,会加剧磨损,以去除钝化膜露出材料新鲜表面,即磨损对腐蚀有促进作用。此外,多相流体冲刷腐蚀过程中,固体颗粒通过其切应力和正应力作用,对材料表面进行侵蚀,固体颗粒的侵蚀机制与材料的韧性有关。对于韧性材料,侵蚀机制如图 4a 所示。冲刷过程中,切应力对材料表面进行切割、犁耕等去除腐蚀产物,从而露出新的表面,加速腐蚀;而正应力则致使材料表面产生凹坑,形成挤压唇或发生塑性变形,其导致的位错聚集使局部能量升高,产生应变差电池,进而加速材料腐蚀^[34]。对于脆性材料,侵蚀机制如图 4b 所示。流体传质过程中,固体颗粒直接作用于材料表面,进而引起裂纹萌生、扩散,直至断裂露出新的表面继续腐蚀。复合材料中同时存在韧性侵蚀机制和脆性侵蚀机制。Basha^[35]等表明,激光熔覆镍基涂层的侵蚀机制与冲击角度相关,在低角度下,主要通过切削去除材料。

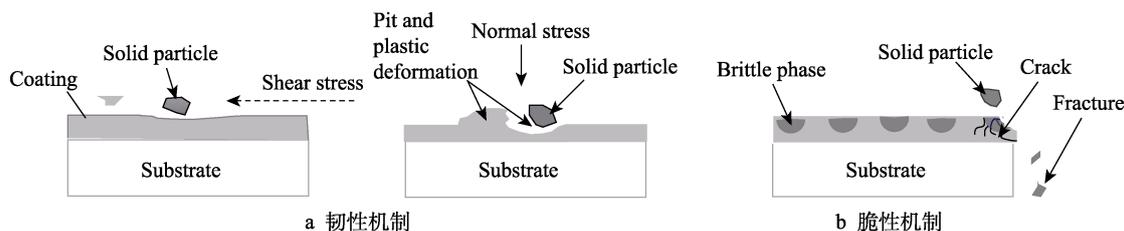


图 4 冲蚀对腐蚀的影响

Fig.4 Influence of erosion on corrosion: a) resilience mechanism; b) brittleness mechanism

随角度增大, 正应力作用变大, 逐渐转变为塑性变形 (出现微凹坑的方式), 促进腐蚀。Zhang 等^[36]通过对激光熔覆镍基碳化物复合涂层冲刷腐蚀行为的研究, 表明镍基涂层基体相通过韧性侵蚀机制 (即切削、犁耕或固体颗粒的挤压) 形成剪切唇, 然后被随后的固体颗粒冲击去除等方式来加速腐蚀, 而未熔碳化物硬质相则符合脆性侵蚀机制, 即在冲击力作用下与基体界面形成微裂纹, 裂纹与腐蚀介质接触, 在内部形成闭塞电池加速腐蚀, 而随着裂纹不断扩展导致的硬质相断裂脱落, 也加速了电化学腐蚀的发生。

2.2 腐蚀对冲刷的作用

图 5 是腐蚀对冲刷的影响机理。由图可见, 流体运输腐蚀性介质到达材料表面, 而这些介质通过与涂层表面材料发生反应, 生成腐蚀性产物, 使表面疏松。而腐蚀逐渐堆积则会致使表面凹凸不平, Cl⁻ 等腐蚀性离子就能够穿过疏松多孔的腐蚀产物层, 进入涂层内部发生点蚀或造成晶间腐蚀, 在涂层表面产生孔洞和裂纹, 这些腐蚀结果会导致流体冲刷时力学作用集中, 增加冲刷过程导致质量损失的几率。除此之外, 电化学腐蚀易发生在材料的相界面, 并使材料中耐磨硬化相暴露, 或者溶解材料表面的加工硬化层, 降低材料的力学性能及基体疲劳强度, 使表面材料或硬质相易断裂甚至脱落, 从而减小了冲刷时所受的阻力, 进而促进冲刷过程。Wang 等^[26]对激光熔覆镍基涂层的冲刷腐蚀行为进行了研究, 并发现电化学腐蚀作用致使涂层表面疏松, 并对冲刷产生促进作用。Singh 等^[37]对激光熔覆不锈钢与碳化钨涂层的冲刷腐蚀行为进行了研究, 结果表明, 该熔覆层中存在的未完全熔化的 WC 硬质相与不锈钢韧化基体相之间发生了电偶腐蚀, 从而加速了机械力磨损去除硬质相的过程。

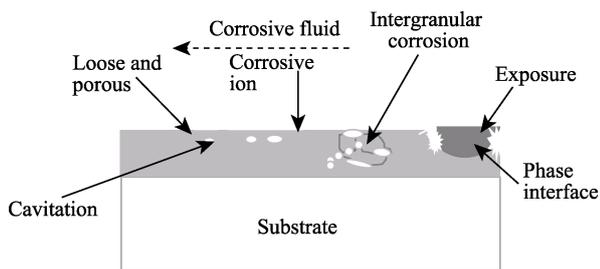


图 5 腐蚀对冲刷的影响
Fig.5 Influence of corrosion on erosion

3 激光熔覆层冲刷腐蚀行为的影响因素

3.1 熔覆材料因素

得到具备良好抗冲刷腐蚀性能的激光熔覆层, 可以通过改变涂层的化学组成、组织结构, 进而改变涂

层的诸多性能, 如硬度及耐腐蚀性能等来实现。硬度对涂层的耐磨性有很大影响, 硬度越高, 涂层耐机械磨损的能力就越强, 但不代表涂层的抗冲刷腐蚀性能就越好, 涂层良好的力学及耐蚀性是其获得良好抗冲刷性能的基础。用于冲刷腐蚀研究的激光熔覆层主要由各种镍基、铁基、钴基等自熔性合金材料经激光涂覆制得, 这些材料制备的熔覆层都具有较好的耐蚀性, 但在流体腐蚀中固相颗粒进行机械磨损的环境下, 需对涂层的耐磨性进行改善。因此, 这些自熔性合金与一些硬质相 (如 WC 等) 组成的金属—陶瓷系复合材料, 也广泛用于激光熔覆层冲刷腐蚀行为的研究。激光熔覆复合涂层由于硬质相的存在, 硬度提高, 在冲刷腐蚀过程中的抵抗机械力磨损性能增强, 但同时相界面的存在会增加电化学腐蚀中点蚀和缝隙腐蚀发生的几率, 因此耐蚀性降低。故要提高复合涂层的抗冲刷腐蚀性能需要综合考虑这两方面问题。如 Farahmand 等^[38]研究发现, 激光熔覆镍基 WC 复合涂层因 Ni 基质相和 WC 硬质相之间的结合问题, 具有较低的耐蚀性, 而通过添加适量稀土 La₂O₃ 及纳米 WC 材料, 能够改善韧性基质相与脆性硬质相之间的结合强度, 进而增强其抗冲刷腐蚀性能。Betts 等^[10]报道了直接激光沉积 316L 不锈钢与氧化铝、碳化钨、碳化铬陶瓷增强相涂层的冲刷腐蚀性能, 其中, 碳化钨陶瓷颗粒对熔覆层的耐磨性增强作用最大, 而碳化铬颗粒能增强涂层对电化学腐蚀及冲刷腐蚀的抵抗作用。近年来, 高熵合金这类具有优异力学性能和耐腐蚀性能的新材料得到了广泛关注, 激光熔覆技术是制备高质量高熵合金材料的方法之一。因此, 激光熔覆高熵合金涂层的制备及其抗冲刷性能研究也逐渐得到开展。如 Ji 等^[39]研究了激光熔覆 NiCoFeCrAl₃ 高熵合金涂层在不同冲刷角下的冲刷腐蚀性能, 并与不锈钢基体相的冲刷腐蚀行为进行了对比。结果表明, 涂层与不锈钢的固相侵蚀机制皆主要为韧性机制, 并且涂层的抗冲刷腐蚀性能高于不锈钢基体相, 尤其在低角度冲击下, 涂层表现出最优的抗冲刷腐蚀性能。Zhao 等^[40]通过激光熔覆 Al_xCoCrFeNiTi_{0.5} 高熵合金涂层发现, 改变 Al 的含量, 能改变涂层的微观结构并且使涂层的硬度改变, 最终 $x=1$ 的 AlCoCrFeNiTi_{0.5} (HEA) 涂层由于其高硬度、良好的塑性和低堆垛层错能, 表现出优于其他含铝量涂层的抗冲刷腐蚀性能。但由于高熵合金种类繁多, 且被用于熔覆涂层研究冲刷性能的相关研究尚在起步阶段, 因此该类材料对经激光熔覆后涂层的冲刷腐蚀行为的影响规律尚不全面。

3.2 流体因素

3.2.1 流速

流体的流速在冲刷腐蚀过程中的作用主要表现在两方面: 传递介质和切削效应。对于含有较多 Cr

等易于氧化元素的熔覆层, 较低流速输送的氧气, 有利于熔覆层表面形成钝化膜, 进而减缓涂层的电化腐蚀速率, 但并不是流速越低, 电化腐蚀进行得就越缓慢, 过低的流速不能输送足够的氧气到达涂层表面, 会导致钝化膜难以形成或形成速度小于涂层表面腐蚀的速度, 这样反而会促进腐蚀速率。高流速对涂层表面作用相当于正应力的切削作用, 腐蚀性流体的切削导致钝化膜破裂。因此, 钝化与去钝化之间存在临界速度。低于临界速度时, 钝化占据主导地位, 腐蚀减缓; 超过此速度, 由于切削效应机械力磨损占据主导地位, 导致钝化膜破裂腐蚀加剧。Chen 等^[16]研究表明, 哈氏合金 C22 激光熔覆层在纯液相流体中的钝化与去钝化临界流速(冲刷腐蚀过程中)为 5 m/s。此外, Chen 等^[41]的其他研究结果表明, 增加流速也会增加固体颗粒撞击哈氏合金 C22 激光熔覆层表面的动能, 从而加速表面涂层的磨损脱落。Shivamurthy 等^[42]研究表明, 同样的测试条件下, 激光熔覆镍基 Colmonoy 88 合金涂层在不同流速侵蚀下的磨损率相比 13Cr-4Ni 基材, 至少降低了 40%。

3.2.2 冲蚀角

流体冲刷腐蚀过程中, 冲击角造成的影响是正应

力和剪切应力的结合效应, 其中前者可以通过直接作用于样品表面, 使其产生塑性变形或裂纹空隙, 后者可以使样品表面去除或减薄。如图 6 所示, 在较低冲击角度下, 剪切应力作用占据主导地位, 此时熔覆层的损伤机制主要是通过切削和犁耕在材料表面形成痕迹较浅但面积较广的沟槽。随着冲蚀角逐渐增大, 正应力作用逐渐占据主导地位, 涂层表面发生塑性变形程度增大, 表面形成凹坑的痕迹变深, 剪切唇厚度增加。含有硬质相的复合涂层在逐渐增大的正应力冲击下, 可能会造成涂层表面或硬质相开裂脱落等现象。如 Zhang 等^[43]对激光熔覆 AISI420 铁基及其 WC 复合涂层在不同冲击角度下的侵蚀行为进行了对比研究, 研究表明, 420 铁基涂层在冲击角为 30°时, 其质量损失最大, 并且表面磨损形貌主要以切削和犁耕为主, 切削造成材料在端口处的堆积现象, 而犁耕后表面材料主要堆积在两边, 这两种磨损形式主要与磨粒形状相关。含有 WC 的复合涂层在 90°时, 具有最大冲击效应, 涂层损坏形貌主要以硬质相周围开裂后脱落为主。Desale 等^[44]研究了在 AISI 316L 钢上激光熔覆 Colmonoy-涂层的冲蚀行为, 并表明熔覆涂层能增加基材的耐磨性, 改善低角度冲击作用对材料的影响。

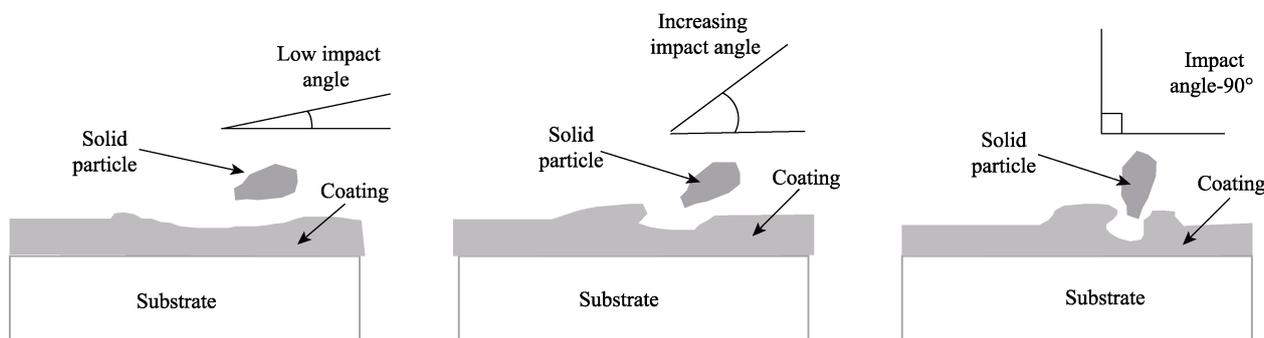


图 6 冲蚀角效应
Fig.6 Impact angle effect

3.2.3 固体颗粒

液固二相流中的固体颗粒主要对材料表面产生机械力磨损作用。固体颗粒的硬度、形状、尺寸、含量均是影响材料冲刷腐蚀行为的重要因素。一般条件下, 固体颗粒硬度越大, 对材料的冲刷腐蚀越严重, 多角的固体颗粒的切削作用比圆润颗粒的犁耕作用会产生更严重的材料损失^[45]。Xu 等^[46]表明, 增加固相含量也会增加固相与材料表面的撞击次数, 进而促进冲刷腐蚀。Telfer 等^[47]研究了固体颗粒的尺寸和含量对金属材料冲刷腐蚀行为的影响, 并发现随着固体颗粒尺寸增大, 冲刷腐蚀速率增加; 颗粒浓度增加, 冲刷腐蚀速率也增加, 但颗粒浓度增加到一定程度会对材料表面产生“屏蔽效应”, 导致冲刷腐蚀速率减小。但目前, 对固体颗粒这些性质如何影响激光熔覆层冲刷腐蚀行为所展开的具体研究还比较少。

3.2.4 液相因素

流体的液相因素主要包括 pH 值、溶氧量和温度。流体的 pH 值会影响电化腐蚀过程, 在中性条件以及碱性条件下, 腐蚀过程主要是由氧去极化反应控制, 而在酸性条件中, 腐蚀过程主要由氢去极化效应控制。有研究^[48-49]表明, 在低 pH 的条件下, 析氢腐蚀产生的氢气会导致一些合金材料发生氢脆, 促进磨损, 最终导致冲刷腐蚀过程中协同作用加强, 抵抗冲刷腐蚀能力减弱。赵涛等^[50]发现随着酸性介质浓度的增加, 即在 pH 越低的条件下, Ni 基激光熔覆层遭受腐蚀磨损交互越严重, 腐蚀磨损速率越大。

在液相溶氧量方面, 有相关研究表明^[51-52], 液相中氧含量的增加, 会使吸氧腐蚀加剧, 进而加速腐蚀速率, 最终导致材料的耐腐蚀性能降低, 但目前就溶氧量对激光熔覆涂层的具体影响所展开的相关研究

还比较少,因此溶氧量对于不同类熔覆涂层的影响规律尚不完善。就液相温度而言,液相温度主要对电化学腐蚀过程有重要影响。Flores 等^[53]表明,在液固二相流对金属基复合涂层的侵蚀过程中,当固相含量一定时,升高温度能改变冲刷腐蚀的主导机制,即由机械力磨损的主导机制变为电化学腐蚀的主导机制。Perry 等^[54]研究发现,温度升高主要导致材料整个表面的相界面或存在未熔物颗粒周围的裂纹缝隙处腐蚀加剧。张松等^[55]对激光熔覆 Co 基涂层的耐热腐蚀性能进行了研究,并报道了其热腐蚀机制主要为沿晶腐蚀造成的剥落型腐蚀破坏。方信贤^[56]表明,在单相流和液固二相流的冲刷腐蚀过程中,增加温度均会加速材料表面冲刷腐蚀速率。但目前与激光熔覆层冲刷腐蚀过程中温度探讨相关的研究不多,温度对激光熔覆层冲刷腐蚀机理的影响尚不明确。

激光熔覆层冲刷腐蚀行为及机理的影响因素众多,除却上述因素,激光熔覆方式、工艺参数、液相流态等也是其重要影响因素,但目前就它们所展开的具体研究还不全面,因此对激光熔覆层冲刷腐蚀行为及具体机理的研究还需进行不断探索。

4 存在的问题及展望

1) 目前对激光熔覆层的耐蚀性研究更多局限于静态腐蚀以及相对单一的冲刷腐蚀研究,与实际服役的复杂腐蚀条件有一定差距。为不断优化激光熔覆层的耐蚀性以适应实际工况,未来的研究应全面考虑服役环境特征,设计更接近实际条件的实验装置,即综合考虑流速、冲蚀角、流体相等流体因素,以及温度、压力、腐蚀介质种类等环境因素,实现各因素对激光熔覆层腐蚀行为影响规律的定量分析。

2) 将数值模拟用于辅助冲刷腐蚀机理的研究,对于预测冲刷腐蚀行为具有重要意义。但数值模拟以计算模型为基础,且模拟结果需要进行相关实验验证。提出用于冲刷腐蚀协同作用的计算模型,并将数值模拟与实验相结合,是未来用于研究激光熔覆层冲刷腐蚀行为及机理的有效方法之一。

3) 激光熔覆层冲刷腐蚀机理的研究多注重熔覆层的整体研究,而就激光熔覆层不同的熔覆区域与其局部腐蚀,如缝隙腐蚀、点蚀机理等的构效关系还有待进一步研究。总之,明确耐蚀型激光熔覆层的冲刷腐蚀行为和机理,是实现和推动其苛刻环境防腐应用的关键所在,也是本领域学者共同努力的方向。

参考文献:

[1] 代真,段志祥,沈士明. 流体力学因素对液固两相流冲刷腐蚀的影响[J]. 石油化工设备, 2006, 35(6): 20-23.
DAI Zhen, DUAN Zhi-xiang, SHEN Shi-ming. Factors on erosion-corrosion in liquid-solid two-phase flow system

[J]. Petro-chemical equipment, 2006, 35(6): 20-23.
[2] GNANAMUTHU D S. Cladding: US, USRE29815[P]. 1978.
[3] 邓永生,黄桂桥. 海水环境中铸造不锈钢的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2005, 2(2): 76-80.
DENG Yong-sheng, HUANG Gui-qiao. Corrosion behavior of cast stainless steels in seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(2): 76-80.
[4] 金威贤,雒娅楠,宋诗哲. 金属材料实海冲刷腐蚀检测[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(6): 337-340.
JIN Wei-xian, LUO Ya-nan, SONG Shi-zhe. Marine erosion-corrosion detections of metal materials[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2008, 28(6): 337-340.
[5] ZHANG D W, LEI T C, ZHANG J G, et al. The effects of heat treatment on microstructure and erosion properties of laser surface-clad Ni-base alloy[J]. Surface and coatings technology, 1999, 115(2/3): 176-183.
[6] 潘晓铭,张大伟,曹宇,等. 激光搭接熔覆 Ni-Cr₃C₂ 涂层组织及冲刷腐蚀磨损性[J]. 热加工工艺, 2014(24): 133-136.
PAN Xiao-ming, ZHANG Da-wei, CAO Yu, et al. Laser lapped Ni-Cr₃C₂ coating microstructure and erosion-corrosion wear performance[J]. Hot working technology, 2014(24): 133-136.
[7] ZHAO T, CAI X, WANG S, et al. Effect of CeO₂ on microstructure and corrosive wear behavior of laser-clad Ni/WC coating[J]. Thin solid films, 2000, 379 (1-2): 128-132.
[8] 赵世海,蒋秀明. 16Mn 钢基 Ni 合金激光熔覆层耐冲蚀性能研究[C]//第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆: 重庆功能材料期刊社, 2007: 3866-3867.
ZHAO Shi-hai, JIANG Xiu-ming. Study on erosion resistance of 16Mn steel-based Ni alloy laser cladding layer [C]//Proceedings of the 6th China academic conference on functional materials and applications. Chongqing: Chongqing Functional Materials Journal, 2007: 3866-3867.
[9] PAUL C P, GANDHI B K, BHARGAVA P, et al. Cobalt-free laser cladding on AISI type 316 L stainless steel for improved cavitation and slurry erosion wear behavior[J]. Journal of materials engineering and performance, 2014, 23(12): 4463-4471.
[10] BETTS J C, MORDIKE B L, GRECH M. Characterisation, wear and corrosion testing of laser-deposited AISI 316 reinforced with ceramic particles[J]. Surface engineering, 2010, 26(1-2): 21-29.
[11] 郑玉贵,姚洽铭,柯伟. 冲刷腐蚀的研究近况[J]. 材料科学与工程学报, 1992(3): 21-26.
ZHENG Yu-gui, YAO Zhi-ming, KE Wei. The state-of-art of erosion-corrosion research[J]. Journal of materials science and engineering, 1992(3): 21-26.
[12] BARILK R C, WHARTON J A, WOOD R J K, et al. Electro-mechanical interactions during erosion-corrosion [J]. Wear, 2009, 267(11): 1900-1908.

- [13] DURAISELVAM M, GALUN R, SIEGMANN S, et al. Liquid impact erosion characteristics of martensitic stainless steel laser clad with Ni-based intermetallic composites and matrix composites[J]. *Wear*, 2006, 261(10): 1140-1149.
- [14] YARRAPAREDDY E, KOVACEVIC R. Synthesis and characterization of laser-based direct metal deposited nanoparticles reinforced surface coatings for industrial slurry erosion applications[J]. *Surface and coatings technology*, 2008, 202(10): 1951-1965.
- [15] 任超, 李铸国, 疏达, 等. 17-4PH 不锈钢表面激光熔覆 Stellite6 涂层组织及耐水蚀性能[J]. *中国激光*, 2017(4): 107-114.
REN Chao, LI Zhu-guo, SHU Da, et al. Microstructure and water erosion resistance property of Stellite6 coating by laser cladding on 17-4PH stainless steel surface[J]. *Chinese journal of laser*, 2017(4): 107-114.
- [16] CHEN L, BAI S L. The anti-corrosion behavior under multi-factor impingement of hastelloy C22 coating prepared by multilayer laser cladding[J]. *Applied surface science*, 2018, 437: 1-12.
- [17] 张安峰, 邢建东. 腐蚀磨损试验机的研究近况[J]. *铸造技术*, 1998(2): 36-38.
ZHANG An-feng, XING Jian-dong. Recent research on corrosion and wear testing machine[J]. *Foundry technology*, 1998(2): 36-38.
- [18] POSTLETHWAIE J, BRADY B J, HAWRYLAK M W, et al. Effects of corrosion on the wear patterns in horizontal slurry pipelines[J]. *Corrosion*, 1978, 34(7): 245-250.
- [19] 李强, 唐晓, 李焰. 冲刷腐蚀研究方法进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(5): 399-409.
LI Qiang, TANG Xiao, LI Yan. Progress in research methods for erosion-corrosion[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2014, 34(5): 399-409.
- [20] ELEMUREN R, EVITTS R, OGUOCHA I, et al. Slurry erosion-corrosion of 90° AISI 1018 steel elbow in saturated potash brine containing abrasive silica particles[J]. *Wear*, 2018(410/411): 149-155.
- [21] 王维珍, 刘淑静, 王静, 等. 三电极海水腐蚀动态试验装置的研制[J]. *材料保护*, 2013, 46(8): 58-61.
WANG Wei-zhen, LIU Shu-jing, WANG Jing, et al. Development of a three-electrode seawater corrosion dynamic test device[J]. *Material protection*, 2013, 46(8): 58-61.
- [22] 高志明, 刘晓玉, 修妍, 等. 模拟动态海水流速的阴极保护研究装置及其应用: 中国, CN204116273U[P]. 2015-01-21.
GAO Zhi-ming, LIU Xiao-yu, XIU Yan, et al. Cathodic protection research device for simulating dynamic seawater flow rate and its Application: China, CN204116273U [P]. 2015-01-21.
- [23] 赵卫民, 张体明, 王勇, 等. 一种模拟浪花飞溅区的冲刷腐蚀实验装置: 中国, CN104849198B[P]. 2017-09-26.
ZHAO Wei-min, ZHANG Ti-ming, WANG Yong, et al. Erosion-corrosion experimental device for simulating spray splash zone: China, CN104849198B[P]. 2017-09-26.
- [24] YARRAPARADDY E, KOVACEVIC R. Numerical simulation and characterization of slurry erosion of laser clad surfaces by using failure analysis approach[J]. *Journal of failure analysis and prevention*, 2007, 7(6): 464-474.
- [25] BALU P, KONG F, HAMID S, et al. Finite element modeling of solid particle erosion in AISI 4140 steel and nickel-tungsten carbide composite material produced by the laser-based powder deposition process[J]. *Tribology international*, 2013, 62: 18-28.
- [26] WANG P Z, YANG Y S, DING G, et al. Laser cladding coating against erosion-corrosion wear and its application to mining machine parts[J]. *Wear*, 1997, 209(1/2): 96-100.
- [27] ANDREWS N, GIOUMTAS L, GALLOWAY A M, et al. Effect of impact angle on the slurry erosion-corrosion of Stellite 6 and SS316[J]. *Wear*, 2014, 320: 143-151.
- [28] HODGKIESS T, VASSILIOU G. Complexities in the erosion corrosion of copper-nickel alloys in saline water[J]. *Desalination*, 2005, 183(1/3): 235-247.
- [29] 郑玉贵, 姚治铭, 李生春, 等. 酸性液/固双相流介质中材料冲刷腐蚀的阴极保护研究[J]. *材料保护*, 1993(6): 11-14.
ZHENG Yu-gui, YAO Zhi-ming, LI Sheng-chun, et al. Investigation of cathodic protection for scouring corrosion of materials in acidic liquid/solid phases flowing medium [J]. *Material protection*, 1993(6): 11-14.
- [30] GNANAVELU A, KAPUR N, NEVILLE A, et al. An integrated methodology for predicting material wear rates due to erosion[J]. *Wear*, 2009, 267(11): 1935-1944.
- [31] HARVEY T J, WHARTON J A, WOOD R J K. Development of synergy model for erosion-corrosion of carbon steel in a slurry pot[J]. *Tribology-materials, surfaces & interfaces*, 2007, 1(1): 33-47.
- [32] LU B T, LUO J L, GUO H X, et al. Erosion-enhanced corrosion of carbon steel at passive state[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(1): 432-440.
- [33] ZENG L, ZHANG G A, GUO X P. Erosion-corrosion at different locations of X65 carbon steel elbow[J]. *Corrosion science*, 2014, 85: 318-330.
- [34] 魏木孟, 杨博均, 刘洋洋, 等. Cu-Ni 合金管海水冲刷腐蚀研究现状及展望[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016(6): 513-521.
WEI Mu-meng, YANG Bo-jun, LIU Yangyang, et al. Research progress and prospect on erosion-corrosion of Cu-Ni alloy pipe in seawater[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2016, 36(6): 513-521.
- [35] BASHA S S, PERIASAMY V M, KAMARAJ M, et al.

- Improvement of slurry erosion wear resistance of 16Cr-5Ni martensite stainless steel by LSA and LTH[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2013, 22(12): 3689-3698.
- [36] ZHANG D, ZHANG X. Laser cladding of stainless steel with Ni-Cr₃C₂ and Ni-WC for improving erosive-corrosive wear performance[J]. *Surface & coatings technology*, 2005, 190(2/3): 212-217.
- [37] SINGH R, KUMAR M, KUMAR D, et al. Erosion and corrosion behavior of laser clad stainless steels with tungsten carbide[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2012, 21(11): 2274-2282.
- [38] FARAHMAND P, FROSELL T, MCGREGOR M, et al. Comparative study of the slurry erosion behavior of laser clad Ni-WC coating modified by nanocrystalline WC and La₂O₃[J]. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 2015, 79(9/12): 1607-1621.
- [39] JI X L, DUAN H, ZHANG H, et al. Slurry erosion resistance of laser clad NiCoCrFeAl₃ high-entropy alloy coatings[J]. *Tribology transactions*, 2015, 58(6): 1119-1123.
- [40] ZHAO J, MA A, JIANG J H, et al. Slurry erosion behavior of Al_xCoCrFeNiTi_{0.5} high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. *Metals*, 2018, 8(2): 126.
- [41] CHEN L, BAI S L, GE Y Y, et al. Erosion-corrosion behavior and electrochemical performance of hastelloy C22 coatings under impingement[J]. *Applied surface science*, 2018, 456: 985-998.
- [42] SHIVAMURTHY R C, KAMARAJ M, NAGARAJAN R, et al. Influence of microstructure on slurry erosive wear characteristics of laser surface alloyed 13Cr-4Ni steel[J]. *Wear*, 2009, 267(1/4): 204-212.
- [43] ZHANG Z, KOVACEVIC R. Laser cladding of iron-based erosion resistant metal matrix composites[J]. *Journal of manufacturing processes*, 2019, 38: 63-75.
- [44] DESALE G R, PAUL C P, GANDHI B K, et al. Erosion wear behavior of laser clad surfaces of low carbon austenitic steel[J]. *Wear*, 2009, 266(9/10): 975-987.
- [45] 郑玉贵, 姚治铭, 柯伟. 流体力学因素对冲刷腐蚀的影响机制[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2000, 12(1): 36-40.
ZHENG Yu-gui, YAO Zhi-ming, KEI Wei. Fluid mechanics factors on the corrosion mechanism of the effect of erosion[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2000, 12(1): 36-40.
- [46] XU J, ZHUO C, HAN D, et al. Erosion-corrosion behavior of nano-particle-reinforced Ni matrix composite alloying layer by duplex surface treatment in aqueous slurry environment[J]. *Corrosion science*, 2009, 51(5): 1055-1068.
- [47] TELFER C G, STACK M M, JTANA B D. Particle concentration and size effects on the erosion-corrosion of pure metals in aqueous slurries[J]. *Tribology international*, 2012, 53(9): 35-44.
- [48] KARAFYLLIAS G, GALLOWAY A, HUMPHRIES E. The effect of low pH in erosion-corrosion resistance of high chromium cast irons and stainless steels[J]. *Wear*, 2019, 420-421: 79-86.
- [49] SYMONS D M. Hydrogen embrittlement of Ni-Cr-Fe alloys[J]. *metallurgical and materials transactions A—physical metallurgy and materials science*, 1997, 28(3): 655-663.
- [50] 赵涛, 蔡彧, 郑世安, 等. 镍基激光熔覆层腐蚀磨损交互作用[J]. *上海交通大学学报*, 2000, 34(12): 1626-1630.
ZHAO Tao, CAI Yu, ZHENG Shi-an, et al. Double effects of corrosion and wear on Ni-based laser clad coatings [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2000, 34 (12): 1626-1630.
- [51] 梁平, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 溶解氧对 X80 管线钢在 NS4 溶液中腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(1): 20-23.
LIANG Ping, LI Xiao-gang, DU Cui-wei, et al. Effect of dissolved oxygen on corrosion resistance of X80 pipeline steel in NS4 solution[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2009, 21(1): 20-23.
- [52] 傅晓蕾, 马力, 闫永贵, 等. 溶解氧浓度对船体钢在海水中腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2010, 31(12): 942-945.
FU Xiao-lei, MA Li, YAN Yong-gui, et al. Effect of dissolved oxygen on corrosion behavior of hull steels in seawater[J]. *Corrosion & protection*, 2010, 31(12): 942-945.
- [53] FLORES J F, NEVILLE A, KAPUR N, et al. An experimental study of the erosion-corrosion behavior of plasma transferred arc MMCs[J]. *Wear*, 2009, 267(1/4): 213-222.
- [54] PERRY J M, NEVILLE A, WILSON V A, et al. Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments[J]. *Surface & coatings technology*, 2001, 137(1): 43-51.
- [55] 张松, 张春华, 文劲忠, 等. 2Cr13 钢表面激光熔覆 Co 基金属组织及其性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, 30(3): 220-223.
ZHANG Song, ZHANG Chun-hua, WEN Xiao-zhong, et al. Microstructure and performance of a laser cladding Co-based alloy on 2Cr13 stainless steel[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2001, 30(3): 220-223.
- [56] 方信贤. 两种不锈钢在单相流和液/固两相流中冲刷与腐蚀的交互作用[J]. *材料研究学报*, 2011, 25(2): 172-178.
FANG Xin-xian. Erosion-corrosion synergism of 65Mn and stainless steel 316 in single liquid phase and liquid/solid two-phase flow[J]. *Chinese journal of material research*, 2011, 25(2): 172-178.