

# CeO<sub>2</sub> 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

王成磊, 高原, 张光耀

(桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 利用激光增材制造技术, 在 6063Al 基体表面制备了添加不同含量 CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层, 并通过金相显微镜、XRD、SEM 和电化学腐蚀测试仪等设备进行了分析和测试, 研究稀土 CeO<sub>2</sub> 对 6063Al 表面激光增材制造镍基合金层与基体结合界面处的组织结构及耐腐蚀性能的影响。结果表明, 在表面形貌上, 4%~5% CeO<sub>2</sub> (质量分数, 下同) 的合金层形貌最好, CeO<sub>2</sub> 含量低于 3% 时难以获得表面良好的合金层, CeO<sub>2</sub> 含量在 5%~10% 时, 合金层表面气孔、脱落等缺陷较少; 在截面形貌上, 合金层中 CeO<sub>2</sub> 含量在 0%~2% 时易出现裂纹, 含量在 5%~10% 时主要缺陷为气孔, 4%CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层中无明显气孔和裂纹, 具有相对较好的截面形貌; 添加 4%CeO<sub>2</sub> 可以改善 Ni60 合金层的组织结构, 促进合金层的晶粒细化和组织分布均匀; 添加不同含量 CeO<sub>2</sub> 可以改善铝合金表面 Ni60 合金层的组织形貌, 较佳的稀土添加量是 4%CeO<sub>2</sub>; 在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐腐蚀性能是 Ni60 合金层的 4.23 倍; 在 3.5% NaCl 溶液中, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层耐腐蚀性能是 Ni60 合金层的 1.43 倍; 在 1 mol/L NaOH 溶液中, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐腐蚀性是 Ni60 合金层的 1.42 倍。

**关键词:** 激光增材制造; 铝合金; 氧化铈; 镍基; 耐腐蚀

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)08-2306-07

增材制造 (additive manufacturing, AM) 技术<sup>[1-5]</sup> 被誉为有望产生“第三次工业革命”的代表性技术, 是大批量制造模式向个性化制造模式发展的引领技术。Ni60 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, 是自溶性合金中应用最广泛的一种。铝作为轻量化的首选材料, 在铝基体上进行激光增材制造对于实现结构整体化具有重要的研究价值。但由于 Ni 基熔覆材料与铝合金基材的物理性能和化学成分的差异, 加上激光加工的快速凝固作用, 合金层中常存在大量的气孔、裂纹<sup>[6,7]</sup>。稀土元素可以改善熔池流动性, 优化合金层组织结构, 有利于消除组织中的气孔、裂纹<sup>[8-10]</sup>。本工作主要研究获得一层镍基合金后, CeO<sub>2</sub> 对 6063Al 表面 Ni60 合金层与基体结合界面的组织结构及耐腐蚀性的影响, 探讨稀土 CeO<sub>2</sub> 的作用效果和机制, 为激光增材制造后续研究提供有力的技术支撑。

## 1 实验

实验选用 6063Al 作为基材, 尺寸 60 mm×80 mm×8

mm, 其化学成分为 (质量分数, %): Si 0.5, Fe 0.35, Cu 0.10, Mn 0.10, Mg 0.45~0.9, Cr 0.10, Zn 0.10, Ti 0.15, Al 余量。粉末材料选用 Ni60 合金与稀土 CeO<sub>2</sub> 粉末的混合物, CeO<sub>2</sub> 纯度 ≥99.99%, 粉末粒度约为 20~60 μm, Ni60 粉末的粒度为 35~100 μm, 化学成分 (质量分数, %): C 0.7~1.0, Si 3.5~3.5, Fe 3.5~5.0, B 3.5~4.5, Cr 15~20, Ni 余量。粉末中 CeO<sub>2</sub> 的含量 (质量分数, 下同) 及试样编号见表 1。

首先, 采用机械和化学混合方法消除 6063Al 表面的氧化膜, 具体工艺路线: 6063Al 表面细砂纸打磨-化学试剂 (8% 的盐酸) 腐蚀-清水清洗-丙酮清洗-烘干。在 Ni60 合金粉末中加入一定比例的 CeO<sub>2</sub> (见表 1)

表 1 CeO<sub>2</sub> 含量及试样编号

Table 1 Samples number and CeO<sub>2</sub> contents of coating powders (ω/%)

Sample	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
CeO <sub>2</sub> content	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7	10

收稿日期: 2016-08-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51201043); 广西自然科学基金 (2015GXNSFBA139214); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划 (YJXCXB201501); 广西信息材料重点实验室重点项目 (1210908-214-Z); 广西信息材料重点实验室项目 (151018-Z)

作者简介: 王成磊, 男, 1985 年生, 博士生, 讲师, 桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004, E-mail: clw0919@163.com

制备 Ni60-CeO<sub>2</sub> 混合粉末, 将 10 种不同混合粉末经球磨充分混合后备用。工艺试验采用 GS-TFL-6000 型 6 kW 大功率激光设备, 整个激光增材制造在自制的氩气保护装置内进行 (如图 1 所示), 内部放置烘干的铝合金基材, 激光处理过程在 Ar 气的保护氛围中进行, 以防止熔池的吸氧和合金的氧化。激光工艺参数为: 功率 4000 W, 光斑直径 6 mm, 扫描速度 600 mm/min。

采用同步送粉装置边喷粉边熔覆, 实现逐层激光熔覆, 每层厚度在 800~1000 μm, 最终得到三维金属零件。在相同工艺条件下, 实验中同时制备了 10 种不同 CeO<sub>2</sub> 含量的合金层试样, 以便进行对比研究。

实验用 Canon650D 数码相机观察熔覆一层宏观形貌; 用 ZEISS AXIO 型金相显微镜、日本 JEOL/JSM-5610LV 扫描电镜分析合金层的表面形貌和截面形貌; 用 Bruker-axs-D8 型 X 射线衍射仪检测合金层相结构; 用 PS-268A 型电化学测量仪测试耐腐蚀性。

## 2 结果与分析

### 2.1 合金层表面形貌

图2是添加不同含量CeO<sub>2</sub>的Ni60合金层的表面形貌, 为1#~10#试样涂层激光熔覆一层后的表层组织。图2a中未加入CeO<sub>2</sub>的Ni60合金层表面出现“液滴”状熔凝组织和较大的气体溅射孔洞, 合金层起伏较大, 粗糙度高, 并出现崩损脱落; 图2b~2e为加入0.5%~3% CeO<sub>2</sub>的Ni60合金层, 合金层表面较平整, 无“液滴”和较大溅射孔洞, 但具有不同程度的组织脱落; 当加入稀土氧化物的质量分数为4%~10%时, Ni60合金层的表面平整, 起伏较低, 有明显的激光熔覆扫描搭接线, 未出现“液滴”状的涂层熔凝组织和气体溅射孔洞, 无组织崩损脱落。故加入0.5%~3% CeO<sub>2</sub>可以改善Ni60合金层表面粗糙度, 降低表面起伏和熔池溅射气孔出现的概率, 但由于合金层中的稀土含量较低, 组织形貌仍然比较差, 甚至出现表层的大块脱落 (如图2d), 即Ni60合金层中CeO<sub>2</sub>含量低于3%时难以获得表面良好的合金层; 当加入4%~10% CeO<sub>2</sub>时, Ni60合金层的表面平整, 起伏较低, 未出现“液滴”状的涂层熔凝组织和气体溅射孔洞, 可以获得较好的表面形貌, 其中加入4%~5% CeO<sub>2</sub>的Ni60合金层表面效果最好。

部分研究发现适量的稀土通过提高激光吸收率改善熔池对流, 使底层材料充分熔化, 减小合金层表层材料因能量过高产生的气化压力, 降低“液滴”和气体溅射气孔的概率, 同时促进表层组织均匀, 减小崩损脱落<sup>[11]</sup>。综上可知, 与未加入稀土氧化物的 Ni60 合金层相比, 添加 CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层的表面形貌有

不同程度的改善, 而加入 4%~5% CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层具有最佳表面形貌。

### 2.2 合金层的截面形貌

图3是7种添加有CeO<sub>2</sub>不同含量的Ni60合金层截面形貌, 白色明亮的区域是Ni基合金层, 平均厚度在 700~900 μm。图3a、3e、3f和3g中气孔较明显。图3a、3b和3d中出现较明显的裂纹。对比发现, CeO<sub>2</sub>+Ni60合金层中稀土含量较少时易出现裂纹, 较高时主要缺陷为气孔, 几乎无裂纹; 可见, 通过添加稀土氧化物可以改善6063Al表面Ni基激光合金层的截面形貌和组织结构, 但当稀土添加量较多时, 合金层的气孔也会相应增加, 影响合金层的熔覆质量和使用性能。4% CeO<sub>2</sub>+Ni60合金层中无明显气孔和裂纹, 具有相对较好的截面形貌。

合金层的开裂主要是由于在熔覆过程中合金层热应力和组织应力共同作用下, 当应力值大于合金层材料的抗拉强度  $\sigma$  时即合金层断裂而产生的<sup>[12]</sup>。

假设合金层的厚度较薄, 宏观应力状态近似为平面应力, 合金层热应力值可表示为:

$$\sigma_{T1} = \frac{-\alpha_1 \Delta T E}{1-\nu} \quad (1)$$

由于熔覆材料和铝合金基体的热膨胀系数不同, 在相同温度变化下的热应力值为:

$$\sigma_{T2} = \frac{-(\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T E}{1-\nu} \quad (2)$$

激光加工时的总热应力可表示为:

$$\sigma_T = \sigma_{T1} + \sigma_{T2} \quad (3)$$

式中,  $\sigma_T$ 、 $\sigma_{T1}$ 、 $\sigma_{T2}$ 为热应力;  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 分别为熔覆材料和铝基材的热膨胀系数;  $E$ 、 $\nu$ 为熔覆材料的杨氏弹性模量和泊松比;  $\Delta T$ 为温度变化量。激光熔覆具有快速熔化和快速凝固的特性, 材料表面的过冷度极大, 即  $\Delta T$  的值很大, 合金层与基材表面承受较大的热应力。气孔主要由残存的气体在合金层内部受热膨胀并不断聚集形成气泡上浮, 但因在激光快速凝固前来不及逸出而被固封于合金层内部及界面中。图3a中有较大的气孔出现, 说明未添加CeO<sub>2</sub>的Ni60合金层熔池流

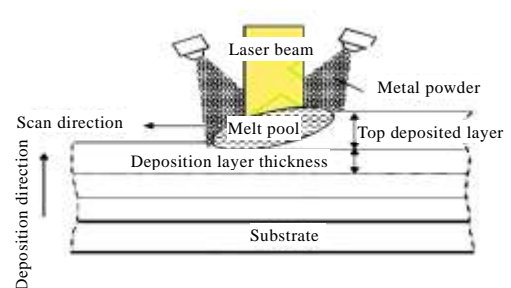


图1 增材制造原理图

Fig.1 Schematic diagram of additive manufacturing

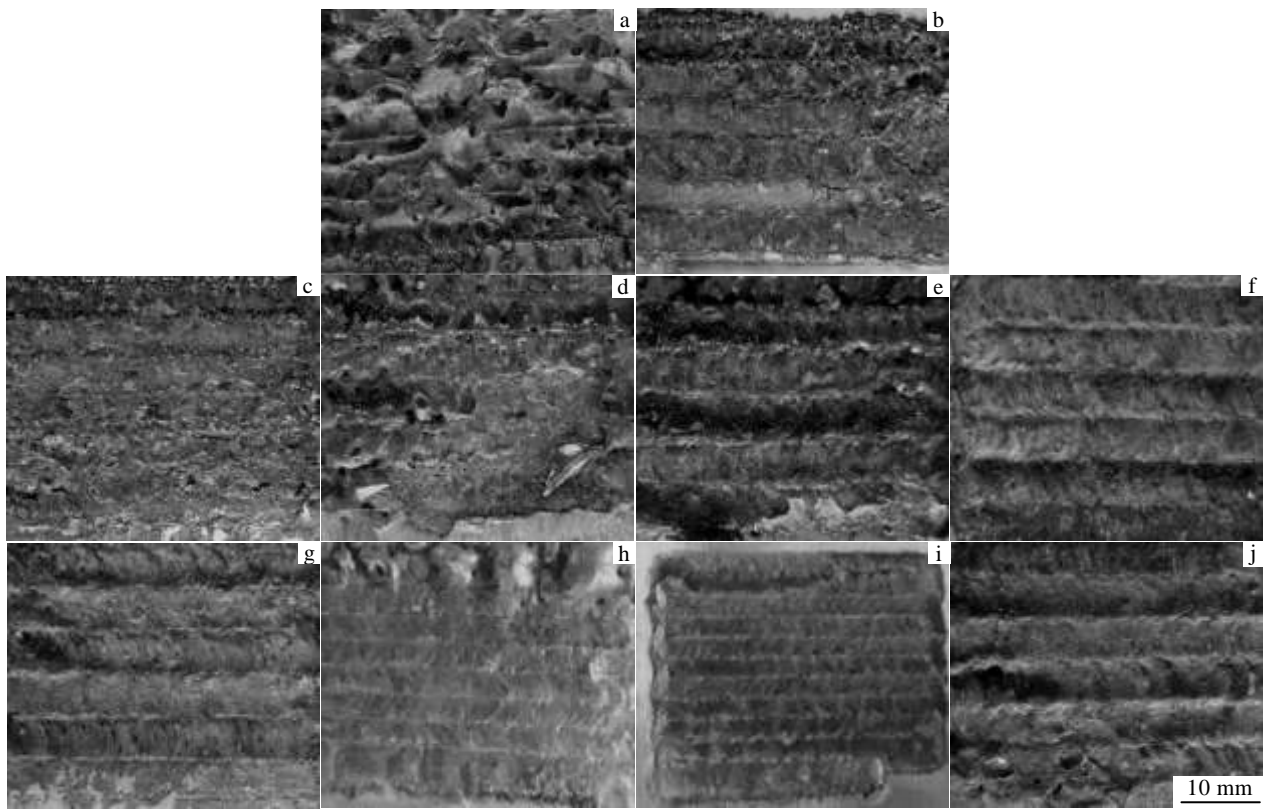


图 2 Ni60-CeO<sub>2</sub> 激光合金层的宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphologies of Ni60-CeO<sub>2</sub> alloy layers with different CeO<sub>2</sub> contents: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 2%, (e) 3%, (f) 4%, (g) 5%, (h) 6%, (i) 7%, and (j) 10%

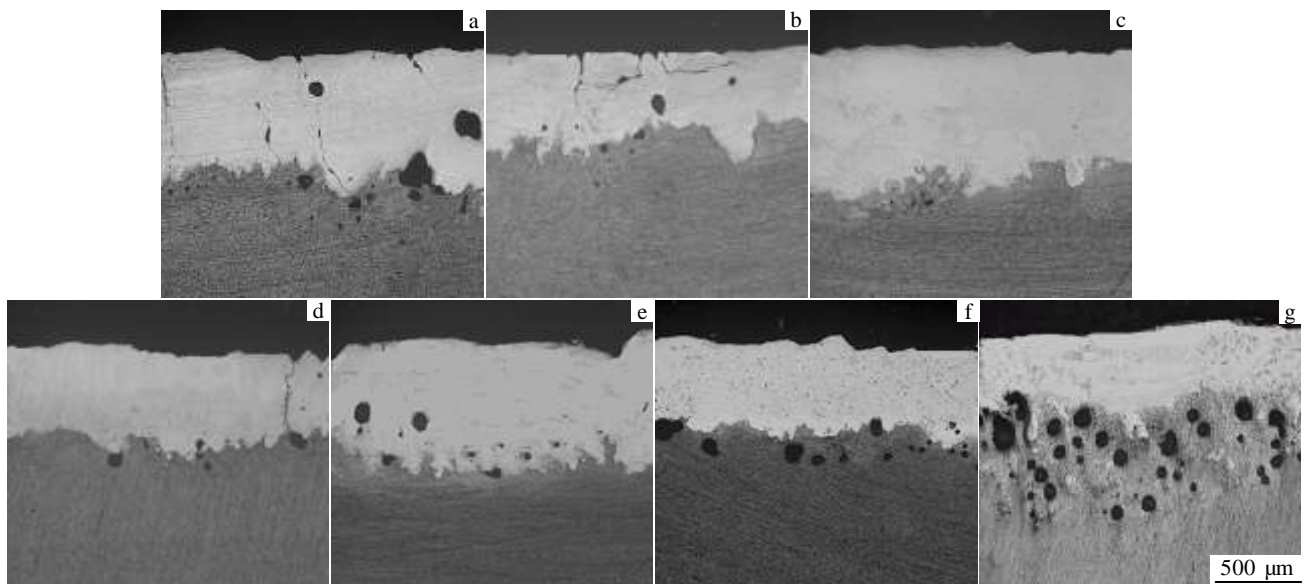


图 3 不同 CeO<sub>2</sub> 含量的合金层截面形貌

Fig.3 Section-morphologies of Ni60-CeO<sub>2</sub> alloy layers with different CeO<sub>2</sub> contents: (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 5%, (e) 6%, (f) 7%, and (g) 10%

动性差, 导致合金层内部的气体分子在极短的冷却时间内无法排出; 图 3b~3d 中气孔含量大幅降低, 添加 CeO<sub>2</sub> 对降低合金层气孔率起到关键作用, 图 3e~3g 中气孔量随着 CeO<sub>2</sub> 的含量升高而提高, 因为适量稀土氧化物通过改善熔池对流可以促进气体的排出, 但当 CeO<sub>2</sub> 的添加量超过一定值又会导致稀土化合物等夹杂物总量增多, 同时使熔池流动性降低, B、Si 等造渣元素产生的化合物难以排出留在合金层中, 不利于气体排出。

### 2.3 合金层的微观形貌

图 4 是 Ni60 合金层和 4%CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层表层组织形貌, 合金层主要为 NiAl-Cr 共晶组织, 为浅灰色的初生 NiAl 相和镶嵌在组织中的沉淀相  $\alpha$ -Cr 相。图 4a 中 Ni60 合金层枝晶组织粗大, 有明显晶粒偏析和微观气孔出现。添加 CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层中呈现细密且均匀分布的枝晶, 无明显气孔 (见图 4b)。这是因为: (1) 凝固时稀土元素 CeO<sub>2</sub> 在 NiAl 相和  $\alpha$ -Cr 相中的固溶度很小, 降低了凝固体系的 Gibbs 自由能, 降低了晶粒长大的驱动力, 从而抑制局部区域内的 Al、Ni、Cr 等原子扩散供给, 阻碍晶体生长; (2) 稀土化合物可作为非自发结晶核心促进形核率的提高, 使晶粒度升高。

可见, 添加 4%CeO<sub>2</sub> 可改善 6063Al 表面 Ni60 合金层组织结构, 促进合金层的晶粒细化和组织分布均匀。

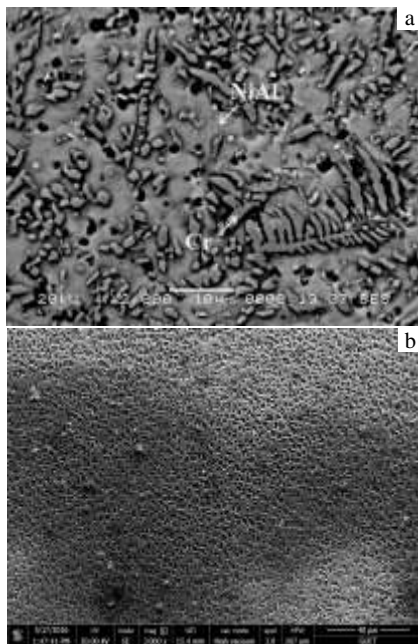


图 4 Ni60 合金层和 4%CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层表层组织形貌  
Fig.4 Surface morphologies of Ni60 (a) and 4%CeO<sub>2</sub>+Ni60 (b) alloy layers

### 2.4 合金层的相结构

图 5 是 CeO<sub>2</sub>+Ni60 的合金层的表面 XRD 图谱, 合金层的主要相结构为  $\beta$ -NiAl (Cr)、Al<sub>3</sub>Ni、AlNi<sub>3</sub> 等。CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层中检测到了硼化物 NiB<sub>12</sub>, 在 CeO<sub>2</sub> 的含量较高 (5%~10%) 时, 衍射峰的峰值更明显, 说明 CeO<sub>2</sub> 促进了化合物硬质相的生成。衍射图谱中存在稀土化合物 CeNi<sub>5</sub>、Ce<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 这些化合物和 NiB<sub>12</sub> 主要作为强化相存在于 NiAl 相的晶界中。另外, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层中也同样可见未分解的微量 CeO<sub>2</sub> 存在于组织中。

### 2.5 耐腐蚀性

#### 2.5.1 耐 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的腐蚀性

图 6 是 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线和腐蚀面形貌, 由图 6a 得到表 2 中腐蚀参数。可知, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的自腐蚀电位 ( $E_k=-420.16$  mV) 与 Ni60 合金层 ( $E_k=-400.02$  mV) 相差不大, 但 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的致钝电流密度  $i_b$  低于 Ni60 合金层, 说明添加 CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层更易钝化。在金属腐蚀钝化原理, Ni、Cr、Al 等金属在含氧的腐蚀介质中都易被氧等钝化, 但合金层的晶界处化学成分复杂, 活性较大, 稀土元素可在局部区域 (如晶界) 形成钝化膜, 抑制原电池反应, 降低钝化电流。在阳极腐蚀阶段, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层在相同电位时的电流密度小于 Ni60 合金层, 其自腐蚀电流密度  $i_{corr}$  也较低, 故 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐腐蚀性较高。结合表 2 知, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐腐蚀性是 Ni60 合金层的 4.23 倍。

在合金层腐蚀形貌中, 图 6b 的 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层出现细小的点状腐蚀坑, 部分区域的点腐蚀较大, 可能是表面存在极少量的微观气孔, 这些气孔周围存在一定的应力场, 导致应力腐蚀, 同时气孔内部表面积较大, 增大了小区域内的腐蚀面积。图 6c 的 Ni60 合金层表面是严重的面腐蚀, 腐蚀位置处于杂质和缺

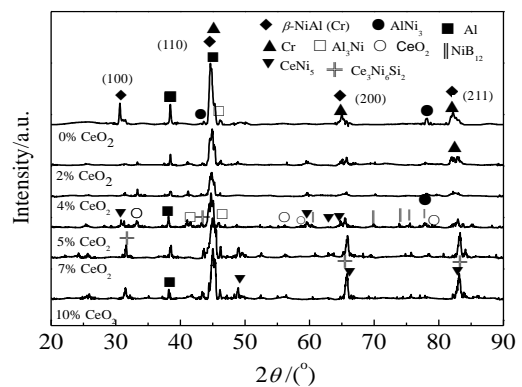


图 5 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of CeO<sub>2</sub>+Ni60 alloy layers

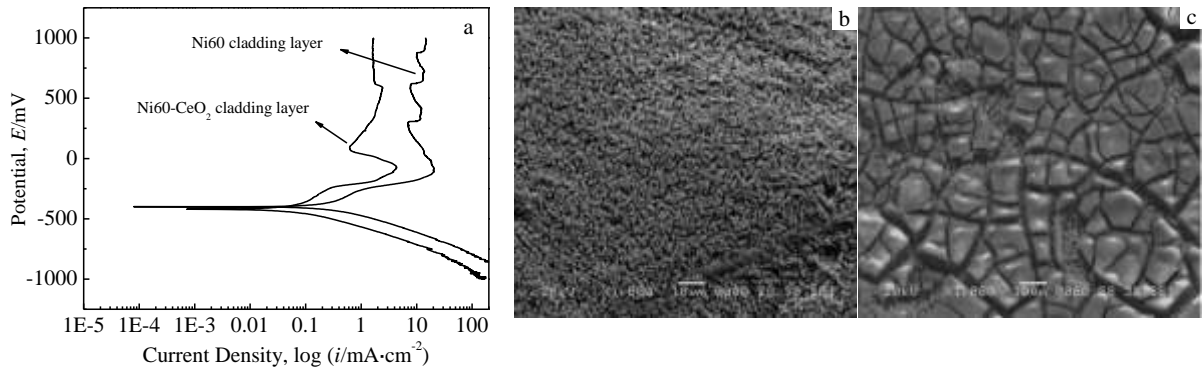


图 6 CeO<sub>2</sub>+Ni60 和 Ni60 合金层在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线和腐蚀形貌

Fig.6 Polarization curves (a) and corrosion morphologies of CeO<sub>2</sub>+Ni60 (b) and Ni60 (c) alloy layers in 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

表 2 CeO<sub>2</sub>+Ni60和Ni60合金层在1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的腐蚀测试结果

Table 2 Corrosion test results of CeO<sub>2</sub>+Ni60 and Ni60 alloy layers in 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

Samples	Self-corrosion potential, E <sub>k</sub> /mV	Initial-passive current density, i <sub>b</sub> /mA cm <sup>-2</sup>	Passive current density, i <sub>p</sub> /mA cm <sup>-2</sup>	Self-corrosion current density, i <sub>corr</sub> /mA cm <sup>-2</sup>	Relative corrosion rate
Ni60 alloy layer	-400.02	21.4364	-	0.6915	4.23
CeO <sub>2</sub> +Ni60 alloy layer	-420.16	4.362	-	0.1634	1

陷较多的晶界，腐蚀程度远大于 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层。

### 2.5.2 耐 NaCl 溶液的腐蚀性

图 7a 是 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线，由其得到表 3 的电化学参数。在 3.5% NaCl 溶液中，CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层在电位升高到 E<sub>k</sub>=-913.52 mV 时进入阳极极化，E<sub>k</sub> 值低于 Ni60 合金层，即 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐盐蚀倾向较低。阳极极化后，4%CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层同电位的电流密度略小于 Ni60 合金层，钝化后的维钝电流密度 i<sub>p</sub> 也几乎相同。从腐蚀动力学角度看，CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层自腐蚀电流密度较低，耐腐蚀性较好。结合表 3 可知，在 3.5% NaCl 溶液中，CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐腐蚀性是 Ni60 合金层的 1.43 倍，相比较而言，耐腐蚀性的提高不明显。

图 7b 的 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层腐蚀面中可见细小网状晶体组织和腐蚀沉积物，腐蚀面平整，晶粒细小。图 7c 的 Ni60 合金层表面晶粒粗大，腐蚀程度较严重。

### 2.5.3 耐 NaOH 溶液的腐蚀性

图 8 是 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层在 1 mol/L NaOH 溶液中的极化曲线和腐蚀面形貌，由图 8 的极化曲线得到表 4 相关腐蚀参数。在极化区间，CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层 E<sub>k</sub>=-435.59 mV，明显高于 Ni60 合金层的自腐蚀电位 (E<sub>k</sub>=-1171.18 mV)，在热力学角度说明 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐碱蚀倾向较高。CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的致钝电流密度为 46.78 mA cm<sup>-2</sup>，大于 Ni60 合金层的电流值 (i<sub>b</sub>=10.849 mA cm<sup>-2</sup>)，腐蚀过程钝化性能较差。根据表 4 中合金层的自腐蚀电流密度 i<sub>corr</sub> 可知，在 1

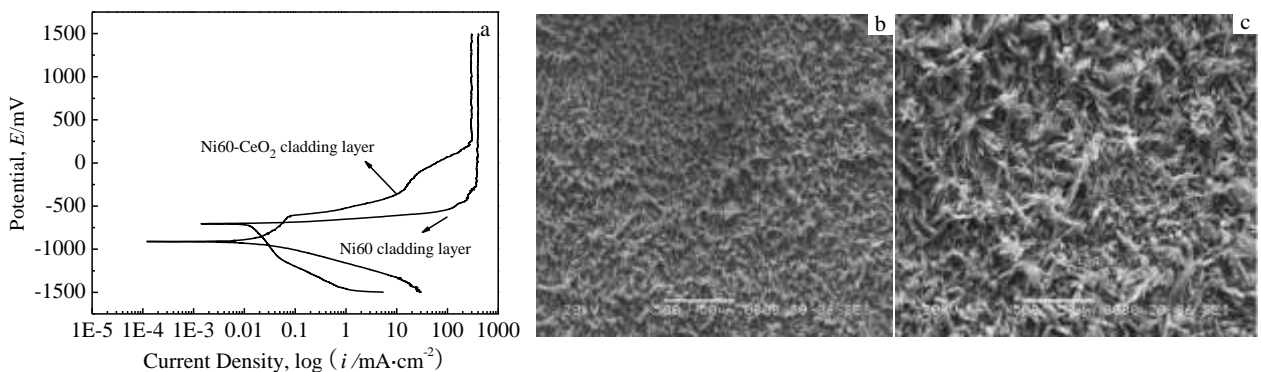




图7 CeO<sub>2</sub>+Ni60 和 Ni60 合金层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线和腐蚀形貌

Fig.7 Polarization curves (a) and corrosion morphologies of CeO<sub>2</sub>+Ni60 (b) and Ni60 (c) alloy layers in 3.5% NaCl solution

表 3 CeO<sub>2</sub>+Ni60和Ni60合金层在3.5% NaCl溶液中的腐蚀测试结果

Table 3 Corrosion test results of CeO<sub>2</sub>+Ni60 and Ni60 alloy layers in 3.5% NaCl solution

Samples	Self-corrosion potential, $E_k/mV$	Initial-passive current density, $i_b/mA\ cm^{-2}$	Passive current density, $i_p/mA\ cm^{-2}$	Self-corrosion current density, $i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	Relative corrosion rate
Ni60 alloy layer	-738.51	381.49	349.21	0.0115	1.43
CeO <sub>2</sub> +Ni60 alloy layer	-913.52	305.46	316.52	0.0081	1

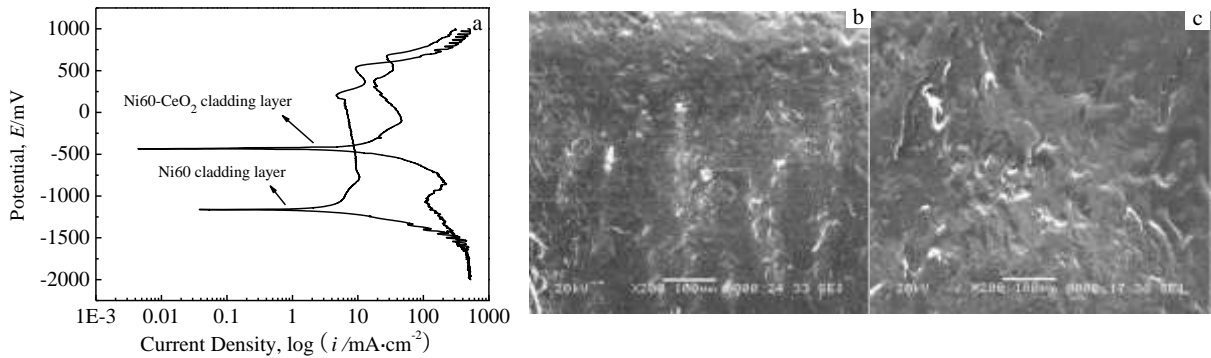


图8 CeO<sub>2</sub>+Ni60 和 Ni60 合金层在 1 mol/L NaOH 溶液中的极化曲线和腐蚀形貌

Fig.8 Polarization curves (a) and corrosion morphologies of CeO<sub>2</sub>+Ni60 (b) and Ni60 (c) alloy layers in 1 mol/L NaOH solution

表 4 CeO<sub>2</sub>+Ni60和Ni60合金层在1 mol/L NaOH溶液中的腐蚀测试结果

Table 4 Corrosion test results of CeO<sub>2</sub>+Ni60 and Ni60 alloy layers in 1 mol/L NaOH solution

Samples	Self-corrosion potential, $E_k/mV$	Initial-passive current density, $i_b/mA\ cm^{-2}$	Passive current density, $i_p/mA\ cm^{-2}$	Self-corrosion current density, $i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	Relative corrosion rate
Ni60 cladding layer	-1171.18	10.849	-	3.821	1.42
CeO <sub>2</sub> +Ni60 cladding layer	-435.59	46.78	-	2.691	1

mol/L NaOH 溶液中, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐腐蚀性是 Ni60 合金层的 1.42 倍。

图 8b、8c 是 CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层和 Ni60 合金层表面腐蚀后形貌, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层主要为点蚀, 表层白色物质为腐蚀沉积物, 如 Al(OH)<sub>3</sub>、Ce(OH)<sub>3</sub> 等。Ni60 合金层表面腐蚀严重, 有较深的孔洞和表面起伏。加入 CeO<sub>2</sub> 的合金层耐腐蚀性提高, 部分原因是由于合金层的组织缺陷得到改善, 另一部分原因是由于微量稀土元素 Ce 的化合物对合金层表面的缓蚀作用, 主要为 Ce 的三价和四价化合物。如:



Ce(OH)<sub>3</sub> 和 Ce(OH)<sub>4</sub> 等稀土化合物可形成 1 层保护膜, 减缓金属表面和氧原子的接触和反应速率, 减小金属腐蚀程度。

### 3 结 论

1) 在合金层表面形貌上, 未加入 CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层表面出现“液滴”状熔凝组织和较大的气体喷射孔洞, 粗糙度高, 并出现崩损脱落; 加入 0.5%~3% CeO<sub>2</sub> 可以改善 Ni60 合金层表面粗糙度, 降低表面起伏和熔池喷射气孔出现的概率, 但表层仍出现崩损脱落; 加入 4%~10% CeO<sub>2</sub> 时, Ni60 合金层的表面平整, 起伏较低, 具有较好的熔覆形貌, 其中加入 4%~5% CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层具有最佳表面形貌。

2) 在截面形貌上, 合金层中 CeO<sub>2</sub> 含量在 0%~2% 时易出现裂纹, 含量在 5%~10% 时主要缺陷为气孔, 几乎无裂纹; 4% CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层中无明显气孔和裂纹, 具有相对较好的截面形貌。

3) 相比未加 CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层, 加入 4% CeO<sub>2</sub> 的 Ni60 合金层呈现细密且均匀分布的枝晶, 无明显气孔, CeO<sub>2</sub> 可改善 Ni60 合金层的组织结构, 促进合金层的晶粒细化和组织分布均匀。

4) 在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, CeO<sub>2</sub>+Ni60 合金层的耐腐

蚀性能是Ni60合金层的4.23倍；在3.5% NaCl溶液中，CeO<sub>2</sub>+Ni60合金层耐腐蚀性能高于Ni60A合金层，是Ni60合金层的1.43倍；在1 mol/L NaOH溶液中，CeO<sub>2</sub>+Ni60合金层的耐腐蚀性是Ni60合金层的1.42倍。

#### 参考文献 References

- [1] Edwards P, O'Conner A, Ramulu M. *J Manuf Sci E-T ASME*[J], 2013, 135(6): 061 016
- [2] Thijs L, Verhaeghe F, Craeghs T *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(9): 3303
- [3] Liu C M, Wang H M, Tian X J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 590: 30
- [4] Sun Xiaomin(孙晓敏), Liu Dong(刘 栋), Tang Haibo(汤海波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 724
- [5] Su Haijun(苏海军), Wei Kaichen(尉凯晨), Guo Wei(郭 伟) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(6): 1567
- [6] Song M H, Lin X, Yang G L *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214(3): 701
- [7] Wang Huaming(王华明). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2014, 35(10): 2690
- [8] Zhang Ali(张阿莉), Liu Dong(刘 栋), Tang Haibo(汤海波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1686
- [9] Li Huaixue, Huang Baiying, Sun Fan *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(S2): 209
- [10] Wang Huaming(王华明), Zhang Shuquan(张述泉), Wang Xiangming(王向明). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2009, 36(12): 3204
- [11] Qu H P, Li P, Zhang S Q *et al. Materials and Design*[J], 2010, 31(1): 574
- [12] Gao Yuan(高 原), Wang Chenglei(王成磊), Huang Jiaqiang(黄家强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 309

## Effect of CeO<sub>2</sub> Addition on Interface Structure and Corrosion Resistance of Laser Cladding Additive Manufactured Ni60 Alloy Layers on the Surface of Al Alloys

Wang Chenglei, Gao Yuan, Zhang Guangyao

(Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Ni60 alloy layers with different contents of rare-earth CeO<sub>2</sub> were prepared on the surface of 6063 aluminum alloy by laser additive manufacturing. The effects of rare earth CeO<sub>2</sub> addition on microstructure, phase structure and corrosion resistance of bonding interface between Ni60-CeO<sub>2</sub> alloy layers and substrate were investigated by OM, XRD, SEM and electrochemical corrosion tester. Results show that 4%~5% CeO<sub>2</sub>+Ni60 alloy layers have the best surface morphology. It is difficult to obtain a good alloy layer when the CeO<sub>2</sub> content is less than 3%. There are less surface pores, shedding and other defects when CeO<sub>2</sub> content is between 5% and 10%. For the cross-section morphology, the alloy layers are prone to crack when the CeO<sub>2</sub> content is between 0% and 2%. The main defect is porosity when the content is from 5% to 10%. The 4% CeO<sub>2</sub>+Ni60 alloy layer has no obvious pores and cracks, with a relatively good cross-section morphology. Adding 4% CeO<sub>2</sub> can improve the organizational structure of Ni60 alloy layer, promote grain refinement and uniform structure distribution. Adding different contents of CeO<sub>2</sub> can improve aluminum surface morphology in Ni60 alloy layers, and the preferred amount of rare earth CeO<sub>2</sub> is 4% CeO<sub>2</sub>. Electrochemical corrosion tests show that the corrosion resistance of CeO<sub>2</sub>+Ni60 alloy layer is 4.23 times as that of Ni60 alloy layer in 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. In 3.5% NaCl solution, the corrosion resistance of CeO<sub>2</sub>+Ni60 alloy layer is 1.43 times as that of Ni60 alloy layer. In 1 mol/L NaOH solution, the corrosion resistance of CeO<sub>2</sub>+Ni60 alloy layer is 1.42 times as that of Ni60 alloy layer.

**Key words:** laser additive manufacturing; aluminum alloy; CeO<sub>2</sub>; nickel-base; corrosion resistance

Corresponding author: Gao Yuan, Ph. D., Professor, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, E-mail: 13978375394@163.com