

激光熔覆 CoCrNi 系中高熵合金的摩擦学和电化学性能研究

孟易辰^{1,2,3}, 褚胤闰^{1,2,3}, 石岳林⁴, 刘晓梅⁵, 王 梁^{1,2,3,4}, 张群莉^{1,2,3}, 姚建华^{1,2,3}

(1. 浙江工业大学 激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023)

(2. 浙江工业大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310023)

(3. 高端激光制造装备省部共建协同创新中心, 浙江 杭州 310023)

(4. 舟山市鼎尊智能科技有限公司, 浙江 舟山 316032)

(5. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘 要: 本工作采用激光熔覆技术在 38CrMoAl 表面制备中高熵合金涂层, 研究了在 CoCrNi 系列合金中加入 Al、Si、Fe、Nb 等元素对合金涂层物相、组织和元素分布的影响, 并对涂层的硬度、摩擦学和电化学性能进行分析表征。结果表明, CoCrNi 合金是面心立方 (fcc) 晶体结构, Al、Fe 的加入促使体心立方 (bcc) 相的形成; 继续加入 Nb、Si 元素后七元合金涂层中形成了 Laves/bcc 共晶+富 Nb 的复合相, 并且组织得到明显细化。CoCrNi 系中高熵合金涂层综合性能均优于 38CrMoAl 基体。相较于 CoCrNi 和 AlCoCrFeNi 合金涂层, AlSiCoCrFeNiNb 涂层的硬度、耐磨性和耐蚀性能都有较大提升: 表层硬度为 713.3 HV_{0.1}, 是基体的 3.24 倍; 磨损机制主要为轻微的磨粒磨损和黏着磨损, 平均摩擦系数为 0.52, 磨损率为 $115.73 \times 10^{-12} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 比基体减少了 64.4%; 自腐蚀电位 $E_{\text{corr}} = -0.3392 \text{ V}$, 自腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}} = 0.472 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 激光熔覆; 耐磨性能; 耐腐蚀性能; 高熵合金; 共晶合金

中图分类号: TG139; TH117; TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-0983-10

1 引言

38CrMoAl 合金钢通常用于制造耐腐蚀、高强度的螺杆^[1]。随着工业的发展, 要求螺杆表面具有更高的硬度、耐磨性和更高的耐磨性。如何提高 38CrMoAl 合金钢表面的力学性能是迫切解决的问题之一。

激光熔覆可用于制备与基体具有良好冶金结合的涂层, 而无需过多的热输入。这样可以极大地减少热影响和最小化的形变, 并且快速冷却速度可以改善固溶体的局限性, 形成更均匀的元素分布。因此, 激光熔覆制备耐磨性、耐腐蚀性合金涂层具有很大的应用前景。

高熵合金的出现使得开发高强度、耐磨性、耐腐蚀性新材料成为可能。包含 3 种元素等摩尔配比的中熵合金 (MEA) 和含 5~7 种主元素的高熵合金 (HEA)^[2-4] 已经逐渐取代传统合金材料, 在工业和医疗领域得到初步验证性应用。其中 CoCrNi 系高熵合金具有许多优良的性能, 比如良好的抗氧化性、韧性和耐腐蚀性^[5-9]。这些特性是由于混合高熵、晶格畸变、缓慢扩散和鸡尾酒效应引

起^[10-11]。但是 CoCrNi 高熵合金的硬度和耐磨性较差^[12], 不适用于磨损大和腐蚀性强的环境。Li 等人^[13]研究了 Nb 含量对 Al_{0.5}CoCrFeNi 复合涂层硬度和耐磨性的影响。Shu 等人^[14]研究了 Fe:Co 比对激光熔覆合金涂层 FeCoCrBNiSi 组织和性能的影响, 发现 Fe:Co 摩尔比为 1:1 时, 涂层的显微硬度和耐磨性能最好。在 CoCrCuFeNi 中加入 Al 可以增加耐磨性, 并且当 Al 的含量超过 0.5 mol 时, bcc 相析出, 从而提高合金的强度和硬度^[15]。Chen 等人^[16]研究了 Fe 含量对 AlCoCrFe_xNi (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0) 复合涂层组织和性能的影响。结果表明, 随着 Fe 含量的增加, 合金硬度从 637.2 HV 下降到了 460.2 HV。Sha 等人^[17]研究了 Mo 含量对 AlCoCrFeNiMo_x (x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) 涂层组织和性能的影响。结果表明, x=1.0 的时候涂层耐腐蚀性能最好。目前国内关于多组元合金的研究主要集中在 CoCrNi 系列力学性能和高温应用评估, 较少有关于这一系列耐磨性和耐腐蚀性的报道^[18]。

尽管高熵合金在过去十年中取得了重大进展, 但是在商业化之前还需要克服许多困难。因此基于先前研究

收稿日期: 2024-04-30

基金项目: 国家自然科学基金 (52035014); 浙江省“尖兵”研发攻关计划 (2023C01054); 舟山市定海区科技计划 (2022C1115)

作者简介: 孟易辰, 男, 1988 年生, 博士, 浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023, 电话: 0571-85290864, E-mail: yicmeng@zjut.edu.cn

的基础,本研究在已得到广泛商业化应用的CoCrNi三元合金的基础上引入Fe、Al元素,有利于稳定bcc固溶相,提升复合材料的硬度和耐磨性^[19]。加入原子半径较小的Si元素^[20],能够以间隙原子存在于固溶体中,造成更多晶格畸变,提升强度^[21]。另外添加Nb元素能够起到细化晶粒的作用,进一步提升复合涂层的综合性能^[13]。因此,本工作在38CrMoAl合金表面激光熔覆制备了3种等摩尔比的中熵合金CoCrNi和高熵合金AlCoCrFeNi、AlSiCoCrFeNiNb涂层,研究了3种涂层的物相组成、微观组织、摩擦学以及电化学性能。

2 实验

基体为38CrMoAl板材,尺寸为50 mm×50 mm×10 mm,其化学成分如表1所示。将38CrMoAl表面(50 mm×50 mm)用240#~2000#SiC砂纸抛光,再用乙醇清洗至洁净后烘干。熔覆需要的7种单质金属粉末纯度均高于99.5%,平均粒径均为50 μm。高熵合金粉末按照等摩尔进行配比后得到CoCrNi(LC1)、AlCoCrFeNi(LC2)、AlSiCoCrFeNiNb(LC3)3种混合粉末。将3种粉末分别在高能行星式球磨仪(QM-3SP4)中进行预合金化球磨,氩气氛围保护下球磨时间为2 h,转速250 r/min,机械预合金化后粉末烘干放置在真空手套箱中待用。

采用预制涂层法,首先利用夹具将上述混合粉末均匀铺展在预处理的38CrMoAl板表面,控制其厚度约为1 mm,将试样放入烘箱中,温度80 ℃干燥2 h备用。使用Laserline(LDF6000-100)半导体双光路激光器进行激光熔覆实验,经过前期实验优化激光工艺参数为:功率6000 W,扫描速度3 mm/s,光斑尺寸24 mm×6 mm,单道矩形宽光斑熔覆。为了避免涂层氧化,整个激光熔覆的过程在高纯氩气(99.99%)气氛保护箱中进行,并且氩气连续泵入。实验装置示意图如图1所示。采用“一字型”扫描方式进行熔覆。

使用线切割机切取金相试样后经过磨抛直至试样表面呈现镜面无划痕,使用腐蚀剂(5vol%硝酸+5vol%氢氟酸+90vol%乙醇)进行化学腐蚀。使用金相显微镜(舜宇RX50M)、扫描电子显微镜(SEM, ZEISS EVO18)对熔覆层的微观组织进行观察与分析。采用Bruker能谱仪(EDS, Nano Xflash Detector 5010)进行元素点、线、面分析。涂层表面打磨清洗后使用X射线衍射仪(XRD, X'pert PRO)测定物相,选用Cu Kα射线在20°~100°范围扫描,工作电压和电流分别为40 kV和40 mA,扫描速度为10°/min。

表1 38CrMoAl合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 38CrMoAl alloy (wt%)

Mo	C	Si	Mn	Cr	Al	Ni	Fe
0.20	0.35	0.32	0.45	1.40	0.80	0.20	Bal.

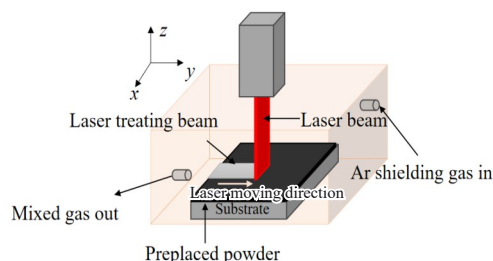


图1 铺粉法激光熔覆示意图

Fig.1 Schematic diagram of laser cladding process using preplaced powder method

使用维氏显微硬度计(HMV-2T)在涂层截面上由表层到基体依次测量熔覆层的显微硬度,负载100 g,加载时间22 s,每个深度位置选3个点测量后取平均值。使用球盘式摩擦磨损试验机(HT-1000)在室温下进行圆周式、干式摩擦磨损试验,以直径为6.5 mm、硬度为2000~2400 HV的Si₃N₄球作为对磨材料。磨损试验前用80#~2000#金相砂纸将表面打磨平整。设定摩擦载荷为100 N,转速50 r/min,试验持续时间60 min。对于每个试样,均在相同条件下重复进行3次摩擦磨损实验确保数据准确。试验后使用激光扫描共聚焦显微镜(CLSM, VK-X1000)测量磨痕的三维形貌并获得平均界面轮廓面积,计算得到磨损体积和磨损率。

使用CHI760E电化学工作站进行电化学性能测试,测试采用经典3个电极体系,即中性Ag/AgCl为参比电极、面积1 cm²的铂片为辅助电极和工作电极。工作电极与涂层材料通过导线连接,涂层面为工作面,工作表面暴露为0.4 cm²,除工作表面外的其他表面用绝缘胶覆盖。测试温度为常温25 ℃。以蒸馏水和NaCl配制浓度为3.5wt%的NaCl溶液,将其作为电化学的腐蚀液。测量基体和3种涂层极化曲线之前,工作电极在腐蚀溶液中开路稳定10 min,动极化电位的设置范围为-1.1~0.2 V vs. Ag/AgCl,扫描速度0.001 V/s。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

3个不同涂层的XRD图谱如图2所示。LC1为单相面心立方固溶体(fcc)结构,这是由于Co、Cr、Ni的原子半径和电负性非常相似的缘故。LC2中除了主相fcc外还存在体心立方(bcc)相,并且fcc的峰位明显向左偏移,Al、Fe的加入促使bcc相的形成,Al是bcc相的稳定剂,向CoCrNi中添加0到30at%的Al将单一fcc结构逐渐转变为bcc+B2的双相结构,这与本研究结果一致^[22]。Al还会促使Al_xCoCrFeNiSi(x=1.0at%~2.0at%)中硬质相Cr₃Si相

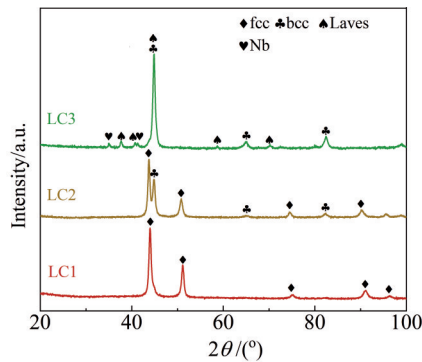


图2 LC1、LC2和LC3试样的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of LC1, LC2, and LC3 specimens

的析出,从而提高了硬度和耐磨性^[23]。继续加入Nb、Si元素的LC3中fcc相彻底消失,取而代之的是主相bcc,以及Laves相和微量富Nb相。LC3中的Laves相是一种具有密排六方晶体结构(hcp)的 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr})_2\text{Nb}$ 相。加入Nb元素后,合金元素之间的原子尺寸差变大,在涂层内部产生更多的晶格畸变,使得合金表现出较高的结构熵,这在一定程度上会削弱fcc相的形成^[24]。

3.2 微观结构分析

图3a、3c、3e是LC1、LC2、LC3试样熔覆层整体宏观形貌的SEM照片。熔覆层与基体具有良好的冶金结合,熔覆层结构致密,结合层没有开裂现象。图3b、3d、3f分

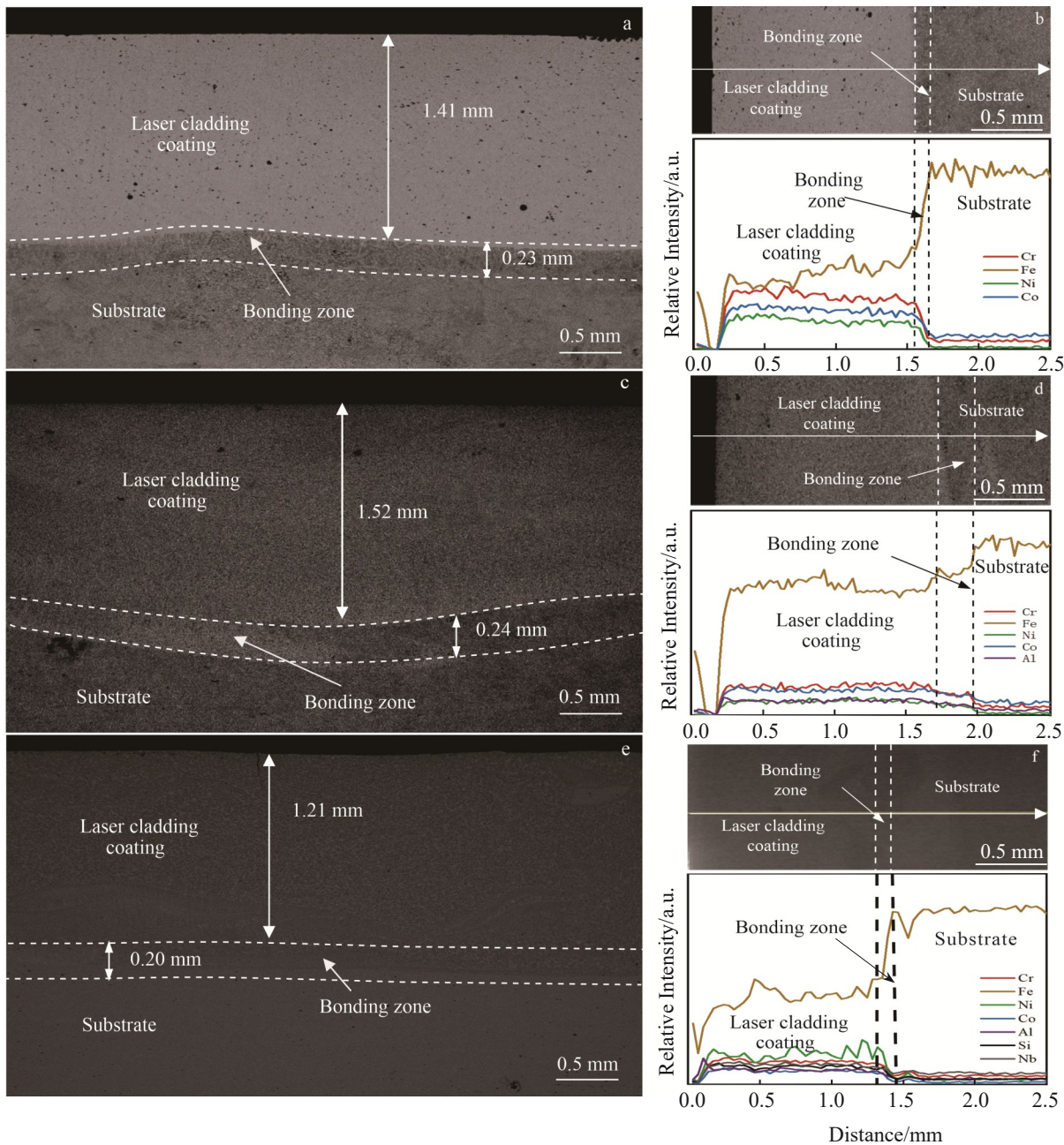


图3 LC1、LC2、LC3试样熔覆层截面形貌和EDS元素线扫描图
Fig.3 Cross-sectional morphologies (a, c, e) and EDS line scanning results (b, d, f) of LC1 (a–b), LC2 (c–d), and LC3 (e–f) coatings

别是 LC1、LC2、LC3 横截面从表面到基体的 EDS 线扫描元素分布曲线。在 LC1 熔覆层内部 Fe 含量随着深度方向逐渐上升,其它合金元素含量均保持稳定;虽然 LC1 (CoCrNi)的预制粉末涂层中并未添加 Fe,但熔覆层中较高的 Fe 含量说明了这种铺粉熔覆方式会导致较高的稀释率。在元素分布曲线中,从 Fe 与其它合金元素强度之比可以看出,LC2 (AlCoCrFeNi)和 LC3 (AlSiCoCrFeNiNb)的预制涂层中由于 Fe 的加入,熔覆层中 Fe 含量占比明显高于 LC1 中的 Fe 含量,其中 LC2 中 Fe 的占比最高。熔覆层和基体之间有约 0.2 mm 的结合过渡区,Fe 及其它合金元素含量在此发生明显的变化。元素由于对流和扩散发生再分配,形成良好的冶金结合过渡层。基体中元素变化趋于平稳,说明在此处元素并未发生扩散^[21]。

图 4 展示了 3 种试样截面的微观组织形貌。可以观察到 LC1 (图 4a、4d)中形成了柱状晶的网格状组织,且背散射电子 (BSE) 照片中可以观察到晶界处没有明显的成分偏析。这也印证了 LC1 的 XRD (图 2) 结果中只有单一的 fcc 相。LC2 (图 4b、4e)是具有枝晶和枝晶间两相的典型凝固组织,BSE 中元素衬度明显,且根据 XRD 结果可知它们为 2 种不同的晶体结构。Nb 和 Si 的加入明显细化了 LC3 (图 4c、4f)的组织,此时,光学显微镜已经无法分辨。较低放大倍数的 BSE 照片中可以看到非常细小的枝晶组织和亮白的点状颗粒。

为了更好地分析 LC2 和 LC3 的组织,我们用 SEM 对其进行进一步放大分析,并采用 EDS 进行元素定量分析。测试点的位置如图 5a、5b 所示,标记点为 LC2 的 1、2 和 LC3 的 3~5,EDS 元素点扫描结果如表 2 所示。图 5a 是 LC2 的 BSE 照片,可以看到内部有黑色的条状组织即是枝晶间,灰色为枝晶。EDS 结果表明,枝晶 (点 1) 和枝晶间

(点 2) 的 Al 含量均很低,这是由于 Al 是活泼金属,沸点也较低,在激光熔覆过程中发生氧化和烧蚀的可能性较大,导致熔覆层中 Al 含量偏低。枝晶组织为含 Fe 量较少而其它合金元素含量较高的 fcc 相,枝晶间为含 Fe 量较高而其它合金元素含量较低的 bcc 相。

LC3 的局部放大图中 (图 5c) 可以看到纳米共晶组织,该片状组织宽度约为 100 nm,结合 XRD 结果判断两相形成交替片状共晶组织为 bcc+Laves 相。高熵合金在凝固过程中,具有不同原子半径的元素增加了固液界面的能量,使得扩散变得困难,阻碍了金属间化合物的生长,因此形成了细小的共晶组织。枝晶 (点 3) 为共晶组织含有较高的 Nb,枝晶间 (点 5) 为 bcc 相含有较高的 Al 含量。亮白颗粒 (点 4) 为富 Nb 相,表现为花瓣状凝固态组织。图 6 的 EDS 元素面分布图也可以清晰看到这个结果。Li 等人^[13]的研究发现,在 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiNb}_x$ 合金中,当 Nb 含量达到 4.6at% 时,形成完全的共晶组织,且该共晶组织中 Laves 相能有效提高材料在高温服役过程中的抗拉强度和抗蠕变性能^[25];高于这个含量会形成含有等轴 Laves 相的过共晶组织,并且组织发生粗大。而本研究中,共晶组织的 Nb 含量 15.7at% 远高于该数值 4.6at%。而且激光熔覆过程中由于较快的冷却凝固速率,Nb 在 Fe 中有限的扩散速率和固溶度,导致部分 Nb 颗粒并未完全固溶于基体中,也没有足够时间与 Fe、Cr、Co 反应形成 Laves 相,即 $(\text{Fe,Co,Cr})_2\text{Nb}$ 。多余的 Nb 迅速凝固形成了富 Nb 的固溶体颗粒,镶嵌在共晶组织的基体中。但根据 EDS 定量分析结果看,富 Nb 颗粒中的 Fe 含量 (12.06at%) 远超其在 Nb 中的固溶度 (约 8at%)^[25]。由此可以推断该富 Nb 颗粒可能是 Nb+Nb-Fe 金属间化合物的混合相。

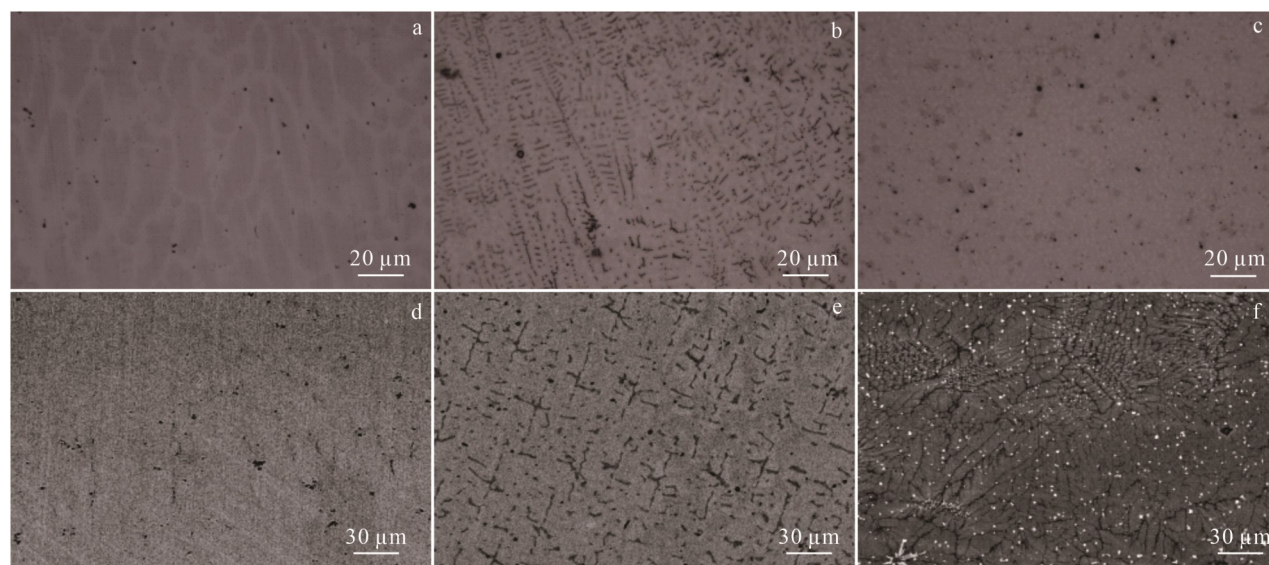


图 4 LC1、LC2、LC3 的金相照片和 BSE 照片

Fig.4 OM (a–c) and BSE (d–f) images of LC1 (a, d), LC2 (b, e), and LC3 (c, f) specimens

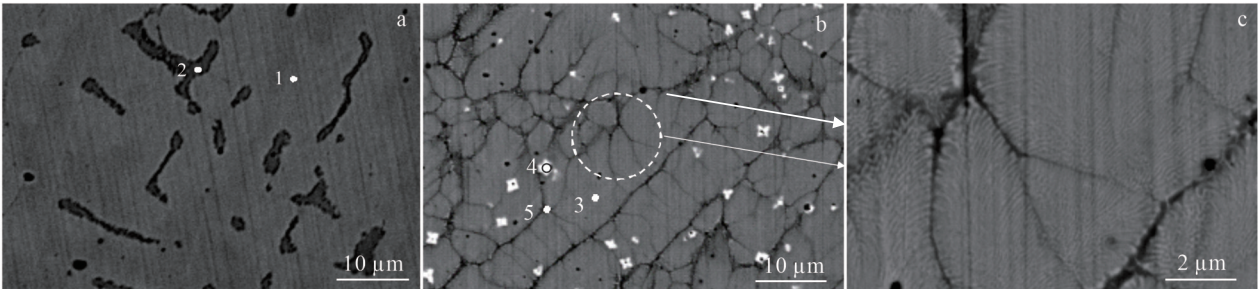


图5 LC2、LC3熔覆层微观组织SEM照片

Fig.5 SEM images of LC2 (a) and LC3 (b) coatings; partially enlarged view of white circle in Fig.5b (c)

3.3 硬度及耐磨性分析

图7a显示了LC1、LC2、LC3这3种试样的显微硬度分布,中熵和高熵合金涂层硬度明显高于基体,LC1、LC2、LC3这3种材料的熔覆层平均显微硬度值分别是612.67、524.92和713.27 HV_{0.1},分别为38CrMoAl基体硬度(220 HV_{0.1})的2.78、2.39和3.24倍。由于稀释率的存在,随着合金元素含量的降低,显微硬度也逐渐降低,在结合过渡区硬度发生明显的下降。LC2硬度略低于LC1,但是两者的硬度曲线趋势相似,可见涂层中加入Fe会降低硬度。LC3的硬度最高,这和Nb的加入息息相关。加入Nb后不仅会产生更为严重的晶格畸变,导致位错运动困难,产生了固溶强化效应^[13];更重要的是纳米共晶组织的形成会有效提升熔覆层的硬度,这在Li等人^[13]的研究中已得到证实。本研究中,由于富Nb颗粒的尺寸在1~3 μm之间,并未对熔覆层整体硬度造成明显影响。

图7b是3种熔覆材料和基体的摩擦系数曲线。基体和LC1、LC2、LC3 3种试样的摩擦系数分别为0.65、0.54、0.56、0.52。所有摩擦系数曲线都表现为2个不同的阶段:磨合阶段和稳定磨损阶段。在磨合阶段,摩擦系数不稳定并且普遍提升,这是由于复合涂层的初始磨损,导致磨损碎屑的形成,磨损碎屑的存在影响摩擦行为,随着磨损深度的加深,熔覆层表面逐渐磨损形成犁沟。磨球和熔覆层表面的接触面积增大,磨损逐渐进入到了稳定阶段。基体和LC2最早达到稳定磨损阶段,随着熔覆层中Fe含量的降低,磨合阶段放缓。磨合阶段的特征是由于

表面磨损和磨屑的形成导致摩擦行为的不稳定。但是,一旦摩擦层的形成和破坏建立起动态平衡,就会达到稳定阶段,并且摩擦系数保持相对恒定。进入稳定阶段后,3种合金涂层的摩擦系数非常接近,均低于基体的摩擦系数,说明加入的Fe、Al、Nb、Si元素对稳定期的摩擦系数影响不是很大。

图8a~8d为基体和涂层的磨痕三维形貌图。通过观察磨痕宽度和深度发现LC1、LC2、LC3磨损程度明显小于基体,其中LC3磨损量最小,而LC1磨损量较大。由于磨球与试样的挤压导致试样发生塑性变形,以及大量磨屑的堆积,基体、LC1和LC2的磨痕边缘发生较明显凸起;而LC3的硬度较高,塑性变形较小,因此磨痕边缘较为平坦。基体和熔覆材料试样表面都出现大量磨屑,通常情况下硬度越高,磨损体积越小。图8i~8l为基体和涂层的磨痕SEM照片。基体表面有大量的剥落坑和较深的犁沟,表现为磨粒磨损和疲劳磨损;LC1表现为磨粒磨损和黏着磨损的复合磨损机制;LC2表面依然存在较多的黏着块,但磨粒磨损得到改善;LC3的磨粒磨损和黏着磨损都明显优于前者。LC2熔覆层平均硬度略小于LC1,却表现出比LC1更好的耐磨性,LC2中加入Al、Fe元素形成的bcc相在较高的载荷下,比单一fcc相合金展现出更好的耐磨性^[26]。LC3样品的磨痕深度和宽度均最小,纳米共晶组织起到了非常重要的抗磨损的作用。同时,在对γ-TiAl合金的摩擦学研究发现,富Nb颗粒会形成Nb-Al金属间化合物从而提高合金耐磨性^[27]。Qiu

表2 图5中LC2、LC3试样标记点的EDS元素点分析结果

Table 2 EDS point analysis results of marked points of LC2 and LC3 specimens in Fig.5 (at%)

Specimen	Point	Al	Si	Co	Cr	Fe	Ni	Nb
LC2	1	2.19	0	13.54	12.22	60.64	12.41	0
	2	2.63	0	10.46	8.46	69.95	8.50	0
	3	8.45	13.21	6.71	7.72	40.01	8.20	15.70
LC3	4	0.44	0.63	1.84	3.00	12.06	1.70	80.33
	5	12.30	12.70	7.03	7.85	38.60	9.03	12.49

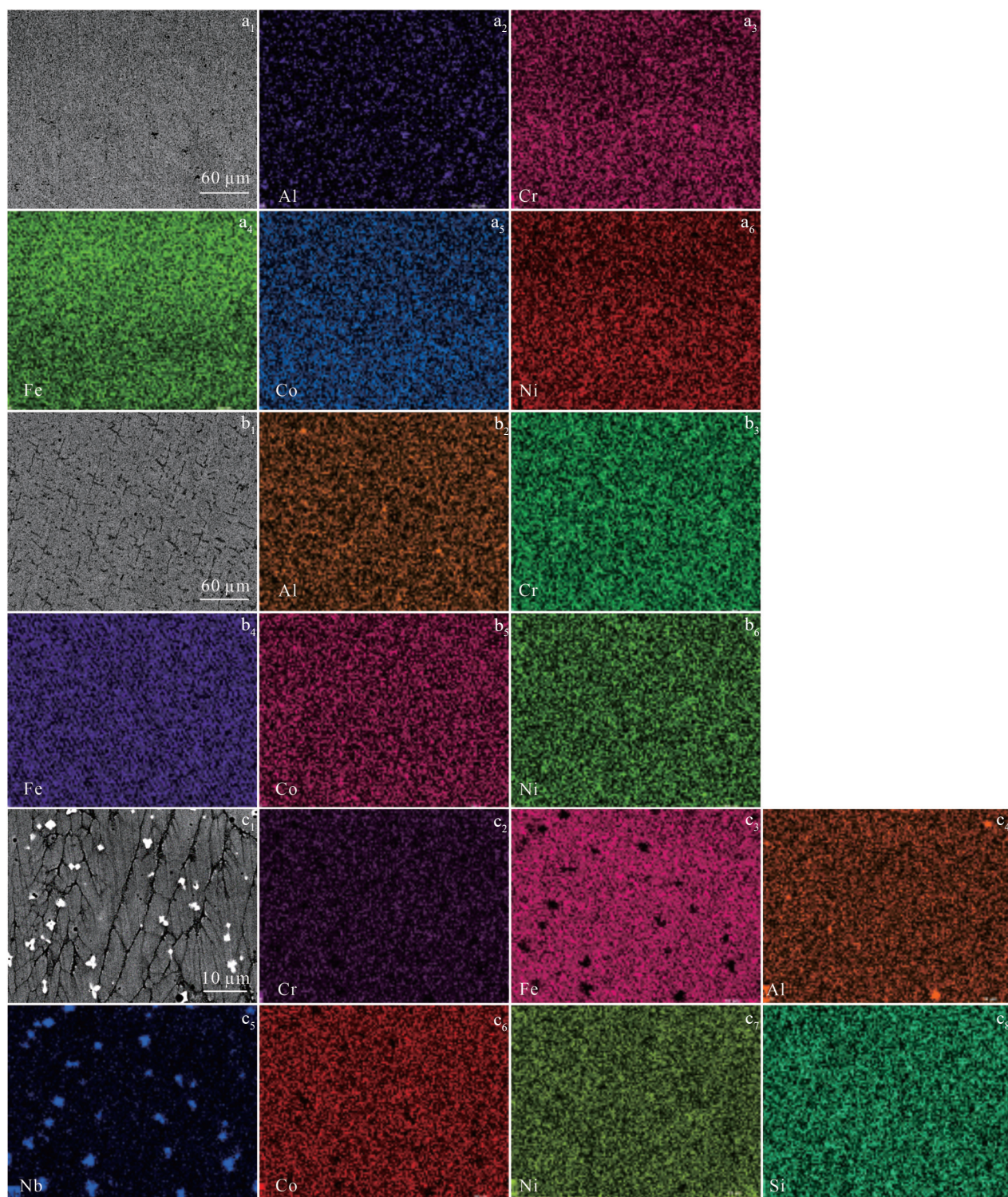


图6 LC1、LC2、LC3的EDS元素面扫描图

Fig.6 EDS mappings of LC1 (a₁–a₆), LC2 (b₁–b₆), and LC3 (c₁–c₈) specimens

等人^[28]还发现在摩擦过程中,富Nb颗粒周围还会发生塑性形变产生纳米晶结构,阻碍位错运动。添加了Nb颗粒的TiAl合金抗高温磨损性能更好。经过计算,LC1、LC2、LC3这3种复合涂层的磨损率分别为 241.73×10^{-12} 、 143.31×10^{-12} 、 $115.73 \times 10^{-12} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,比基体的磨损率

$325.16 \times 10^{-12} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 分别降低了25.7%、55.9%、64.4%,耐磨性得到了很大提升。值得注意的是LC1和LC2涂层的硬度相当,分别为612.67和524.92 $\text{HV}_{0.1}$ (图7a),但LC1涂层的耐磨性较差,磨损率明显高于LC2涂层。

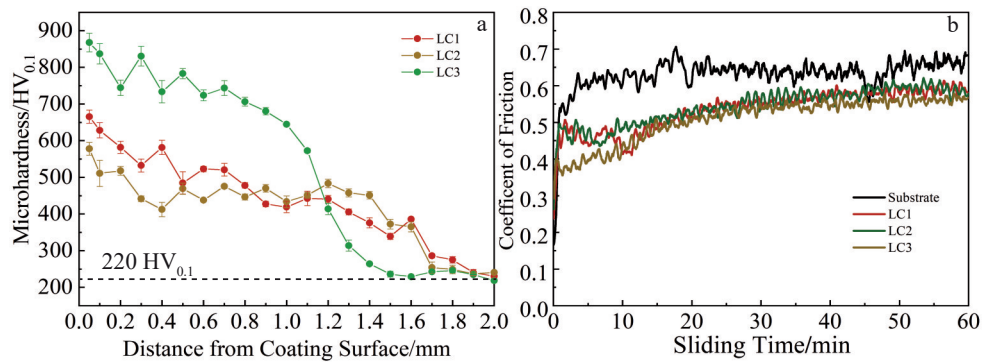


图7 熔覆层和基体的显微硬度分布曲线和摩擦系数曲线

Fig.7 Microhardness distribution curves (a) and coefficient of friction curves (b) of cladding coatings and substrate

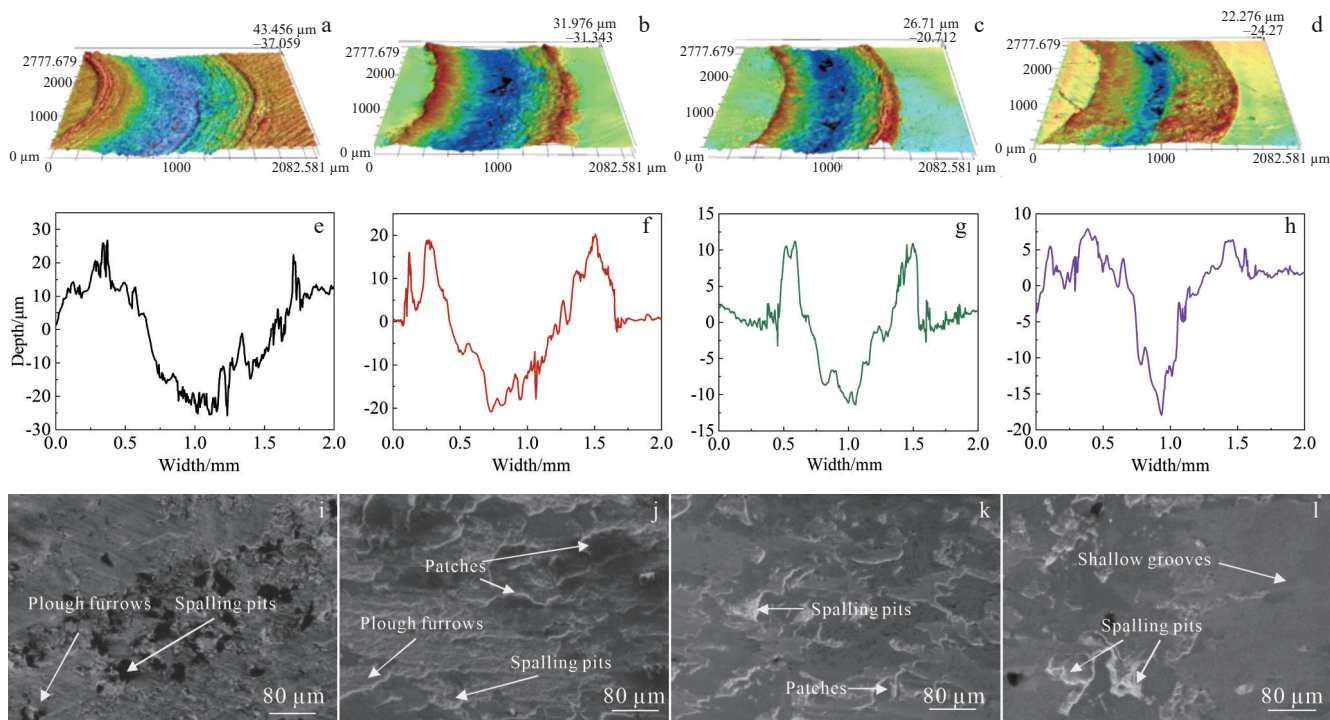


图8 基体与LC1、LC2、LC3试样的磨痕轮廓及磨痕形貌

Fig.8 Cross section profiles (a-d), wear scar contour curves (e-h), and SEM images (i-l) of the worn surface of substrate (a, e, i), LC1 specimen (b, f, j), LC2 specimen (c, g, k), and LC3 specimen (d, h, l)

3.4 耐腐蚀性分析

为了研究基体、LC1、LC2和LC3这4种材料的耐腐蚀性能,在3.5wt% NaCl溶液中进行电化学测试,如图9所示。图9a展示了4种材料的极化曲线,表3收集了4种材料的电化学参数。通常情况下,腐蚀电位(E_{corr})代表一种材料在开路电位条件下的电位,而腐蚀电流密度(I_{corr})用来评估材料的腐蚀速率,极化电阻(R_p)是金属表面在接近其腐蚀电位时,阻碍电化学腐蚀反应的电阻,反映了金属表面腐蚀反应的难易程度。从表中可以清楚地看出相对于基体,3种材料的 E_{corr} 值有明显提升,并且LC3的 E_{corr} 值最大为 -0.3392 V ,LC1的 E_{corr} 值略大于

LC2;与LC1和LC2相比,LC3的 I_{corr} 值最小为 $0.472\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这表明在3种涂层中LC3具有最好的耐腐蚀性能,其次是LC1,LC2的耐腐蚀性能最差。这是由于LC1是均匀的单相fcc组织,这种单一相减少了形成腐蚀电池的可能性,这有利于涂层的耐腐蚀性能。

电化学阻抗图(EIS)技术提供了更多关于表面发生的电化学过程信息^[29-30],进一步展示了3种复合涂层的电化学性能。图9b展现的是基体和3种涂层材料在3.5wt% NaCl溶液中的奈奎斯特(Nyquist)曲线图,横坐标为实部阻抗(Z_{Re})反映了系统输出与输入之间同相成分的幅值关系;纵坐标为虚部阻抗(Z_{Im}),反映了系统输

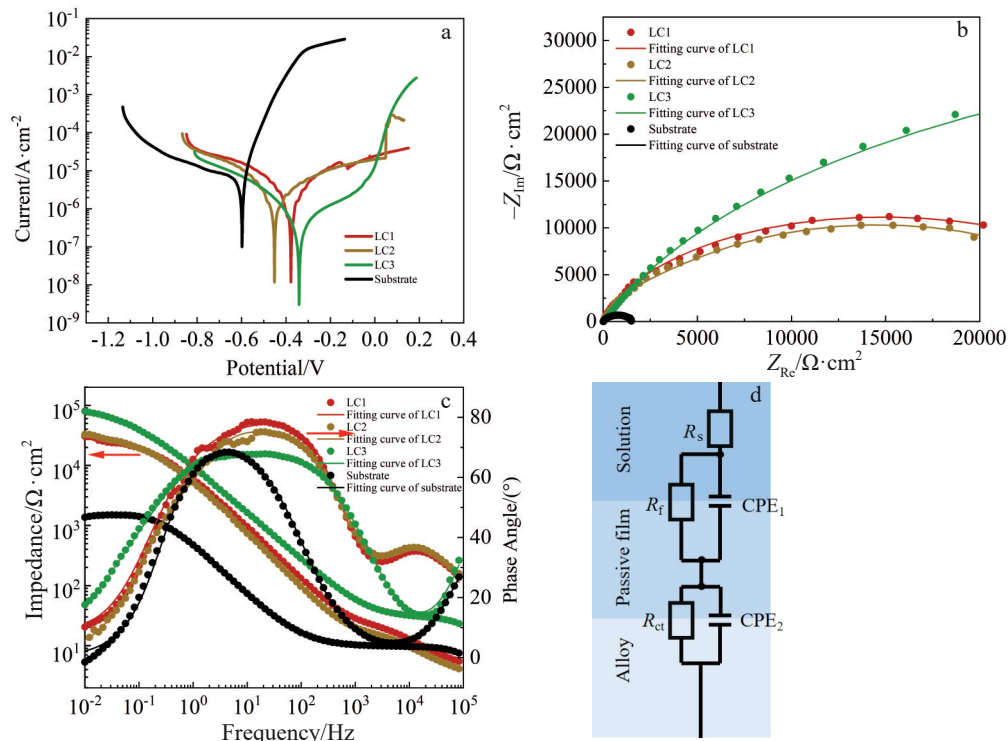


图9 熔覆层和基体的极化曲线、Nyquist图、Bode图和等效电路模型

Fig.9 Polarization curves (a), Nyquist plots (b), Bode plots (c), and equivalent circuit model (d) of claddings coatings and substrate

表3 极化曲线外推法获取的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of polarization curves obtained by extrapolation

Specimen	Scanning speed/mm·s ⁻¹	E_{corr}/V vs. Ag/AgCl	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
Substrate	3	-0.6081	8.310	3349
LC1	3	-0.3807	1.812	18 567
LC2	3	-0.4432	2.445	15 171
LC3	3	-0.3392	0.472	850 760

出与输入之间正交(90°相移)成分的幅值关系。Nyquist曲线通过复平面中的点描绘了不同频率下系统的频率响应特性,表示合金的电容特性;电容弧半径越大,合金的阻抗越高,说明耐腐蚀性能越好,LC3的电容弧半径最

大,表面钝化膜稳定性最好。

图9c展示的是基体和3种涂层在3.5wt% NaCl溶液中的交流阻抗和拟合曲线。LC1和LC2的相角和阻抗模数随频率变化的形状相似。在低频区,LC1、LC2和LC3均大于基体,并且LC3显示的阻抗模数值最大,LC1略大于LC2,这与Nyquist的结论一致。LC1和LC2在更宽的频率范围内最大相角在75°以上。在低频区(10⁻²~10⁻¹ Hz),相角按照LC3、LC2、LC1的顺序递减。因此选择了一个等效电路模型来解释EIS数据,如图9d所示,拟合结果如表4所示。在等效电路中, R_s 、 R_f 和 R_{ct} 分别代表溶液电阻、钝化膜电阻和电荷转移电阻。拟合的Nyquist数据与实验结果吻合良好,表明等效电路图可以有效模拟电化学腐蚀。由于表面不均匀,常相元件(CPE)被用来代替纯电容。CPE₁和CPE₂分别对应于钝化膜和双电荷层的非理想电容响应,其中 Y_0 和 n 是量化CPE非理想电容行

表4 LC1,LC2,LC3的EIS等效电路阻抗拟合参数

Table 4 Equivalent circuit fitting values of LC1, LC2, LC3, and substrate

Specimen	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE ₁		$R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE ₂		$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^2$
		$Y_0/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$	n_1		$Y_0/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$	n_2	
Substrate	0.01	3.97×10^{-4}	0.85	1578	1.41×10^{-6}	0.8087	10.09
LC1	2.91	1.61×10^{-6}	0.83	10.34	3.66×10^{-6}	0.8431	2.88×10^4
LC2	3.93	8.90×10^{-5}	0.838	13.19	3.35×10^{-5}	0.8770	2.69×10^4
LC3	4.66	5.85×10^{-8}	0.78	22.99	2.53×10^{-5}	0.7739	8.57×10^4

为的核心参数。 Y_0 (导纳系数)表征CPE的导纳强度,若表面存在不均匀性或粗糙度, Y_0 的数值会反映这种非理想电容的“有效导纳”;而 n (分散指数)取值范围为 $0 \leq n \leq 1$,描述电容行为的非理想性, $n=1$ 时CPE退化为理想电容, $n<1$ 时表明电容响应存在分散效应(如表面粗糙、多孔结构或化学不均匀性), n 越小非理想性越强。结果表明LC1、LC2和LC3的 R_{ct} 值明显高于其 R_f 值。因此 R_{ct} 反应出这些材料的耐腐蚀性能是有效的。 R_{ct} 值越高,表示通过双电荷层离子传输越弱,耐腐蚀性能就越好。从表4中可以看出3种材料的 R_{ct} 值远高于基体,其中LC3的 R_{ct} 最大,为 $8.57 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。先前的研究发现,适量的Nb元素可以抑制Al的溶解,这在一定程度上减少了多孔 Al_2O_3 膜的形成^[31-32]。而且Nb元素可以被钝化,在表面形成稳定的 Nb_2O_5 氧化膜,提高了钝化膜中Cr元素的浓度,促进了 Cr_2O_3 保护膜形成,从而综合提升了合金的耐腐蚀性^[33]。 Nb^{5+} 的存在会增加 O^{2-} 的数量,消除了一定的负离子空位并减少了钝化膜中的缺陷,这能有效减缓钝化膜的扩散速率并提升耐腐蚀性。最后,Laves相易与基体形成了微胞,这一部分Laves相将在阳极反应中被消耗,从而保护基体免受腐蚀^[34]。

4 结论

1)中熵合金涂层CoCrNi由fcc单一相构成。加入Al、Fe元素后形成了bcc相,因此在AlCoCrFeNi涂层中形成了bcc+fcc的双相组织。再加入Nb、Si后,AlSiCoCrFeNiNb涂层中fcc相完全转变为bcc相,并且有Laves相($\text{Fe,Co,Cr}_2\text{Nb}$)产生,形成了bcc+Laves纳米共晶组织。过饱和的Nb凝固形成了 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 的富Nb颗粒。

2)3种涂层的硬度和耐磨性均优于38CrMoAl基体。AlSiCoCrFeNiNb涂层的显微硬度最高,约为38CrMoAl基体材料的3.24倍,耐磨性能在3种涂层中也最好,磨损率比基体降低了64.4%。CoCrNi和AlCoCrFeNi涂层的硬度相当,但CoCrNi涂层的耐磨性较差。

3)AlSiCoCrFeNiNb的耐腐蚀性能在3种涂层材料中表现最为优异,自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}=-0.3392 \text{ V}$,自腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}=0.472 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这主要归因于Nb元素对熔覆层起到了保护作用。

参考文献 References

- [1] Wang Deli(王得礼), Lin Shengxiu(林生秀), Liu Jinlong(刘金龙) et al. *Physics Examination and Testing*(物理测试)[J], 2019, 37(5): 38
- [2] Xie H Y, Tong Y L, Bai Y X et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2023, 25(21): 2300426
- [3] Yan X H, Li J S, Zhang W R et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 12
- [4] Li J C, Huang Y X, Meng X C et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2019, 21(8): 1900343

- [5] Jiang D, Cui H Z, Chen H et al. *Materials Today Communications*[J], 2023, 34: 105057
- [6] Qiu Yingkun(邱应堃), An Jinhua(安金华), Yi Mengling(易梦玲) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2023, 33(6): 1890
- [7] Gao Xiang(高翔), Duan Guosheng(段国升), Chang Haitao(畅海涛) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2022, 51(3): 66
- [8] Tsao T K, Yeh A C, Kuo C M et al. *Entropy*[J], 2016, 18(2): 62
- [9] Kai W, Li C C, Cheng F P et al. *Corrosion Science*[J], 2016, 108: 209
- [10] Laplanche G, Kostka A, Horst O M et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 118: 152
- [11] Yeh J W, Lin S J, Chin T S et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(8): 2533
- [12] Yang R, Yang L J, Wang T M et al. *Materials Letters*[J], 2023, 344: 134398
- [13] Li Z T, Jing C N, Feng Y et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 110: 105992
- [14] Shu F Y, Yang B, Dong S Y et al. *Applied Surface Science*[J], 2018, 450: 538
- [15] Liu Y Y, Chen Z, Shi J C et al. *Vacuum*[J], 2019, 161: 143
- [16] Chen Q S, Zhou K Y, Jiang L et al. *Arabian Journal for Science and Engineering*[J], 2015, 40(12): 3657
- [17] Sha Minghong, Wang Shuang, Li Shengli et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(11): 3685
- [18] Ren H, Chen R R, Gao X F et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 25: 6751
- [19] Zhang G J, Tian Q W, Yin K X et al. *Intermetallics*[J], 2020, 119: 106722
- [20] Wei S Z, Zhu J H, Xu L J et al. *Materials & Design*[J], 2006, 27(1): 58
- [21] Mishra R S, Kumar N, Komarasamy M. *Materials Science and Technology*[J], 2015, 31(10): 1259
- [22] Joseph J, Stanford N, Hodgson P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 726: 885
- [23] Jin B Q, Zhang N N, Yu H S et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126328
- [24] Zhang Y, Han T F, Xiao M et al. *Optik*[J], 2019, 198: 163316
- [25] Voß S, Palm M, Stein F et al. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2011, 32(2): 97
- [26] Haghdadi N, Guo T, Ghaderi A et al. *Wear*[J], 2019, 428–429: 293
- [27] Rao K P, Prasad Y V R K, Suresh K. *Materials & Design*[J], 2011, 32(10): 4874
- [28] Qiu J W, Fu Z F, Liu B et al. *Wear*[J], 2019, 434–435: 202964
- [29] Kumar N, Fusco M, Komarasamy M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 495: 154
- [30] Raza A, Abdulahad S, Kang B et al. *Applied Surface Science*[J], 2019, 485: 368
- [31] Shuang S, Ding Z Y, Chung D et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108315
- [32] Li M J, Chen Q J, Cui X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 857: 158278

[33] Hua N B, Wang W J, Wang Q T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 861: 157997

[34] Lyu P, Gao Q, Peng T *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 185: 111717

Tribological and Electrochemical Properties of CoCrNi-Based Medium and High Entropy Alloys Prepared by Laser Cladding

Meng Yichen^{1,2,3}, Chu Yinrun^{1,2,3}, Shi Yuelin⁴, Liu Xiaomei⁵, Wang Liang^{1,2,3,4}, Zhang Qunli^{1,2,3}, Yao Jianhua^{1,2,3}

(1. Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

(2. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology Hangzhou 310023, China)

(3. Collaborative Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment (National “2011” Plan), Hangzhou 310023, China)

(4. Zhoushan Dingzun Intelligent Technology Co., Ltd, Zhoushan 316032, China)

(5. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: In this work, medium and high entropy alloy coating was prepared on the surface of 38CrMoAl by laser cladding technique. The effects of adding elements such as Al, Si, Fe, and Nb to CoCrNi series alloys on the phase, microstructure, and element distribution of the alloy coating were studied. The hardness, wear resistance, and electrochemical properties of the coating were analyzed and characterized. The results indicate that CoCrNi alloy has a face-centered cubic (fcc) crystal structure, and the addition of Al and Fe promotes the formation of body-centered cubic (bcc) phase. After the addition of Nb and Si elements, a Laves/bcc eutectic+Nb-riched composite phase is formed in the septenary-element-alloy coating, and the microstructure is significantly refined. The comprehensive performance of CoCrNi-based medium and high entropy alloy coatings is superior to that of 38CrMoAl substrate. Compared with CoCrNi and AlCoCrFeNi alloy coatings, the hardness, wear resistance, and corrosion resistance of AlSiCoCrFeNiNb coatings have been significantly improved: the surface hardness is 713.3 HV_{0.1}, which is 3.24 times higher than that of the substrate. The wear mechanism is mainly slight abrasive wear and adhesive wear, with an average coefficient of friction of 0.52 and a wear rate of $115.73 \times 10^{-12} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, reduced by 64.4% compared with that of the substrate. The self corrosion potential (E_{corr}) is -0.3392 V , and self corrosion current density (I_{corr}) is $0.472 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: laser cladding; wear resistance; corrosion resistance; high entropy alloy; eutectic alloy

Corresponding author: Yao Jianhua, Ph. D., Professor, College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, P. R. China, E-mail: laser@zjut.edu.cn