

激光熔化沉积 CoCrNiNbW 高熵合金 耐磨及腐蚀性研究

贾彦军^a, 陈瀚宁^b, 张家奇^c, 雷剑波^c

(天津工业大学 a.机械工程学院 b.计算机科学与技术学院
c.激光技术研究所, 天津 300387)

摘要: **目的** 解决 Q235 钢材料在实际应用中由于磨损、腐蚀导致使用寿命缩短问题, 提升 Q235 钢表面的硬度、耐磨性和耐蚀性。**方法** 利用激光熔化沉积技术在 Q235 钢表面制备无裂纹 CoCrNiNbW 高熵合金涂层。采用扫描电子显微镜、X 射线光谱仪、光学显微镜表征其微观组织结构、元素分布和物相成分; 采用显微硬度计、试块-试环摩擦磨损试验机分别测试高熵合金涂层和 Q235 钢的显微硬度和耐磨性能, 研究涂层的强化机制和磨损机理; 采用电化学工作站测试分析高熵合金涂层和 Q235 钢的电化学腐蚀行为, 研究涂层的耐蚀性和腐蚀机制。**结果** CoCrNiNbW 高熵合金涂层的微观组织主要由等轴晶组成, 涂层中部和底部存在未熔化 Nb 和 W 颗粒, 起强化相作用; 主要物相由富含 Co、Ni 的 FCC 相及富含 Nb 的 BCC 相组成; 高熵合金涂层的平均显微硬度为 800HV_{0.2}, 约为基材的 4 倍; 涂层的磨损机制以磨粒磨损为主, 磨损率为 $2.315 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$, 约为基材的 1/5; 在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中, 高熵合金涂层具有更好的耐腐蚀性, 腐蚀电阻约为基材的 8 倍。**结论** 高熵合金涂层的显微硬度、耐磨性和耐腐蚀性较 Q235 钢基材有很大提升。

关键词: 激光熔化沉积; 增材制造; 高熵合金; 耐磨性能; 电化学腐蚀性能

中图分类号: V261.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)12-0350-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.12.036

Research on Wear Resistance and Electrochemical Corrosion Properties of CoCrNiNbW High Entropy Alloy by Laser Melting Deposited

JIA Yan-jun^a, CHEN Han-ning^b, ZHANG Jia-qi^c, LEI Jian-bo^c

(a. School of Mechanical Engineering, b. School of Computer Science and Technology Tiangong University,
c. Laser Technology Institute, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: The service life of Q235 steel is shortened due to wear and corrosion in practical application. It is necessary to improve the microhardness, wear resistance and corrosion resistance of Q235 steel surface. High entropy alloy (HEA) is a new type of high strength alloy with relatively uniform microstructure distribution and ideal mechanical properties and stable

收稿日期: 2021-08-01; 修订日期: 2022-01-05

Received: 2021-08-01; Revised: 2022-01-05

作者简介: 贾彦军 (1981—), 男, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为金属材料表面强化和激光材料加工。

Biography: JIA Yan-jun (1981-), Male, Master, Senior experimentalist, Research focus: surface strengthening of metal materials and processing of laser materials.

通讯作者: 陈瀚宁 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为激光材料加工、智能制造。

Corresponding author: CHEN Han-ning (1979-), Male, Doctor, Professor, Research focus: processing of laser materials and intelligent manufacturing.

引文格式: 贾彦军, 陈瀚宁, 张家奇, 等. 激光熔化沉积 CoCrNiNbW 高熵合金耐磨及腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 350-357.

JIA Yan-jun, CHEN Han-ning, ZHANG Jia-qi, et al. Research on Wear Resistance and Electrochemical Corrosion Properties of CoCrNiNbW High Entropy Alloy by Laser Melting Deposited[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 350-357.

structure. Due to the characteristics of high hardness, good high temperature performance, excellent corrosion resistance and oxidation resistance, HEA is widely used in machinery manufacturing, aerospace, green processing surface engineering and other important fields which have great development potential and broad application prospects. A crack-free CoCrNiNbW high-entropy alloy coating was fabricated on the surface of Q235 steel by laser melting deposition technology in this article.

The substrate is Q235 steel. The surface is cleaned by laser cleaning machine (Shandong Haifu photon HFB-C50) to remove impurities on the substrate surface and prevent metal oxides and impurities from affecting the experimental effect. Apply the Laserline-4000 laser in the CoCrNiNbW cladding experiment. The optimum process parameters were determined after optimization. The moving speed of the spot is 8 mm/s during the cladding process; the laser power of the multi-pass cladding is 720 W, and the overlap between the two adjacent passes is 50%. The phase was analyzed by X-ray diffractometer (XRD) (Japanese science D / max-2500) (Cu target, acceleration voltage 40 kV, working current 140 mA). Optical microscope (Leica dvm6a), scanning electron microscope (Zeiss sigma 300) and X-ray spectrometer were used (EDS), accelerating voltage 15 kV). The macro morphology, microstructure morphology, composition and distribution of elements of the samples were observed. The dry sliding friction test of the coating was carried out by M-2000 friction and wear tester at room temperature. The material of the grinding ring is GCr15, the load is set to 120 N, and the wear time is 1 hour. After the wear experiment, collect the wear debris, observe the morphology of wear marks and wear debris, and analyze the wear type and wear resistance of the material. The electrochemical workstation (CHI-640) test was used to analyze the electrochemical corrosion behavior of the high-entropy alloy coating and Q235 steel. The electrochemical impedance spectroscopy, self corrosion potential and corrosion current density were analyzed by software, the electrochemical evaluation parameters of the samples were obtained, and the corresponding equivalent circuit was established.

The microstructure of the CoCrNiNbW high-entropy alloy coating is mainly composed of equiaxed crystals, and there are unmelted Nb and W particles in the middle and bottom of the coating, which play the role of strengthening phase; The main phases are composed of the FCC phase rich in Co, Ni and the BCC phase rich in Nb. The average microhardness of the high-entropy alloy coating is 800HV_{0.2}, which is about four times that of the substrate material. The wear mechanism is mainly abrasive wear, and the wear rate is $2.315 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$, which is about 1/5 of the substrate material. In 3.5 wt.% NaCl solution, high-entropy alloy coating has better corrosion resistance, and the corrosion resistance is about 8 times that of the substrate. The microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of the high-entropy alloy coating are greatly improved compared to the Q235 steel substrate.

KEY WORDS: laser melting deposition; additive manufacturing; high-entropy alloys; wear resistance; electrochemical corrosion performance

高熵合金 (High-entropy alloy, HEA) 是 Yeh 等^[1-2]提出的一种新型高强度合金, 与传统合金不同, 高熵合金由至少 5 种元素以等摩尔比或近似等摩尔比组成, 每种元素的质量分数在 5%~35% 之间。根据传统合金化理论, 合金的成分越多, 形成金属间化合物的可能性就越大, 但在很多高熵合金中并没有形成金属间化合物相, 其相组成只是简单的 FCC、BCC 单相或双相固溶体组合^[3], 因此其微观结构分布相对均匀, 且具有理想的力学性能和稳定结构^[4-6]。由于高熵合金具有高硬度^[7]、良好高温性能^[8]、优异耐腐蚀性和抗氧化能力^[9]等特点, 在机械制造、航空航天、绿色加工和表面工程等重要领域具有巨大发展潜力和广阔应用前景。目前, 高熵合金制备技术有固态加工^[10-12]、液态加工^[13-15]和薄膜沉积^[16]等技术。由于这些技术的凝固速率较低, 容易形成第二相化合物, 而且制备的高熵合金涂层厚度较薄, 与基体的结合性较

差, 因而无法满足高强度的应用场合。

激光熔化沉积技术 (Laser melting deposition, LMD) 是增材制造技术的一个分支, 具有功率密度高、材料范围广、成型速度快、冷却速率高、热影响区小、熔覆层稀释率低, 以及与基材能实现良好的冶金结合等特点^[17]。采用 LMD 制备的高熵合金涂层既保证了其本身的优异性能, 又能实现高熵合金与基体良好的冶金结合, 这为在耐磨性与耐腐蚀性较差的普通材料上制备高熵合金层提供了可能。Shu 等^[18]使用激光熔覆在低碳钢基体上制备了 CoCrNiSiBFe 高熵合金涂层, 并研究了在 773 K 时的高温磨损机理, 结果表明, 相比于柱状枝晶底层非晶层具有更好的耐磨性。许淦等^[19]在 45 钢上制备了 (CoCrFeNi)₉₅Nb₅ 高熵合金涂层, 研究了其微观形貌、元素组成和耐腐蚀性。结果表明, 涂层具备优异的耐腐蚀性, 使用质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液测量其动电位极化曲线时涂层表现

出了明显的钝化行为。邱星武等^[20]利用激光熔覆制备了 $\text{Al}_2\text{CrFeCoxCuNiTi}$ 高熵合金熔覆层, 其组织主要由等轴晶构成, 且发现有纳米尺度的球状粒子在等轴晶上分布, FCC+BCC1+BCC2+Laves 相是其主要组成相, 且 FCC 结构含量与 Co 元素含量成正相关, BCC 结构含量则成负相关。

目前, 高熵合金研究大多数集中在其组织及物相方面, 关于激光熔化沉积高熵合金涂层耐磨性及耐腐蚀性机理的研究较少。采用激光熔化沉积方法制备了 CoCrNiNbW 高熵合金涂层, 重点讨论了激光熔化沉积对涂层的微观组织、摩擦磨损性能和电化学腐蚀性能的影响, 为相关研究提供理论依据和实验参考。

1 实验

1.1 实验材料与设备

基材为 Q235(A3)钢, 其成分见表 1。在进行实验前, 先使用激光清洗机 (山东海富光子 HFB-C50) 对基材表面进行清洁, 去除基材表面杂质, 对表面进行粗化、整平, 防止金属氧化物及杂质对实验效果产生影响。

表 1 基材成分
Tab. 1 Substrate composition

Element	Mn	P	C	Si	S	Fe
Content/ wt. %	0.30~0.65	≤ 0.045	0.14~0.22	≤ 0.30	≤ 0.050	Bal.

采用 Laserline-4000 型激光器 (德国, Laserline, 光斑直径 4 mm、最大功率 4 400 W), 在 Q235 钢表面制备多道单层 CoCrNiNbW 高熵合金熔覆层, 其工艺参数见表 2, 实验流程见图 1。

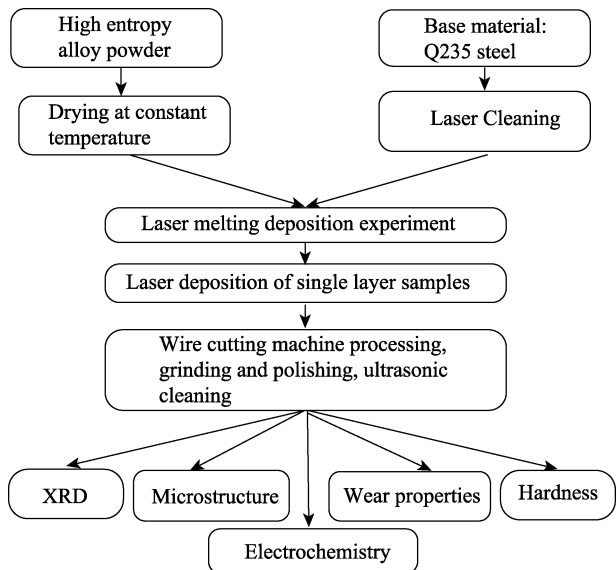


图 1 实验流程

Fig.1 Experimental process diagram

表 2 试验工艺参数

Tab.2 Experimental process parameters

Laser power/ W	Laser scanning speed/ (mm.s ⁻¹)	Overlap ratio/%	Rotating speed of powder feeder/(r.min ⁻¹)	Volume of air/ (L.min ⁻¹)
720	8	50	1.3	5.5

1.2 显微结构表征

通过 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学 D/MAX-2500) 对物相进行分析 (Cu 靶、加速电压 40 kV、工作电流 140 mA)。使用光学显微镜 (Leica DVM6A)、扫描电子显微镜 (ZEISS Sigma 300、配备 X 射线能谱仪 EDS、加速电压 15 kV), 观察实验制备样品的宏观形貌、微观组织形貌和元素成分及分布。

1.3 性能测试

在室温条件下, 使用 M-2000 型摩擦磨损试验机对涂层进行干滑动摩擦实验。具体实验参数见表 3。使用精度为 0.1 mg 的天平对样品磨损前后的质量进行称重, 根据公式计算材料的磨损率。磨损实验后收集磨屑, 观察磨痕和磨屑的形貌, 分析磨损类型和材料的耐磨性能。

表 3 摩擦磨损实验参数

Tab. 3 Friction and wear test parameters

Project	Experimental parameters
Specimen size/mm	15×10×10
Wear ring	GCr15, diameter 50 mm, thickness 10 mm
Load/N	120
Rotation speed/(r·min ⁻¹)	200
Test time/h	1

将待测试块截面研磨抛光后, 采用显微硬度计 (HXDG1000T, 上海比目仪器有限公司) 测量涂层显微硬度分布, 测量时加载载荷为 200 N, 保持时间为 10 s。从熔覆层垂直方向截面顶部开始测试, 每个测试点相距 100 μm, 直至穿过基材热影响区。使用电化学分析仪 (CHI-640 型, 上海辰华仪器有限公司) 对 CoCrNiNbW 高熵合金熔覆层的耐腐蚀性能进行分析, 电化学测试参数见表 4。测试完得到其自腐蚀电

表 4 电化学测试参数

Tab. 4 Electrochemical test parameters

Project	Experimental parameters
Electrolyte	3.5 wt.% NaCl, 0.5 mol/L H ₂ SO ₄
Test temperature	Room temperature
Rest time/min	60
Impedance test frequency/Hz	10 ⁻¹ —10 ⁵
Voltage interference amplitude/mV	10
Corrosion potential/V	-2—2
Scan rate/(mV·s ⁻¹)	10

位和腐蚀电流密度。使用软件对电化学交流阻抗谱进行分析, 得到试样的电化学评价参数并建立相对应的等效电路。

2 结果与讨论

2.1 组织及物相

高熵合金 CoCrNiNbW 涂层的 XRD 图谱见图 2, 可以发现涂层物相仅由 FCC 和 BCC 组成, 未出现金属间化合物, 这表明涂层在激光熔化沉积过程中发生了固溶体凝固^[21]。FCC 的 3 个衍射峰分别为 44.68°、51.54°、75.98°, 主要富含 Co 和 Ni 元素; BCC 的 2 个衍射峰为 64.87°和 82.29°, 主要富含 Nb 元素。

高熵合金涂层中部显微组织和元素分布见图 3。由于激光的快速加热和冷却, 其过冷度较大, 因此会有大量晶核形成于熔池内部且未有足够的时间生长, 从而形成细小的等轴晶, 晶体晶粒尺寸普遍在 10 μm

以下, 为涂层获得良好的性能提供了保证。涂层的组织致密、成分均匀, 未发生明显的元素偏析现象, 这可能是由于元素混合导致的高熵效应抑制了复杂金属间化合物的出现^[22]。5 种元素含量见表 5。

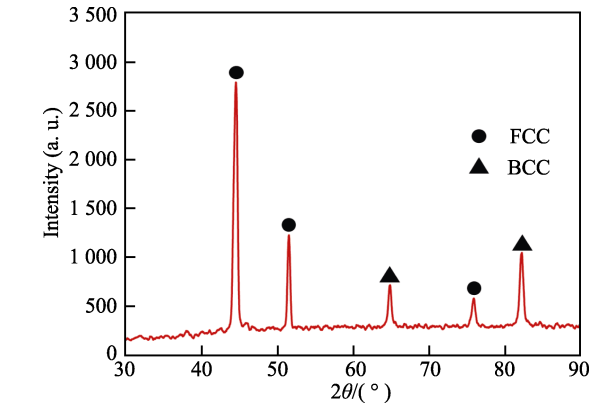


图 2 高熵合金 CoCrNiNbW 涂层的 XRD 图
Fig. 2 The XRD diagram of the high-entropy alloy CoCrNiNbW coating

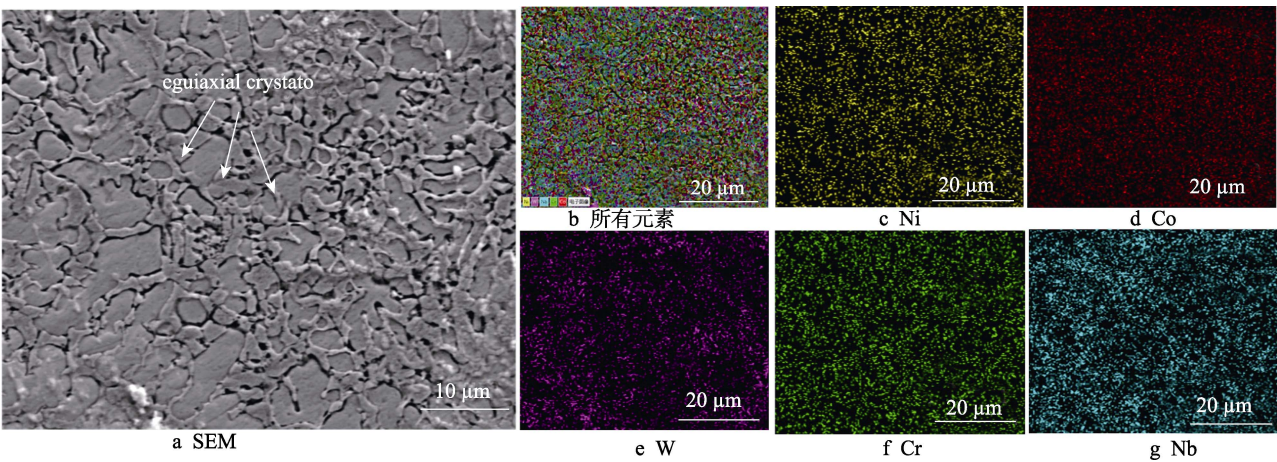


图 3 高熵合金 CoCrNiNbW 涂层中部的元素分布
Fig. 3 Element distribution in the middle of the high-entropy alloy CoCrNiNbW coating:
a) SEM; b) All elements; c) Ni; d) Co; e) W; f) Cr; g) Nb

表 5 涂层中部元素含量分布表
Tab. 5 Distribution of element content in the middle of the coating

Element	Co	Cr	Ni	Nb	W
Content/wt. %	33.99	11.58	20.72	18.01	15.70

在高熵合金涂层中存在未熔化的 Nb 和 W 颗粒, 为了进一步研究这些颗粒周围元素的分布, 对其进行 EDS 分析见图 4—5, 可以看出, 未熔化颗粒周围元素分布均匀, 未出现明显的元素偏析现象。

2.2 硬度

高熵合金 CoCrNiNbW 涂层截面沿深度方向的硬度分布曲线见图 6。由图 6 可知, 熔覆层的硬度有所波动, 最大值为 920HV_{0.2}, 平均值也达到了 800HV_{0.2}, 约为基材 Q235 钢的 4 倍左右, 这显著增加了基材的

使用寿命。此外, 涂层顶部的显微硬度略低于中部和底部, 这是由于在底部和中部未熔化的 Nb 和 W 颗粒较多, 扩散分布在基体中起到了强化相作用。

2.3 摩擦磨损性能

涂层与基材的磨损数据见图 7。由 7a 可知, 样块的磨损分为 3 个阶段, 首先是初期磨损阶段, 之后进入正常磨损和剧烈磨损阶段。在初期磨损过程中, 合金表面凹凸不平, 对磨环与磨损表面呈现为点接触或者线接触, 因此局部应力大。在磨损时间 4 min 之前, 摩擦因数在对磨环与合金试样接触时快速上升, 之后随着点接触和线接触逐渐变为面接触而不断下降。在正常磨损阶段, 磨损表面粗糙度明显降低, 磨损量与摩擦因数都趋于平缓, 接触面随磨损时间缓慢扩大, 摩擦因数随之缓慢上升。在摩擦反复进行下, 摩擦副表面会产生一层冷加工硬化层, 导致表面硬度

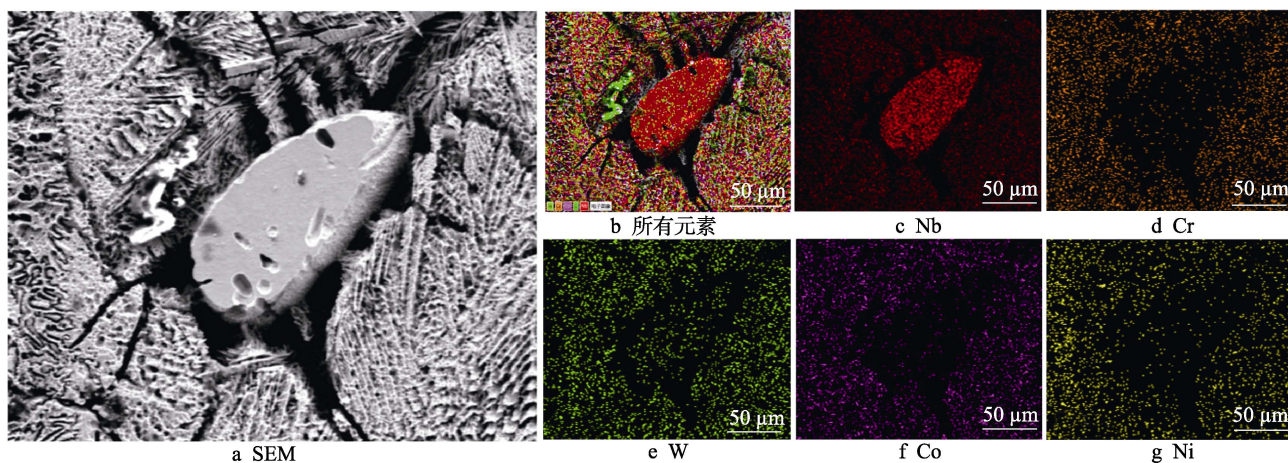


图 4 Nb 颗粒周围元素分布

Fig. 4 Distribution of elements around Nb particles: a) SEM; b) All elements; c) Nb; d) Cr; e) W; f) Co; g) Ni

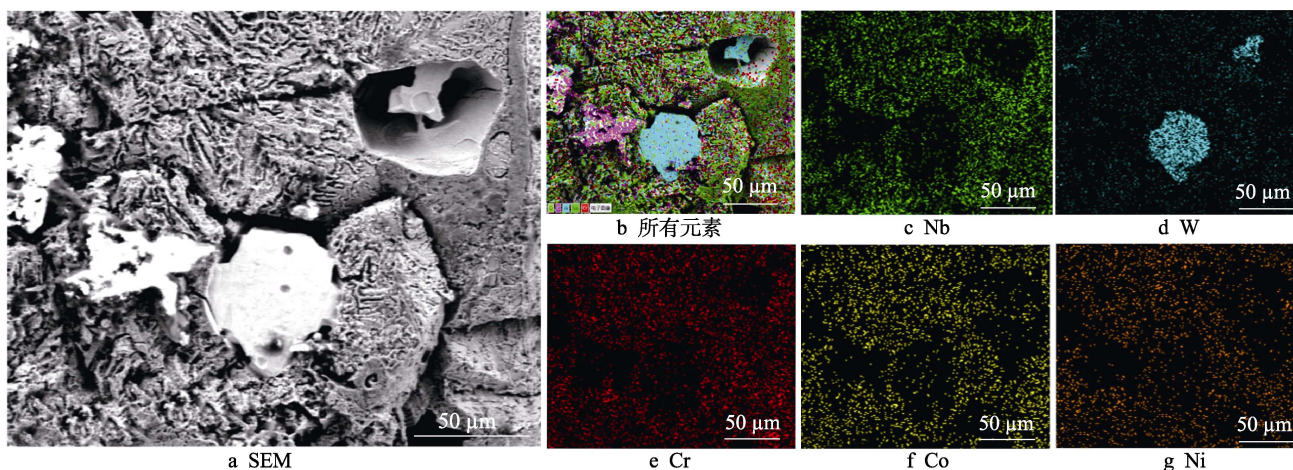


图 5 W 颗粒周围元素分布

Fig. 5 Distribution of elements around W particles: a) SEM; b) All elements; c) Nb; d) W; e) Cr; f) Co; g) Ni

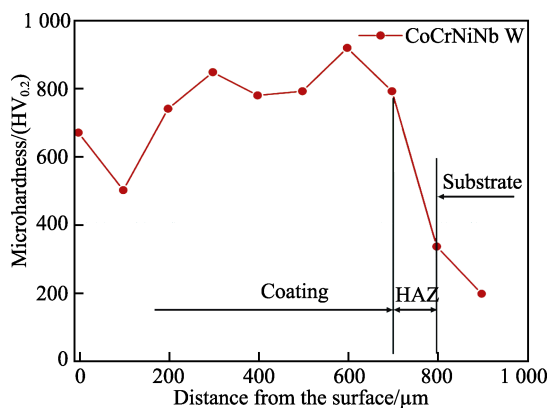


图 6 高熵合金 CoCrNiNbW 硬度曲线

Fig. 6 The microhardness curve of high-entropy alloy CoCrNiNbW

增加, 因此磨损速率进一步减慢。

高熵合金和 Q235 钢的磨损量对比见图 7b。高熵合金试样磨损前、后质量分别为 6.774、6.768 g, 磨损量为 0.006 g; Q235 钢试样磨损前、后质量分别为 7.413、7.382 g, 磨损量 0.031 g。磨损率 w 计算公式

见式 (1)。最终得出激光熔化沉积制备 CoCrNiNbW 合金的磨损率为 $3.465 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$, Q235 钢基材磨损率为 $1.759 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$$w = \frac{m}{\pi d n} \quad (1)$$

式中: m 为磨损量; d 为对磨环宽直径; n 为对磨环转动圈数。

磨损后表面形貌见图 8, 可以看出, 犁沟与剥落坑是磨损表面典型形貌。当涂层的微凸起与对磨环接触时, 局部应力使凸起与对磨环发生焊接, 在相对运动和剪切力作用下, 焊接区域被剪切或撕裂, 在磨损表面形成剥落坑。被剪切的焊接区域、涂层中硬质相及未掉落磨屑会对涂层表面产生微切削作用, 进而形成凹槽及犁沟。由图 8c—d 可知, 高熵合金磨损表面出现许多灰白色区域, 且该区域同其他磨损表面相比表面更平整, 犁沟深度也降低。

为了进一步分析高熵合金的磨损机理, 对磨屑的形貌和元素组成进行了分析, 结果见图 9。高熵合金磨屑尺寸之间差异大, 以块状和粉末状分布为主, 进一

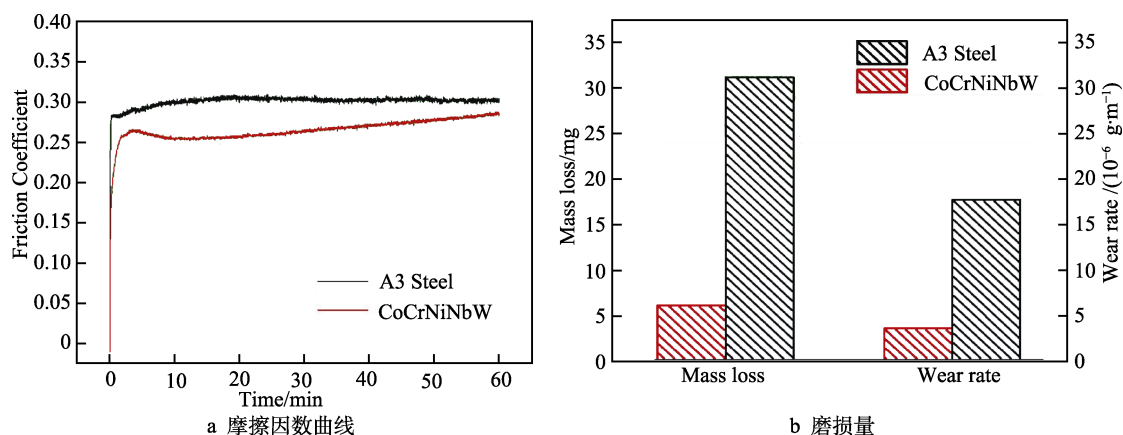


图 7 涂层与基材磨损数据

Fig. 7 Wear data of coating and substrate: a) curve of friction coefficient; b) wear volume

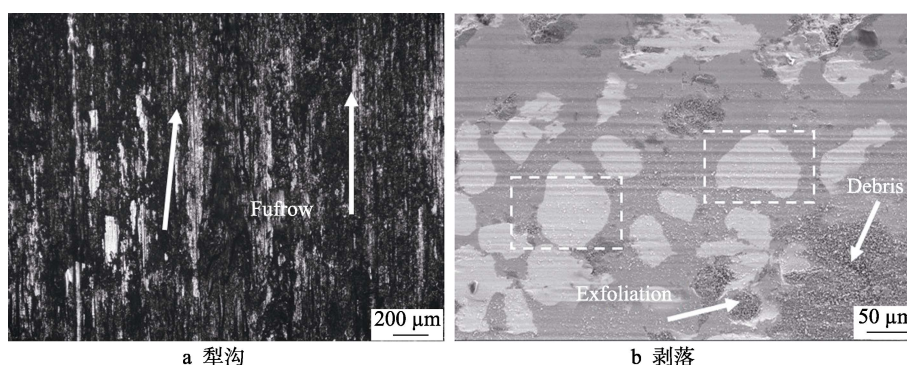


图 8 磨损表面形貌

Fig. 8 Wear surface morphology: a) furrow; b) exfoliation

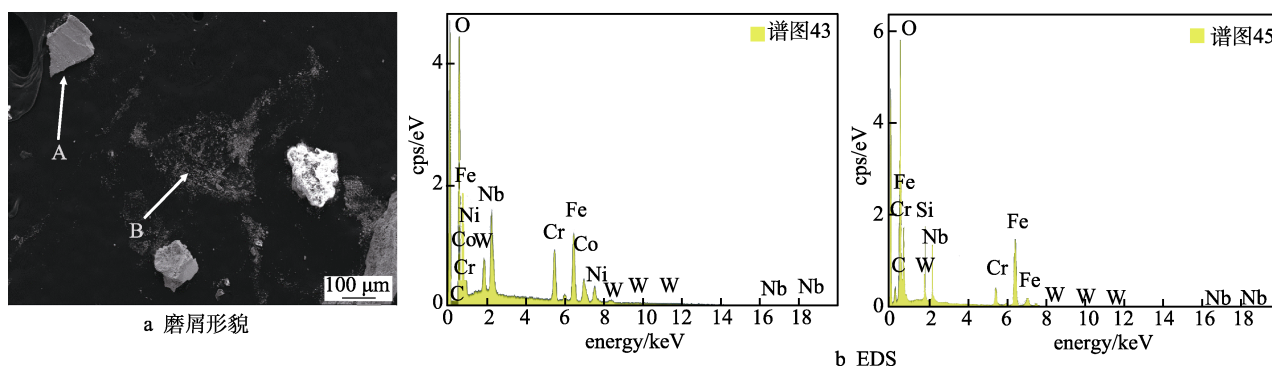


图 9 磨屑形貌及其元素分布

Fig. 9 Wear debris morphology and element distribution: a) wear debris morphology; b) EDS

步说明了磨损机制主要为磨粒磨损与黏着磨损^[23-24]。对堆块状磨屑与粉末状磨屑的元素分布进行对比, 2种磨屑中都以 Fe、Cr 元素为主, 这是由于在涂层与对磨环的接触中, 对磨环表面也会磨损变为磨屑。在块状磨屑中 W、Nb 元素明显增多, 质量分数分别为 11.38%、5.7%; 粉末状磨屑中氧含量较高 (质量分数 32.4%)。在空气环境中, 由于摩擦升温及表面活化能改变, 涂层表面生成一层具有自修复性的润滑氧化膜, 即发生了氧化磨损^[24]。当发生黏着磨损时, 在较大尺寸的剥落中含有部分基体, 直接落下形成的磨屑中 O 含量较低, 而未掉落的剥落经过三体摩擦进一步被研磨, 原始剥落的比表面积增加, 与 O_2 反应更

加充分, 因此在粉末状磨屑中氧含量更多。

2.4 电化学腐蚀性能

在室温下用质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液作为电解液, 测试基材 (Q235) 和高熵合金样品的电化学腐蚀性。2 种样品的动电位极化曲线见图 10。从图 10 可知, 随着阳极区域的腐蚀电压增加, 2 种样品的腐蚀电流都明显增大, 并且在阳极区域存在明显钝化阶段。极化电阻与材料的耐腐蚀性能息息相关, 极化电阻愈大, 说明材料耐腐蚀性越好^[25]。自腐蚀电阻计算公式见式 (2) — (3)。从动电位极化曲线中计算得标准腐蚀参数见表 6。

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{corr}}}, B = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (2)$$

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{corr}}}, B = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (3)$$

式中: β_a 、 β_c 分别为 tafel 的阳极和阴极曲线斜率; i_{corr} 为自腐蚀电流密度。

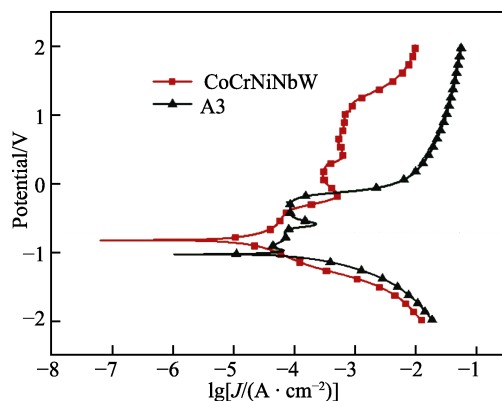


图 10 基材和 CoCrNiNbW 的动电位极化曲线

Fig. 10 Potential polarization curve of substrate and CoCrNiNbW

表 6 极化曲线标准电极腐蚀参数

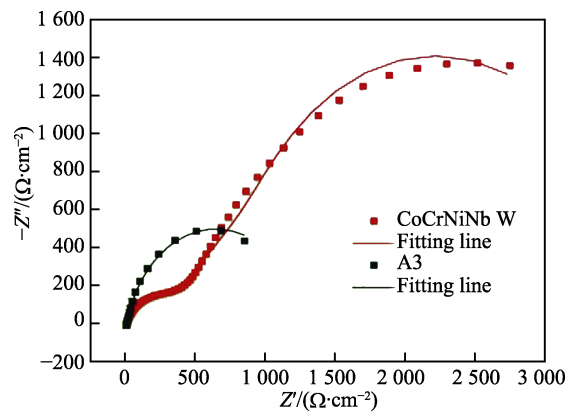
Tab. 6 Standard electrode corrosion parameters of polarization curve

No.	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a	β_c	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
Q235	-1.045	1.210	3.559	6.627	468
CoCrNiNbW	-0.840	0.912	4.768	5.098	3 643

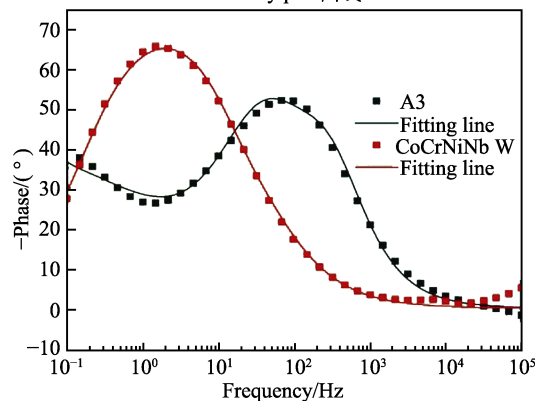
由表 6 可知,高熵合金的自腐蚀电位为 -0.840 V , 自腐蚀电流为 $0.912\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 约为基材的 75%, 这表明 CoCrNiNbW 的腐蚀倾向小, 耐腐蚀性优异。

高熵合金和基材的交流阻抗谱见图 11。Nyquist 曲线代表的容抗弧半径越大, 材料的耐腐蚀性能越好^[26]。由图 11 可知, 高熵合金的容抗弧要明显大于基材 (Q235) 的容抗弧, 这与动电位极化曲线结果一致。交流阻抗谱的 Bode 阻抗图和 Bode 相角图见图 11b—c。Bode 图由低频区、中频区和高频区组成, 低频区对应阻抗模量为 $10^3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 表明在对应电化学界面处存在钝化膜, 具有高电容的特性; 中频区域对应于 Bode 图的相位角, 高熵合金的相位角接近 -70° ; 高频区域的斜率接近于 0, 但与电阻关系不大。从 Bode 相位图可以看出, 在高频区相位角下降较为明显, 说明了溶液电阻在高频区占有主导地位。而在低频区下降速率明显减缓但仍处于下降过程, 表明了试样表面产生了一层致密的钝化膜^[27]。一般来说, 材料的阻抗模量值越大、相位角最大值越大, 材料的耐腐蚀性越好。

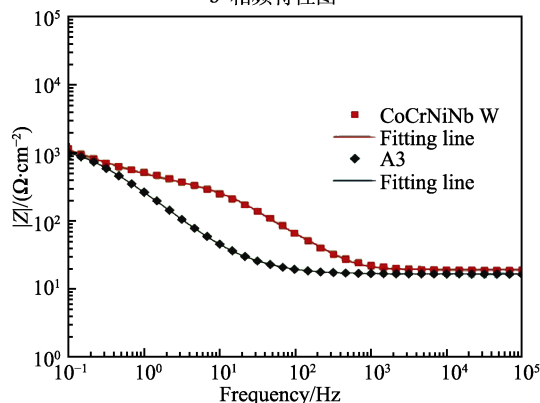
CoCrNiNbW 及基材 Q235 的等效电路模型见图 12, 其电气参数见表 7。激光增材制造的 CoCrNiNbW



a Nyquist曲线



b 相频特性图



c 幅频特性图

图 11 涂层与基材在质量分数 3.5% NaCl 溶液中 EIS 结果
Fig. 11 EIS results of coating and substrate in 3.5 wt.% NaCl solution: a) nyquist curve; b) phase frequency characteristic curve; c) amplitude frequency characteristic curve

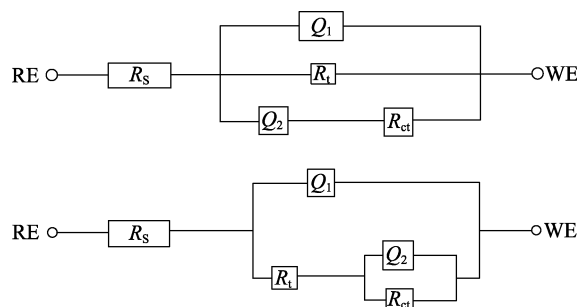


图 12 等效模拟电路

Fig. 12 equivalent analog circuit: a) CoCrNiNbW; b) Q235 steel

表 7 等效模拟电路的电气参数
Tab. 7 Electrical parameters of equivalent analog circuit

No.	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$Q_1/(\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-5}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_t/(10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$Q_2/(\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-5}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	Std.error/%
CoCrNiNbW	16.15	15.949	0.856 9	3.775	1.892	0.884 3	4.203	<2.442
Q235	18.15	8.466	0.829 3	0.554 2	1.172	0.657 4	1.694	<2.567

电荷转移电阻 R_{ct} ($4.206\times10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$) 为基材 Q235 钢的 2.4 倍, 这表明 CoCrNiNbW 的腐蚀阻力较大, 腐蚀速率较慢, 其耐腐蚀性能良好。 n 为样品表面氧化膜的致密度, CoCrNiNbW 的弥散指数 n_1 、 n_2 分别为 0.856 9 和 0.884 3, 高于 Q235 钢(0.829 3 和 0.657 4)。氧化膜的致密度代表材料阻碍腐蚀的能力, 说明 CoCrNiNbW 合金表面形成了更加致密的氧化膜。

3 结论

采用激光熔化沉积方法在 Q235 钢表面制备了 CoCrNiNbW 高熵合金涂层, 对其微观组织结构、显微硬度、耐磨性能和电化学腐蚀性能进行了测试和分析。

1) CoCrNiNbW 高熵合金涂层的组织主要由等轴晶组成, 物相主要由富含 Co、Ni 的 FCC 相和富含 Nb 的 BCC 相组成。

2) CoCrNiNbW 高熵合金涂层的显微硬度最高值为 920HV_{0.2}, 平均值为 800HV_{0.2}, 约为基材的 4 倍。

3) 与基材相比, 高熵合金涂层的耐磨性显著提升, 以磨粒磨损为主, 磨损率约为基材的 1/5。

4) 与基材相比, 高熵合金涂层的耐电化学腐蚀性能显著提升, 腐蚀电阻为基材的 8 倍。

参考文献:

[1] YE H J W, CHEN Y L, LIN S J, et al. High-entropy Alloys—a New Era of Exploitation[J]. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2007, 560: 1-9.

[2] JOO S H, KATO H, JANG M J, et al. Tensile Deformation Behavior and Deformation Twinning of An Equimolar CoCrFeMnNi High-entropy Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 689: 122-133.

[3] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and Room Temperature Properties of A High-entropy TaNbHfZrTi Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509 (20): 6043-6048.

[4] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.

[5] LU Z P, WANG H, CHEN M W, et al. An Assessment on the Future Development of High-Entropy Alloys: Summary From a Recent Workshop[J]. Intermetallics, 2015, 66: 67-76.

[6] MIRACLE D B, SENKOV O N. A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts[J]. Acta

Materialia, 2017, 122: 448-511.

[7] XIAO J K, TAN H, CHEN J, et al. Effect of Carbon Content on Microstructure, Hardness and Wear Resistance of CoCrFeMnNiCx High-entropy Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 156533.

[8] CHEN L, ZHOU Z, TAN Z, et al. High Temperature Oxidation Behavior of Al0. 6CrFeCoNi and Al0. 6CrFeCoNiSi0.3 High Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 845-852.

[9] YE F, JIAO Z, YAN S, et al. Microbeam Plasma Arc Remanufacturing: Effects of Al on Microstructure, Wear Resistance, Corrosion Resistance and High Temperature Oxidation Resistance of AlxCoCrFeMnNi High-entropy Alloy Cladding Layer[J]. Vacuum, 2020, 174: 109178.

[10] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.

[11] ALCALA M D, REAL C, FOMBELLA I, et al. Effects of Milling Time, Sintering Temperature, Al Content on The Chemical Nature, Microhardness and Microstructure of Mechanochemically Synthesized FeCoNiCrMn High Entropy Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 834-843.

[12] JOO S H, KATO H, JANG M J, et al. Structure and Properties of Ultrafine-Grained CoCrFeMnNi High-entropy Alloys Produced by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698: 591-604.

[13] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, et al. Microstructure and Electrochemical Properties of High Entropy Alloys—a Comparison with Type-304 Stainless Steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(9): 2257-2279.

[14] BHATTACHARJEE P P, SATHIARAJ G D, ZAID M, et al. Microstructure and Texture Evolution During Annealing of Equiatomic CoCrFeMnNi High-entropy Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 544-552.

[15] SHUN T T, DU Y C. Age hardening of the Al0. 3CoCrFeNiC0. 1 High Entropy Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478(1/2): 269-272.

[16] LIAO W, LAN S, GAO L, et al. Nanocrystalline High-entropy Alloy (CoCrFeNiAl0.3) Thin-Film Coating by Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2017, 638: 383-388.

[17] 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiSix 高熵合金涂层的组织及性能[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 87-94.

HAO Wen-jun, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiSix High-entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 87-94