

A100 超高强度钢激光熔覆 $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+\text{B}_4\text{C}$ 高熵合金涂层在模拟海洋环境下腐蚀行为研究

杨文迪¹, 赵连红², 沈明禄¹, 崔中雨^{1*}, 何卫平², 崔洪芝¹

(1. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100;

2. 中国特种飞行器研究所, 湖北 荆门 448001)

摘要: **目的** 探究 B_4C 含量对 A100 超高强度钢激光熔覆 $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+\text{B}_4\text{C}$ 高熵合金涂层的显微组织、力学性能及其耐腐蚀性能的影响, 阐明腐蚀机制。 **方法** 探究合适的激光加工工艺参数, 利用激光熔覆技术在 A100 钢基材表面制备了 $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+\text{B}_4\text{C}$ 高熵合金涂层。通过 SEM、EDS 测试对涂层的显微组织和元素分布进行分析, 通过 XRD 测试对涂层的物相组成进行分析。通过显微硬度测试对涂层的力学性能进行表征, 通过电化学测试、浸泡实验对涂层耐腐蚀性能进行表征, 并分析了涂层的腐蚀机制。 **结果** 高熵合金涂层的显微组织均由树枝晶组成, 其中, Cr、Nb、B、C 元素富集在枝晶间区域, Co、Cr、Ni 元素均匀分布。涂层的物相组成为基体 FCC 相和陶瓷相, 陶瓷相 Cr_7C_3 、 $(\text{Cr,Nb})_{23}(\text{C,B})_6$ 的含量随 B_4C 含量的升高而升高。陶瓷相的出现形成了第二相强化效应, 导致涂层显微硬度升高。随着 B_4C 含量的升高, 涂层的耐蚀性降低, 表现为容抗弧减小、阻抗模值降低、过钝化电位降低。浸泡实验过程中, 陶瓷相作为阴极相具有更高的电位, 腐蚀反应的萌生位点为 FCC 相, 两相间的电位差导致了电偶腐蚀的发生, 电偶腐蚀为涂层主要的腐蚀失效机制。 **结论** B_4C 的加入导致涂层显微硬度提升、耐蚀性能降低。

关键词: CoCrNi 基高熵合金涂层; 激光熔覆; 海洋腐蚀

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)24-0099-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.24.009

Corrosion Behavior of $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+\text{B}_4\text{C}$ High Entropy Alloy Coating on A100 Ultra-high Strength Steel by Laser Cladding under Simulated Marine Environment

YANG Wendi¹, ZHAO Lianhong², SHEN Minglu¹, CUI Zhongyu^{1*}, HE Weiping², CUI Hongzhi¹

(1. School of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China;

2. China Special Aircraft Research Institute, Hubei Jingmen 448001, China)

ABSTRACT: A100 ultra-high-strength steel is one of the ideal steel choices for the landing gear of amphibious aircraft. During actual service, it is often directly exposed to the marine environment, resulting in serious corrosion risks. Without affecting the

收稿日期: 2024-01-18; 修订日期: 2024-03-09

Received: 2024-01-18; Revised: 2024-03-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (202241012, 202262011); 山东省优秀青年基金 (ZR2022YQ44)

Fund: Fundamental Research Funds for the Central Universities (202241012, 202262011); Outstanding Youth Foundation of Shandong Province (ZR2022YQ44)

引文格式: 杨文迪, 赵连红, 沈明禄, 等. A100 超高强度钢激光熔覆 $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+\text{B}_4\text{C}$ 高熵合金涂层在模拟海洋环境下腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2024, 53(24): 99-109.

YANG Wendi, ZHAO Lianhong, SHEN Minglu, et al. Corrosion Behavior of $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+\text{B}_4\text{C}$ High Entropy Alloy Coating on A100 Ultra-high Strength Steel by Laser Cladding under Simulated Marine Environment[J]. Surface Technology, 2024, 53(24): 99-109.

*通信作者 (Corresponding author)

mechanical properties of A100 ultra-high-strength steel, preparing a coating on its surface has become the first choice for surface protection. The high-entropy alloy coating prepared by laser cladding can achieve good protection on the surface of A100 ultra-high-strength steel. While ensuring the excellent mechanical properties and good corrosion resistance of the high-entropy alloy coating, it can achieve the metallurgical bonding of the coating and the substrate. Compared with traditional coatings and plating, the bonding strength is greatly improved. This paper designed high-entropy coating systems with different B_4C contents to explore the effect of B_4C content on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of laser-clad $CoCrNiNb_{0.1}+B_4C$ high-entropy alloy coatings on A100 ultra-high-strength steel, and elucidate the corrosion mechanism.

This article explored the optimal laser processing process parameters, comprehensively considering the coating formability and performance, and finally determined the laser processing parameters as follows: laser power was 1.4 kW, scanning rate was 300 mm/min, and spot diameter was 3 mm. Heat-treated A100 ultra-high-strength steel with a size of 100 mm×15 mm×5 mm was selected as the base material, and different proportions (0%, 2%, 2.5%, 3%, 5% mass fraction) of B_4C $CoCrNiNb_{0.1}$ powder was used as coating raw material, and the coating was prepared after laser cladding. Then, the microstructure and element distribution of the coating were analyzed through SEM and EDS tests, and the phase composition of the coating was analyzed through XRD tests. The mechanical properties of the coating were characterized through microhardness testing, the corrosion resistance of the coating was characterized through electrochemical testing and immersion experiments, and the corrosion mechanism of the coating was analyzed. The results showed that the microstructure of the high-entropy alloy coating was composed of dendrites, in which Cr, Nb, B, and C elements were enriched in the interdendritic region, and Co, Cr, and Ni elements were evenly distributed. The physical phase composition of the coating was the matrix FCC phase and the ceramic phase. The contents of the ceramic phase Cr_7C_3 , $(Cr, Nb)_{23}(C, B)_6$ increased with the increase of the B_4C content. The emergence of the ceramic phase formed a second phase strengthening effect, which lead to an increase in the microhardness of the coating, with the highest hardness value reaching 1 090HV_{0.2}. As the B_4C content increased, the corrosion resistance of the coating decreased, which was manifested by a decrease in capacitive arc resistance, a decrease in impedance mode value, and a decrease in over-passivation potential. During the immersion experiment, the ceramic phase had a higher potential as the cathode phase, and the initiation site of the corrosion reaction was the FCC phase. The potential difference between the two phases lead to the occurrence of galvanic corrosion, which was the main corrosion failure mechanism of the coating.

In conclusion, the addition of B_4C leads to an increase in the microhardness of the coating and a decrease in corrosion resistance.

KEY WORDS: Co-Cr-Ni based high entropy alloy coating; laser cladding; marine corrosion

超高强度钢因其优良的力学性能和加工性能,已经被广泛应用于飞机起落架的主体结构材料^[1-2]。A100 钢因其屈服强度高、断裂韧性好、耐蚀性优良,是水陆两栖飞机起落架用钢的理想选择之一^[3]。但是由于其在服役过程中常直接暴露在海洋环境下,导致了严重的腐蚀风险,并最终导致材料的失效。因此,提升 A100 钢在海洋环境中的耐蚀性能尤其重要。起落架的主体材料需具有优异的力学性能,故在不影响 A100 钢力学性能的前提下,通过在其表面制备涂层的方法成为了首选。

高熵合金的设计涉及 5 种或更多种合金元素,各金属元素含量通常是等摩尔的^[4]。高熵合金由于具有显著的优良性能^[5],已被认为是严酷海洋环境中的优良材料。与传统的表面处理技术相比,激光熔覆技术可以实现涂层和基材的冶金结合,提高结合强度,适用于各种承重和摩擦部件。激光熔覆技术由于具有高能量密度和高凝固速率的特点,可以避免元素偏析并提高溶解度极限,因此更有利于制备高熵合金涂层。

$CoCrNi$ 基涂层由于其优异的性能而被广泛研究^[6-7],Feng 等^[8]利用激光熔覆在 A36 钢上制备了 $CoCrNi$ 涂层,结果表明在 3.5% (质量分数) $NaCl$ 溶液中, $CrCoNi$ 涂层形成了稳定性更好的钝化膜,但其耐蚀性能较 SS304 不锈钢相对较差。在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液环境下, $CrCoNi$ 涂层表现出更优的耐蚀性能,电化学阻抗测试和浸泡测试后的表面形貌显示出轻微的点蚀行为。Jiang 等^[9]利用激光熔覆技术在 304SS 不锈钢基材上制备了陶瓷相增强的 $CoCrNiMo_xCB$ 高熵合金涂层,结果表明 Mo 元素的添加在保证耐蚀性能的同时使得涂层的显微硬度、耐磨性能具有较大程度的提升。Fu 等^[10]利用激光熔覆技术在 Q235 基材上制备了 $CoCr_2FeNiMo_x$ 高熵合金涂层,结果表明涂层在酸性 3.5% (质量分数) $NaCl$ 溶液中的耐蚀性能略低于 2605N 双相不锈钢;在耐磨性方面,Mo 的添加提高了 HEA 涂层的硬度和耐磨性,且显微硬度和耐磨性能随着 Mo 元素含量的升高而增大。Xu 等^[11]在 AISI 1045 钢基材上通过激光熔覆技术制备了

CoCrFeNiTiAl_x 高熵合金涂层, 证明了随着 Al 元素含量的增加, 涂层的硬度、耐磨性能和耐蚀性能先增加后降低, 其中 Al_{0.5} 由于细晶强化作用表现出最高的显微硬度, 是基材的 5 倍。Jiang 等^[12]利用激光熔覆技术在 304SS 基板上制备了 (CoCrNi)_{72-x}B₁₈Si₁₀Nb_x 高熵合金复合涂层, 研究了 Nb 元素对涂层的显微组织、耐磨性能和耐蚀性能的影响, 结果表明 Nb 元素的添加显著改变了涂层的组织结构和性能。由于固溶强化和第二相强化的作用, 涂层的力学性能大大提高, 耐磨性及耐蚀性增强。左润燕等^[13]利用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 CoCrFeNiTi_x 高熵合金涂层, 研究了 Ti 元素对涂层组织和性能的影响。结果表明, Ti 元素的加入导致涂层质量劣化, Ti 元素可以促成 BCC 相的形成, 有效提升了熔覆层的显微硬度, 电化学测试表明 Ti 元素的加入提升了涂层的耐蚀性能。Liu 等^[14]采用激光熔覆技术在钛合金基材上制备了 TiC 增强的 CoCrFeNiMo 高熵合金涂层, 研究了 TiC 质量分数对涂层电化学性能的影响。结果表明 TiC 的添加提高了涂层的硬度和成形质量, 同时 TiC 显著提升了涂层的耐蚀性能。Xu 等^[15]利用激光熔覆技术在 AISI 1045 钢基材上制备了 SiC 陶瓷相增强的 Al_xCoCrFeNiTi_{1-x}-SiC 高熵合金涂层, 结果发现, 添加的 SiC 颗粒在激光加工过程中分解为 Si 和 C, Si 和 C 对涂层的微观结构具有显著影响, SiC 的加入提升了涂层的耐磨性能, 但耐蚀性能降低。

基于以上可知, 利用激光熔覆技术在 A100 钢基

材上制备高熵合金涂层是提高 A100 钢耐蚀性能的重要手段。关于 CoCrNi 基高熵合金涂层性能的影响因素, 目前的研究主要集中在合金元素和 TiC 等陶瓷相方面^[7,9-10,16], 涉及 B₄C 强化相的文献较少。本文设计不同 B₄C 含量的高熵合金涂层, 探究了 B₄C 含量对 CoCrNiNb_{0.1}+B₄C 高熵合金涂层显微组织的影响, 分析了不同 B₄C 含量的涂层在模拟海洋环境下的腐蚀行为。为拓展 A100 钢在海工装备中的实际应用提供理论参考。

1 实验

1.1 实验材料

本文以 A100 钢为原材料, 基材经过 180、400# SiC 砂纸打磨除去表面氧化层, 使用无水乙醇进行冲洗, 最后在冷风中干燥。使用行星式球磨机将 Co、Cr、Ni 和 Nb 纯金属粉末(纯度为 99.5%(质量分数), 粒度为 50 μm) 和 B₄C (纯度为 98%(质量分数), 粒度为 50 μm) 在酒精中混合球磨 6 h, 球料比为 10:1, 然后在真空烘箱中干燥 24 h。

在 A100 钢基材表面预置厚度为 2 mm 的粉末层, 涂层的具体成分如表 1 所示。在氩气氛围中, 采用激光功率为 1.4 kW, 扫描速率为 300 mm/min 的参数进行涂层制备。所有试样均经过 400—5 000# SiC 砂纸打磨, 最后进行抛光处理。

表 1 涂层的标称元素含量
Tab.1 Nominal element contents of coating

Sample		Composition/at. %				
		Co	Cr	Ni	Nb	B ₄ C
S0	CoCrNiNb _{0.1}	32.96	29.05	32.79	5.20	0
S1	CoCrNiNb _{0.1} +2%B ₄ C	32.31	28.47	32.14	7.09	2
S2	CoCrNiNb _{0.1} +2.5%B ₄ C	32.14	28.32	31.97	7.57	2.5
S3	CoCrNiNb _{0.1} +3%B ₄ C	31.97	28.18	31.81	8.04	3
S4	CoCrNiNb _{0.1} +5%B ₄ C	31.31	27.60	31.15	9.94	5

1.2 测试与表征

1.2.1 电化学测试

所有试样线切割后经焊锡与铜导线连接, 并嵌入环氧树脂中, 使用砂纸打磨至 2 mm×10 mm 的暴露面积, 在 30 ℃ 的恒温水浴锅中, 使用 Autolab PGSTAT 302N 电化学工作站, 以饱和甘汞电极为参比电极、铂电极为对电极进行电化学测试, 扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描范围为-1.0~2 V (vs. OCP), 当阳极电流密度达到 10 mA/cm² 时停止测试。在 20 mV 的扰动电位下, 在 100 kHz~10 MHz 的频率范围内, 在开路电位下稳定 1 800 s 后进行电化学阻抗谱测试(EIS)。所有 EIS 测试结果均使用 ZSimpWin

软件对其进行拟合, 以上实验至少重复 3 次确保重复性。

1.2.2 浸泡实验

在 30 ℃ 条件下, 在含有 5 mol/L HCl 的 3.5%(均以质量分数计) NaCl 溶液中进行浸泡实验, 浸泡时间为 24 h, 浸泡结束后使用去离子水冲洗表面后吹干, 用 Gemini300 扫描电子显微镜观察浸泡实验后的涂层表面形貌。

1.2.3 显微硬度测试

采用 HVS-1000 维氏硬度计分析涂层沿深度方向的显微硬度分布, 测试载荷为 200 g, 保荷时间 15 s, 至少重复 3 次确保重复性。

1.2.4 XRD 和 SEM 测试

采用微区 X 射线衍射仪测试涂层的物相组成, 测试范围为 $20^{\circ}\sim 95^{\circ}$, 实验结果通过 jade 6 进行数据处理。通过配备有 EDS 的扫描电子显微镜对使用王水侵蚀后样品的组织和成分进行表征, 对浸泡实验后试样的表面形貌进行表征, 对动电位极化测试后试样的表面形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 相组成和组织成分

图 1 为 5 种 $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+x\%$ B_4C 高熵合金涂层的 XRD 结果, 涂层 S0 由六方密排结构的有序 Laves 相和 FCC 相组成, Laves 相的形成与 Nb 元素有关。由于 Nb 的原子半径大于其余 3 种金属原子, 故在涂层的熔覆过程中, Nb 原子将被排斥到枝晶间的位置。另一方面, Nb 元素与其他 3 种金属元素的混合焓更负^[12,17-18], 因此, Nb 元素的加入有利于 Laves 相的形成。随着 B_4C 含量的增加, 形成了大量的硼碳化物, 这归因于非金属元素 B、C 与 Cr、Nb 混合焓为极大的负值, 更容易形成金属间化合物^[12]。

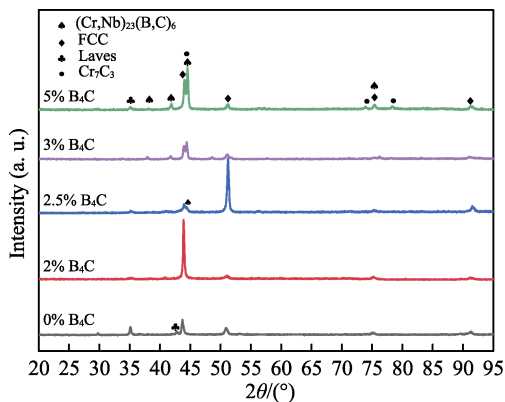


图 1 $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+x\%$ B_4C 高熵合金涂层的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{CoCrNiNb}_{0.1}+x\%$ B_4C HEAs coating

图 2 是涂层 S0-S4 的典型微观结构和相应的 EDS 结果。如图 2a~e 所示, 4 种涂层均表现出典型的枝晶结构。Nb 元素在涂层 S0 中富集于枝晶间区域, Co、Cr、Ni 元素均匀分布, 在枝晶区域形成了 FCC 相。随着 B_4C 含量的增加, 枝晶间结构的相对含量显著增加, Nb、Cr、B、C 元素富集于枝晶间区域, 在枝晶间区域形成了 Cr_7C_3 、 $(\text{Cr,Nb})_{23}(\text{C,B})_6$ 、Laves 相^[7,12]。原因可能是在快速冷却过程中, 大量的 B 和 C 与金属原子分离。根据 Orowan 理论, 这样可以显著提高涂层的力学性能^[19]。富 Cr 的第二相吸收了周围大量的 Cr 元素, 导致在 FCC 相中出现了贫 Cr 区。Cr 元素对金属材料耐蚀性的提升具有重要作用^[20-21], Cr

元素的偏析将导致 FCC 相和第二相之间形成电位差, 电偶腐蚀^[22]将降低涂层的耐蚀性能。此外, Fu 等^[10]认为 Co 元素具有良好的润湿性和可成形性, 其在高熵合金涂层中均匀分布将作为优良的黏合剂。

2.2 显微硬度测试

图 3 为 5 种高熵合金沿深度方向的显微硬度分布和平均显微硬度图。基材 A100 钢经热处理后的显微硬度达 607HV0.2。涂层 S0 的显微硬度沿深度方向分布稳定, 低于基材的显微硬度, 这归因于涂层简单的 FCC 相结构。虽然 Nb 原子富集于枝晶间区域达到了一定的强化效果, 但其第二相强化的效果不显著。随着 B_4C 含量的升高, 涂层的显微硬度呈现逐渐升高的趋势, 这归因于更高的 B_4C 含量导致更多第二相形成, 第二相强化效应导致了涂层显微硬度的升高^[7,23]。此外, 当 B_4C 的原子数分数达到 3%和 5%时, 涂层的显微硬度分布出现不稳定的现象, 这是由于 FCC 相和第二相存在明显的硬度差。其中 B_4C 含量为 5%的涂层的显微硬度达到了 1 090HV0.2, 高于传统的镍基合金涂层和无陶瓷相的 CoCrNi 高熵合金涂层^[24-26], 相较于 B_4C 原子数分数为 0%的涂层提高了约 5 倍。由此可见, 第二相强化是本文高熵合金涂层的主要强化机制。

2.3 电化学测试

图 4 为 5 种涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线和电化学阻抗谱, 并使用相应的拟合电路对 EIS 数据进行了拟合。由图 4a 可知, 涂层 S0、S1、S2 从 E 与 $\lg(j)$ 的线性区域直接进入稳定的钝化区, 无活化-钝化转变。这表明在相应的腐蚀电位下可自发形成钝化膜^[27]。涂层 S3、S4 出现了活化-钝化转变, 这表明钝化膜在一定电位下才能形成。未添加 B_4C 的 S0 涂层具有良好的钝化特性, 其过钝化电位^[28]在 0.8 V 以上, 宽的钝化区表明在 3.5% NaCl 溶液环境中形成相当稳定的钝化膜。随着 B_4C 含量的增加, 钝化电流密度有所升高, 过钝化电位降低明显 (图 5)。相较于 Ni60 合金涂层^[25,29], 涂层的动电位极化曲线具有稳定的钝化区, 表面具有稳定的钝化膜。耐蚀性能优于传统的 Ni60 合金涂层。

图 4b 和图 4c 分别为五种涂层的 Nyquist 图和 Bode 图, 由图 4b 可知, 所有涂层均表现出类似的扁平状的容抗弧, 图 4c 显示在中频区域相位角在 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 范围内存在一个宽的相位角峰值, 并且在模值和频率之间存在一段斜率接近于 -1 的线性区域, 这是钝化膜电容行为的典型特征^[30]。随着 B_4C 含量的增加, 容抗弧半径降低, 涂层耐蚀性能下降, 这与动电位极化曲线的实验结果一致。使用图 3d 所示的等效电路对 EIS 数据进行拟合, 其中 R_s 为溶液电阻, R_1 、 CPE_1 分别为膜层电阻和电容, R_2 、 CPE_2 分别为

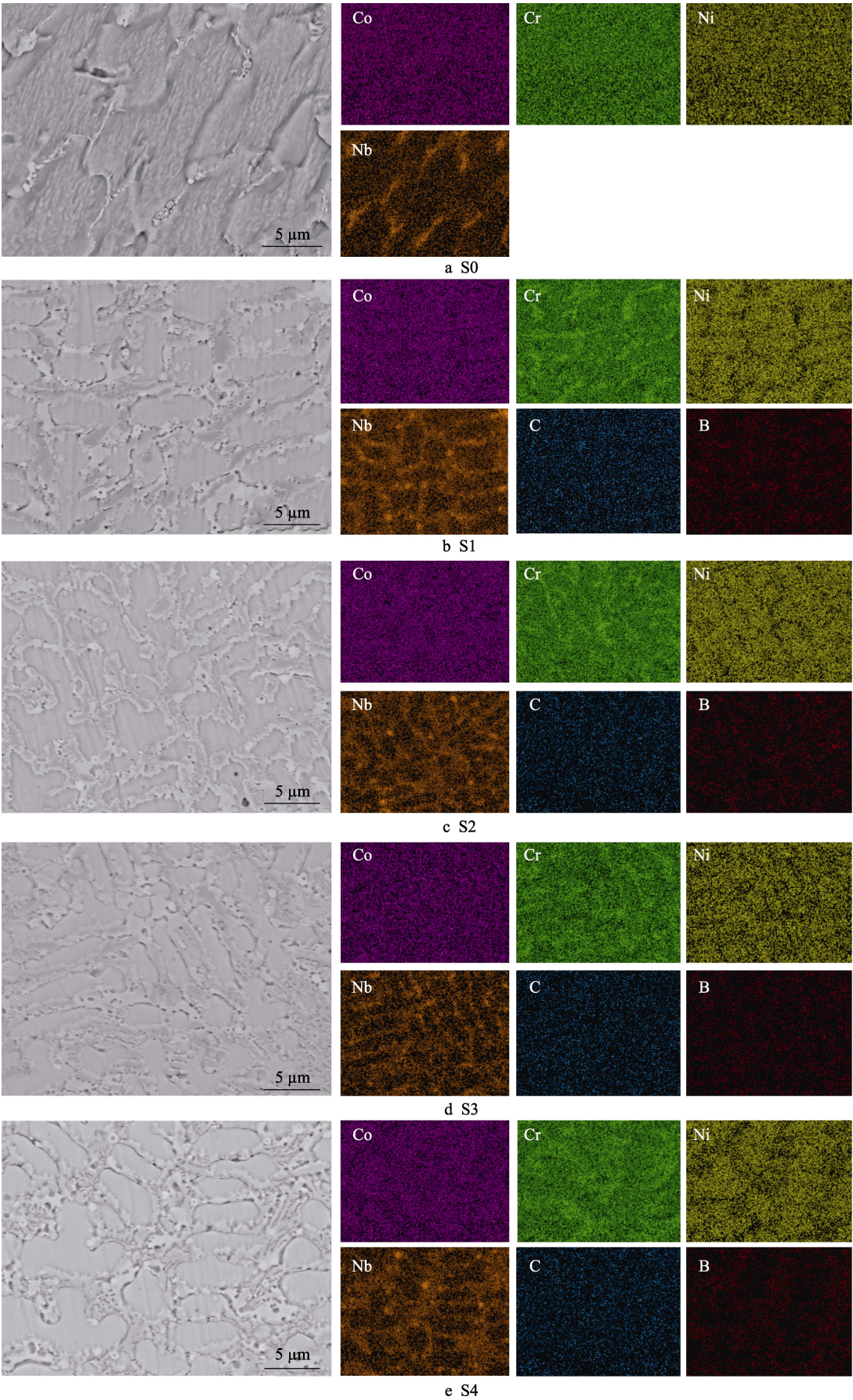


图 2 涂层 S0~S4 的 SEM 和 EDS 形貌分析
Fig.2 Morphologies as viewed by SEM and EDS analysis of coatings S0 to S4

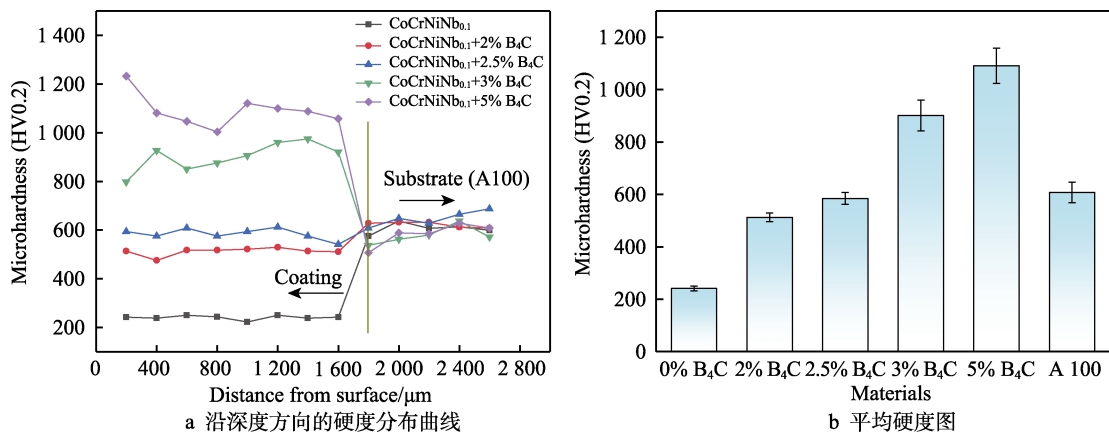


图 3 CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层和基体的显微硬度图
Fig.3 Microhardness of CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C HEAs coating and substrate:
a) microhardness along the depth of coatings; b) mean hardness diagram

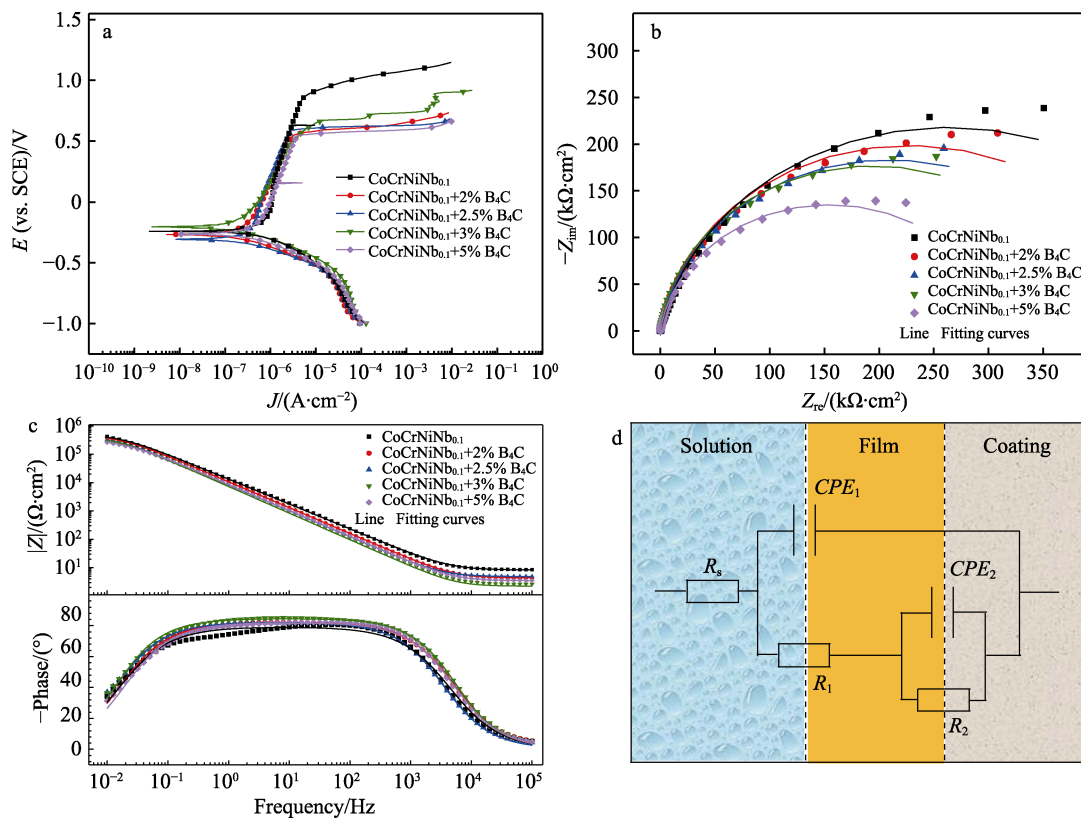


图 4 CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线 (a)、奈奎斯特图 (b)、波特图 (c)、等效电路图 (d)
Fig.4 Potentiodynamic polarization curves (a), Nyquist plots (b), Bode plots (c), equivalent circuits plots (d) of CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C HEAs coating in 3.5% NaCl solution

电荷转移电阻和双电层电容，拟合结果如表 2 所示。 R_p 是角频率 (ω) 趋近于 0 时的电阻，在本文使用的等效电路中， ω 趋近于 0 时，极化电阻 R_p 由式 (1) 计算得出，计算结果如表 3 所示， R_p 值的变化与 B₄C 含量的变化成反比。这表明随着 B₄C 含量的增加，涂层的耐蚀性呈现降低的趋势。

$$R_p = R_1 + R_2 \quad (1)$$

图 6 为五种涂层经过动电位极化测试后的表面

形貌，在激光熔覆过程中形成一定数量的微小缺陷是正常现象^[31-32]。从图 6 可以看出，涂层 S0 的表面点蚀坑数量和尺寸较小，这归因于在动电位极化过程中亚稳态点蚀坑的修复速度大于生长速度，亚稳态点蚀坑无法继续生长为稳定的点蚀坑。涂层 S0 未见明显的电偶腐蚀，这归因于该涂层均匀的组织成分。随着 B₄C 含量的增加，涂层表面的点蚀坑数量陡然增加，这可能与电偶腐蚀过程受到促进有关。

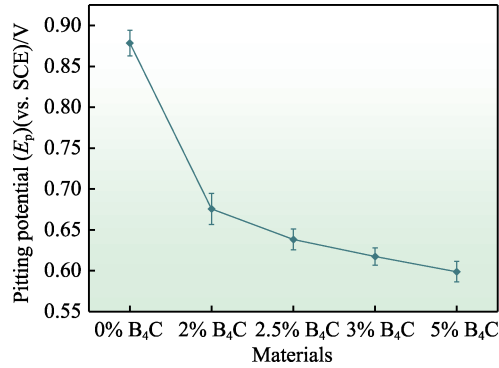


图 5 CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中的点蚀电位变化
Fig.5 Evolution of pitting potentials of CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C HEAs coating in 3.5% NaCl

为了研究涂层的钝化性能,在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中进行了电化学阻抗谱测试和动电位极化测试,结果如图 7 所示。涂层 S0 表现出最优的耐蚀性能,表现为半径最大的容抗弧和最低的钝化电流密度。随着 B₄C 含量的增加,容抗弧半径降低、低频模值降低、钝化电流密度增大,这表明涂层的耐蚀性能降低、钝化膜的稳定性下降。涂层 S0 的拟合电路为图 4d,其余的拟合电路为 7d, n 值为与试样表面均匀性相关的 CPE 指数,其值介于 0~1, n 值愈趋近于 1,表明形成的钝化膜越致密,耐蚀性能越好。拟合参数如表 2 所示。其中 n 值均在 0.75 以上,表明涂层形成了耐蚀性良好的稳定钝化膜。这与 Jiang 等^[9]的研究结果相一致。

表 2 CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 和 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中 EIS 的拟合参数
Tab.2 EIS fitting parameters of entropy alloy coating of CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C HEAs coating in 3.5% NaCl and 0.1 mol/L H₂SO₄ solution

Solution	Materials	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1/(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_1	$R_1/(10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2/(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_2	$R_2/(10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$
3.5% NaCl	S0	8.438	1.189	0.91	4.292	0.501	0.77	53.210
	S1	4.277	1.697	0.92	39.880	9.313	1.00	9.350
	S2	4.827	2.196	0.92	39.080	19.610	1.00	5.518
	S3	2.215	2.382	0.94	33.450	8.290	1.00	7.939
	S4	1.821	0.508	0.69	0.177	1.743	0.94	35.160
0.1mol/L H ₂ SO ₄	S0	2.786	8.957	0.89	2.448	18.260	0.87	5.606
	S1	6.988	20.750	0.88	2.588	6.620	0.89	2.120
	S2	29.67	9.562	0.82	4.024	2.555	0.87	1.364
	S3	17.89	3.020	0.89	2.080	18.050	0.88	3.263
	S4	18.59	1.773	0.80	2.764	23.850	0.76	1.898

表 3 CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中 EIS 的极化电阻
Tab.3 EIS polarization resistance of entropy alloy coating of CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C HEAs coating in 3.5% NaCl solution

Solution	S0	S1	S2	S3	S4
$R_p/(10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	57.502	49.230	44.598	41.389	35.337

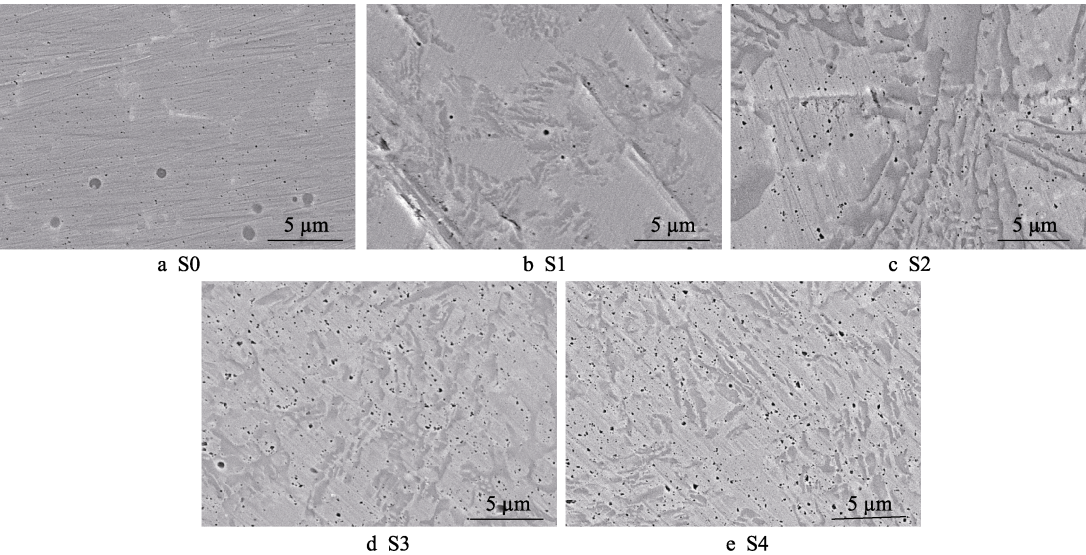


图 6 CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层在动电位极化后表面形貌
Fig.6 Surface topography of CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C HEAs coating after potentiodynamic polarization

2.4 浸泡实验

为了进一步研究涂层的耐蚀性能,采用浸泡实验验证涂层在活性溶解体系下的耐蚀性能,使用含有 5 mol/L HCl 的 3.5% NaCl 溶液作为浸泡介质浸泡 24 h。浸泡后的表面形貌如图 8 所示,其中涂层 S0 表面未见严重的腐蚀现象,表现出最优的耐蚀性。添

加不同含量 B_4C 的涂层表现出明显的选择性腐蚀的倾向,腐蚀反应发生在枝晶区域,这归因于第二相富集于枝晶间区域引发的电偶腐蚀^[22]。第二相具有较 FCC 相更高的腐蚀电位,在浸泡过程中充当阴极受到保护,而 FCC 相充当阳极受到腐蚀。随着 B_4C 含量的增加,枝晶的腐蚀反应更加严重。

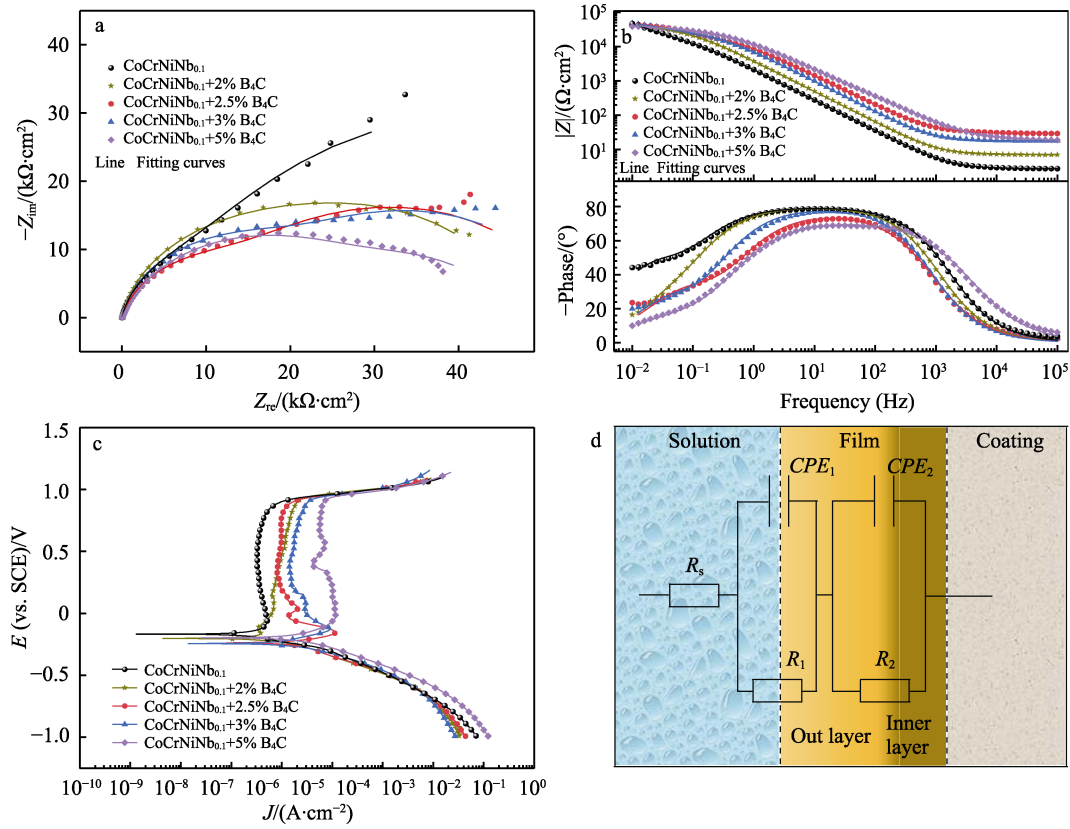


图 7 CoCrNiNb_{0.1}+x% B_4C 高熵合金涂层在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的奈奎斯特图 (a)、波特图 (b)、动电位极化曲线 (c) 及等效电路图 (d)

Fig.7 Nyquist plots (a), Bode plots (b), Potentiodynamic polarization curves (b), equivalent circuits plots (b) of CoCrNiNb_{0.1}+x% B_4C HEAs coating in 0.1 mol/L H_2SO_4 solution

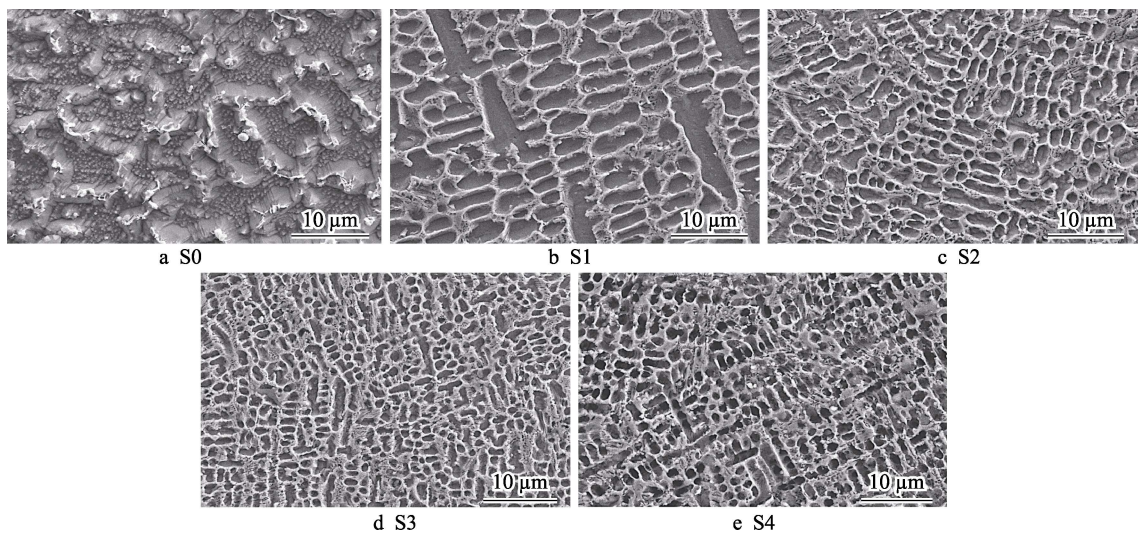
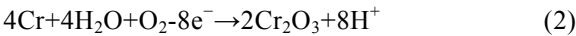


图 8 CoCrNiNb_{0.1}+x% B_4C 高熵合金涂层在含 5 mol/L HCl 的 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 图

Fig.8 SEM diagrams of CoCrNiNb_{0.1}+x% B_4C HEAs coating immersed in 3.5% NaCl solution containing 5 mol/L HCl for 24 h

3 分析与讨论

CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层的腐蚀机理如图 9 所示。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡前期, 如图 9a 所示, 涂层表面形成了一层具有一定保护作用的钝化膜, 阳极反应和阴极反应分别如式 (2) 和式 (3) 所示:



涂层中的 Cr 元素是构成钝化膜的主要元素^[20,30], 钝化膜的主要成分为 Cr₂O₃, 当电位增大至过钝化电位时, 点蚀过程开始发生。一方面, FCC 基体相和第二相之间的电位差将会导致电偶腐蚀的发生; 另一方面, 溶液中 Cl⁻ 的侵蚀将导致钝化膜的破裂。钝化膜的破裂处将是腐蚀反应的萌生位点。此时, 在钝化膜的破裂处将会形成“大阴极小阳极”的结构, 导致电偶腐蚀过程得到加速。此时, FCC 相将作为阳极相优先腐蚀, 而第二相作为阴极相受到保护, 具体反应过程如图 9b 所示。涂层中的金属原子将逐渐氧化成离子状态, 反应如式 (4) 所示。



综上所述, B₄C 含量对涂层的显微硬度和耐蚀性能有着显著的影响, 分析如下: S0 涂层的物相组成为简单 FCC 相和六方密排结构的有序 Laves 相, 这导致了低的显微硬度。B₄C 的加入导致了 Cr₇C₃、(Cr,Nb)₂₃(C,B)₆ 第二相的形成, 涂层形成了典型的枝晶结构, 枝晶间区域富集 Nb、C 和 B 元素。第二相的存在起到了第二相强化的作用, 在塑性变形过程中对位错的运动起到钉扎作用, 这是涂层显微硬度显著提升的原因。这表明该涂层体系的强化机制为第二相强化。另一方面, 涂层在腐蚀环境下会自发形成具有保护作用的钝化膜, 溶液中的侵蚀型离子将导致钝化膜的破裂, 若钝化膜的修复速度低于破裂速度, 腐蚀反应将在破裂萌发。第二相的存在会导致电偶腐蚀的发生, 电偶腐蚀的存在是涂层耐蚀性能劣化的主要原因。基体相相对于第二相具有较低的电位, 基体相由于较低的电位成为腐蚀反应发生的位点, 形成“大阴极小阳极”的结构, 电偶腐蚀过程进一步加速。这是涂层耐蚀性能劣化的原因。

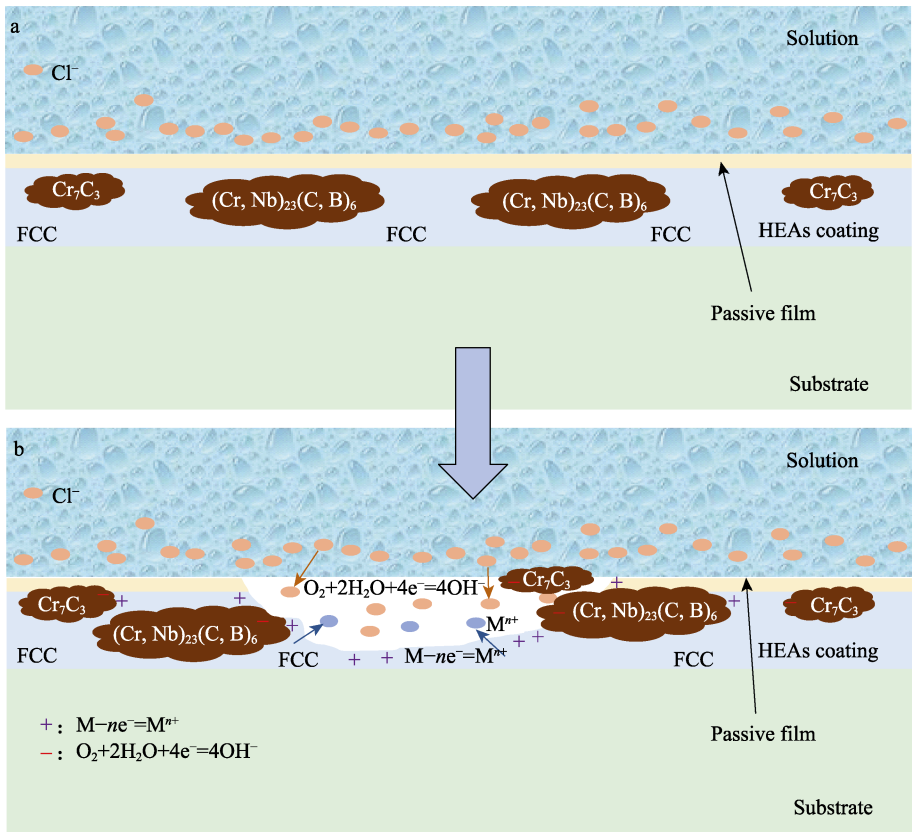


图 9 CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀过程示意图: (a→b) 变化顺序
Fig.9 Schematic diagram of corrosion process of CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C HEAs coating in 3.5% NaCl solution: (a→b) Change order

4 结论

1) CoCrNiNb_{0.1}+x% B₄C 高熵合金涂层的显微组

织主要由树枝晶组成, 其中 Co、Cr、Ni 元素均匀分布, 在枝晶区域形成了 FCC 相。Nb、Cr、B、C 元素富集于枝晶间区域形成了第二相。随着 B₄C 含量的增加, 枝晶间结构的相对含量显著增加。

2) B_4C 的加入在涂层中形成的第二相起到了第二相强化的作用, 导致了涂层硬度的显著升高。其中 B_4C 含量为 5% 的涂层较 B_4C 含量为 0% 的涂层硬度提升了约 5 倍。

3) 不含 B_4C 的 $CoCrNiNb_{0.1}$ 高熵合金涂层在 0.1 mol/L H_2SO_4 和 3.5% NaCl 溶液中表现出最优的耐蚀性能。随着 B_4C 含量的升高, 第二相与基体相之间的电偶腐蚀导致耐蚀性能劣化。

参考文献:

- [1] 赵连红, 王浩伟, 沈明禄, 等. 起落架用 30CrMnSiNi2A 钢表面 Cd-Ti 镀层在海水和盐雾环境中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 214-222.
ZHAO L H, WANG H W, SHEN M L, et al. Corrosion Behavior of Cd-Ti Coating on Landing Gear Surface of 30CrMnSiNi2A Steel in Seawater and Salt Spray[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 214-222.
- [2] LIU J, LI J, CHENG X, et al. Effect of Dilution and Macroseggregation on Corrosion Resistance of Laser Clad AerMet100 Steel Coating on 300M Steel Substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 325: 352-359.
- [3] FIGUEROA D, ROBINSON M J. Hydrogen Transport and Embrittlement in 300M and AerMet100 Ultra High Strength Steels[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1593-1602.
- [4] ARIF Z U, KHALID M Y, AL RASHID A, et al. Laser Deposition of High-Entropy Alloys: A Comprehensive Review[J]. Optics & Laser Technology, 2022, 145: 107447.
- [5] 刘一帆, 常涛, 刘秀波, 等. 高熵合金涂层的摩擦学性能研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 156-169.
LIU Y F, CHANG T, LIU X B, et al. Research Progress on Tribological Properties of High-Entropy Alloy Coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 156-169.
- [6] 王昕阳, 刘谦, 任海滔, 等. 钛元素含量对 $CoCrFeNiTi$ 高熵合金涂层硬度及耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 47-55.
WANG X Y, LIU Q, REN H T, et al. Effects of Ti Content on Hardness and Wear Resistance of $CoCrFeNiTi$ High-Entropy Alloy Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 47-55.
- [7] 高玉龙, 马国梁, 高晓华, 等. 激光熔覆 $CoCrNiMnTi_x$ 高熵合金涂层组织及耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 351-358.
GAO Y L, MA G L, GAO X H, et al. Microstructure and Wear Resistance of $CoCrNiMnTi_x$ High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 351-358.
- [8] FENG K, ZHANG Y, LI Z G, et al. Corrosion Properties of Laser Cladded $CrCoNi$ Medium Entropy Alloy Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 397: 126004.
- [9] JIANG D, CUI H Z, ZHAO X F, et al. Synergistic Improvement of Wear and Corrosion Resistance of $CoCrNiMoCB$ Coatings Obtained by Laser Cladding: Role of Mo Concentration[J]. Materials & Design, 2022, 219: 110751.
- [10] FU Y, HUANG C, DU C W, et al. Evolution in Microstructure, Wear, Corrosion, and Tribocorrosion Behavior of Mo-Containing High-Entropy Alloy Coatings Fabricated by Laser Cladding[J]. Corrosion Science, 2021, 191: 109727.
- [11] XU Y K, LI Z Y, LIU J R, et al. Microstructure Evolution and Properties of Laser Cladding $CoCrFeNiTiAl_x$ High-Entropy Alloy Coatings[J]. Coatings, 2020, 10(4): 373.
- [12] JIANG D, CUI H Z, CHEN H, et al. Wear and Corrosion Resistance Improvement of $(CoCrNi)_{72-x}B18Si_{10}Nb_x$ Coatings Obtained by Laser Cladding: Role of Nb Concentration[J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 105057.
- [13] 左润燕, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 $CoCrFeNiTi_x$ 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 363-370.
ZUO R Y, SUN R L, NIU W, et al. Microstructure and Properties of $CoCrFeNiTi_x$ High Entropy Alloy Coated by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 363-370.
- [14] LIU Z C, KONG D J. Effects of TiC Mass Fraction on Microstructure, Corrosive-Wear and Electrochemical Properties of Laser Cladded $CoCrFeNiMo$ High-Entropy Alloy Coatings[J]. Tribology International, 2023, 186: 108640.
- [15] XU Y K, WANG G, SONG Q, et al. Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of SiC Reinforced $Al_xCoCrFeNiTi_{1-x}$ High-Entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 437: 128349.
- [16] 马世忠, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 $CoCrFeNiW_x$ 高熵合金涂层的组织及性能[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 429-437.
MA S Z, SUN R L, NIU W, et al. Microstructure and Properties of $CoCrFeNiW_x$ High Entropy Alloy Coated by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 429-437.
- [17] GU Z, MAO P, GOU Y F, et al. Microstructure and Properties of $MgMoNbFeTi_2Y_x$ High Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings

- Technology, 2020, 402: 126303.
- [18] FANG Q H, CHEN Y, LI J, et al. Microstructure and Mechanical Properties of FeCoCrNiNb X High-Entropy Alloy Coatings[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2018, 550: 112-116.
- [19] MING K S, BI X F, WANG J. Realizing Strength-Ductility Combination of Coarse-Grained $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.3}$ Alloy via Nano-Sized, Coherent Precipitates[J]. *International Journal of Plasticity*, 2018, 100: 177-191.
- [20] CUI Z Y, WANG L W, NI H T, et al. Influence of Temperature on the Electrochemical and Passivation Behavior of 2507 Super Duplex Stainless Steel in Simulated Desulfurized Flue Gas Condensates[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 31-48.
- [21] WANG L W, DOU Y P, HAN S K, et al. Influence of Sulfide on the Passivation Behavior and Surface Chemistry of 2507 Super Duplex Stainless Steel in Acidified Artificial Seawater[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144340.
- [22] SCHNEIDER M, KREMMER K, LÄMMEL C, et al. Galvanic Corrosion of Metal/Ceramic Coupling[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 191-196.
- [23] FENG M Y, LIN T X, LIAN G F, et al. Effects of Nb Content on the Microstructure and Properties of CoCrFeMnNiNb_x High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 3835-3848.
- [24] LU X L, LIU X B, YU P C, et al. Effects of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₆₀/h-BN Self-Lubricating Anti-Wear Composite Coatings on 304 Stainless Steel by Laser Cladding[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 350-358.
- [25] LIU H X, XU Q, WANG C Q, et al. Corrosion and Wear Behavior of Ni₆₀CuMoW Coatings Fabricated by Combination of Laser Cladding and Mechanical Vibration Processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 621: 357-363.
- [26] WANG H J, ZHANG W, PENG Y B, et al. Microstructures and Wear Resistance of FeCoCrNi-Mo High Entropy Alloy/Diamond Composite Coatings by High Speed Laser Cladding[J]. *Coatings*, 2020, 10(3): 300.
- [27] SHI Y Z, COLLINS L, FENG R, et al. Homogenization of Al x CoCrFeNi High-Entropy Alloys with Improved Corrosion Resistance[J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 120-131.
- [28] LU Y S, LU C W, LIN Y T, et al. Corrosion Behavior and Passive Film Characterization of Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ Dual-Phase High-Entropy Alloy in Sulfuric Acid Solution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(8): 081506.
- [29] LIU H X, WANG C Q, ZHANG X W, et al. Improving the Corrosion Resistance and Mechanical Property of 45 Steel Surface by Laser Cladding with Ni₆₀CuMoW Alloy Powder[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228: S296-S300.
- [30] WANG Z, JIN J, ZHANG G H, et al. Effect of Temperature on the Passive Film Structure and Corrosion Performance of CoCrFeMoNi High-Entropy Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2022, 208: 110661.
- [31] WEN X, CUI X F, JIN G, et al. In-Situ Synthesis of Nano-Lamellar Ni_{1.5}CrCoFe_{0.5}Mo_{0.1}Nb_x Eutectic High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding: Alloy Design and Microstructure Evolution[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405: 126728.
- [32] LI X F, FENG Y H, LIU B, et al. Influence of NbC Particles on Microstructure and Mechanical Properties of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 485-494.