

激光熔覆 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金涂层的腐蚀 磨损性能

曹琛婕, 王彦芳, 张存修, 牛德文, 司玉冬, 斯佳佳, 石志强, 何艳玲

(中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 利用激光熔覆技术在 316L 不锈钢表面制备了 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金涂层, 分析了其组织结构、硬度、摩擦磨损、电化学腐蚀和腐蚀磨损性能。结果表明, 熔覆层成型良好, 表面无裂纹、气孔等缺陷。熔覆层主要由 fcc 固溶体相和 $(Fe, Cr)_2B$ 相组成, 微观组织以“柳条状”树枝晶为主, 结合区为平面晶, 与基体呈良好的冶金结合。熔覆层的平均硬度 $HV_{0.2}$ 为 6860 MPa, 约为基材的 3.5 倍。熔覆层在不同载荷下的摩擦系数均低于基材, 磨损量小于基材, 表现出明显优于基材的耐磨性。在 3.5% (质量分数, 下同) NaCl 溶液中, 熔覆层自腐蚀电流密度为 $4.74 \times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$, 低于基材 2 个数量级, 耐蚀性优异。在摩擦载荷与腐蚀耦合作用下, 熔覆层开路电位发生负偏移, 腐蚀倾向增大。随摩擦载荷增大, 自腐蚀电位负移, 自腐蚀电流密度增大, 摩擦促进腐蚀作用增大。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金涂层; 显微组织; 腐蚀磨损

中图分类号: TG178.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1439-08

海洋资源开发和海洋经济发展离不开先进海洋工程装备的支撑^[1]。但长期服役于海水环境下的工程装备及其关键部件(如泵、齿轮、轴和螺旋桨等)不可避免遭受海水的腐蚀和磨损, 严重威胁其服役安全, 已成为制约海洋工程及其装备发展的瓶颈和关键基础问题^[2-3]。开发耐磨防腐一体化的防护涂层, 是提升工程装备在海洋环境下的服役安全和稳定性的重要保障^[4-5]。

高熵合金由于独特的高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应, 使其展现出高硬度、优异的耐磨和耐蚀性能^[6-10], 是海洋工程装备领域有前景的防护涂层材料^[11-12]。目前常采用喷涂、电火花沉积、激光熔覆等技术制备高熵合金涂层^[13-15]。但喷涂涂层孔隙率高和界面结合力弱, 电火花沉积效率低, 很难适用于海洋苛刻环境。激光熔覆高的熔化温度和冷却速度, 可细化熔覆层组织; 且低的稀释率, 降低熔覆层和基体的元素互扩散, 使熔覆层保持设计成分且实现冶金结合, 在制备高熵合金涂层方面具有独特优势^[16-17]。例如, 彭振等^[18]在 H13 钢表面熔覆了 FeCoCrCuNiMoVSiB 高熵合金涂层, HV 硬度高达 7252 MPa, 约是 H13 基体的 3 倍, 且具有良好耐磨性。Wang 等^[19]发现激光功率 3000 W, 扫描速度 50 mm/s

熔覆的 CrFeCoNiMo 高熵合金涂层具有较高耐磨性。Wang 等^[20]熔覆的 $MoFe_{1.5}CrTiWAlNb_x$ 难熔高熵合金涂层, 耐磨性随 Nb 含量的增加而提高。Guo 等^[21]在 M2 钢基体熔覆的 $MoFeCrTiWAlNb$ 难熔高熵合金涂层, 当载荷 50 N, 摩擦 15 min, 磨损体积和摩擦系数分别为 $0.0787 mm^3$ 和 0.51, 均优于 M2 钢。Jiang 等^[22]熔覆的 TiZrAlNbCo 涂层, 自腐蚀电流密度为 $3.66 \times 10^{-9} A/cm^2$, 耐蚀性优异。Shon 等^[23]在铝合金表面熔覆的 CoCrFeNi 高熵合金涂层, 在 3.5% NaCl 溶液中展现了优异的耐腐蚀性。Zhang 等^[24]在 304 不锈钢上熔覆的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层, 具有 bcc 结构, 自腐蚀电流密度比基材低 1 个数量级。Gu 等^[25]熔覆的 NiCrFeTiBMo_x 高熵合金涂层具有比 904 L 不锈钢更优异的耐蚀性能。

高熵合金涂层展现了优异的耐磨耐蚀性能, 然而在腐蚀环境下的摩擦腐蚀交互作用行为鲜有报道。本工作采用激光熔覆技术在 316L 不锈钢表面制备 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金涂层, 研究涂层的组织结构、硬度、摩擦磨损、电化学腐蚀及在 3.5% NaCl 溶液中不同摩擦载荷下的摩擦腐蚀行为, 期望为海洋装备关键零部件的表面防护提供新的思路。

收稿日期: 2022-04-21

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2019MEM032)

作者简介: 曹琛婕, 女, 1996 年生, 硕士生, 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580, E-mail: 1835995335@qq.com

1 实验

实验选用的基体材料为 50 mm×50 mm×6 mm 的 316L 不锈钢板。熔覆前先用砂纸打磨去除表面氧化层,再用无水乙醇、丙酮去油去污。熔覆材料为采用气雾化法制备的 FeCrNiCoMoCuBSi 合金粉末,粉末粒度为 43~69 μm,化学成分如表 1 所示。采用 IPG YSL-6000 光纤激光器进行熔覆实验,预涂覆方式,预涂厚度 1 mm。采用 1 mm×10 mm 矩形光斑,Ar 气保护,熔覆工艺参数为:熔覆功率 2.5 kW,扫描速度 300 mm/min,搭接率 30%。

采用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (Cu Kα 衍射, λ=0.154 060 nm)分析熔覆涂层的物相,工作电压 30 kV,工作电流 20 mA,扫描范围 20°~100°,步长 0.02°。试样抛光后用王水腐蚀,采用 ZEISS 光学显微镜观察熔覆层组织形貌。采用 HV-100A 型显微硬度计测试熔覆层硬度,加载载荷 200 g,保载时间 5 s,从熔覆层表面到基体方向每隔 0.1 mm 取点,分析熔覆层显微硬度分布特征。

使用 MFT-EC4000 往复电化学腐蚀摩擦磨损试验机进行摩擦磨损、极化曲线、交流阻抗及腐蚀磨损耦合条件下的开路电位、摩擦系数和动电位极化测试。摩擦磨损测试采用直径为 4 mm 的 GCr15 为对磨副,试验时间 30 min,往复行程 5 mm,往复频率 2 Hz,摩擦载荷分别为 5、10、15 和 20 N。采用三电极体系测试熔覆层和基材在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线和交流阻抗谱。试样为工作电极,参比电极为 Ag/AgCl (饱和 KCl),辅助电极为石墨电极。开路电位稳定后先进行交流阻抗谱测试,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,电压振幅 5 mV;然后进行动电位极化测试,电压测试范围为 -500~1000 mV (vs OCP),扫描速度为 0.333 mV/s。腐蚀磨损是在腐蚀液和滑动摩擦共同作用下同步测试的,原理如图 1 所示。试样规格为 15 mm×10 mm×3 mm,实验前将样品封装后,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0.5 h 以上,使开路电位稳定。腐蚀磨损过程中,采用三电极体系,选用直径 5 mm 的 Al₂O₃ 球为对磨副,往复行程 5 mm,频率 0.5 Hz,法向载荷分别为 5、10、15 和 20 N,实验时间 100 min,其中不加载浸泡 10 min,加载滑动 80 min,卸载静置 10 min。采用 Rtec 3041 表面形貌仪测量磨损体积。

2 结果与分析

2.1 涂层相组成

图 2 为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层的 XRD 图谱。熔覆层由 fcc 固溶体相和(Fe,Cr)₂B 相组成。

表 1 熔覆粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of cladding powder (ω/%)

Fe	Cr	Ni	Co	Mo	Cu	B	Si
18	35	20	12	5	3	5	2

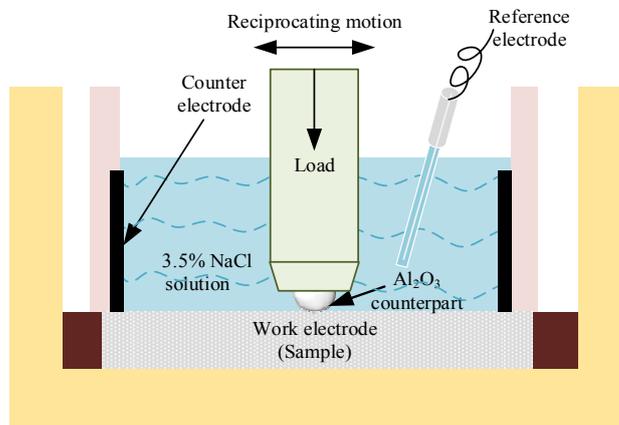


图 1 往复摩擦腐蚀装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the reciprocating tribocorrosion test

从图中可以看出,在衍射角为 43.26°、50.29°、74.35°、90.29° 和 95.58° 时,分别出现晶面指数是 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 的 fcc 固溶体相特征衍射峰。FeCrNiCoMoCuBSi 熔覆层除因具有高的混合熵促进各元素互溶外,激光熔覆的高温加热、快速凝固条件也促进了组元间的互溶,利于形成简单固溶体结构^[26]。另外,主要组元 Fe (0.1241 nm)、Cr (0.1249 nm)、Ni (0.1246 nm) 和 Co (0.1251 nm) 元素的原子尺寸相近且各原子间原子结合能小,元素抢占晶体点阵各结点位置的概率相同,也利于形成简单固溶体结构。而该体系中 B 元素原子分数高达 21%,且 B 对 Cr、Fe 的亲合力较大,部分 B 固溶于 fcc 相中,过量 B 则与部分 Cr、Fe 以金属间化合物的形式从 fcc 相中剥离^[27]。

2.2 涂层显微组织

图 3 为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层纵截面的显微组织。可以看出,熔覆层组织均匀、致密、无气孔等缺陷,熔覆层与基材形成了良好的冶金结合。熔覆层从底部到顶部呈现了不同的晶体生长形态组织特征。结合区主要为平面晶,熔覆层中部和顶部主要为“柳条状”树枝晶,且顶部枝晶组织明显细化。图 4 为熔覆层组织结构的 EDS 面扫描结果,树枝晶为(Fe,Cr)₂B 金属间化合物,而枝晶间灰色区域为 fcc 固溶体相。

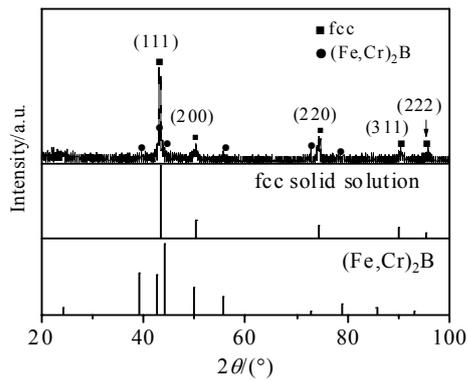


图 2 熔覆层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of the cladded coating

晶体生长形态主要是由熔覆层不同区域的温度梯度 (G) 和凝固速率 (R) 的比值决定的。在凝固初期, 靠近基材熔池的固液界面处不存在成分过冷, 熔融高熵合金粉末产生的热主要由基体散失, 界面温度梯度大, 凝固速率小, G/R 的比值最大, 形成了一层薄的平面晶, 使熔覆层与基材呈冶金结合, 提高了熔覆层

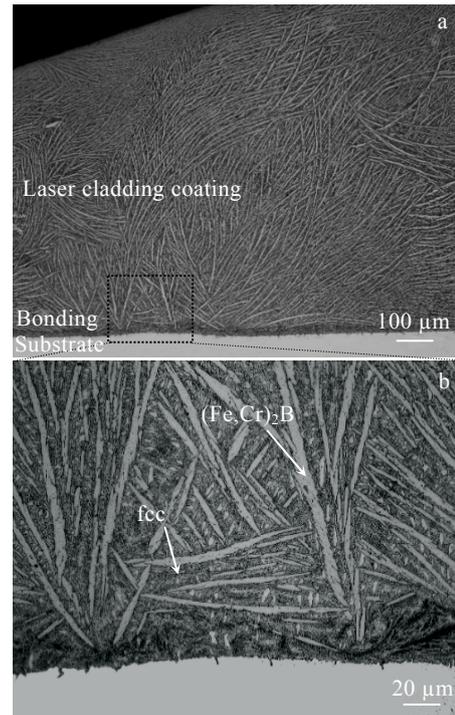


图 3 熔覆层的金相组织
Fig.3 Optical microstructures of the cladded coating

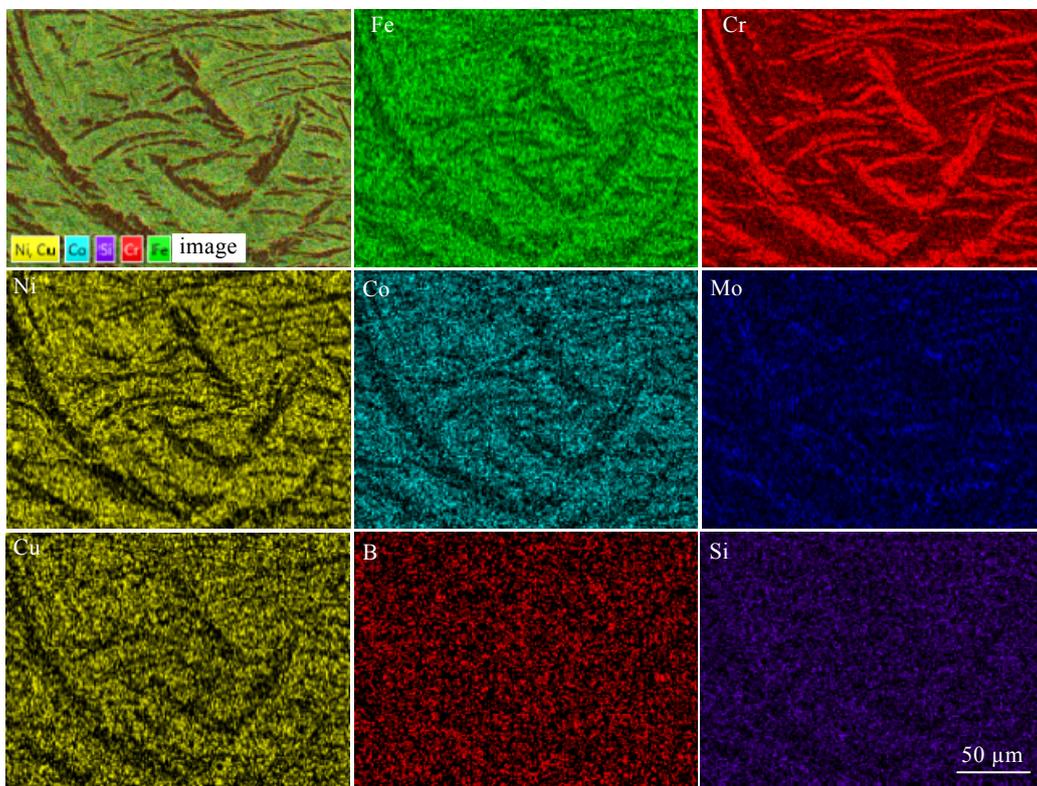


图 4 熔覆层的 EDS 元素面扫描
Fig.4 EDS element mappings of the cladded coating

结合强度。随凝固过程的进行，温度梯度逐渐减小，凝固速率增大， G/R 的比值减小，出现成分过冷区，平面晶前沿失稳，形成与热流方向相反的柱状晶。在熔覆层中部，随着凝固过程的进一步发展， G/R 的比值进一步减小，出现较大的成分过冷区，某些晶粒得以优先快速生长成树枝晶，且枝晶臂沿温度梯度大的方向的生长速度更快，加之熔池的扰动，形成具有弯曲形貌的“柳条状”树枝晶。熔覆层顶部热量主要通过表面热辐射散失，温度梯度小，凝固速率快，形成了细小的树枝晶。

2.3 涂层硬度

图 5 为激光熔覆 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金涂层截面硬度分布图。从熔覆区、结合区到基材硬度逐渐降低。熔覆层硬度波动不大，结合区由于基材的稀释作用，硬度较熔覆层下降。熔覆层最高硬度 ($HV_{0.2}$) 为 7418.6 MPa，平均硬度 ($HV_{0.2}$) 为 6860 MPa，约为基材的 3.5 倍。一方面硼化物为熔覆层的硬度做出一定贡献，另外激光熔覆中的快速冷却提高了高熵合金熔覆层中 Fe、Cr、Ni、Co 等元素的固溶极限，从而提高了熔覆层的硬度。

2.4 涂层滑动摩擦磨损性能

图 6 为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层(图 6a) 和 316L 基材 (图 6b) 在不同滑动载荷下，摩擦系数随时间的变化曲线。可以看出，摩擦过程主要分为跑合期和稳定期 2 个阶段。在跑合阶段，由于熔覆层表面具有一定粗糙度，与对磨副的接触后，摩擦系数迅速上升。随着往复循环次数的增加，颗粒不断地被剥落，在熔覆层表面与对磨副之间形成了具有阻隔作用的磨屑，且在摩擦过程中发生氧化反应生成具有减摩作用的摩擦层，摩擦系数趋于稳定且小于跑合期^[28-29]。载荷为 20 N 时，跑合期约为其他载荷条件下的 2 倍。稳定后的摩擦系数随载荷的增大而减小。根据公式(1):

$$f = S A_r / P \quad (1)$$

式中， f 为摩擦系数， S 为材料的剪切强度， A_r 为实际接触面积， P 为法向载荷，可知摩擦系数与材料强度、载荷及接触面积有关。熔覆层与摩擦副接触面积的增加速率小于载荷增加速率，因此，摩擦系数随载荷的增大而减小。316L 基材由于硬度低，摩擦表面与对磨副易粘着，摩擦系数波动较大。在相同条件下，熔覆层的跑合期和摩擦系数均小于基材，说明熔覆层在摩擦过程中的稳定性和减摩性优于基材。

图 7 为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层与基材在不同载荷下磨损量变化图，为方便比较，磨痕三维形貌图也一并插入了图中。从磨痕三维形貌可以看出，磨痕宽度和深度随摩擦载荷的增大而增大。在相同载荷

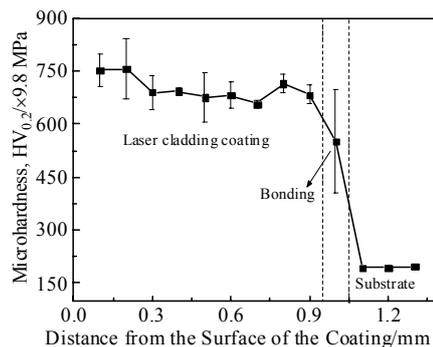


图 5 熔覆层显微硬度分布

Fig.5 Microhardness distribution of the cladded coating

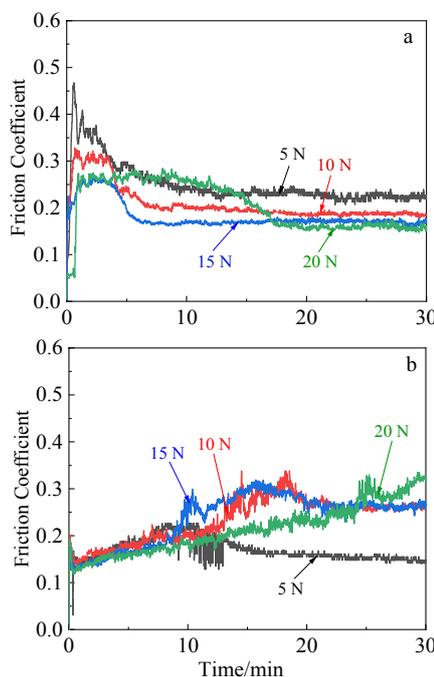


图 6 熔覆层和基材在不同载荷下的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of the cladded coating (a) and substrate (b) at various loads

下，熔覆层的磨痕明显比基材窄且浅。计算熔覆层磨损体积发现，熔覆层的磨损量明显低于基材，且载荷越大熔覆层和基材的磨损量差别越大。在载荷为 5、10、15 和 20 N 时，熔覆层和 316L 基材的磨损量之差分别约为 1.65×10^{-2} 、 7.15×10^{-2} 、 9.37×10^{-2} 和 $2.01 \times 10^{-1} \text{ mm}^3$ ，高熵合金熔覆层的耐磨性明显优于 316L 基材。

2.5 涂层电化学腐蚀性能

图 8 为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层和基材在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。熔覆层为阳极区无明显钝化和点蚀的均匀腐蚀。由于熔覆层中

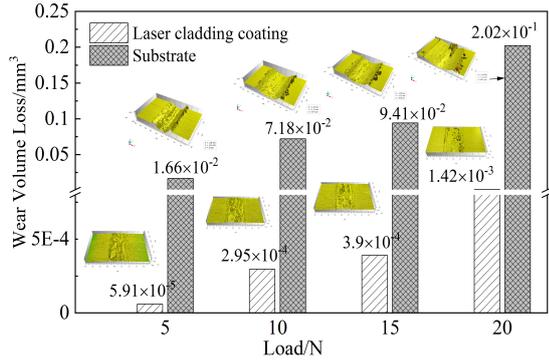


图 7 熔覆层与基材在不同载荷下的磨痕形貌与磨损量

Fig.7 Wear morphologies and volume loss of the cladded coating and substrate at various loads

的 Mo 元素在 NaCl 溶液中形成了稳定的 MoO_4^{2-} , 吸附在熔覆层表面, 有效抵抗了 Cl^- 的渗透及侵蚀, 避免了点蚀现象的产生^[30], 同时也降低了熔覆层的腐蚀速率。316L 不锈钢基材虽然出现了一段钝化区, 但随之也出现了明显的点蚀, 易加速材料的腐蚀。表 2 为利用 Tafel 外推法得到的腐蚀相关数据。基材的自腐蚀电位为 -0.3 V , 自腐蚀电流密度为 $1.04 \times 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 熔覆层的自腐蚀电位为 -0.11 V , 自腐蚀电流密度为 $4.74 \times 10^{-8}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。熔覆层比 316L 不锈钢具有更高的腐蚀电位, 自腐蚀电流密度和腐蚀速率比基材低约 2 个数量级, 展现出优异的耐腐蚀性能。

图 9 为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层和 316L 基材在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱。从图 9a 的 Nyquist 图中可以看出, 熔覆层和基材均出现了一个半圆形的容抗弧特征, 且熔覆层的容抗弧半径明显大于基材, 表明熔覆层具有更高的腐蚀阻力。图 9b 的 Bode 图, 反映了频率与阻抗模值和相位角的关系。熔覆层的阻抗模值和相位角均高于基材, 表明熔覆层

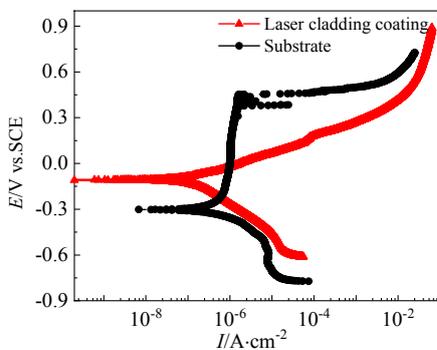


图 8 熔覆层与基材的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of the cladded coating and substrate

表 2 熔覆层及基材的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和腐蚀速率

Table 2 Corrosion potential, corrosion current density and corrosion rate of the cladded coating and substrate

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V vs. SCE}$	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Corrosion rate/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
Coating	-0.11	4.74×10^{-8}	5.69×10^{-4}
Substrate	-0.30	1.04×10^{-6}	1.23×10^{-2}

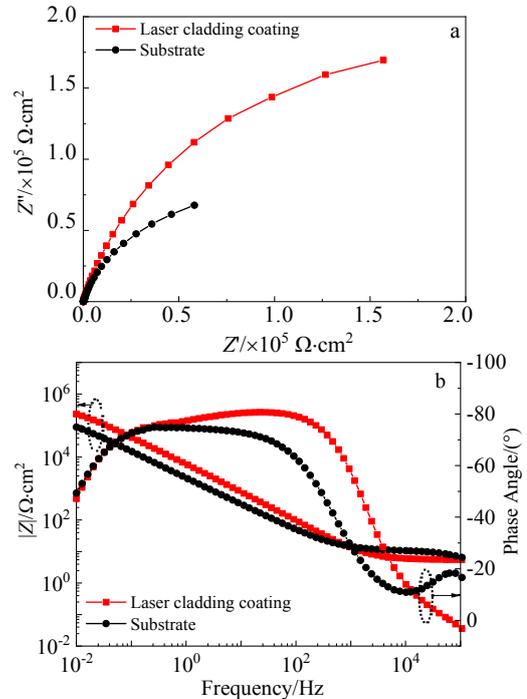


图 9 熔覆层和基材的阻抗图

Fig.9 EIS plots of the cladded coating and substrate: (a) Nyquist plots and (b) Bode plots

具有更高的腐蚀阻力和更强的表面钝化膜阻挡介质能力。交流阻抗所测结果与动电位极化曲线结果一致, 熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性优于 316L 不锈钢基材。这是由于 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层中具有比基体更高的 Cr、Ni、Co、Mo 等耐蚀元素含量, 这些元素由于鸡尾酒效应表现出协同效应, 从而使 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层展现出优异的耐蚀性。

2.6 涂层腐蚀磨损性能

图 10 为熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中, 不同载荷下开路电位和摩擦系数随时间变化曲线。开路电位变化可分为浸泡稳定阶段、加载后的滑动摩擦阶段及卸载后再钝化 3 个阶段。随着在 NaCl 溶液中浸泡时间延长, 熔覆层表面形成钝化膜, 开路电位趋于稳定。在加载瞬间, 由于熔覆层原本稳定的钝化状态遭到破化, 具有较高电化学活性的新鲜金属表面暴露于溶液中,

腐蚀速率加快，开路电位骤降。开路电位下降幅度随载荷的增大而增大。这是由于载荷越大，磨痕面积及磨损对熔覆层表面钝化膜的破坏面积越大，裸露出的新鲜金属表面越大，腐蚀速率也越快。在滑动摩擦阶段，开路电位出现小幅振荡，并趋于稳定。这是由于熔覆层表面保护膜被机械摩擦作用破坏，熔覆层中的 Cr、Ni、Co、Mo 等元素在腐蚀介质中发生再钝化，以此循环往复的钝化-摩擦破坏钝化-再钝化动态平衡的结果。卸载后，摩擦对钝化膜破坏作用消除，熔覆层又逐渐钝化，开路电位回升。5、10 和 15 N 摩擦载荷下，开路电位迅速恢复到摩擦前的水平，说明熔覆层的钝化能力强于摩擦对熔覆层表面的损伤，可以迅速恢复。当载荷 20 N 时，摩擦对熔覆层表面产生了较大的损伤，开路电位回升缓慢，10 min 难以恢复到摩擦前的水平。

介质中熔覆层的腐蚀摩擦也可分为前期不稳定的跑合阶段和中后期稳定磨损阶段。由于摩擦加载作用，摩擦系数急剧增大。跑合阶段，熔覆层表面浸泡形成的钝化膜在摩擦力作用下破裂，摩擦系数快速上升；随着表面膜的破坏和去除，接触表面粗糙度增大，磨屑被溶液推至凹陷处，摩擦系数在小范围内波动。摩擦的继续进行，熔覆层表面粗糙度逐渐增大，摩擦系数升高；同时不断有润滑作用的钝化膜形成，减小摩擦阻力，两者趋于平衡，摩擦系数也趋于稳定。在稳定磨损阶段，摩擦系数随施加载荷的增大而升高。这是由于摩擦载荷对熔覆层表面破坏作用使摩擦系数的增大大于钝化膜润滑作用使摩擦系数减小的结果。与在大气中的纯机械摩擦相比，腐蚀磨损的摩擦系数减小。这一方面是由于溶液的润滑作用，另一方面是因为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层中的 Cr、Ni、Mo 等元素在摩擦腐蚀过程中形成了低剪切强度的表面润滑膜，使摩擦系数减小。

图 11 为 FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中不同载荷下的动电位极化曲线。表 3 为利用 Tafel 外推法拟合得到的相关数据。从中可以看出，与静态腐蚀相比，摩擦加载后熔覆层的自腐蚀电位下降，自腐蚀电流密度增大，耐蚀性下降，说明摩擦促进了腐蚀。摩擦载荷越大，自腐蚀电位越负，自腐蚀电流密度越大。说明载荷越大，对熔覆层的腐蚀促进作用越明显。此外，在摩擦条件下，阳极极化均出现了一定的钝化区。这可能是由于摩擦在破坏初生钝化膜的同时，也促进了腐蚀液的流动，与高电位协同促进了高熵合金熔覆层中 Ni、Cr、Mo 等元素钝化膜的快速形成，进而起到减缓腐蚀的作用^[31]。当载荷增大到 20 N 时，钝化区范围急剧减小，此时摩擦对

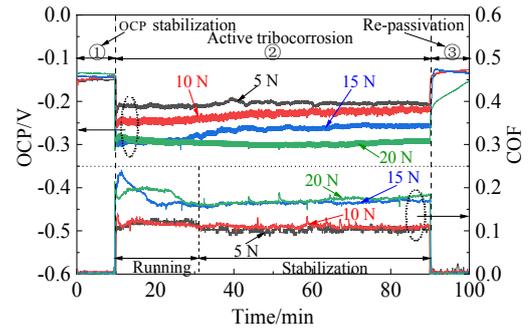


图 10 熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中不同载荷下的开路电位和摩擦系数随时间变化曲线

Fig.10 Change curves of open circuit potential (OCP) and friction coefficient (COF) with time in 3.5% NaCl solution at various loads for the cladded coating

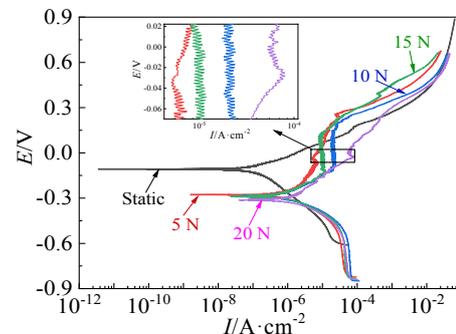


图 11 熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中不同载荷下的动电位极化曲线

Fig.11 Dynamic polarization curves of the cladded coating under different loads in 3.5% NaCl solution

表 3 熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中不同载荷下的电化学参数
Table 3 Electrochemical parameters of the cladded coating under different loads in 3.5% NaCl solution

Load/N	E_{corr}/V	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	Corrosion rate/ $mm \cdot a^{-1}$
Static	-0.107	4.74×10^{-8}	5.69×10^{-4}
5	-0.277	1.57×10^{-7}	1.849×10^{-3}
10	-0.287	2.67×10^{-7}	3.149×10^{-3}
15	-0.288	5.32×10^{-7}	6.259×10^{-3}
20	-0.318	8.07×10^{-7}	9.49×10^{-3}

钝化膜的破坏速度大于钝化膜的形成速度，腐蚀加剧。从图 11 中插图还可清晰看出，在滑动过程中，熔覆层的电流密度显示出一定程度的振荡。这主要是由于摩擦去钝化和熔覆层再钝化之间的动态平衡^[31]，这也反映了腐蚀磨损的交互作用。

3 结 论

1) FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金熔覆层由 fcc 固溶体相和(Fe,Cr)₂B 相组成, 结合区为平面晶, 熔覆层为“柳条状”树枝晶组织。

2) 由于固溶强化效应, 高熵合金熔覆层平均硬度(HV_{0.2}) 为 6860 MPa, 约为基材的 3.5 倍。摩擦系数随载荷的增大而减小, 磨损体积随载荷增大而增大。熔覆层在不同载荷下的摩擦系数均低于基材, 磨损量小于基材, 耐磨性明显优于基材。

3) 由于高的耐蚀元素含量和元素间的协同效应, 高熵合金熔覆层自腐蚀电位为-0.11 V, 自腐蚀电流密度为 $4.74 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比基材低 2 个数量级, 且比基材具有更大的容抗弧半径, 更高的阻抗模值和相位角, 耐腐蚀性能优于 316L 不锈钢基材。

4) 在 3.5% NaCl 溶液中, 施加摩擦载荷, 开路电位骤降, 摩擦腐蚀过程存在钝化-摩擦破坏钝化-再钝化的动态平衡。摩擦载荷增大, 熔覆层的开路电位下降、摩擦系数增大。增大载荷, 熔覆层自腐蚀电位下降, 电流密度增大, 腐蚀与磨损相互促进, 加速材料流失。

参考文献 References

- [1] Rohith K, Shreyas S, Vishnu Appaiah K B *et al.* *Materials Today-Proceedings*[J], 2019, 18(7): 4854
- [2] Yu Y, Xu N N, Zhu S G *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 69(10): 48
- [3] Du C H, Ba X Q, Yuan C Q. *Journal of Tribology-Transactions of the ASME*[J], 2021, 143(7): 71 701
- [4] Zhang M D, Zhou F, Wang Q Z *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(22): 31 780
- [5] Liu E Y, Zhang Y X, Wang X. *Industrial Lubrication and Tribology*[J], 2019, 71(6): 741
- [6] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al.* *Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [7] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(16): 6308
- [8] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [9] Ibrahim A, Ali M, Siddiqui M A *et al.* *Physics of Metals and Metallography*[J], 2021, 122(10): 1000
- [10] George E P, Dierk R, Ritchie R O. *Nature Reviews Materials*[J], 2019, 4(8): 515
- [11] Wu J, Chen Y J, Zhu H G. *Advanced Engineering Materials*[J], 2022, 24(8): 2 101 548
- [12] Nair R B, Arora H S, Ayyagari A *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(6): 1 700 946
- [13] Ashok M, Aamey A, Murty B S *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2020, 29: 857
- [14] Li J C, Huang Y X, Meng X C, *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2019, 21(8): 1 900 343
- [15] Sharma A. *Coatings*[J], 2021, 11(4): 372
- [16] Arif Z U, Khalid M Y, Al R A *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2022, 145: 107 447
- [17] Arif Z U, Khalid M Y, Rehman E U *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 68: 225
- [18] Peng Zhen(彭 振), Du Wendong(杜文栋), Liu Ning(刘 宁) *et al.* *Journal of Jiangsu University of Science and Technology, Natural Science Edition*(江苏科技大学学报, 自然科学版)[J], 2017, 31(1): 35
- [19] Wang H J, Zhang W, Peng Y B *et al.* *Coatings*[J], 2020, 10(3): 300
- [20] Wang H L, Liu Q B, Guo Y X *et al.* *Intermetallics*[J], 2019, 115: 106 613
- [21] Guo Y X, Liu Q B. *Intermetallics*[J], 2018, 102: 78
- [22] Jiang X J, Wang S Z, Fu H *et al.* *Materials Letters*[J], 2022, 308: 131 131
- [23] Shon Y K, Joshi S S, Katakam S *et al.* *Materials Letters*[J], 2015, 142: 122
- [24] Zhang S, Wu C L, Zhang C H *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2016, 84: 23
- [25] Gu Z, Peng W S, Guo W M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 408: 126 793
- [26] Zhang Yong(张 勇). *Advanced Technology in High-Entropy Alloy* (先进高熵合金技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 15
- [27] Xin B B, Zhang A J, Han J S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 489(1): 30
- [28] Li X W, Yeh J W, Liang J S *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(9): 12 911
- [29] Hua N B, Wang W J, Wang Q T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 861: 157 997
- [30] Chou Y L, Yeh J W, Shih H C. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(8): 2871
- [31] Yasir M, Zhang C, Wang W *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2016, 25: 1554

Tribocorrosion Behavior of Laser Cladding FeCrNiCoMoCuBSi High Entropy Alloy Coating

Cao Chenjie, Wang Yanfang, Zhang Cunxiu, Niu Dewen, Si Yudong, Si Jiajia, Shi Zhiqiang, He Yanling
(School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: The FeCrNiCoMoCuBSi high-entropy alloy coating was prepared on the surface of 316L stainless by laser cladding technology. The microstructure, hardness, wear, electrochemical and tribocorrosion properties of the coatings were studied. The results show that the cladded coating is well formed with no defects such as cracks and pores on the surface. The cladded coating is composed of fcc solid solution phase and (Fe,Cr)₂B intermetallic compound, the microstructure is dominated by “wicker-like” dendrites, and the bonding area is planar crystals, which has a good metallurgical bond with the 316L stainless. The average hardness (HV_{0.2}) of the coating is 6860 MPa, which is about 3.5 times that of the substrate. The cladded coating shows significantly better wear resistance than the substrate under different loads with the lower friction coefficient and the less wear amount. In 3.5wt% NaCl solution, the self-corrosion current density of the coating is $4.74 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is two orders of magnitude lower than that of the substrate, showing excellent corrosion resistance. Under the coupling effect of friction load and corrosion, the open circuit potential of the coating shifts negatively and the corrosion tendency increases. With the increase of friction load, the free-corrosion potential moves negatively, the free-corrosion current density increases, and the effect of friction promoting corrosion increases.

Key words: laser cladding; high entropy alloy coating; microstructure; tribocorrosion

Corresponding author: Wang Yanfang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, P. R. China, E-mail: wang@upc.edu.cn