CL60钢表面激光熔覆CoCrNi中熵合金组织与 性能研究

陆雯,张鹏

大连交通大学詹天佑学院(中车学院), 辽宁 大连

收稿日期: 2025年4月8日; 录用日期: 2025年5月12日; 发布日期: 2025年5月21日

摘要

为提升城轨车轮用钢CL60的表面硬度耐蚀性,采用激光熔覆技术在CL60钢表面制备了CoCrNi中熵合金 熔覆层,通过正交实验法研究不同激光熔覆工艺参数对制备CoCrNi中熵合金涂层,分析激光功率、扫描 速度、送粉率对涂层微观组织的影响,并对涂层的显微硬度、熔覆层的耐腐蚀性能进行讨论。并研究了 熔覆层的相组成、元素分布和耐腐蚀性能。结果表明,CoCrNi中熵合金熔覆层与基体形成了良好的冶金 结合,无裂纹、气孔等缺陷;熔覆层由单一FCC相组成,熔覆层顶部主要为等轴晶,上部为蜂巢状的胞状 晶,中部主要为柱状晶组织,底部为细小的平面晶。Cr富集在晶界处,晶内主要为Co、Cr、Ni、Fe。CoCrNi 中熵合金熔覆层的电荷转移电阻(19470 Ω·cm²)高于CL60钢基体的极化电阻(760 Ω·cm²),耐蚀性明显 高于CL60钢基体。

关键词

中熵合金,熔覆层,热处理,激光熔覆,CoCrNi中熵合金,车轮用钢

Research on the Microstructure and Properties of CL60 Steel Surface Laser Cladding with Medium Entropy Alloy CoCrNi

Wen Lu, Peng Zhang

Zhan TianYou College (CRRC College) of Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

Received: Apr. 8th, 2025; accepted: May 12th, 2025; published: May 21st, 2025

Abstract

To enhance the surface hardness and corrosion resistance of CL60 steel used in urban rail wheels, a CoCrNi medium entropy alloy cladding layer was fabricated on the surface of CL60 steel by laser cladding technology. The effects of different laser cladding process parameters on the preparation of CoCrNi medium entropy alloy coating were investigated by orthogonal experiments. The influences of laser power, scanning speed and powder feeding rate on the microstructure of the coating were analyzed, and the microhardness and corrosion resistance of the coating were discussed. The phase composition, element distribution and corrosion resistance of the cladding layer were also studied. The results show that the CoCrNi medium entropy alloy cladding layer forms a good metallurgical bond with the substrate, without cracks, pores and other defects. The cladding layer is composed of a single FCC phase, with equiaxed grains at the top, honeycomb-like cellular grains in the upper part, columnar grains in the middle and fine planar grains at the bottom. Cr is enriched at the grain boundaries, while Co, Cr, Ni and Fe are mainly distributed in the grains. The charge transfer resistance of the CoCrNi medium entropy alloy cladding layer (19470 $\Omega \cdot cm^2$) is higher than the polarization resistance of the CL60 steel substrate.

Keywords

Medium Entropy Alloy, Cladding Layer, Heat Treatment, Laser Cladding, CoCrNi Medium Entropy Alloy, Wheel Steel

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC ① Open Access

1. 引言

CL60 钢作为一种常用的中碳优质碳素结构钢,具有较高的强度、硬度和弹性,常被用于制造轴、弹簧圈、轮轴、各种垫圈、凸轮、钢绳等受力较大、在摩擦条件下工作,要求较高强度、耐磨性和一定弹性的零件。然而,在实际应用中,CL60 钢的表面性能,如耐磨性、耐腐蚀性和抗氧化性等,往往难以满足一些特殊工况的需求。例如,在铁路货车车轮应用中,CL60 钢车轮长期处于高负荷、摩擦以及恶劣的环境条件下,车轮表面容易出现磨损、擦伤等问题,不仅影响车轮的使用寿命,还可能对铁路运输安全构成威胁。

CoCrNi 中熵合金自 2014 年由 Wu 等人[1]首次提出,因其在单相 FCC 结构的 CrCoNiFeMn 高熵合金 及其具有同类型相结构的子系统合金中具有最佳的强度和韧性的力学组合而开始引起人们的注意。与传统合金相比,钴铬镍中熵合金具有较高的强度与良好的塑性、韧性的平衡,在室温和高温下都具有较好的力学性能。同时,该合金还具备出色的耐腐蚀性能和抗氧化性能,在航空航天、能源、化工等领域展现出广阔的应用前景。然而,要将 CoCrNi 中熵合金更好地应用于实际构件,需要合适的制备与加工技术。激光熔覆技术作为一种高效、精确的材料表面改性技术,且成本较低,能够将二者的优点结合,在基体表面制备出性能优异的 CoCrNi 中熵合金涂层。随着激光熔覆技术在制备 CoCrNi 中熵合金涂层中的应用日益广泛,研究人员不断探索激光熔覆 CoCrNi 中熵合金的新方法、新途径,力求提高涂层的性能和质量,拓展其应用范围。

激光熔覆技术作为一种重要的材料表面改性技术,近年来得到了广泛的研究和应用。该技术利用高 能激光束将熔覆材料与基体表面快速熔化并凝固,冷却速度极快(达 106℃/s 以上) [2] [3],在基体表面形 成一层与基体呈冶金结合的涂层,从而实现对基体表面性能的优化。激光熔覆技术具有加热速度快、冷 却速度快、稀释率低、热影响区小等优点,能够精确控制熔覆层的成分和组织,制备出高性能的表面涂 层。通过激光熔覆技术在 CL60 钢表面制备钴铬镍中熵合金涂层,能够充分发挥两者的优势,实现材料表 面性能的定制化设计,具有重要的理论意义和实际应用价值。

由于 Cr 和 Ni 等钝化元素的加入, CoCrNi 中熵合金在腐蚀环境中具有很强的稳定性[4]。Liu [5]发 现涂层的耐蚀性与涂层的相组织、组织的均匀性和致密性以及钝化膜有关。为了提高电容式静电电平 传感器电极的耐腐蚀性能, 延长其使用寿命, 采用激光熔覆的方法在电极表面制备了 CoCrNi 中熵合金 涂层,并对涂层的组织和性能进行了全面的研究。实验表明, 该涂层对静电液位传感器电极具有优良 的耐腐蚀性能,为延长其使用寿命提供了保证。同样为了提高雨量计的耐腐蚀性, 延长其使用寿命, Liu [6]采用激光熔覆技术在雨量计外壳表面制备了一层 CoCrNi 中熵合金涂层。实验表明涂层的抗点蚀 性能优异,在不同 ph 值的酸性雨水中具有优异的耐腐蚀性。曾东保[7]等人在汽车用不锈钢表面激光熔 覆制备了致密均匀的 CoCrNi 中熵合金涂层,研究表明该涂层中均匀分布的 Cr 元素在腐蚀条件下形成 致密的钝化膜,与 3.5%的 NaCl 溶液之间起到了良好的屏障作用,从而显著提高了涂层的耐腐蚀性。 Liu [8]采用 SLM 技术制备了铁基非晶增强的 CoCrNi 中熵合金,铁基非晶梯度为 0、3、5、7 wt%。室 温下, CoCrNi-5mg 试样屈服强度、硬度比纯 CoCrNi 分别提高 27.5%、34.7%,且断裂伸长率达 24%。 低温下,SLM 制备样品的屈服强度与断裂塑性显著提升。铁基非晶材料含量的增加导致腐蚀电流密度 的降低,从而显着提高了耐蚀性。当铁基非晶材料含量达到 7%时,CoCrNi 中熵合金具有优异的耐腐 蚀性。

在众多性能指标里,耐磨性不仅关乎材料的使用寿命,更在实际应用场景如机械制造、航空航天等领域起着决定性作用。高耐磨的特点使 CoCrNi 中熵合金具有广泛的应用前景。陈凯[9]等人成功在 45 钢表面制备的 CoCrNi 中熵合金涂层,涂层由面心立方单相固溶体构成,显示出优异的成形质量和均匀致密的组织结构。该涂层的硬度显著高于基体,并且在摩擦磨损性能方面表现出良好的效果。Zhu [10]运用激光熔覆技术,在 AISI 1045 钢基体上成功制备致密 CrCoNi 中熵合金涂层,研究其微观结构、耐腐蚀性与摩擦学性能。显微观察显示,涂层为单相面心立方结构,呈柱状晶,还探讨了细胞亚结构及元素分离现象。在 0.1 mol/L HCl 溶液中的动电位极化试验表明,相比基体,CrCoNi 涂层因多级动电位极化行为,耐蚀性更高。干滑动摩擦试验显示,涂层凭借超细组织和高硬度,摩擦学性能显著增强。

正交实验可以对不同参数对熔覆效果的影响程度进行量化分析。根据实验结果重点关注和控制关键 参数,提高工艺的稳定性和可靠性,获得性能更优异的涂层。张玥[11]通过正交法进行工艺参数优化,激 光熔覆制备出了成型良好,稀释率低,无明显缺陷的 CoCrNi 中熵合金涂层,并对涂层的组织成份、耐腐 蚀性能和力学性能进行了探究。熔覆层在 3.5 wt%的 NaCl 溶液和 0.5 mol/L 的 H2SO4 溶液环境中均具备 优秀的耐腐蚀性能。力学性能方面,去应力退火能有效提高熔覆层的显微硬度,熔覆层在常温的拉伸性 能良好,且冲击功随着温度的降低而提高,无韧脆转变现象发生。卢青天[12]同样使用正交实验优化后的 参数,在低碳钢表面制备了 CoCrNi-FeNi 软硬相间的网状结构涂层。相比于中熵合金涂层和因瓦合金涂 层,该涂层组织更为细化,具有优异的耐磨性和抗热疲劳性能。

本研究旨在深入探究 CL60 钢表面激光熔覆钴铬镍中熵合金的组织与性能,通过对熔覆工艺参数的 优化,获得高质量的熔覆层,并系统研究熔覆层的微观组织、力学性能、耐磨性能、耐腐蚀性能等,揭示 激光熔覆工艺参数、微观组织与性能之间的内在联系,为 CL60 钢的表面强化和性能提升提供理论依据 和技术支持,推动其在更多领域的应用。

2. 激光熔覆工艺实验材料及方法

2.1. 实验材料

基材选取 CL60 钢,材料名称为优质碳素结构钢,是列车普遍采用的辗钢车轮。基体材料为在车轮上 截取的钢材尺寸为 50 mm × 50 mm × 10 mm。基板材料的组织为珠光体和铁素体,其材料化学成分见表 1。熔覆实验前先用磨床将其表面杂质处理,再用乙醇清洗基材表面,处理完成后熔覆涂层。激光熔覆实 验所用的合金粉末采用中行迈特公司提供的 CoCrNi 中熵合金粉末,粉末的粒径为 53~105 μm,粉末纯 度均在 99.5%以上,粉末形貌如图 1 所示,化学成分如表 2 所示。

Table 1. Composition of CL60 steel substrate (wt%) 表 1. CL60 钢基板成分 (质量分数/%)

元素	С	Si	Mn	Р	S	Fe
CL60	0.55~0.65	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.040	Bal.

 Table 2. Chemical composition of CoCrNi medium-entropy alloy powder(wt%)

 表 2. CoCrNi 中熵合金粉末化学成分(质量分数/%)

元素	Со	Cr	Ni	0	N
CoCrNi	32.83	33.14	33.61	0.022	0.011



Figure 1. The morphology of CoCrNi medium-entropy alloy powder 图 1. CoCrNi 中熵合金粉末形貌

2.2. 涂层制备

本次熔覆实验使用了德国 taifun. k 320 L-TR 光纤激光器,其最大输出功率为 14.8 kW。试验中氩气 保护气,流量为 5 L/min,光斑直径 4 µm。制造均匀且高质量的单道熔覆层,对于确保熔覆层的高质量和 几何精度至关重要。故而本次选择激光功率、熔覆速率和送粉率这三个加工参数作为正交因子,并通过 熔覆层稀释率、硬度、成型系数这三个检测参数进行正交分析,以期得到理想的熔覆层。正交实验的因 素和水平详细列在表 3 中。

Table 3. Factors and levels of the orthogonal experiment 表 3. 正交实验因素和水平							
水亚亦旱		水平	水平				
水十安里	激光功率 P/W	扫描速度 Vs/(mm·s ⁻¹)	送粉率(g·min ⁻¹)				
1	1600	6	15				
2	2000	8	20				
3	2400	10	25				

3. 结果与讨论

3.1. 正交实验的结果与分析

图 2 为不同工艺参数下 CrCoNi 中熵合金熔覆层宏观形貌。观察到九组实验参数下的熔覆层外观,均 未产生明显裂纹等缺陷。1、2、3表面颗粒感强,这可能是激光功率过低。热输入少,导致粉末不能充分 融化,凝固后表现为宏观形貌的不平整。4、5、7、8表面颜色发黄,是激光功率高,扫描速度低,粉末 表面的激光能量密度异常增大,熔覆材料烧损或碳化引发的烧灼的现象。



Figure 2. Macroscopic morphology of the CrCoNi medium-entropy alloy cladding layer 图 2. CrCoNi 中熵合金熔覆层宏观形貌

如图 3 为 CrCoNi 中熵合金单道熔覆截面形貌,其中(a)~(i)试样分别对应正交表中 1~9 组参数。其中, 2、3 出现了裂纹, 3 出现了明显的气孔。主要原因是激光功率过低导致能量分布不均, 粉末未能完全熔 化,材料表面不能快速熔融,进而引起热应力集中导致裂纹形成;随着激光功率的提高,裂纹和气孔的 问题得到了显著改善。5送粉速率过大,粉末不能充分熔化,从而在熔覆层中产生气孔。7、8激光功率 过大,扫描速度低,能量密度过高,熔池过热导致组织疏松,产生少量气孔。9扫描速率过快,激光与材 料表面作用时间不足,无法完全熔化材料表面,导致气孔的产生。



Figure 3. Cross-sectional morphology of the experimental pieces of 9 groups of single-pass cladding in the orthogonal experiment

图 3. 正交实验9组单道熔覆实验件截面形貌

在高能激光束下,熔覆粉末和基体都会发生一定程度的熔化,两者之中的元素也会因此发生扩散, 熔覆层与基体二者的元素扩散程度一般用稀释率来表示,如图 4 所示。W 表示熔覆的宽度,H 代表熔覆 的高度,h 代表熔覆的深度。涂层的几何稀释率可用式(1)计算。

$$\eta = \frac{h}{H+h} \tag{1}$$

成型系数的计算公式为:

$$P = \frac{W}{H} \tag{2}$$



Figure 4. Schematic diagram of the dilution rate 图 4. 稀释率示意图

显微硬度的测量结果以及稀释率、成型系数的计算结果如表4所示。

		实验因素				
试件 激光	激光功率 P/W	扫描速度 Vs/(mm·s ⁻¹)	送粉率 (g·min ⁻¹)	稀释率(%)	显微硬度(HV)	成型系数
1	1600	6	15	31.82	162.770	5.411
2	1600	8	20	18.42	192.913	3.526
3	1600	10	25	16.91	182.475	3.748
4	2000	6	20	20.50	186.550	3.887
5	2000	8	25	16.32	171.783	3.778
6	2000	10	15	29.92	180.987	6.733
7	2400	6	25	22.64	155.650	3.822
8	2400	8	15	52.14	174.434	8.529
9	2400	10	20	37.60	179.013	6.278

Table 4. Test Results of the orthogonal experiment 表 4. 正交实验测试结果

表 5 展示了各因素和水平下的涂层稀释率极差分析结果。其中,N 为特定因素下某一水平的所有结 果之和;n 为特定因素下某一水平结果的算术平均值;R 为不同水平之间的极差值。极差 R 可以表示某 一因素发生改变时对试验结果影响的大小。极差 R 值越大就表示该因素的变化对试验结果影响越大,是 主要因素,反之是次要因素。

各因素对涂层稀释率的影响程度排序为激光功率 > 送粉速率 > 扫描速度;各因素对熔覆层显微硬度的影响顺序为:送粉率 > 扫描速度 > 激光功率;各因素对涂层成型系数的影响顺序排列为:送粉率 > 激光功率 > 扫描速度。为了获得耐磨性更好的涂层,选择涂层的最佳工艺参数是激光功率 2000 W,扫描速度 10 mm/s,送粉率 20 g/min。

参数	激光功率 A/W	扫描速度 B/(mm·s ⁻¹)	送粉率 C/(g·min ⁻¹)
\mathbf{K}_1	21.57	25.43	36.34
K_2	21.55	27.71	24.42
K3	37.94	27.91	20.29
R	16.39	2.48	16.05
K_1	179.39	168.32	172.73
K_2	179.77	179.71	186.16
K3	169.70	180.83	169.97
R	10.07	12.51	16.19
K_1	4.23	4.37	6.90
K2	4.80	5.28	4.56
	参数 K ₁ K ₂ K ₃ R K ₁ K ₂ K ₃ R K ₁ K ₂	参数激光功率 A/WK121.57K221.55K337.94R16.39K1179.39K2179.77K3169.70R10.07K14.23K24.80	参数激光功率 A/W扫描速度 B/(mm·s ⁻¹)K121.5725.43K221.5527.71K337.9427.91R16.392.48K1179.39168.32K2179.77179.71K3169.70180.83R10.0712.51K14.234.37K24.805.28

 Table 5. Range analysis of the influence of process parameters on the quality of the cladding layer

 表 5. 工艺参数对熔覆层质量影响的极差分析

续表				
	K3	6.21	5.59	3.78
	R	1.98	1.22	3.12

3.2. 物相组成分析

首先,利用德国 Bruker 公司生产的型号为 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD),以铜靶,2°/min 的扫描 速率,精确分析熔覆层的物相组成。通过图 5 可知,在 CrCoNi 熔覆粉末以及涂层的衍射峰位置基本相 同,分别对应 FCC 相的(111),(200),(220),(311)四个晶面,表明通过激光熔覆技术成功制备出了 FCC 单相涂层[13],通过 Nelson-Riley 线性外推法,可以算出涂层的晶格常数 a = 3.563Å。可以看出,熔覆层 的相组成为面心立方相(FCC),最强衍射峰为(111)晶面。有研究表明,FCC 相在(111)平面上排列极为致 密,晶粒各向异性极强,动态钝化倾向极强。此外,原子通常在(111)面取向上具有更紧密的排列形式和 更强的结合能,因此可以现出更高的力学性能和优异耐磨性[14]。



Figure 5. XRD diffraction patterns of CrCoNi cladding powder and coating 图 5. CrCoNi 熔覆粉末及涂层的 XRD 衍射图谱

3.3. 显微组织分析

将抛光后的试样用无水乙醇清洗,并使用腐蚀液进行腐蚀,使组织形貌清晰。腐蚀液为2号卡林腐 蚀剂,具体成分为:5g的CuCl₂,100ml的HCl以及100ml的无水乙醇。随后采用泰思肯IRA-3-XMH 扫描电子显微镜(SEM)对截面形貌进行细致观察。图6和图7是最优工艺参数下熔覆层的宏观形貌与涂 层中的晶体组织生长状态的SEM照片。熔覆层呈现典型的等轴晶→胞状晶→柱状晶的晶体形态转变,这 是温度梯度分布差异较大引起的。这种结构与陈凯等人[9]通过激光熔覆CrCoNiMEA所得微观组织相同。 根据凝固理论[15],在熔覆过程中,晶体的生长形态受温度梯度(G_L)和凝固速率(S_R)的影响。在熔覆初期, 激光照射使得温度迅速升高,温度梯度大而凝固速率相对较小,且基体与熔覆层成分不同,存在相互扩 散的情况,阻碍了晶粒生长,晶粒迅速成核后无法顺利长大,此时晶体生长以平面状生长为主,晶体生 长较为稳定,界面相对平整,在基体熔化区和热影响区之间产生一条亮带,这表明熔覆层与基材形成了 良好的冶金结合。随着纵向高度的升高,S_R增大,G_L虽逐渐减小,但G_L仍较大时,固液界面前沿的温 度下降迅速。这使得晶体在垂直于界面的方向上有更强烈的生长趋势,因为沿着这个方向热量散失更快, 原子更容易在固液界面处堆积并结晶。此时,晶体倾向于以柱状晶的形态生长,柱状晶会沿着温度梯度 的方向,即热量传递的反方向择优生长,呈现出较为规则、细长的形态,且生长方向较为一致。在熔覆 层上部,凝固速率极大而温度梯度几乎为零,此时整个熔池沿熔覆层外缘各向散热,晶体容易形成等轴 晶结构,晶体生长的方向性不明显,组织相对较为粗大。



Figure 6. Macroscopic morphology of the CoCrNi coating 图 6. CoCrNi 涂层的宏观形貌



Figure 7. Crystal growth states in the laser-clad CrCoNi coating: (a) Morphology of the selected area; (b) Equiaxed crystals; (c) Columnar crystals

图 7. 激光熔覆 CrCoNi 涂层中的晶体生长状态: (a)选区形貌; (b)等轴晶; (c)柱状晶

3.4. 元素组成成分分析

为了研究熔覆涂层纵向的成分分布情况,对熔覆层沿纵向进行了线扫描分析,结果如图 8(a)所示。 由图可知,熔覆层顶部主要由 Cr、CO、Ni 三种元素组成,其中 Cr 元素有少量析出。熔覆层中下部的元 素分布非常均匀,Cr、CO、Ni 三种元素基本上为等原子比分布。熔覆层底部存在一定基材的稀释,Fe 的 含量明显要比熔覆层的中上部高一些。



Figure 8. (a) Line scanning results of the laser-clad CrCoNi coating; (b) Morphology of the heat-affected zone 图 8. (a) 激光熔覆 CrCoNi 涂层线扫描结果; (b)热影响区形貌

为了进一步确定热影响区 Fe 的析出情况,对热影响区的形貌进行观察,如图 8(b)所示。由于基体中铁的渗出,在冷却过程中和 C 发生共析反应,形成黑白相间的珠光体。

为了进一步分析激光熔覆涂层内部元素分布的情况,本研究采用 EDS 能谱分析仪对涂层等轴晶区域 进行了面扫描分析。扫描结果可知,三种涂层中各元素分布较均匀且无明显偏析现象,进一步印证涂层 与基体冶金结合良好。由图 9(a)的数据可以看出,晶粒的主要成分为 Cr、Co、Ni,其次是 Fe。Co、Cr、 Ni 三种元素的摩尔百分数分别为 31.87、33.72、31.59,摩尔比接近 1:1:1,则该合金涂层的熵值为 1.1R, 符合中熵合金定义。

由图 9(b)的数据可以看出,晶界亮区主要为 Cr 元素较其他元素富集在晶界处;晶内灰暗区主要为 Co、Ni、Fe,较为均匀分布。在合金凝固过程中,Co、Cr、Ni 这 3 种元素相互作用、共同结晶,最终形 成等轴晶组织。在合金体系中,它们以近似等摩尔比比例存在,彼此在晶格中相互固溶,协同决定了合 金等轴晶的形成与相关特性,比如晶体结构、力学性能等。



Figure 9. Results of EDS surface scanning analysis 图 9. EDS 面扫分析结果

为了更好地确定图 9(b)中等轴晶区域的形成原因,对 CoCrNi 涂层该区域 A、B 位置进行了 EDS 点 扫描,点扫描位置如图 9(b)所示,扫描结果如表 6 所示。A 点为晶内暗区,主要组成元素是等原子笔的 Co、Cr、Ni 和少量 Fe、C 组成。B 点为明区,主要由 Co、Cr、Ni、Fe、C 组成,其中 Cr 元素有少量析 出,形成了晶界。其中 Cr 和 C 元素具有较小的混合焓,在晶间富集时发生偏析,形成了富 Cr 碳化物,

根据图 5 的 XRD 结果,显示富 Cr 碳化物为 Cr₂₃C₆和 Cr₇C₃,以细小弥散的形式分布在晶界中。在外力 作用下,位错运动到这些粒子附近时,会受到阻碍,需要消耗更多的能量才能继续运动,从而提高了材料的强度和硬度。

在 CoCrNi 涂层中也可以发现一些黑点。为了确定成分,我们选取涂层的黑点 C 进行 EDS 分析,结果如表 6 所示。从图中可以看出,黑点是由合金涂层和基体中的所有元素组成的,包括 Co、Cr、Ni、Fe、C。这表明这些黑点可能是在涂层过程中导致粉末不完全熔融和快速凝固形成的气孔。

成分	А	В	С
Cr	29.26	30.44	30.90
Fe	4.81	4.74	4.76
Co	30.58	26.95	30.30
Ni	29.37	27.77	29.06
С	5.98	9.14	4.97

 Table 6. Table of EDS point composition analysis of the laser-clad CrCoNi coating(at%)

 表 6. 激光熔覆 CrCoNi 涂层 EDS 点成分分析表(原子百分比%)

3.5. 显微硬度

为了使 CrCoNi 激光熔覆涂层在提高硬度的同时,改善其韧性和综合力学性能,对涂层进行淬火、回 火的热处理。淬火热处理参数为 850℃后保温 2 小时,快速水冷。淬火可能产生较大残余应力,要结合回 火处理使用。在 550℃回火,保温 2 小时,空冷。如图 10 所示为激光熔覆 CrCoNi 涂层最优工艺参数下 单道试样的纵截面热处理前后的显微硬度分布图。其中,每个测试点间相距 100 µm,且每个试样是测试 三次之后计算相应的平均值。

从图中可以看出,在最优工艺参数下,熔覆层的硬度范围大致在 220 HV~240 HV 之间。在熔覆层与 基板的熔合线区域,存在着两种显著的影响因素。其一,因该区域冷却速率极快,在熔合线附近形成了 一层细密的平面晶结构。这层细小的平面晶起到了增强硬度的作用,使得熔合线附近的硬度得到提升。 其二,在热影响区以及熔合线附近,部分基体原子会以扩散的方式溶入熔覆层的晶格当中。这种原子的 固溶过程会导致熔覆层晶格发生畸变,而晶格畸变又进一步促进了硬度的提高。相较于熔合线附近,熔 覆层中部为柱状晶区尺寸相对较大,其显微硬度相比熔合线附近有所下降。而在熔覆层顶部的等轴晶区, 受到空气对流等外界因素的作用,尺寸有所减小。晶粒尺寸的减小,使得显微硬度又呈现出一定程度的 上升。

热影响区的硬度突然增大,这可能是因为热影响区中的珠光体提高硬度。基体的硬度也较原本的240 HV降低了,这可能是元素扩散与稀释造成的。激光熔覆时,基体中的合金元素可能向熔覆层扩散,造成 基体表面一定深度内合金元素例如Cr含量降低,会削弱固溶强化和弥散强化等作用,导致基体硬度降低。 另外,激光熔覆产生的热应力在随后的冷却过程中若部分松弛,会使基体内部的残余应力状态改变。残 余压应力的降低可能使材料在受外力时更容易发生塑性变形,宏观表现为硬度下降。熔覆层的整体硬度 较基体没有提升,这可能是因为基体的稀释效应,基体材料混入熔覆层,改变其成分,使得熔覆层硬度 没有提高。

热处理之后的熔覆层硬度有较大幅度的提升,从熔覆层顶端平缓过渡到基体。热处理前后涂层在硬 度及硬度过渡方面存在差异,这可能是在激光熔覆时,熔覆层与基体之间存在较大的温度梯度,在冷却 过程中会产生很大的热应力。这种热应力在热影响区集中,可能导致局部晶格畸变过大,位错大量堆积, 从而使热影响区硬度突变增大。但这种硬度增大往往是不均匀的,且可能伴随着较大的内应力,对涂层 整体性能不利。回火处理后消除了这种热应力,同时淬火处理提高了熔覆层硬度,消除了硬度突变。同 时,回火使涂层的组织结构更加稳定,减少了因组织不稳定而导致的硬度波动。稳定的组织有利于位错 运动的均匀性和协调性,从而使涂层在整体上表现出更高的硬度。



Figure 10. Microhardness of the laser-clad CrCoNi coating before and after heat treatment 图 10. 热处理前后激光熔覆 CrCoNi 涂层的显微硬度

3.6. 耐腐蚀性测试

3.6.1. 交流阻抗

电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)方法是对体系施加一系列小振幅正弦交 变扰动信号,收集体系的响应信号、测量其阻抗谱,根据数学电路模型或等效电路模型对阻抗谱进行分 析、拟合,了解体系内部信息的方法。在本文中,可通过电化学阻抗测试拟合得到的材料的阻抗数值, 来间接评价材料的耐腐蚀性能。

图 11 为 60 钢基体和 CoCrNi 中熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图。从阻抗 图中可以看出,容抗弧直径由大到小为: CoCrNi > 基体,说明 CoCrNi 中熵合金试样的阻抗值大。阻抗 Bode 图反映材料在不同频率下的阻抗模值的响应,低频区模值直接关联材料的耐腐蚀性能,较高的模值 说明材料的抗腐蚀性能更好。模值图高频区主要反映溶液电阻和涂层表面电荷转移过程的响应。

在含 Cl-介质中,钴铬镍的钝化膜局部破坏,发生局部点蚀萌生,暴露出活性的金属基底,形成微电池,局部活化区域的电荷转移电阻急剧下降。此时整体阻抗由未破坏的钝化膜(高阻)和活化点(低阻)并联组成,实测阻抗可能低于 CL60 钢的均匀腐蚀层。CL60 钢即使腐蚀速率高,其表面会形成较厚的 Fe(OH)₃/FeCO₃层,这些产物虽导电性差,但覆盖完整,阻抗不会极低。

Bode 相位角图中,相位角峰值的宽度和高度表征材料表面钝化膜或涂层的致密性及电化学反应的活跃程度。60 钢基体因缺乏保护性涂层,腐蚀速率最快,CoCrNi 在中频区(-1~100 Hz)出现宽而高的相位角峰(接近-65°),表明涂层表面形成了稳定的钝化膜,电化学反应被显著抑制,CoCrNi 中熵合金显著提升了涂层的致密性和钝化能力,耐蚀性最优。



Figure 11. Nyquist diagrams and Bode diagrams of the CL60 steel substrate and the CoCrNi medium-entropy alloy cladding layer in a 3.5% NaCl solution

图 11.60 钢基体和 CoCrNi 中熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图



Figure 12. Equivalent circuit diagram 图 12. 等效电路图

图中, Rs: 溶液电阻; R_{ct}: 电极的电荷转移电阻; CPE_{dl}: 由双电层电容 Cd 和弥散指数 nd 组成; CPE_f: 由膜层电容 Cf 和弥散指数 nf 组成; R_f: 膜层电阻

60 钢、CoCrNi 中熵合金熔覆层试样阻抗数据分别采用图 12(a)、(b)所示等效电路对交流阻抗数据进 行拟合,拟合数据呈现在表 7。等效电路中的 Rs、Rf 和 Rct 分别表示溶液电阻、膜层电阻和电荷转移电 阻。从表中可以看出,基底 60 钢试样电荷转移电阻 Rct 较小,为 760.5 Ω.cm²。两种材料的电荷转移电阻 Rct 由大到小为: 19470 Ω.cm²(CoCrNi) > 760.5 Ω.cm²(60 钢)。通过对比分析可以发现, CoCrNi 中熵合金 熔覆层试样的耐蚀性能优于基体 60 钢。

 Table 7. Fitting results of electrochemical impedance spectroscopy

 表 7. 电化学阻抗谱拟合结果

样品	Rs (Ω .cm ²)	$Cf(\mu F.cm^{-2})$	nf	$Rf(\Omega .cm^2)$	Cd (μ F.cm ⁻²)	nd	Rct (Ω .cm ²)
基体	6.33				860.8	0.827	760.5
CoCrNi	28.41	45.87	0.729	843.1	18.55	0.954	19470

3.6.2. 极化曲线



Figure 13. Polarization curves of the CL60 steel substrate and two different high-entropy alloy cladding layers in a 3.5% NaCl solution

图 13.60 钢基底和两种不同的高熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线图

Table 8. Fitting results of the polarization curves

 表 8. 极化曲线拟合结果

	Ecorr(V)	Icorr (µA·cm ⁻²)	Eb(V)
基体	-1.064	100.9	-0.388
CoCrNi	-1.066	3.033	-0.352

极化曲线分析可以了解材料的腐蚀行为和电化学性能。对 2 组试件进行动电位极化扫描,通过 Tafel 直线外推得出电化学参数。图 13 为 60 钢基底和 CoCrNi 中熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲 线图。从图中可以看到,基体的极化曲线在较高负电位区域表现出较大的电流密度,这意味着在腐蚀环 境中,基体可能更容易发生腐蚀。相比基底 60 钢试样,CoCrNi 试样的极化曲线整体往左边移动,说明 材料的中熵合金熔覆层试样腐蚀电流降低。表 8 为对应的拟合参数,60 钢基底的自腐蚀电流密度 Icorr 最 大,为 100.9 μA·cm⁻²,自腐蚀电位为-1.064 V。材料击破电位 Eb 较小为-0.388 V,说明材料的耐腐蚀性 能较差;CoCrNi 试样的降低至 3.033 μA·cm⁻²,同时击破电位值增大。CoCrNi 中熵合金熔覆层具有更好 的钝化能力和抗 Cl-侵蚀性能。因此,两种材料在 3.5% NaCl 溶液中耐蚀性排序为:CoCrNi > 60 钢基底。 这与阻抗测试结果基本一致。

4. 结论

本文通过正交实验在 CL60 钢表面制备较为致密、成分均匀、无裂纹气孔等缺陷的 CoCrNi 中熵合金 涂层。最佳工艺参数为激光功率 2000 W,扫描速度 10 mm/s,送粉率 20 g/min。

1)利用最佳工艺参数所制备涂层的平均硬度在 240 HV,略低于 CL60 钢基材。淬火处理提高了熔覆 层整体硬度,回火处理后消除了热应力,熔覆层的平均硬度高于基材 CL60 钢,最高达到 380 HV。

2) CoCrNi 熔覆层在 3.5 wt%的 NaCl 溶液环境中具备优秀的耐腐蚀性能, CoCrNi 中熵合金熔覆层的 电荷转移电阻(19470 Ω.cm²)高于 CL60 钢基体的极化电阻(760 Ω.cm²), 耐蚀性明显高于 CL60 钢基体,能 对基板起到良好的保护作用。

本文只对 CoCrNi 熔覆层的微观组织、元素分布、物相组成、显微硬度和电化学腐蚀行为进行研究, 来说明 CoCrNi 熔覆层对 CL60 钢具有强化作用,后续可考虑磨损与腐蚀两者共同作用对的涂层影响。

参考文献

- Wu, Z., Bei, H., Otto, F., Pharr, G.M. and George, E.P. (2014) Recovery, Recrystallization, Grain Growth and Phase Stability of a Family of FCC-Structured Multi-Component Equiatomic Solid Solution Alloys. *Intermetallics*, 46, 131-140. <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.024</u>
- [2] 王华明, 张凌云, 李安, 等. 金属材料快速凝固激光加工与成形[J]. 北京航空航天大学学报, 2004, 30(10): 962-967.
- [3] 费群星,张雁,谭永生,等. 镍基合金激光熔覆成形的快速凝固组织特征研究[J]. 应用激光,2007,27(3):169-174.
- [4] Qiao, J.W., Bao, M.L., Zhao, Y.J., Yang, H.J., Wu, Y.C., Zhang, Y., *et al.* (2018) Rare-Earth High Entropy Alloys with Hexagonal Close-Packed Structure. *Journal of Applied Physics*, **124**, Article 195101. <u>https://doi.org/10.1063/1.5051514</u>
- [5] Liu, C., Qiu, X., Wang, Z. and Peng, J. (2022) Microstructure and Corrosion Properties of Laser Cladding CoCrNi Medium-Entropy Alloy Coating Used in Capacitive Static Level. *Metals and Materials International*, 29, 1940-1950. https://doi.org/10.1007/s12540-022-01340-3
- [6] Liu, C., Qiu, X., Peng, J. and Wang, Z. (2023) Structure and Properties of Laser Cladding CoCrNi Multicomponent Alloy Coating Used in Rain Gauge. *Optics and Lasers in Engineering*, 163, Article 107458. <u>https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2022.107458</u>
- [7] 曾东保,何毅鹏,廖文宇. 汽车用不锈钢表面激光熔覆 CoCrNi 中熵合金熔覆层微观组织及耐蚀性研究[J]. 矿冶 工程, 2024, 44(3): 145-148, 155.
- [8] Liu, J., Li, B., Zhang, S., Liu, G., Ying, H., Li, D., et al. (2024) Fabrication of Iron-Based Amorphous Reinforced CoCrNi Medium-Entropy Alloys by Selective Laser Melting: Enhancement of Mechanical Properties and Improvement of Corrosion Resistance. Intermetallics, 164, Article 108103. <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108103</u>
- [9] 陈凯, 崔承云, 赵恺, 等. 45 钢表面激光熔覆 CoCrNi 中熵合金涂层组织与性能[J]. 材料科学与工艺, 2023, 31(3): 48-55.
- [10] Zhu, Q., Zhou, X., Yang, F., Ji, Y., Kong, Y., Bi, A., et al. (2023) Microstructure Formation, Corrosion Properties, and Tribological Properties of Laser-Cladded CoCrNi Medium-Entropy Alloy Coatings. *Materials Letters*, 347, Article 134649. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134649</u>
- [11] 张玥. 激光熔覆 CrCoNi 中熵合金涂层的制备工艺与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [12] 卢青天. 激光熔覆 CoCrNi-FeNi 涂层的热疲劳性能和磨损性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2024.
- [13] Tan, X., Tang, Y., Tan, Y., Deng, Q., Jiao, H., Yang, Y., et al. (2020) Correlation between Microstructure and Soft Magnetic Parameters of Fe-Co-Ni-Al Medium-Entropy Alloys with FCC Phase and BCC Phase. Intermetallics, 126, Article 106898. <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106898</u>
- [14] Yang, H., Meng, L., Luo, S. and Wang, Z. (2020) Microstructural Evolution and Mechanical Performances of Selective Laser Melting Inconel 718 from Low to High Laser Power. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, Article 154473. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154473
- [15] Hemmati, I., Ocelík, V. and De Hosson, J.T.M. (2011) Microstructural Characterization of AISI 431 Martensitic Stainless Steel Laser-Deposited Coatings. *Journal of Materials Science*, 46, 3405-3414. https://doi.org/10.1007/s10853-010-5229-2