

激光熔覆 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 复合涂层组织形貌及耐蚀性能研究

赵珊, 兰元阔, 郭文敏, 于淞百, 李梦奇

邵阳学院 机械与能源工程学院, 湖南 邵阳 422000

摘 要 : 针对海洋工程装备因长期腐蚀致使其关键零部件表面受损严重的问题, 本研究基于激光熔覆技术, 探究了激光功率和离焦高度对激光熔覆 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 复合涂层微观组织与腐蚀行为的影响规律。结果表明, 激光熔覆涂层呈现出典型的树枝晶结构, 主要由 FCC 结构的 (Co, Cr, Fe, Ni) 相、共晶碳化物相及相组成, 分别对应了涂层截面微观组织中的枝晶组织、枝晶间组织和析出相。研究获得了最优激光熔覆制备工艺参数: 激光功率为 1000 W, 离焦高度为 3 mm, 扫描速度为 10 mm/min, 送粉率为 15 g/min, 气流量为 15 L/min, 搭接率为 50 %。在最佳工艺下制备的涂层致密均匀。电化学分析结果表明, 涂层的耐腐蚀性能优异, 主要归因于涂层表面的钝化膜具有高稳定性、高阻抗、对溶液中阴离子的敏感程度越低以及腐蚀反应速率低等综合优势。

关 键 词 : 涂层; 激光熔覆; 微观形貌; 腐蚀

Research on the Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Cladding $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ Composite Coatings

Zhao Shan, Lan Yuankuo, Guo Wenmin, Yu Songbai, Li Mengqi

Mechanical and Energy Engineering, Shaoyang University, Shaoyang, Hunan 422000

Abstract : Marine engineering equipment has been subject to long-term corrosion, resulting in serious surface damage to its key components. To address this problem, this study explored the effects of laser power and height from the laser focus on the microstructure and corrosion behavior of laser cladding $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ coatings based on laser cladding technology. The results show that the laser cladding coatings present a typical dendritic structure, which is mainly composed of (Co, Cr, Fe, Ni) FCC structure phase, eutectic carbide phase and phase. The three phase structures correspond to the dendrite structure, interdendritic structure and precipitation phase in the cross-sectional microstructure of the coatings. The study obtained the optimal laser cladding preparation process parameters: laser power of 1000 W, height from laser focus of 3 mm, scanning speed of 10 mm/min, powder feeding rate of 15 g/min, gas flow rate of 15 L/min, and overlap rate of 50%. The coating prepared under the optimal process is dense and uniform. The electrochemical analysis results show that the coating has excellent corrosion resistance, which is mainly attributed to the comprehensive advantages of the passivation film on the coating surface, such as high stability, high impedance, low sensitivity to anions in the solution, and low corrosion reaction rate.

Keywords : coating; laser cladding; microstructure; corrosion

钻井平台、风电平台、水下采矿机器人等海洋工程装备长期处于腐蚀磨损共存的复杂工况, 致使其关键零部件表面受损严重, 甚至会导致灾难性故障^[1-2]。开发新型的涂层防护材料与技术是解决极端环境下材料腐蚀磨损耦合失效的有效方法之一。其中, 高熵合金 (HEA) 具有高硬度、优异的耐磨和耐蚀性能^[3-6], 是海洋工程装备有前景的防护涂层材料之一。

激光熔覆技术因热源集中可控, 涂层稀释率低且热影响区小, 基体与涂层间良好的冶金结合等优势, 在功能性涂层领域得到广泛应用^[7]。Zhuang 等^[8]报道了激光熔覆技术在风电叶片表面改性中的应用, 有效提高了叶片的耐蚀性和耐磨损性, 为风电设备的长期稳定运行提供了技术保障。Liu 等人^[9]报道了激光熔覆 CoCrNi 涂层在酸性雨水中的腐蚀电流密度比 304 不锈钢低 2 个数量级。激光熔覆工艺参数的优化对涂层性能至关重要。Zhu 等^[7]在综述中强调, 激光熔覆技术能够通过调整激光功率、扫描速度和送粉率, 可以减少激光熔覆过程中可能产生的缺陷, 如孔隙和裂纹等, 进而提高涂层的致密性和结合强度, 最终改善涂层的耐腐蚀性能和耐磨性。Shang 等人^[10]采用不同激光功率制备了 $\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{30}\text{Mo}_{20}\text{B}_3\text{C}_3$ 非晶纳米晶涂层。研究发现, 较低的激光功率会导致非晶相和 Cr_{23}C_6 含量较高, 涂层具有更高

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2022JJ50175), 湖南省教育厅科研基金 (21A0465) 和邵阳学院研究生创新项目 (CX2022SY063)。

作者简介: 赵珊 (1986.05-), 女, 汉族, 湖南省邵阳市人, 研究生, 职称: 助理工程师, 研究方向: 机械相关。

的硬度和更好的耐磨性。Cr元素与非晶相的共存促进了涂层在腐蚀磨损过程中的钝化，有利于提高涂层的抗腐蚀性能。此外，研究发现在CoCrFeNi高熵合金中添加Mo、Nb等元素能够同时提高合金的耐腐蚀性能^[11-12]。

本研究基于时效析出强化的设计思想，在CoCrFeNi基高熵合金中采用Mo、Nb、W、Si、C进行掺杂，设计了一种Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂高熵复合材料。探究了激光焦点距离基体的高度（即离焦高度）与激光功率对CoCrFeNi基复合涂层的微观组织以及耐腐蚀性能的影响规律，重点揭示了涂层的耐腐蚀机理。

一、试验

（一）粉末材料

选用Fe、Co、Cr、Ni、Mo、Nb、W、Si、C高纯单质（99.99%）粉末为原料，将原料按照表1所示名义成分经过真空自耗电极弧炉反复熔炼获得成分均匀的合金铸锭（ZH001，盘星新型合金材料有限公司，常州，中国）。采用气雾化制粉设备（HERMIGA 100-30 V2ICC，盘星新型合金材料有限公司，常州，中国）将合金锭融化，采用高速气流将金属液雾化冷却后形成球形粉末颗粒。雾化气压为4 MPa。

表1 Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂气雾化粉末名义化学成分 (at.%)
Table 1 Nominal chemical composition of Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂ aerosolized powder (at.%)

元素	Fe	Co	Cr	Ni	Mo	Nb	W	Si	C	元素
含量 (at.%)	18	24	20	23	7	3	1	2	2	含量 (at.%)

（二）涂层制备

基体选用304不锈钢，样品尺寸为60 mm×60 mm×12 mm。304不锈钢的化学成分如表2所示。在制备涂层前，将304不锈钢基体采用砂纸研磨去除材料表面的氧化层及油污。

选用Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂粉末作为原料，采用高纯Ar气保护的激光熔覆系统（Weld Star-M3000，长沙天辰激光科技有限公司，长沙，中国）在304不锈钢表面制备合金涂层。激光熔覆涂层制备的工艺参数如表3所示。

表2 304不锈钢基体材料的化学成分
Table 2 Chemical composition of 304 stainless steel matrix material

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
含量 (wt.%)	0.017	0.45	1.12	0.030	0.002	16.72	10.09	2.03	0.046	余

表3 激光熔覆工艺参数
Table 3 Laser cladding process parameters

序号	功率 (W)	离焦高度 (mm)	扫描速度 (mm/s)	搭接率 (%)	送粉量 (g/min)	保护气 (L/min)
1	900W	3	10	50	15	15
2	1000W	3				
3	1100W	3				
4	1000W	2				
5	1000W	3				
6	1000W	4				
7	1000W	5				
8	1000W	6				

（三）涂层的微观组织表征

采用用X射线衍射仪（AL-2700B，丹东奥龙仪器有限公司，丹东，中国）对激光熔覆涂层的表面进行物相鉴定。采用场发射扫描电镜（Tescan Mira4，Tescan公司，布尔诺市，捷克）对激光熔覆涂层的横截面微观形貌进行表征，工作电压为20 keV，束流为1 nA。

（四）电化学测试

将涂层样品背面连接导线后冷镶嵌在环氧树脂中，通过机械抛光，仅预留面积为1 cm²的涂层表面暴露在外。用配有三电极电池系统的电化学工作站（CHI600E，上海辰华仪器有限公司，上海，中国）对涂层的腐蚀行为进行电化学测试。采用3.5 wt.%的NaCl溶液作为腐蚀电解液。使用饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，铂片电极作为辅助电极，制备的测试样品作为工作电极。每个样品进行三种测试，分别为开路电位（open circuit potential, OCP）、电化学阻抗谱（Electrochemical impedance spectroscopy, EIS）和动电位极化曲线（Potentiodynamic polarization curve, PDP）。所有测试均在室温（25℃）下进行。测量所制备样品的开路电位（OCP）约30分钟，以获得相对稳定的涂层表面。PDP曲线的电位范围为-0.5 V_{SCE}至1.5 V_{SCE} vs. OCP，电位扫描速率为1mV/s。EIS测量在OCP下以100 kHz至10 mHz的频率范围进行，施加10 mV正弦信号幅度。

二、结果与讨论

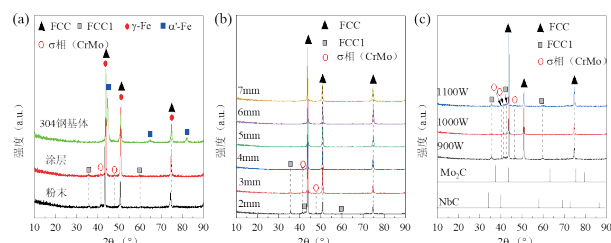
（一）Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂涂层的相结构

图1（a）为304不锈钢基体、Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂粉末及激光熔覆涂层的XRD图谱。由图可知，304不锈钢基体由α'-Fe和γ'-Fe两种相组成。Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂粉末和涂层的相结构基本一致，主要包含面心立方（FCC）主相、少量FCC1相和σ相（CrMo）。这表明合金粉末经过激光熔覆后相结构没有发生明显变化。

不同离焦高度下制备的Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂涂层的X射线衍射图如图1（b）所示。离焦高度小于4 mm时，涂层的相组成主要为FCC主相，同时存在FCC1相和相。但随着离焦高度进一步提高，XRD衍射图谱中FCC1相和相的衍射峰消失，仅观察到面心立方结构的Fe-Co-Cr-Ni相。

进一步分析了不同激光功率条件下获得的涂层的相结构，如图1（c）所示。可以发现激光功率对涂层的相结构基本无影响。激光熔覆涂层的相结构与粉末相一致。Fe₁₈Co₂₄Cr₂₀Ni₂₃Mo₇Nb₃W₁Si₂C₂涂层的相结构以面心立方结构的Fe-Co-Cr-Ni相

(称为 FCC 主相) 为主 (对应 JCPDS#47-1417)。同时发现有另外一种面心立方结构 (称为 FCC1 相), 可能是由 Mo_2C 、 WC 和 NbC 形成的一种 (Mo, W, Nb) C 碳化物共晶组织^[13]。图中还显示了 Mo_2C 和 NbC 的标准衍射峰。涂层中还含有一种富 (CrMo) 的 σ 相 (与 JCPDS#10-0197 较为对应)。



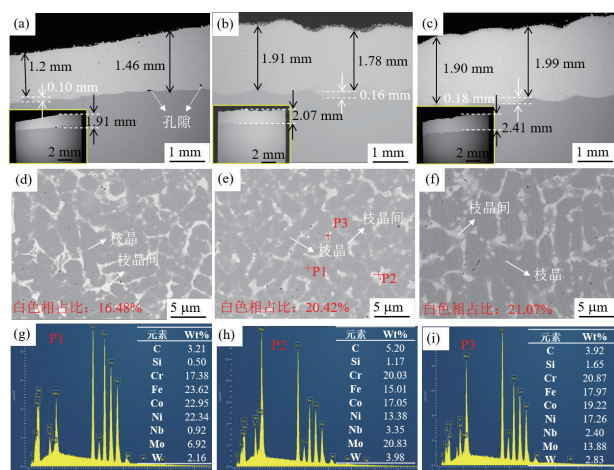
> 图1 粉末与复合涂层的 XRD 图谱。(a) 基体、粉末和涂层的 XRD 图谱; (b) 不同离焦高度条件下涂层的 XRD 图谱; (c) 不同激光功率条件下涂层的 XRD 图谱。

> Figure 1 XRD patterns of powders and composite coatings. (a) XRD patterns of 304 stainless steel, alloy powders and coatings; (b) XRD patterns of coatings at different defocus heights; (c) XRD patterns of coatings at different laser powers.

(二) $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层的微观形貌

1. 激光功率对涂层微观形貌的影响

设定离焦高度为 3 mm, 分别采用 900 W、1000 W 和 1100 W 的激光功率在 304 不锈钢表面制备了合金涂层。图 2 是在不同激光功率下制备的 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层的微观组织。如图 2 所示, 随着激光功率从 900 W 增加至 1100 W, 涂层的平均厚度显著增大, 说明激光功率升高能够提高粉末的利用率。图 2 (d~e) 展示了涂层的微观形貌。涂层内呈现树枝晶结构, 其中灰色区域为枝晶组织, 而白色区域为枝晶间组织, 少量分布在枝晶间的黑色点状区域为析出相。图 2 (g~i) 是三种组织的能谱分析结果。灰色的枝晶组织 (P1 点) 主要含 Fe、Co、Ni 和 Cr, 是面心立方结构的固溶体相, 但 Cr 元素含量明显低于其余三种元素。白色的枝晶间组织 (P2 点) 主要具有 Cr 和 Mo 元素, 以及高含量的 C, 推测可能是 (Mo, W, Nb) C 相。碳化物相中固溶了



> 图2 不同激光功率条件下激光熔覆涂层的微观形貌。(a, d) 激光功率为 900 W; (b, e) 激光功率为 1000 W; (c, f) 激光功率为 1100 W; (g~i) 图 2(e) 中 P₁、P₂ 和 P₃ 位置的能谱分析结果。

> Figure 2 Micromorphologies of laser cladding coatings under different laser power conditions. (a, d) Laser power is 900 W; (b, e) Laser power is 1000 W; (c, f) Laser power is 1100 W; (g~i) Energy spectrum analysis results of positions P₁, P₂ and P₃ in Figure 2 (e).

大量 Cr 元素, 涂层熔覆过程中 Cr 元素的偏析使涂层形成了枝晶结构。黑色的点状组织中仅 Cr 和 Mo 元素同样偏高, 含少量 Nb 元素, 可能是 Cr 和 Mo 的偏聚产生了细小的富 (Cr, Mo) 组织。Niu 等人报道, 在 $\text{CoCrFeNiW}_{0.2}$ 的微观形貌图中观察到类似的三种相结构^[14]。当激光功率从 900 W 升高至 1000 W, 涂层中白色碳化物相的占比从 16.48 % 增加至 21.07 %。这表明升高激光功率导致涂层制备过程中的能量输入加大, 涂层由于受到热处理作用加速了 Mo、W 和 Nb 等元素的扩散, 促进了碳化物的形成^[15]。然而, 高的激光功率导致了树枝晶组织的粗化, 如图 2 (f) 所示。因此, $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层的最佳激光功率应为 1000 W。

2. 离焦高度对涂层微观形貌的影响

图 3 展示了在不同离焦高度下制备的涂层的微观形貌。从图中可以看出, 随着离焦高度从 2 mm 增加至 4 mm, 涂层厚度从 1.77 mm 降低至 1.12 mm。然而, 当离焦高度为 5 mm 时, 如图 3 (d) 所示, 304 不锈钢表面的涂层厚度非常薄。离焦高度超过 5 mm 以后, 304 不锈钢基体表面几乎没有形成涂层。当离焦高度为 2、3 和 4 mm 时, 基体的稀释率分别约为 11 %、8 % 和 10 %。在激光熔覆过程中, 基体和粉末同时吸收了激光能量。基体表面与激光焦点之间的距离越大, 基体受激光的影响越小 (即能量密度越低), 而且送粉装置将粉末输送到基体表面时粉末分布越分散, 导致被粉末吸收的激光能量越低。当离焦高度大于 5 mm 时, 激光熔覆过程中仅有少量粉末进行进入在基体表面的熔池内, 从而无法形成形成涂层, 致使 304 不锈钢基体表面形成大面积的热影响区。

如图 3 (a1~f1) 所示, 涂层截面的枝晶间组织的分布与离焦高度密切相关。当离焦高度从 2 mm 升高至 4 mm 时, 涂层中的白色枝晶间组织占比从 20.21 % 显著下降至 9.02 %。离焦高度越小, 激光焦点距离 304 不锈钢基体表面越接近, 则涂层中的枝晶间组织尺寸较大。随着离焦高度的升高, 涂层制备过程中的能量密度减小, 涂层中的白色枝晶结构尺寸减小且分布均匀。这一结果与 XRD 的分析结果相符。

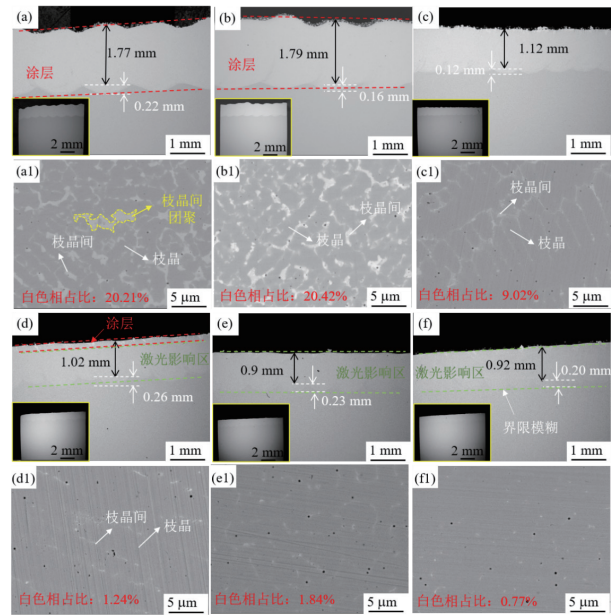
(三) 激光熔覆 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层的耐腐蚀性能

1. 激光功率对涂层耐腐蚀性能的影响

图 4 显示了在不同激光功率条件下制备的 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层及 304 不锈钢在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。如图所示, 304 不锈钢在腐蚀电位为 -0.35 V 时开始发生钝化。随着腐蚀电位升高, 电流密度的波动表明材料表面出现了钝化膜被破坏以及再钝化过程。在 1000 W 和 1100 W 的激光功率条件下, 制备的涂层的钝化区间相近, 钝化区间内的极化曲线趋近垂直, 说明钝化膜有效阻碍了电荷转移。然而, 在 900 W 激光功率条件下制备的涂层没有发生明显钝化, 说明涂层表面没有形成稳定钝化膜。表 4 列出了从 PDP 曲线拟合得到的腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr}) 等电化学参数。采用外推法计算极化电阻所需的阳极 (β_a) 和阴极 (β_c) 塔菲尔常数。常用 Stern-Geary 方程 (公式 1) 计算涂层的极化电阻 (R_p)。

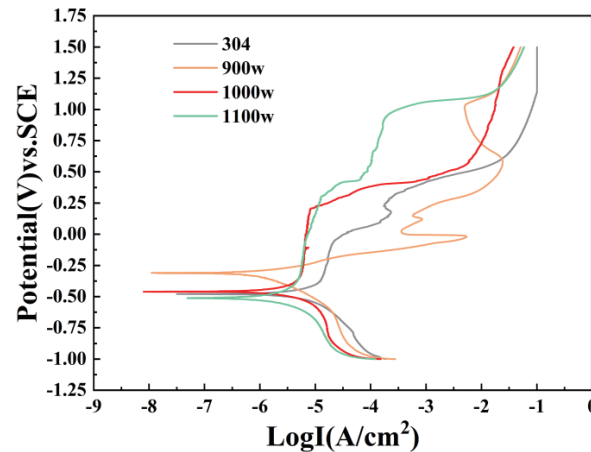
$$R_p = \frac{dE}{di} = \frac{1}{i_{corr}} \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

其 β_a 和 β_c 分别是阳极和阴极 Tafel 曲线的斜率。



> 图3 不同离焦高度条件下激光熔覆涂层的微观形貌。(a, a1) 离焦高度为 2 mm; (b, b1) 离焦高度为 3 mm; (c, c1) 离焦高度为 4 mm; (d, d1) 离焦高度为 5 mm; (e, e1) 离焦高度为 6 mm; (f, f1) 离焦高度为 7 mm。

> Fig. 3 Microstructure of laser cladding coating at different heights from the laser focus. (a, a1) The height from the laser focus is 2 mm; (b, b1) The height from the laser focus is 3 mm; (c, c1) The height from the laser focus is 4 mm; (d, d1) The height from the laser focus is 5 mm; (e, e1) The height from the laser focus is 6 mm; (f, f1) The height from the laser focus is 7 mm.



> 图4 不同激光功率条件下制备的激光熔覆涂层及 304 不锈钢的动电位极化曲线
> Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of 304 stainless steel and laser cladding coatings prepared under different laser power conditions.

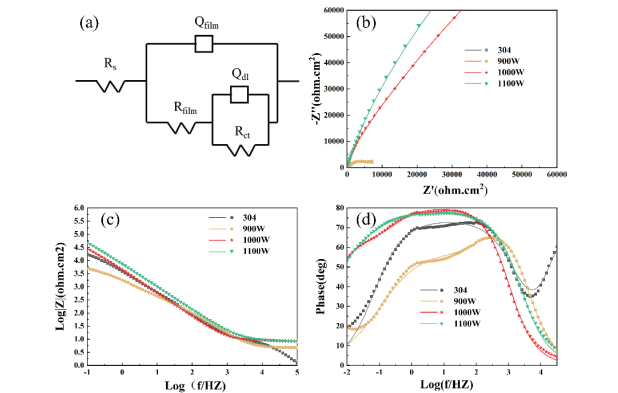
表4 根据 304 不锈钢与涂层的 PDP 曲线拟合得到的电化学参数
Table 4 Electrochemical parameters obtained by fitting the PDP curves of 304 stainless steel and coatings.

	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)	β_a ($V \cdot dev^{-1}$)	β_c ($V \cdot dev^{-1}$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
304	-485	5.13×10^{-6}	0.293	-0.216	10541
900 W	-335	1.08×10^{-6}	0.115	-0.16	26898

	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)	β_a ($V \cdot dev^{-1}$)	β_c ($V \cdot dev^{-1}$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
1000 W	-401	2.8×10^{-6}	0.378	-0.224	21829
1100 W	-510	1.74×10^{-6}	0.28	-0.191	28516

图5为在不同激光功率条件下制备的涂层及 304 不锈钢的电化学阻抗谱 (EIS)。从图中可以看出, 304 不锈钢及涂层的 Nyquist 图 (图 5 b) 都是不完整的半圆弧, 表明了涂层和 304 不锈钢的腐蚀过程由电荷转移过程控制。一般来说, Nyquist 图中电容弧的半径与样品的耐腐蚀性呈正相关^[16]。从图 5 (b) 可以看出, 当激光功率为 1100 W 和 1000 W 时, 制备的涂层的电容弧直径较大, 表明两种涂层的表面在电化学腐蚀过程中形成了保护性更强的钝化膜。当激光功率为 900 W 时, 制备的涂层的电容弧与 304 不锈钢接近, 且都远远小于前两者, 表明它们具有较差的抗电化学腐蚀能力。Bode 图 (图 5 (c)) 表示钝化膜具有类似于电容的特性。Phase-log f 图 (图 5 (d)) 展现出的两个峰分别由钝化膜的等效电容和双电层的等效电容容抗弧引起的, 表明有两个时间常数。采用文献^[17]中提出的 $R_s(Q_{film}(R_{film}(Q_{dl}R_{ct})))$ 等效电路进行拟合分析, 结果如表 5 所示。 R_s 、 R_{film} 、 R_{ct} 、 Q_{film} 及 Q_{dl} 分别代表溶液电阻、钝化膜电阻、电荷转移电阻、钝化膜电容及双电层电容。因溶液与钝化膜表面存在诸多不确定因素, 所以发生的电化学反应与纯电容行为略有偏差。采用等效电容 C (恒定相角元件 CPE) 替代纯电容 C 进行拟合^[18]。 Q 包括两个参数: 常数 Y_0 ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$) 和无量纲指数 n 。 n 是与纯电容行为的偏差值。 n 的值越接近 1, 系统就越接近于理想电容^[19]。

通过 Chi-squared (χ^2) 值评估拟合结果精度, 四种材料的 χ^2 值的数量级均小于或等于 10^{-3} , 表明采用 $R_s(Q_{film}(R_{film}(Q_{dl}R_{ct})))$ 等效电路 (图 5 (a)) 拟合测试数据是合理的。通过表 4 的数据发现, 当激光功率为 1000 W 和 1100 W 时, 制备的涂层具有较高的 R_{film} 值。涂层表面钝化膜的阻抗越高, 对溶液中阴离子的敏感程度越低, 涂层耐腐蚀能力优异。激光功率为 1000 W 时制备的涂层的 R_s 值最高, 说明涂层的腐蚀速度最慢。综上, 激光功率为 1000 W 时, 涂层耐蚀性能最佳。



> 图5 不同激光功率条件下制备的涂层和 304 不锈钢的电化学阻抗谱。(a) EIS 拟合电路图, (b) Nyquist 图, (c, d) Bode 图。

> Figure 5 Electrochemical impedance spectras of 304 stainless steel and coatings prepared under different laser power conditions. (a) EIS fitting circuit diagram, (b) Nyquist plots, (c, d) Bode plots.

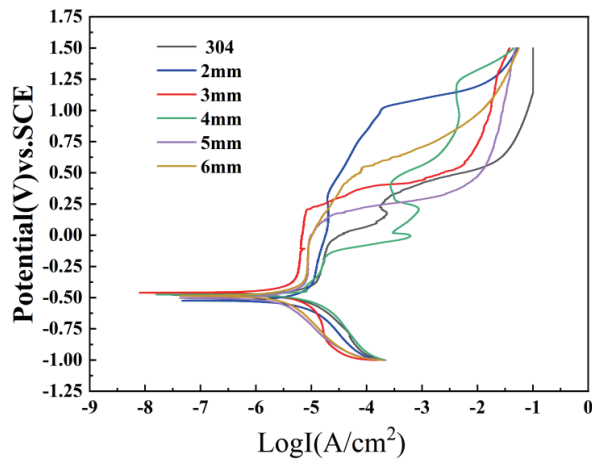
表5 根据涂层与304不锈钢的电化学阻抗谱拟合得到的电化学参数

Table 5 Electrochemical parameters obtained by fitting the electrochemical impedance spectras of the coatings and 304 stainless steel

	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$Q_{\text{film}} - Y_0$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	$Q_{\text{film}} - n$	R_{film} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{\text{dl}} - Y_0$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	$Q_{\text{dl}} - n$	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	χ^2
304	0.39	1.3×10^{-6}	1	7.56	5.63×10^{-5}	0.81	3.5×10^4	3.6×10^{-3}
900 W	4.74	2.74×10^{-5}	0.87	1.97×10^2	1.43×10^{-4}	0.59	8.79×10^3	1.74×10^{-3}
1000 W	8.95	4.15×10^{-5}	0.9	5.07×10^4	2.39×10^{-4}	0.66	5.53×10^5	5.39×10^{-4}
1100 W	8.58	2.76×10^{-5}	0.86	2.28×10^5	1.03×10^{-5}	0.58	7.9×10^5	6.94×10^{-4}

2. 离焦高度对涂层耐腐蚀性能的影响

图6为不同离焦高度条件下制备的涂层及304不锈钢的动电位极化曲线。从图中可以明显发现，当离焦高度为3 mm时，制备的涂层最先钝化，且钝化电流密度最小。而离焦高度大于4 mm时，涂层表面的钝化膜在腐蚀电位约为-0.1 V左右时被击穿，随之电流密度快速升高，说明涂层的钝化膜稳定性较弱。表6列出了依据PDP曲线拟合得到的腐蚀电位、腐蚀电流密度等电化学参数。结果表明，离焦高度为3 mm时，制备的涂层的腐蚀电位最高，表明涂层表面发生电化学腐蚀需要到达更高的腐蚀电位，腐蚀过程的发生更困难。



> 图6 不同离焦高度下制备的涂层及304不锈钢的动电位极化曲线

> Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of 304 stainless steel and coatings prepared at different heights from the laser focus.

表6 根据涂层及304不锈钢的PDP曲线拟合得到的电化学参数

Table 6 Electrochemical parameters obtained by fitting the PDP curves of the coatings and 304 stainless steel.

	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	β_a ($\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$)	β_c ($\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
304	-485	5.13×10^{-6}	0.293	-0.216	10541
2 mm	-524	3.93×10^{-6}	0.293	-0.203	13695
3 mm	-401	2.8×10^{-6}	0.378	-0.224	21829
4 mm	-474	2.36×10^{-6}	0.327	-0.208	23410
5 mm	-516	2.44×10^{-6}	0.253	-0.285	23849
6 mm	-501	2.48×10^{-6}	0.27	-0.251	22771

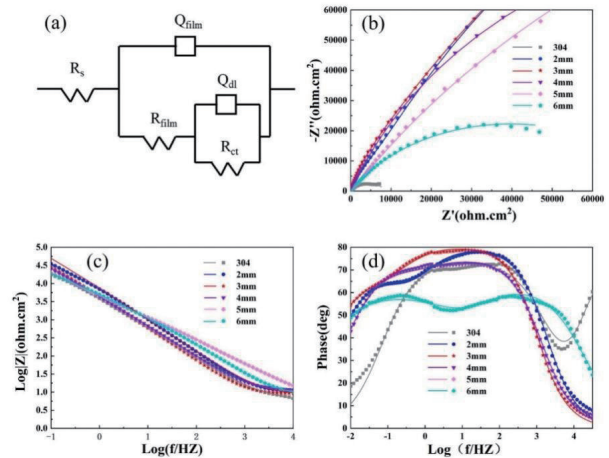
不同离焦高度下制备的涂层及304不锈钢的EIS图谱如图

7所示。从图7(b)可以看出，当离焦高度为3 mm时，制备的涂层的电容弧直径最大。随着离焦高度升高，涂层的电容弧直径不断降低，且304不锈钢的电容弧最小。这说明离焦高度为3 mm时，涂层的钝化膜更具有保护性。同样采用等效电路图 $R_s(Q_{\text{film}}(R_{\text{film}}(Q_{\text{dl}}R_{\text{ct}})))$ 对数据进行拟合处理，拟合得到的数据如表7所示。结果表明，离焦高度为3 mm时，制备的涂层的 R_{film} 值最高，表明其钝化膜电阻最高，可以有效阻碍电荷转移，减弱腐蚀程度。此结论与Nyquist图的分析结果一致。综上，当离焦高度为3 mm时，涂层具有最佳的耐腐蚀性能。

三、结论

(1) 激光熔覆 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层主要由(Co,Cr,Fe,Ni) FCC固溶体相、共晶碳化物相及相组成。涂层呈现出典型的树枝晶结构，其中(Co,Cr,Fe,Ni)相为枝晶组织，碳化物相为枝晶间组织，相弥散分布这两相之间；

(2) 制备激光熔覆 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层的最优工艺参数如下：激光功率为1000 W，离焦高度为3 mm，扫描速度为10 mm/min，送粉率为15 g/min，气流量为15 L/min，搭接率为50 %。涂层的树枝晶组织分布均匀，涂层内部无孔隙，涂层与基体界面无缺陷且涂层的稀释率最低。



> 图7 不同离焦高度条件下制备的涂层和304不锈钢的电化学阻抗谱。(a) EIS拟合电路图，(b) Nyquist图，(c, d) Bode图。

> Figure 7 Electrochemical impedance spectra of 304 stainless steel and coatings prepared at different heights from the laser focus. (a) EIS fitting circuit diagram, (b) Nyquist plots, (c, d) Bode plots.

表7 根据涂层与304不锈钢的电化学阻抗谱拟合得到的电化学参数

Table 7 Electrochemical parameters obtained by fitting the electrochemical impedance spectras of the coatings and 304 stainless steel.

	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$Q_{\text{film}}-Y_0$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$)	$Q_{\text{film}}-n$	R_{film} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$Q_{\text{dl}}-Y_0$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$)	$Q_{\text{dl}}-n$	R_{ct} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	χ^2
304	0.39	1.3×10^{-6}	1	7.56	5.63×10^{-5}	0.81	3.5×10^4	3.6×10^{-3}
2 mm	9.47	2.48×10^{-5}	0.89	2.53×10^4	2.24×10^{-5}	0.74	4.37×10^5	1.08×10^{-3}
3 mm	8.95	4.15×10^{-5}	0.9	5.07×10^4	2.39×10^{-5}	0.66	5.53×10^5	5.39×10^{-4}
4 mm	10.81	4.55×10^{-5}	0.84	2.47×10^4	1.26×10^{-5}	0.69	2.23×10^5	5.2×10^{-4}
5 mm	7.136	3.19×10^{-5}	0.72	2.14×10^3	3.72×10^{-5}	0.63	4.23×10^5	7.81×10^{-4}
6 mm	7.54	2.36×10^{-5}	0.82	2.23×10^3	4.3×10^{-5}	0.59	7.84×10^4	4.65×10^{-4}

(3) 最佳激光熔覆工艺下制备的 $\text{Fe}_{18}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Mo}_7\text{Nb}_3\text{W}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ 涂层在电化学腐蚀过程中具备高腐蚀电位, 较大的电容弧直径和钝化膜电阻。涂层优异的耐腐蚀性能主要归因于涂层表面形成的钝化膜具有高稳定性, 高阻抗值, 对溶液中阴离子的敏感程度低以及腐蚀反应速率低等优点。

参考文献

[1] Prameela S E, Pollock T M, Raabe D, et al. Materials for extreme environments [J]. Nature Reviews Materials, 2023, 8(2): 81–88.

[2] Zhang Y, Yin X Y, Wang J Z, et al. Influence of microstructure evolution on tribocorrosion of 304SS in artificial seawater [J], Corrosion Science, 2014, 88: 423–433.

[3] Li Y T, Wang K M, Fu H G, et al. Microstructure and wear resistance of in-situ TiC reinforced AlCoCrFeNi-based coatings by laser cladding [J], Applied Surface Science, 2022, 585: 152703.

[4] Kumar D, Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review [J], Progress in Materials Science, 20203, 136: 101106.

[5] Li Y T, Fu H G, Wang K M, et al. Effect of Mo addition on microstructure and wear resistance of laser clad AlCoCrFeNi–TiC composite coatings [J], Applied Surface Science, 2023, 623: 157071.

[6] Hao X H, Liu H X, Zhang X W, et al. Microstructure and wear resistance of in-situ TiN/(Nb, Ti)₅Si₃ reinforced MoNbTaWTi–based refractory high entropy alloy composite coatings by laser cladding [J], Applied Surface Science, 2023, 626: 157240.

[7] Zhu L, Xue P, Lan Q, et al. Recent research and development status of laser cladding: A review [J], Optics and Laser Technology, 2021, 138: 1069115.

[8] Zhuang D D, Tao W W, Du B, et al. Microstructure and properties of TiC-enhanced CrMnFeCoNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding [J], Tribology International, 2023, 180: 108246.

[9] Ma G L, Cui H Z, Jiang D, et al. The evolution of multi and hierarchical carbides and their collaborative wear-resisting effects in CoCrNi/WC composite coatings via laser cladding [J], Materials Today Communications, 2022, 30: 103223.

[10] Shang X, Zhang C, Xv T, et al. Synergistic effect of carbide and amorphous phase on mechanical property and corrosion resistance of laser-clad Fe-based amorphous coatings [J], Materials Chemistry and Physics, 2021, 263: 124407.

[11] Zhou J L, Cheng Y H, Wan Y X, et al. Strengthening by Ti, Nb, and Zr doping on microstructure, mechanical, tribological, and corrosion properties of CoCrFeNi high-entropy alloys [J], Journal of Alloys and Compounds, 2024, 984: 173819.

[12] Dai J, Feng H, Li H B, et al. Insights into the mechanism of Mo protecting CoCrFeNi HEA from pitting corrosion–A quantitative modelling study on passivation and repassivation processes [J], Journal of Materials Science & Technology, 2024, 182: 152–164.

[13] Zhou J Y, Zhang J Y, Zhang F, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics [J], Ceramics International, 2018, 44(17): 22014–22018.

[14] Niu Z, Xu J, Wang T, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of CoCrFeNiW_x (x = 0, 0.2, 0.5) high entropy alloys [J], Intermetallics, 2019, 112: 106550.

[15] Gao J, Song D Y, Feng J W, Effect of Laser Power on Microstructure and Properties of CBN Coating by Laser Cladding on TC11 Titanium Alloy [J], Applied Mechanics and Materials, 2014, 598: 94–97.

[16] Hao E K, Liu X, An Y L, et al. The coupling effect of immersion corrosion and cavitation erosion of NiCoCrAlYTa coatings in artificial seawater [J], Corrosion Science, 2020, 169: 108635.

[17] Guo W M, Zhang H L, Zhao S, et al. Corrosion Behavior of the CoNiCrAlY–Al₂O₃ Composite Coating Based on Core–Shell Structured Powder Design [J], Materials, 2021, 14(22): 7093.

[18] Wang J Y, Li W H, Yang H L, et al. Corrosion behavior of CoCrNi medium-entropy alloy compared with 304 stainless steel in HSO₄ and NaOH solutions [J], Corrosion Science, 2020, 177: 108973.

[19] Gong X J, Cui Y J, Wei D X, et al. Building direction dependence of corrosion resistance property of Ti–6Al–4V alloy fabricated by electron beam melting [J], Corrosion Science, 2017, 127: 101–109.