

添加 Y_2O_3 对激光熔覆制备 FeCoNiCuAl 高熵合金涂层组织性能的影响

黄光灿¹, 郭纯^{1*}, 李云¹, 陈林婷², 李文清¹, 陈艳艳¹, 张新宇¹, 林清成¹

(1. 安徽科技学院 机械工程学院, 安徽 凤阳 233100;

2. 安徽煜宸激光技术有限公司, 安徽 蚌埠 233000)

摘要: **目的** 研究不同质量分数 Y_2O_3 对激光熔覆制备 FeCoNiCuAl 高熵合金涂层的影响。**方法** 利用 IPG-4000W 激光器和 KUKA 机器人组成的激光熔覆设备在 45 钢基材表面制备 FeCoNiCuAl- xY_2O_3 ($x=0\%$ 、 5% 、 10% 、 15% 、 20%) 高熵合金复合涂层, 分别使用金相显微镜、X 射线衍射仪 (XRD)、维氏硬度计、摩擦磨损试验机、扫描电镜 (SEM) 以及电化学工作站, 分析涂层的显微组织及物相构成, 测量涂层的显微硬度, 分析涂层的摩擦磨损行为和腐蚀行为。**结果** Y_2O_3 的加入并未明显改变涂层物相构成, 添加 Y_2O_3 与 FeCoNiCuAl 高熵合金复合涂层物相主要由 γ -Fe 固溶体、 Cu_2O 、AlNi、 Al_5CO_2 、 Fe_2O_3 组成。FeCoNiCuAl 高熵合金复合涂层的显微组织由等轴晶与枝状晶构成, Y_2O_3 的加入促进了熔池流动, 使孔隙逐渐消失, 因此在加入 Y_2O_3 后, 晶粒细化变得更加致密, 明显改善了组织的内部缺陷, 从而有效提升了涂层的性能。**结论** 当 $x=5$ 时涂层显微组织为致密的枝状晶, 对应的平均显微硬度为 675.1HV0.2, 涂层磨损率为 $1.12 \times 10^{-7} \text{ g/(N} \cdot \text{m)}$, 表现出最优的耐磨损性能, 腐蚀电位为 -0.628 V , 同时表现出最优的耐腐蚀性能; 相较于未添加 Y_2O_3 的涂层以及基材本身, 力学性能与耐腐蚀性能得到了明显提升。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金; Y_2O_3 ; 力学性能; 显微组织; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)15-0163-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.15.015

Effect of Y_2O_3 Addition on Microstructure Properties of FeCoNiCuAl High-entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding

HUANG Guangcan¹, GUO Chun^{1*}, LI Yun¹, CHEN Linting², LI Wenqing¹,
CHEN Yanyan¹, ZHANG Xinyu¹, LIN Qingcheng¹

(1. College of Mechanical Engineering, Anhui Science and Technology University, Anhui Fengyang 233100, China;

2. Anhui Yuchen Laser Technology Co., Ltd., Anhui Bengbu 233000, China)

收稿日期: 2023-06-15; 修订日期: 2024-01-15

Received: 2023-06-15; Revised: 2024-01-15

基金项目: 安徽省高校自然科学基金项目重大项目 (2023AH040273); 安徽省高校优秀拔尖人才培养项目 (gxbjZD2022046); 安徽省高校协同创新项目 (GXXT-2023-025, GXXT-2023-026); 安徽省高校自然科学基金项目 (YJS20210558, KJ2020A0073); 安徽科技学院学术和技术带头人后备人选项目 (202101)

Fund: Foundation of Colleges and Universities in Anhui Province (2023AH040273); Excellent Top Talent Project in Colleges and Universities (gxbjZD2022046); The University Synergy Innovation Program of Anhui Province (GXXT-2023-025, GXXT-2023-026); Foundation of Colleges and Universities in Anhui Province (YJS20210558, KJ2020A0073); Reserve Candidates for Academic and Technical Leaders of Anhui Science and Technology University (202101)

引文格式: 黄光灿, 郭纯, 李云, 等. 添加 Y_2O_3 对激光熔覆制备 FeCoNiCuAl 高熵合金涂层组织性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(15): 163-172.

HUANG Guangcan, GUO Chun, LI Yun, et al. Effect of Y_2O_3 Addition on Microstructure Properties of FeCoNiCuAl High-entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2024, 53(15): 163-172.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of different mass fractions of Y_2O_3 on the preparation of FeCoNiCuAl high-entropy alloy coatings by laser melting. The high entropy alloy coating of FeCoNiCuAl- $x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x=0\%$, 5%, 10%, 15%, 20%) was prepared on the surface of 45 steel substrate with a laser melting equipment consisting of IPG-4000 W laser and KUKA robot. The Y_2O_3 and FeCoNiCuAl powders were weighed and mixed uniformly with an electronic balance according to the experimental protocol, and the test specimens were prepared by pre-set powder feeding. The test specimens were cut into pieces with an EDM wire cutter, and the test specimens were polished with fine to coarse sandpaper to remove surface impurities and oxidation layer, and cleaned with anhydrous ethanol after polishing.

The metallographic specimens were corroded with aqua regia and the microstructure of the coating was observed with a 4 XC microscope. The results showed that the microstructure of the FeCoNiCuAl high-entropy alloy coating consisted of equiaxed crystals and dendrites, and the microstructure of the coating with the addition of 5% Y_2O_3 by mass was dense dendrites; the composition of the coating phases was analyzed and investigated with a Pulitser XD-3 X-ray diffractometer. The results showed that the addition of Y_2O_3 did not significantly change the composition of the coating phases, and the composite coating phases of Y_2O_3 and FeCoNiCuAl high-entropy alloy mainly consisted of $\gamma\text{-Fe}$ solid solution, Cu_2O , AlNi , Al_5CO_2 , and Fe_2O_3 ; The microhardness of the coating was measured by HV1000 Z Vickers hardness tester. The results showed that the microhardness of the coating with Y_2O_3 was higher than that of the coating without the reinforced phase and the coating with the reinforced phase. The average microhardness of the coating with the addition of Y_2O_3 was 675.1HV0.2, which was the highest due to the fine grain reinforcement brought by the addition of Y_2O_3 , which improved the mechanical properties of the coating. The results showed that the wear rate of the coating with Y_2O_3 was $1.12 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{N} \cdot \text{m})$, which exhibited the best wear resistance; The wear morphology of the coating was observed with a ZEISS-EVO18 scanning electron microscope. The results showed that the wear mechanism of the coating without Y_2O_3 was abrasive wear. After the addition of Y_2O_3 , the wear mechanism changed to adhesive wear; The coating was coated with Y_2O_3 using a CHI 660E electrochemical workstation. A three-electrode system was used to carry out Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test. The results showed that the coating impedance of 5% Y_2O_3 added by mass fraction was the largest. The larger the radius of curvature of the capacitive arc, the greater the charge transfer impedance; At the same time, the electrode potential was the most positive. The more negative electrode potential, the less corrosion resistance; The more positive electrode potential, the more corrosion resistance. It is concluded that the corrosion resistance of Y_2O_3 coating with 5wt.% is optimal. The addition of Y_2O_3 promotes the melt pool flow and makes the pores disappear gradually. So after adding Y_2O_3 , the grain refinement becomes more dense, which obviously improves the internal defects of the organization, thus effectively enhancing the performance of the coating. Compared with the coating without the reinforced phase and the 45 steel substrate, the performance of the coating with the addition of Y_2O_3 is significantly improved.

KEY WORDS: laser cladding; high-entropy alloys; Y_2O_3 ; mechanical performance; microstructures; corrosion resistance

由于激光熔覆的稀释率低、热影响区小、涂层与基体之间有良好的冶金结合,因此作为一种材料表面改性的方法普及率逐年提高。与传统涂层相比,激光熔覆的涂层与基材有着更紧密的冶金结合,并能显著提高基体表面的硬度和耐磨性,同时保持基体的韧性和强度特性。与传统的修复工艺不同,激光熔覆是利用熔覆过程中的非平衡加工条件(快速加热和冷却),将成分相同或相似的涂层材料熔覆到零件表面,产生具有高位错密度的修复层,从而获得修复层的高强度和高延展性等机械性能。目前,激光熔覆合金粉末材料体系选择主要为铁基合金、钴基合金、镍基合金,但其所制备的涂层在耐磨性、耐腐蚀性等方面还存在不同程度的短板^[1-7]。

因此研究人员提出利用高熵合金(HEA)代替传统合金粉末,高熵合金作为一种新兴发展的材料,在

激光熔覆制备涂层研究领域发展迅速。高熵合金是由5种或5种以上原子比相同或近等原子比元素组成的新合金。借助其多组元的材料概念对合金体系具有明显的高熵效应,阻碍了金属间化合物的形成,促进了高晶格畸变的固溶相的形成,从而使高熵合金具有独特而优良的性能^[8-12]。近年来,有学者提出在高熵合金粉末体系中加入稀土元素(稀土氧化物),可进一步优化提升涂层的各项性能指标,使得涂层具备更加突出的综合性能,以此满足在实际应用中更加复杂与多变的条件。

在制备高熵合金涂层过程中添加稀土元素,通过稀土元素在合金中带来的微合金化、净晶界、晶界强化和柱状晶体生长抑制作用,可有效改善涂层的组织和性能。稀土可以净化熔池中的夹杂物,细化晶粒,并减少激光熔覆时熔覆层和基体之间的稀释率,以此

实现改善涂层组织、提升合金涂层性能的目的^[13-18]。Li 等^[19]研究了 Y_2O_3 对在 Ti-6Al-4V 合金表面形成的 CoCrFeNiTiNb 高熵合金涂层的显微结构、显微硬度、耐磨性、耐高温氧化性、耐热腐蚀性和电化学腐蚀行为的影响。结果表明, Y_2O_3 的加入增强了氧化层和腐蚀产物层的致密性和结合性, 同时 Y_2O_3 的加入使耐蚀性加倍。Cui 等^[20]通过激光熔覆技术在 TC4 合金表面成功制备了 FeCoNiCrMo HEA 涂层和 $\text{CeO}_2/\text{FeCoNiCrMo}$ 复合涂层, 结果表明, CeO_2 粉末的加入降低了 HEA 涂层的裂纹敏感性, 使晶粒细化, 提高了涂层的强度和韧性。安亚君等^[21]采用活性激光熔覆技术, 在 45 钢基体上制备添加量为 0.1%~0.4% 稀土 CeO_2 的 Fe-Cr-W-Ni-C 涂层。结果表明: 所得高熵合金涂层表面无气孔、裂纹等缺陷, CeO_2 的加入明显起到细化晶粒的作用, 从而提升涂层的硬度和耐磨粒磨损性能。通过在高熵合金中添加稀土元素可以明显提高复合涂层的综合性能, 有效地控制涂层开裂的情况, 在实际应用中可以更好地满足复杂工况、条件下高性能涂层的使用需求。

FeCoNiCuAl 作为高熵合金的一个主要研究体系, 具有优异的延展性和出色的结构稳定性, 但 FeCoNiCuAl 系高熵合金的硬度以及机械加工强度较低, 又因现阶段利用激光熔覆技术制备添加稀土元素(稀土氧化物)的高熵合金复合涂层研究较少且不够深入, 相应的数据及理论体系不完善。因此本研究拟在 FeCoNiCuAl 高熵合金基础上添加 Y_2O_3 , 通过改变 Y_2O_3 的添加量, 在 45 钢上利用激光熔覆技术制备 $\text{FeCoNiCuAl-xY}_2\text{O}_3$ 高熵合金复合涂层, 对所制备的涂层进行微观组织分析, 着重对力学性能以及腐蚀行

为进行对比与分析。本研究的结果可为后续利用激光熔覆技术制备 $\text{FeCoNiCuAl-xY}_2\text{O}_3$ 高熵合金复合涂层提供理论参考。

1 试验

1.1 材料

利用电子天平称取 FeCoNiCuAl 高熵合金粉末和 Y_2O_3 粉末, 将粉末按照试验方案中 5%、10%、15%、20% 的质量分数配比后置于球磨机中进行均匀混合, 转速为 300 r/min, 混合时间为 60 min, 球料比为 3 : 1。 FeCoNiCuAl 高熵合金粉末化学成分见表 1。图 1 为 2 种粉末形貌。选择基材为 $\phi 60\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的 45 钢圆饼, 试验前用角磨机将基材表面氧化层及油污去除并用无水乙醇进行清洗。

1.2 高熵合金涂层制备

试验前, 利用 IPG-4000W 光纤激光器和 KUKA 机器人组成的激光熔覆设备, 通过控制工艺参数变量对参数进行摸索调研, 根据熔覆后的涂层外观形貌判断最优工艺参数, 工艺参数调研情况见表 2^[22]。通过摸索后得出制备高熵合金熔覆层的工艺参数为: 激光

表 1 FeCoNiCuAl 高熵合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of FeCoNiCuAl high-entropy alloy

wt. %				
Fe	Cu	Ni	Al	Co
21.42	24.12	22.47	10.49	Bal.

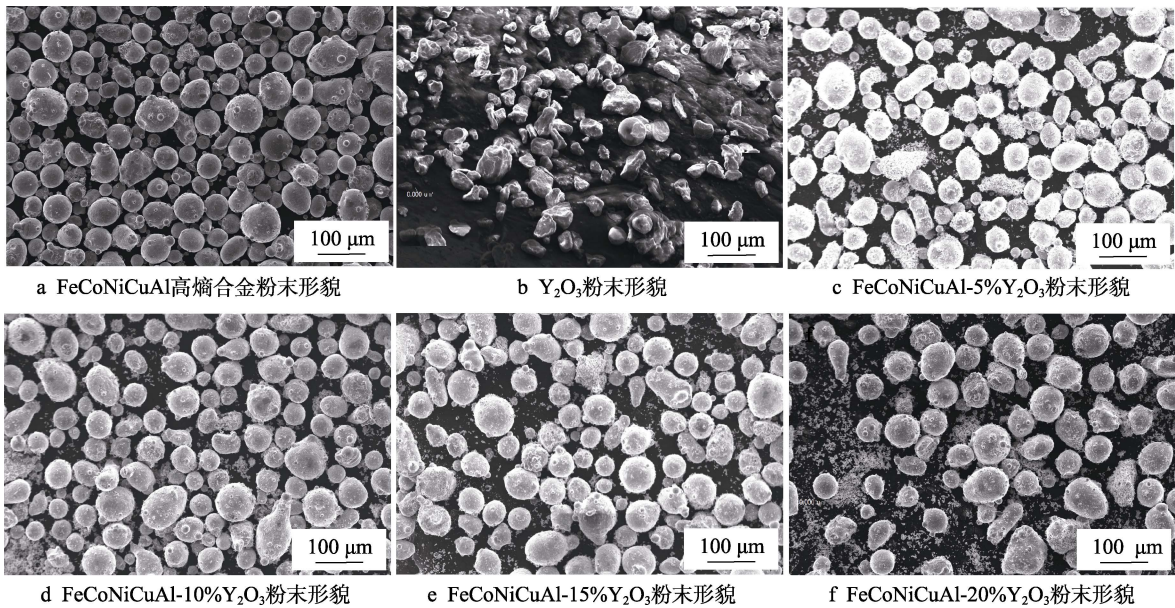


图 1 粉末形貌

Fig.1 Powder morphology: a) morphology of FeCoNiCuAl high-entropy alloy powder; b) morphology of Y_2O_3 powder; c) morphology of $\text{FeCoNiCuAl-5\%Y}_2\text{O}_3$ powder; d) morphology of $\text{FeCoNiCuAl-10\%Y}_2\text{O}_3$ powder; e) morphology of $\text{FeCoNiCuAl-15\%Y}_2\text{O}_3$ powder; f) morphology of $\text{FeCoNiCuAl-20\%Y}_2\text{O}_3$ powder

表 2 激光熔覆工艺参数摸索情况
Tab.2 Mapping of laser cladding process parameters

No.	Laser power/W	Overlap/mm	Overlap rate/%	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	Focal length/mm	Diameter of light spot /mm	Coating thickness/mm	Protective gas flow rate/(L·min ⁻¹)	Preheating	Phenomenon
1	500	1.5	50	5	40	5	1.5	15	No	General molding
2	1 000	1.5	50	5	40	5	1.5	15	No	General molding
3	1 500	1.5	50	5	40	5	1.5	15	No	Good molding
4	2 000	1.5	50	5	40	5	1.5	15	No	Poor molding
5	2 500	1.5	50	5	40	5	1.5	15	No	Poor molding
6	1 500	1.5	50	3	40	5	1.5	15	No	Poor molding
7	1 500	1.5	50	6	40	5	1.5	15	No	General molding
8	1 500	1.5	50	8	40	5	1.5	15	No	General molding
9	1 500	1.5	50	10	40	5	1.5	15	No	Poor molding

功率 1 500 W，搭接 1.5 mm，搭接率 50%，扫描速度 5 mm/s，焦距 40 mm，光斑直径 5 mm，保护气（氩气）流量 15 L/min。将 5 种粉末预置在基材表面，形成 $\phi 60\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的粉末床，制备熔覆层。熔覆完成后，利用电火花线切割机将试样切成 4 种样块并进行不同性能检测。

1.3 方法

利用电火花线切割机切出尺寸为 10 mm×5 mm×5 mm 金相、显微硬度试样，尺寸为 20 mm×20 mm×8 mm 电化学试样和尺寸为 $\phi 25\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ XRD、摩擦试样。使用镶嵌料对金相、显微硬度试样进行冷镶嵌。

显微硬度试样用 240[#]砂纸将表面打磨平整，使用 HV 1000 Z 显微硬度计，载荷 200 g，保时 10 s，沿着截面从涂层至基材每隔 0.15 mm 检测 1 次，并记录每个点到涂层表面距离。金相试样用由粗到细的砂纸依次打磨后抛光，利用王水（ $V(\text{HCl}):V(\text{HNO}_3)=3:1$ ）腐蚀后用无水乙醇冲洗，使用 4 XC 型显微镜观察金相。XRD 试样用砂纸将表面打磨平整光洁后使用 XD-3 X 射线衍射仪，工作电压 36 kV，工作电流 24 mA，X 射线管为 Cu 靶，采样步宽为 0.02°，扫描速度为 4 (°)/min，范围为 10°~90°，扫描后用 Jade 6 软件对衍射谱图进行分析。将摩擦试样表面打磨光洁平整，使用 CHMT 23 型摩擦磨损试验机，用 GCr15 小球对涂层进行球盘摩擦，测量半径为 6 mm，转速 500 r/min，载荷 30 N，设置时间 30 min，使用 0.1 mg 精度的电子天平（FA 2004 B）测量样品磨损前后的质量，重复试验 3 次取平均值。使用 COXEM-EM-30 AX PLUS 扫描电子显微镜，观察试样磨损形貌。电化学试样用砂纸将表面打磨光洁平整，使用 CHI 660 E 电化学工作站，3.5%NaCl 溶液为电解液，来进行 Tafel 曲线和电化学阻抗谱（EIS）测试。

2 结果与分析

2.1 高熵合金熔覆后形貌

激光熔覆后涂层形貌如图 2 所示，可以看出制备的涂层表面均平整，无明显裂纹与气孔等缺陷，整体成形较好。

2.2 涂层物相分析

图 3 为不同 Y₂O₃ 含量试样的 XRD 图谱，合金涂层的组成相并未发生改变，由 $\gamma\text{-Fe}$ 固溶体、Cu₂O、AlNi、Al₃CO₂、Fe₂O₃ 组成。其中，Al₃CO₂ 属于硬质相，在提高涂层硬度和耐磨性方面起关键作用。随着 Y₂O₃ 含量的增加，可生成少量的 Y₂O₃ 相，这是由于 Y₂O₃ 整体添加量较少，并且在激光熔覆过程中 Y₂O₃ 有部分固溶以及分解。合金的高混合熵增加了元素间的互溶度，对相分离起到抑制作用。与此同时，激光熔覆的快速凝固效应将固溶极限水平提高，也对抑制金属间相的形成起到了一定作用^[23]。此外，稀土会促进原子半径大的元素分解，这种作用会增加颗粒周围液相中 Al 和 C 等元素的含量。此外，稀土氧化物的加入削弱了元素在涂层中的扩散，这不仅减少了固溶体的加入量，同时结合激光熔覆速冷速热的特性，温度场的急剧变化会影响原子之间的热振动，从而造成晶体尺寸变化，降低了固溶体的晶格常数。在激光熔覆过程中，更多分散的 AlNi 也可以通过原位合成形成，可以起到细化晶粒和改善力学性能的作用，并有效防止裂纹产生以及扩张。

2.3 涂层显微组织分析

图 4 为添加 20% Y₂O₃ 涂层的面扫描元素分布图。图 5 为不同 Y₂O₃ 含量试样显微组织结构。稀土氧化物对合金微观组织的细化作用主要是由稀土元素的

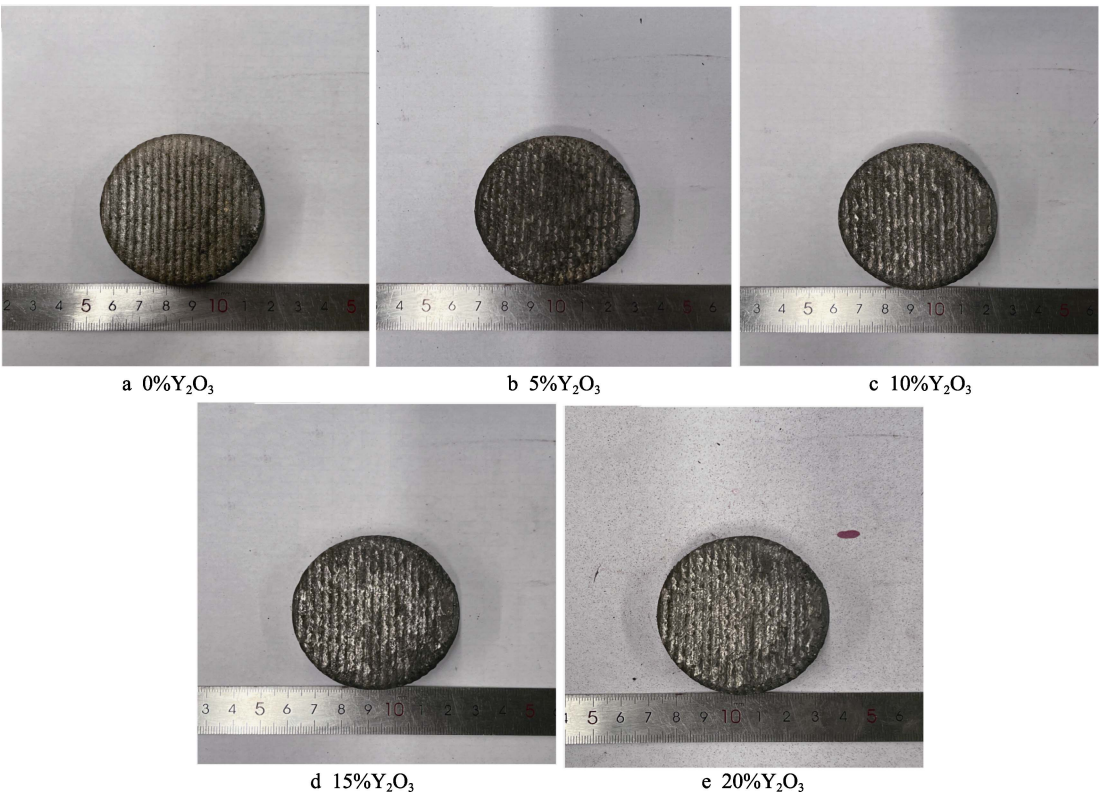


图 2 不同 Y_2O_3 含量激光熔覆试样形貌
Fig.2 Shape of laser clad specimens with different Y_2O_3 content

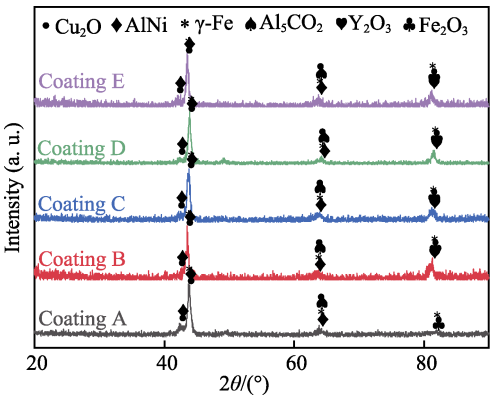


图 3 不同 Y_2O_3 含量的试样 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of specimens with different Y_2O_3 content

特性决定的。因为稀土是表面活性剂元素，具有较大的原子半径和相对较低的电负性，它们往往与其他元素形成稳定的化合物，以增加涂层中的成核量，提高成核率。这主要是由于稀土（氧化物）的固体溶解度低，在成核和晶粒生长过程中，在晶界不断被排斥，导致在晶界偏聚^[23]。它们吸附在晶体的生长活性位点上，从而降低了整个体系的自由能，减少了晶粒生长的驱动力，并阻碍了 Ni、Al 和 Cr 原子的扩散，从而抑制了晶体的生长^[24]。另一方面，在涂层中形成的稀土化合物可以使非自发结晶成核，有助于成核率和进一步晶粒细化。从底部金相图可以看出涂层与基材交界处出现一条明显的界线，说明涂层底部与基材冶金结合良好。

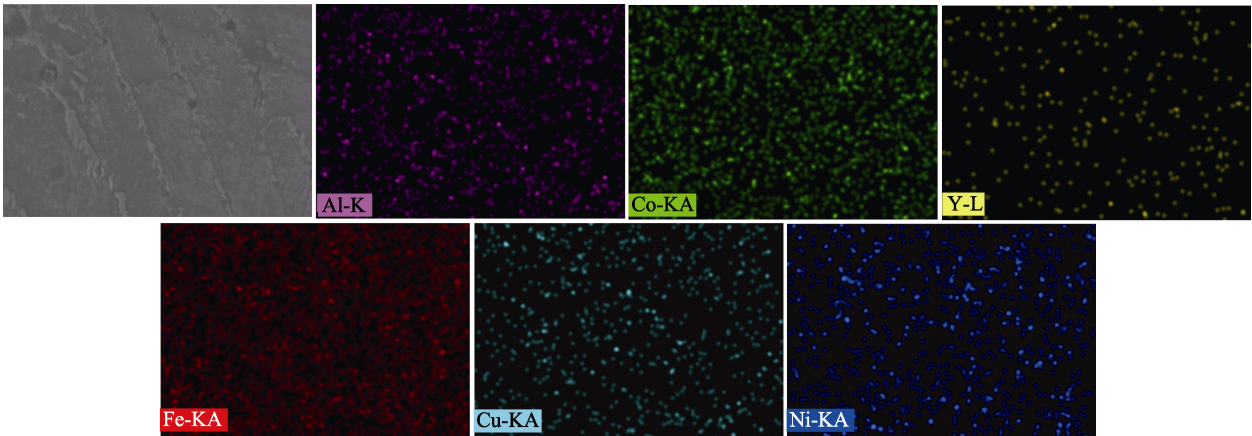


图 4 添加 20% Y_2O_3 高熵合金复合涂层 EDS 面扫描元素分布图
Fig.4 EDS surface scanning element distribution of 20% Y_2O_3 high-entropy alloys

Y_2O_3 对组织成分的影响机制见图 6, 从图中可以观察到稀土(氧化物)的加入显著改善了涂层的微观组织, 给涂层带来了细晶强化的作用。随着 Y_2O_3 的加入涂层组织明显变得更加均匀致密, 这是因为 Y_2O_3 有着净化液相成分的作用, 可与合金中的杂质元素发生反应, 形成细小的化合物, 这些化合物成为异质晶核的核心, 从而增加形核率, 细化了晶粒。当 Y_2O_3 质量分数为 10% 时, 相比于 5% 的显微组织有变粗大和不均匀的趋势, 表明随着 Y_2O_3 含量的提高, 涂层微观组织出现变大不均匀的现象, 这是因为过量的 Y_2O_3 添加进涂层中会和杂质元素共生, 形成数量巨大的难以从熔池中浮出的难熔化合物, 导致合金流动速度变得过于缓慢, 使合金化晶粒掺杂层增大^[24]。由此表明, 加入适量的 Y_2O_3 可以明显改善涂层的微观组织。所以, 当 Y_2O_3 的质量分数为 5% 时, 涂层的显微组织最优。

2.4 涂层显微硬度分析

由图 7 可以看出, 未添加 Y_2O_3 的涂层平均显微硬度为 573.4HV0.2, 添加 Y_2O_3 后涂层的显微硬度均有不同程度的提升。当 Y_2O_3 添加量为 5% 时, 涂层的显微硬度出现最大值, 为 675.1HV0.2。这是由于加入稀土氧化物后, Y_2O_3 颗粒弥散分布, 可以作为异质核心, 从而产生更为致密均匀的晶粒。此外, 元素间的半径差是引起晶格畸变的主要因素, 随着负荷变形的增加, 滑移程度不会有明显变化, 导致硬度大幅提高。稀土原子的第一电离能较低, 吸附在晶界上后, 稀土价电子易偏离或脱离原子核, 使稀土极化或电离, 降低其半径, 这使它能够穿透晶体形成替代固溶体或在空隙中引入更多的晶界原子, 稀土半径通过自由扩散或两面扩散机制降低, 直到它能够穿透晶体形成替代固溶体或在空隙中引入更多的晶界原子, 从而

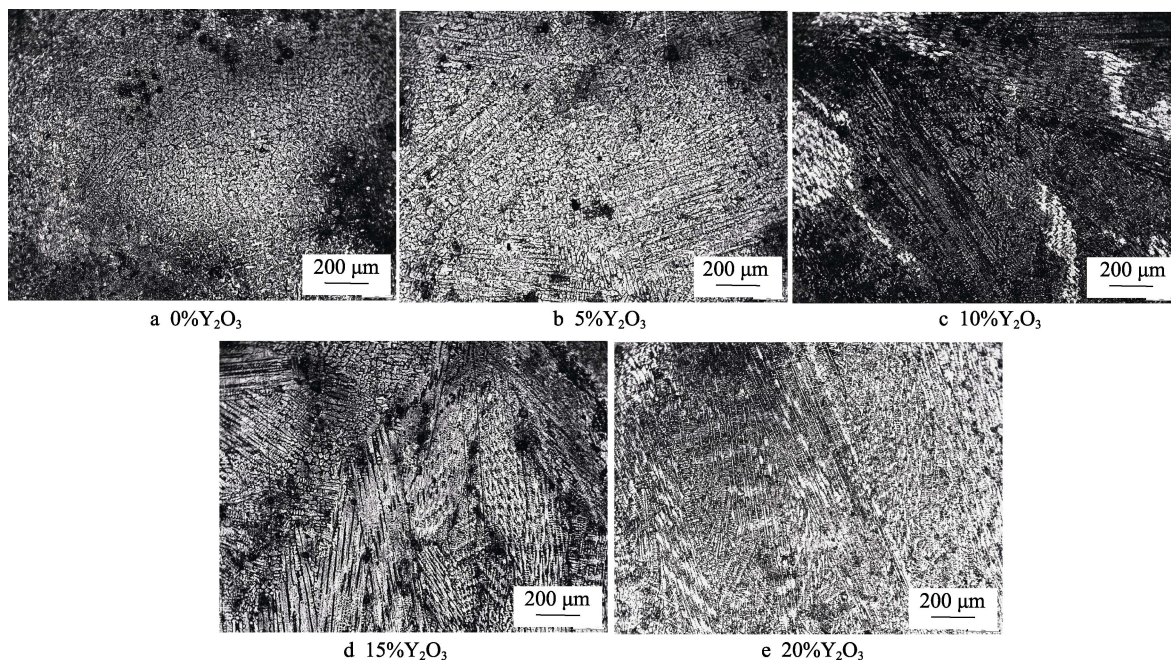


图 5 不同 Y_2O_3 含量试样显微组织结构
Fig.5 Microstructure of specimens with different Y_2O_3 content

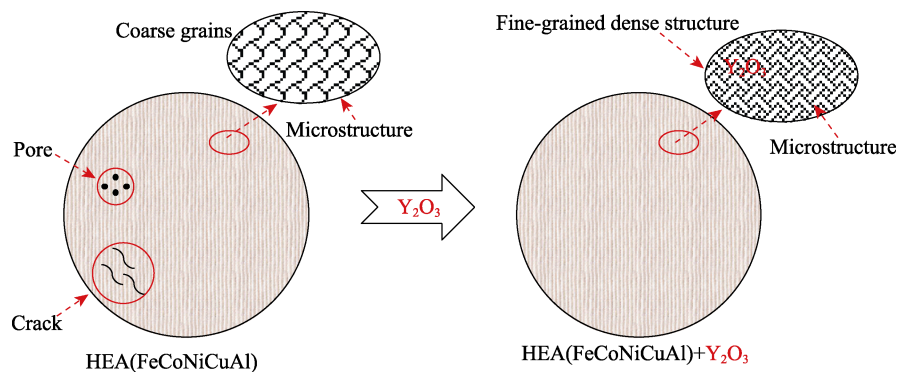


图 6 Y_2O_3 对组织成分的影响机制
Fig.6 Diagram for mechanism of Y_2O_3 effect on tissue composition

提高涂层中固溶体强化的效果。同时, 稀土可以与涂层中的其他元素形成强键, 进一步提高涂层的显微硬度^[25-26]。同时, 稀土元素可以与涂层中的其他元素形成硬质化合物, 进一步提高涂层的显微硬度。部分 Y_2O_3 颗粒作为形核剂细化了晶粒, 还有部分 Y_2O_3 颗粒没有完全熔解而是弥散地分布在熔覆层, 起到了弥散强化的作用, 从而提高了熔覆层的显微硬度。

Y_2O_3 质量分数为 10%、15%、20% 的涂膜硬度略有下降, 这是由于 Y_2O_3 质量分数过高, 导致激光的熔体吸收率高, 降低了涂膜的硬度。 Y_2O_3 过量还导致过多的颗粒存在于晶界, 在熔覆凝固过程中阻碍了熔体的宏观流动, 由此导致的熔池中杂质过量积累, 从而降低了涂层的显微硬度。如果 Y_2O_3 的添加量超过一定值, 涂层显微硬度降低是因为细晶强化的效果无法补偿杂质积累所造成的显微硬度降低。

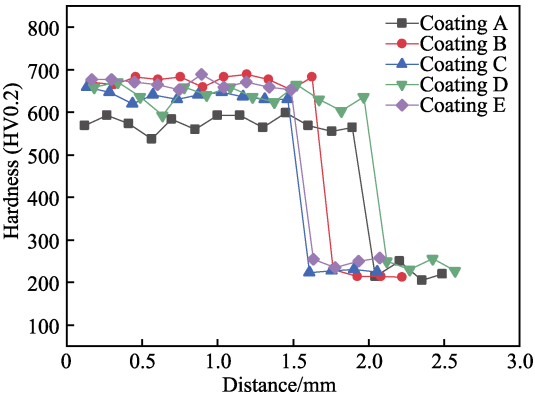


图 7 不同 Y_2O_3 含量试样显微硬度 (Coating A: 0% Y_2O_3 ; Coating B: 5% Y_2O_3 ; Coating C: 10% Y_2O_3 ; Coating D: 15% Y_2O_3 ; Coating E: 20% Y_2O_3)

Fig.7 Microhardness of specimens with different Y_2O_3 content (Coating A: 0% Y_2O_3 ; Coating B: 5% Y_2O_3 ; Coating C: 10% Y_2O_3 ; Coating D: 15% Y_2O_3 ; Coating E: 20% Y_2O_3)

2.5 涂层摩擦磨损行为分析

由表 3 可以看出, 在 FeCoNiCuAl 高熵合金中加入 Y_2O_3 后, 所制备的涂层磨损量与磨损率相较于没有加入稀土氧化物的涂层均有不同程度的下降。一般认为, 材料的耐磨性与材料的硬度成正比关系。硬度越高, 相对应的耐磨性就越高。图 8 为添加不同质量分数 Y_2O_3 的 FeCoNiCuAl 复合涂层的平均摩擦因数曲线。图 8 显示, 每个涂层的平均摩擦因数在初始阶段均是不稳定、波动性较大的, 上下波动较为明显, 在 250 s 后逐渐趋于固定在某个范围内。造成此种现象的原因是因为在摩擦初期摩擦副与接触涂层处于磨合期, 结合部分的附着力不稳定。由于磨损刚开始的阶段, 硬度极高的 GCr_{15} 钢球中硬碳化物颗粒在压应力下更容易压入基材表面, 脱落下来的材料残留在摩擦表面, 形成磨粒磨损, 在摩擦磨损过程中 GCr_{15} 钢球中硬碳化物颗粒陷入基材将会遭受强大的摩擦抗力, 对接触面产生“犁削”作用, 因此摩擦因数迅

速增大。 Y_2O_3 在涂层中弥散分布并作为形核的核心, 导致晶粒变得致密且均匀, 摩擦因数随摩擦时间显著降低且波动幅度减小^[27-28]。综合图 9 可以看出, 当 Y_2O_3 质量分数为 5% 时, 耐磨性能最优, 这是由于稀土元素通过细化组织晶粒, 改善了组织内部存在的缺陷, 以此达到提高涂层耐磨性的目的。

图 10 为不同 Y_2O_3 含量涂层的表面磨损形貌, 从图中可以看出没有添加 Y_2O_3 的涂层硬度较低, 磨损

表 3 不同 Y_2O_3 含量的涂层摩擦磨损行为数据
Tab.3 Data on frictional wear behavior of coatings with different Y_2O_3 content

Coating	Amount of wear/g	Wear rate/($\text{g} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
A	0.010 7	6.35×10^{-7}
B	0.001 9	1.12×10^{-7}
C	0.004 0	2.36×10^{-7}
D	0.004 4	2.63×10^{-7}
E	0.007 1	4.20×10^{-7}

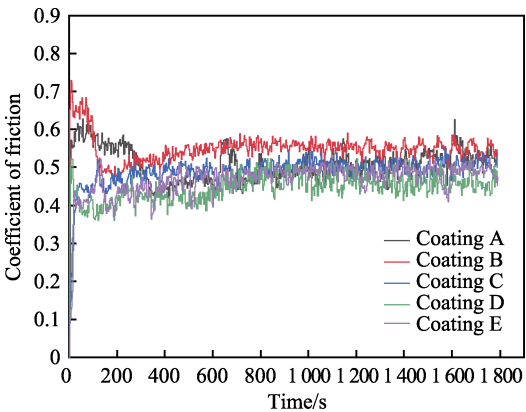


图 8 不同 Y_2O_3 含量试样的摩擦因数 (Coating A: 0% Y_2O_3 ; Coating B: 5% Y_2O_3 ; Coating C: 10% Y_2O_3 ; Coating D: 15% Y_2O_3 ; Coating E: 20% Y_2O_3)

Fig.8 Friction coefficient diagram of specimens with different Y_2O_3 content (Coating A: 0% Y_2O_3 ; Coating B: 5% Y_2O_3 ; Coating C: 10% Y_2O_3 ; Coating D: 15% Y_2O_3 ; Coating E: 20% Y_2O_3)

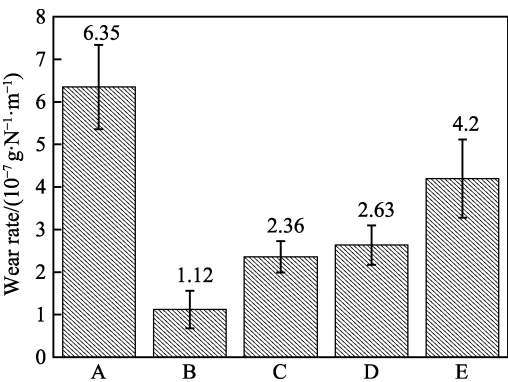
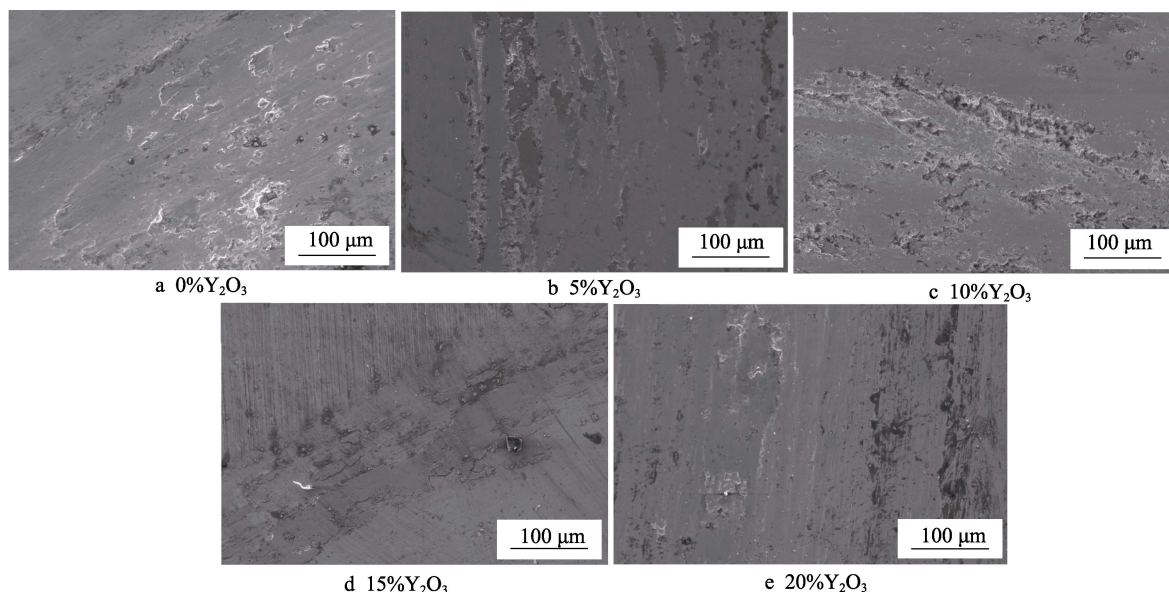


图 9 不同 Y_2O_3 含量试样的磨损率 (A: 0% Y_2O_3 ; B: 5% Y_2O_3 ; C: 10% Y_2O_3 ; D: 15% Y_2O_3 ; E: 20% Y_2O_3)
Fig.9 Wear rate of specimens with different Y_2O_3 content (A: 0% Y_2O_3 ; B: 5% Y_2O_3 ; C: 10% Y_2O_3 ; D: 15% Y_2O_3 ; E: 20% Y_2O_3)

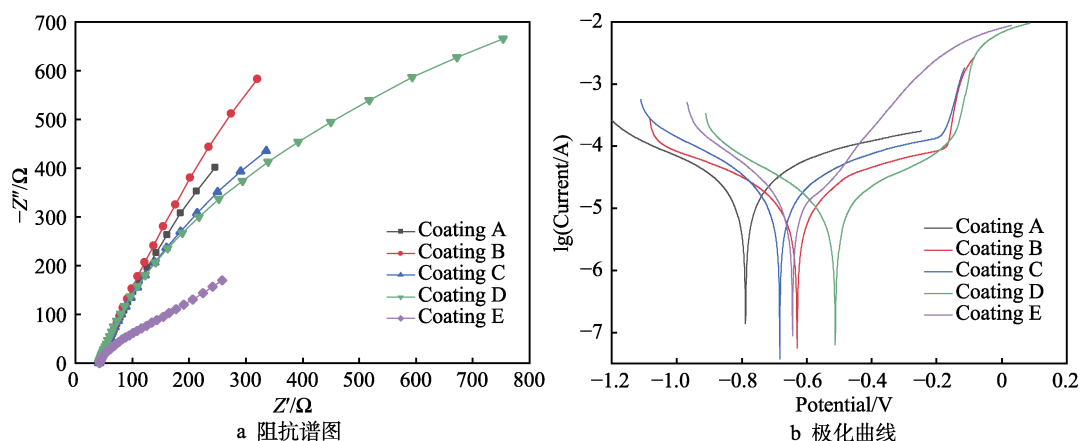
图 10 不同 Y_2O_3 含量试样表面的磨损形貌Fig.10 Surface wear profile of specimens with different Y_2O_3 content

强度大于摩擦副之间的摩擦力,摩擦副在较平整且光滑的表面上滑移,导致出现了较为严重的塑性形变,同时出现了与摩擦副滑动方向平行的犁沟和剥落,可判断出磨损机制为磨粒磨损^[29-30]。在加入少量 Y_2O_3 后的涂层表面出现碎屑和剥落现象。随着 Y_2O_3 含量的逐渐增加,可以看出在滑动摩擦过程中,许多磨粒黏附在基体磨损表面。部分磨粒可能在基体表面形成细小的缺口而产生微观切削,而另一部分则可能嵌入基体表面并聚结成粗糙区域。随着摩擦时间的增加,集聚的颗粒被挤压碾成黏性磨损的特征薄膜,这是典型的黏着磨损。

结合物相分析和显微硬度分析,当 Y_2O_3 添加量为 5% 时,磨损量为 0.0019 g ,磨损率为 $1.12 \times 10^{-7}\text{ g}/(\text{N} \cdot \text{m})$,性能表现与显微硬度一致,耐磨性能最优。综合分析适量的稀土氧化物可提高镍基合金涂层的硬度,因而也可以改善涂层的耐磨性。但 Y_2O_3 的添加过量,对涂层的耐磨强化作用会起到抑制作用。

2.6 涂层腐蚀行为分析

为了进一步探究激光熔覆 FeCoNiCuAl 高熵合金材料中 Y_2O_3 的质量分数对材料腐蚀的影响,直观地看出不同样品的防腐蚀性能,选择在 3.5%NaCl 溶液中对其进行交流阻抗测试。图 11a 为 Nyquist 曲线,图中展示出电化学阻抗谱是由高频电容弧和低频电容弧组成,前者代表了高熵合金涂层表面形成了钝化膜,反映出了氧化膜电阻的大小;后者代表了钝化膜和界面之间电荷转移的难易程度^[31]。在 EIS 中,电容弧半径的曲率与电荷转移阻抗呈正相关,溶液中离子反应的扩散比较复杂,因此,所制备出的涂层的耐腐蚀性增强,反之,腐蚀行为将会越容易进行^[32-33]。图中可以看出, Y_2O_3 添加量为 20% 时,材料腐蚀性能最差,其容抗弧半径最小;添加量为 5% 时,阻抗最大,抗腐蚀性能最佳,特别对于低频区的电荷转移电阻较大,不利于腐蚀化学反应的发生。

图 11 不同 Y_2O_3 含量试样的阻抗谱图和极化曲线Fig.11 Impedance spectra and polarization curves of specimens with different Y_2O_3 content:

a) impedance spectrogram; b) polarization curve

图 11b 为 5 组材料的极化曲线, 图中明显得出随着 Y₂O₃ 含量的增加, 在 5% 时腐蚀点位达到 -0.628 V, 10% 时有所降低, 为 -0.679 V, 15% 时达到最大, 为 -0.511 V。由于电极电位越负, 越不耐腐蚀; 电极电位越正, 越耐腐蚀。分析极化曲线可以得出, 在 15% 和 5% 时涂层具有最优的防腐蚀性能, 与 EIS 结论基本一致。腐蚀电流密度可以反映出涂层的腐蚀速率, 腐蚀电流值越大说明涂层的腐蚀速率越高, 耐腐蚀性越差。通过表 4 可以看出, 添加了 Y₂O₃ 的涂层腐蚀电流密度明显小于 FeCoNiCuAl 高熵合金涂层, 说明稀土的加入可以有效提高耐腐蚀性能。综上可以得出, 当 Y₂O₃ 添加量为 5% 时, 涂层具有最佳的防腐蚀性能。

表 4 不同 Y₂O₃ 含量试样的电化学参数
Tab.4 Electrochemical parameters of specimens with different Y₂O₃ content

Coatings	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
A	-0.798	1.75×10^{-6}
B	-0.628	6.19×10^{-7}
C	-0.679	8.43×10^{-6}
D	-0.511	4.96×10^{-6}
E	-0.631	6.47×10^{-6}

3 结论

1) Y₂O₃ 的添加并未对 FeCoNiCuAl 高熵合金涂层的物相组成造成改变, 均由 γ -Fe 固溶体、Cu₂O、AlNi、Al₃CO₂、Fe₂O₃ 组成。细化晶粒涂层组织上部以等轴晶为主、中部以胞状晶和枝晶为主、底部以枝晶为主。稀土氧化物的添加可以使晶粒明显细化, 从而提高涂层性能。

2) FeCoNiCuAl 高熵合金涂层的磨损机制以磨粒磨损为主, 添加 Y₂O₃ 后复合涂层的磨损机制转变为黏着磨损为主, 对应的磨损量和磨损率都降低, 表明添加适量的 Y₂O₃ 所带来的细晶强化作用可以有效提升涂层的耐磨性能。但过多的 Y₂O₃ 添加会导致涂层的耐磨性有所降低。

3) 对 EIS 来说, 容抗圆弧曲率半径越大, 其电荷转移阻抗越大, Y₂O₃ 添加量为 5% 时, 容抗弧半径最大, 对于低频区的电荷转移电阻较大, 不利于腐蚀化学反应的发生。综合腐蚀电流密度与极化曲线得出的电极电位, 可认为当 Y₂O₃ 添加量为 5% 时, 涂层的耐腐蚀性最优。

参考文献:

[1] ZHU L D, XUE P S, LAN Q, et al. Recent Research and Development Status of Laser Cladding: A Review[J].

Optics Laser Technology, 2021, 138: 106915.

[2] 周子钧, 姜芙林, 宋鹏芳, 等. 激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 257-270.

ZHOU Z J, JIANG F L, SONG P F, et al. Advances in Corrosion Resistance of High Entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2021, 50(12): 257-270.

[3] YUAN W Y, LI R F, CHEN Z H, et al. A Comparative Study on Microstructure and Properties of Traditional Laser Cladding and High-Speed Laser Cladding of Ni45 Alloy Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126582.

[4] LIU Y N, DING Y, YANG L J, et al. Research and Progress of Laser Cladding on Engineering Alloys: A Review[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 66: 341-363.

[5] AHMAD SIDDIQUI A, DUBEY A K. Recent Trends in Laser Cladding and Surface Alloying[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134: 106619.

[6] 李倩, 陈发强, 王茜, 等. 激光熔覆 WC 增强 Ni 基复合涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 129-143.

LI Q, CHEN F Q, WANG Q, et al. Research Progress of Laser-Cladding WC Reinforced Ni-Based Composite Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 129-143.

[7] 杨文斌, 李仕宇, 肖乾, 等. 减摩耐磨激光熔覆涂层的研究现状及发展趋势[J]. 润滑与密封, 2023, 48(4): 171-182.

YANG W B, LI S Y, XIAO Q, et al. Research Status and Development Trend of Friction-Reducing and Wear-Resistant Laser Cladding Coatings[J]. Lubrication Engineering, 2023, 48(4): 171-182.

[8] 张连旺, 牛伟, 孙荣禄, 等. 热处理对激光熔覆 CoCrFeNiSi_{2.0} 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 340-349.

ZHANG L W, NIU W, SUN R L, et al. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiSi_{2.0} High Entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 340-349.

[9] ARIF Z U, KHALID M Y, UR REHMAN E, et al. A Review on Laser Cladding of High-Entropy Alloys, Their Recent Trends and Potential Applications[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 68: 225-273.

[10] LIU S S, ZHANG M, ZHAO G L, et al. Microstructure and Properties of Ceramic Particle Reinforced FeCoNiCrMnTi High Entropy Alloy Laser Cladding Coating[J]. Intermetallics, 2022, 140: 107402.

[11] 贾玺泉, 徐震霖, 周生璇, 等. 退火温度对激光增材制造 CoCrFeMnNi 高熵合金耐点蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 272-281.

JIA X Q, XU Z L, ZHOU S X, et al. Effect of Annealing Temperature on Pitting Resistance of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Fabricated by Laser Additive Manufacturing[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 272-281.

[12] 宋鹏芳, 姜芙林, 王玉玲, 等. 激光熔覆制备高熵合金涂层研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 242-252, 286.

SONG P F, JIANG F L, WANG Y L, et al. Advances in the Preparation of High Entropy Alloy Coatings by Laser

- Cladding[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(1): 242-252, 286.
- [13] 杨德林, 张广顺, 王茜, 等. 稀土氧化物在激光熔覆镍基合金涂层中的作用与影响[J]. *应用激光*, 2023, 43(3): 9-18.
YANG D L, ZHANG G S, WANG Q, et al. Effect and Influence of Rare Earth Oxides on Laser Cladding Nickel-Based Alloy Coatings[J]. *Applied Laser*, 2023, 43(3): 9-18.
- [14] LIANG C J, WANG C L, ZHANG K X, et al. Nucleation and Strengthening Mechanism of Laser Cladding Aluminum Alloy by Ni-Cr-B-Si Alloy Powder Based on Rare Earth Control[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 294: 117145.
- [15] 孙俊生, 徐虎, 关常勇, 等. 稀土对激光熔覆 Mo_2FeB_2 金属陶瓷组织和硬度的影响[J]. *航空制造技术*, 2022, 65(15): 36-40.
SUN J S, XU H, GUAN C Y, et al. Effect of Rare Earth Content on Microstructure and Hardness of Laser-Cladded Mo_2FeB_2 Cermet[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2022, 65(15): 36-40.
- [16] GAO Z T, ZHANG S Q, REN C C, et al. Effect of Rare-Earth La_2O_3 on Tribological Properties of Laser Cladding Nickel-Based Coatings on 35CrMoV Alloy Steel[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2024, 33(2): 651-659.
- [17] SHI Y M, LI J B, ZHANG J, et al. Effect of La_2O_3 Addition on Wear Properties of Ni60a/SiC Coating Using Laser-Cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 148: 107640.
- [18] ZHANG M, WANG X H, LIU S S, et al. Microstructure and High-Temperature Properties of Fe-Ti-Cr-Mo-B-C- Y_2O_3 Laser Cladding Coating[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(6): 683-688.
- [19] LI Z, ZHAO W, YU K D, et al. Effect of Y_2O_3 on Microstructure and Properties of CoCrFeNiTiNb High Entropy Alloy Coating on Ti-6Al-4V Surface by Laser Cladding[J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, 42(3): 586-599.
- [20] CUI C, WU M P, MIAO X J, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of $\text{CeO}_2/\text{FeCoNiCrMo}$ High-Entropy Alloy Coating Prepared by Laser Cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161826.
- [21] 安亚君, 芦晶晶, 曹皓崑. 稀土含量对活性激光熔覆 Fe-Cr-W-Ni-C 涂层的组织和磨损性能的影响[J]. *材料保护*, 2020, 53(3): 101-106.
AN Y J, LU J J, CAO H W. Effects of Rare Earth Content on Microstructure and Wear Properties of Fe-Cr-W-Ni-C Coating by Active Laser Cladding[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(3): 101-106.
- [22] 李礼, 叶宏, 刘越, 等. 激光熔覆 AlCoCrFeNiCu 高熵合金工艺优化及耐蚀性研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(7): 388-396.
LI L, YE H, LIU Y, et al. Process Optimization and Corrosion Resistance of Laser Cladding AlCoCrFeNiCu High-Entropy Alloy[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(7): 388-396.
- [23] WANG Y, LI P J, MA N, et al. Effect of Y_2O_3 on the Microstructure and Tribology Property of WMoTaNb Refractory High Entropy Alloy Coating Prepared by Laser Cladding[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 115: 106273.
- [24] 王冉, 王玉玲, 姜芙林, 等. 稀土氧化物对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 激光熔覆层组织与性能影响研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(19): 1914004.
WANG R, WANG Y L, JIANG F L, et al. Effect of Rare Earth Oxides on the Microstructure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Laser Cladding Layer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(19): 1914004.
- [25] LI H C, WANG D G, CHEN C Z, et al. Effect of CeO_2 and Y_2O_3 on Microstructure, Bioactivity and Degradability of Laser Cladding CaO-SiO₂ Coating on Titanium Alloy[J]. *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, 2015, 127: 15-21.
- [26] KUMAR D A. Effect of Rare Earth Oxide Additive in Coating Deposited by Laser Cladding: A Review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 52(P3): 1558-1564.
- [27] DU M, WANG L, GAO Z, et al. Microstructure and Element Distribution Characteristics of Y_2O_3 Modulated WC Reinforced Coating on Invar Alloys by Laser Cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 153: 108205.
- [28] WANG L T, CHEN S Y, SUN X R, et al. Effects of Y_2O_3 on the Microstructure Evolution and Electromagnetic Interference Shielding Mechanism of Soft Magnetic FeCoSiMoNiBCu Alloys by Laser Cladding[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 55: 102811.
- [29] CAO Q Z, FAN L, CHEN H Y, et al. Wear and Corrosion Mechanisms of Ni-WC Coatings Modified with Different Y_2O_3 by Laser Cladding on AISI 4145H Steel[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2022, 29(1): 364-377.
- [30] ZHANG D D, HE X Y, GAO Y L, et al. Investigation of the Microstructure and Wear Properties of Laser Clad Al-Si Coatings Containing Different Y_2O_3 Contents[J]. *Coatings*, 2023, 13(2): 308.
- [31] KUANG S, ZHOU F, ZHENG S, et al. Annealing-Induced Microstructure and Properties Evolution of Refractory MoFeCrTiWAlNb₃ Eutectic High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. *Intermetallics*, 2021, 129: 107039.
- [32] WU H, ZHANG S, WANG Z Y, et al. New Studies on Wear and Corrosion Behavior of Laser Cladding FeNiCoCrMo_x High Entropy Alloy Coating: The Role of Mo[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 102: 105721.
- [33] WANG X Y, LIU Q, HUANG Y B, et al. Effect of Ti Content on the Microstructure and Corrosion Resistance of CoCrFeNiTi_x High Entropy Alloys Prepared by Laser Cladding[J]. *Materials*, 2020, 13(10): 2209.
- [34] LI Y Z, SHI Y. Microhardness, Wear Resistance, and Corrosion Resistance of Al_xCrFeCoNiCu High-Entropy Alloy Coatings on Aluminum by Laser Cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 134: 106632.