文章编号 2095-1531(2019)02-0344-11

铝合金表面激光沉积 AlCrFeCoNiCu 涂层的组织及耐蚀性能

李彦洲[1,3],石 岩[1,2*]

(1. 长春理工大学 机电工程学院,吉林 长春 130022;
2. 长春理工大学 国家国际科技合作基地(光学),吉林 长春 130022;
3. 吉林工业职业技术学院 机电与智能技术学院 吉林 吉林 132000)

摘要:为了提高铝合金表面的力学和耐腐蚀性能,利用激光沉积技术在铝合金表面制备了 AlCrFeCoNiCu 高熵合金涂层。使用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)、显微硬度计和电化学工作站,研究了涂层的相结构、微观组织、元素分布、硬度及耐腐蚀性能。结果表明,涂层与基材结合良好,基材中 Al 元素在熔池搅拌作用下上浮,使沉积层呈 FCC 相和 BCC 相;显微组织为典型的枝晶结构,Cu 元素在枝晶间富集;涂层平均显微硬度为 528$HV_{0.2}$,约是基材的 5 倍;AlCrFeCoNiCu 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀特征为点蚀和晶间腐蚀,耐腐蚀性优于基材。激光沉积制备的 AlCrFeCoNiCu 高熵合金可以改善铝合金表面性能。

关 键 词:激光技术;激光沉积;高熵合金;耐腐蚀性;铝合金

中图分类号:TG141.1 **文献标识码**:A doi:10.3788/CO.20191202.0344

Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCoNiCu high-entropy coating by laser deposition on an aluminum alloy

LI Yan-zhou[1,3], SHI Yan[1,2*]

(1. *College of Electromechanical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun* 130022, *China*;
2. *National Base of International Science and Technology Cooperation in Optics, Changchun* 130022, *China*;
3. *College of Electromechanical and Intellectual Technology, Jilin Vocational College of Industry and Technology, Changchun* 132000, *China*)

* *Corresponding author, E-mail: shiyan@cust.edu.cn*

Abstract: To improve the mechanical and corrosion resistance of an aluminum alloys, laser deposition(LDP)

收稿日期:2018-11-29;**修订日期**:2019-01-09

基金项目:国家重点研发计划"增材制造与激光制造"专项(No. 22017YFB1104601);吉林省科技厅重点科技攻关项目(No. 220170204065GX, No. 20180201063GX)

Supported by the National Program of Key Research in Additive Manufacturing and Laser Manufacturing of China (No. 22017YFB1104601); the financial aids from the Scientific and Technological Planning Project of Jilin Province(No. 220170204065GX, No. 20180201063GX)

was used to form an AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy (HEA) coating on an aluminum alloy surface. The phase structure, microstructure, micro-hardness and corrosion resistance of the HEA coating were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), a microhardness tester and an electrochemical workstation. The experiment revealed that the coating had excellent adhesion to the substrate. The HEA coating consisted of body-centered cubic (BCC) and face-centered cubic (FCC) phases, while the microstructure was shown to be a typical dendritic structure. The coating had an average micro hardness of 528$Hv_{0.2}$, which is five times greater than that of the substrate. Corrosion of the samples was shown to be pitting and intercrystalline corrosion in a 3.5% NaCl solution, and the corrosion resistance was superior to that of the substrate. Thus, AlCrFeCoNiCu HEA coating has been demonstrated to be an effective way of improving the surface properties of aluminum alloys.

Key words: laser technology; laser deposition; high-entropy alloy; corrosion resistance; aluminum alloy

1　引　言

铝合金具有比强度高、比重量小、延展性好、成型质量高等优点,在制造、运输、航天等领域得到了广泛的应用[1-2]。然而铝合金表面硬度较低、易被氧化、耐腐蚀性较差,在某些特定条件下使用受限制。近年来,表面技术逐渐应用于铝合金表面改性,通常采用的方法有电镀法、物理蒸汽沉积法,激光沉积法(LDP)等[3-4]。由于 LDP 具有污染小、工作效率高等特点[5-8],越来越多地应用于表面改性领域。但由于铝的熔点低、化学电负性较强,所以在铝合金表面激光沉积的涂层材料选择上易受限制,仅有少量自溶性粉末和陶瓷材料得以应用,且沉积层中易出现气孔、裂纹[9-10]。因此,开发新沉积材料以提高涂层综合性能是铝合金应用发展的关键问题。

近年来,高熵合金(High-Entropy Alloy,HEA)作为新兴材料备受学者关注。HEA 是指主元数大于或等于 5,且每种元素摩尔质量在 5% ~35% 之间的合金体系,其易形成简单固溶体[11]。由于高熵合金多主元的高熵效应,可抑制具有复杂晶体结构的脆性金属间化合物的产生,且具有高强度、高硬度、良好的耐腐蚀性、优异的高温热稳定性等特点。已有学者研究将高熵合金作为涂层材料采用激光沉积技术沉积在基材表面。Shu 等人[12]采用低碳钢为基材,利用 LDP 制备了 FeCoCrBNiSi 涂层,其硬度达到了 700$HV_{0.2}$,且具有良好的高温耐摩擦性能。Guo 等人[13]采用 LDP 在 Q235 钢表面上制备了 Fe_5CrSiTiCoNbMoW 高熵合金,结果表明 HEA 涂层的耐蚀性高于 304 不锈钢。Meng 等人[14]研究了 AZ91D 镁合金表面激光沉积 AlxCoCrFeNiCu 高熵合金,制备的 HEA 涂层仅有体心立方结构(BCC)和面心立方结构(FCC)固溶体,涂层的耐磨性是基材的 7 倍,当 Al 摩尔比例在 1.5 ~1.8 之间时,涂层缺陷最少。Shon 等人[15]在纯铝表面激光沉积了 AlFeCrCoNi 涂层,涂层具有 BCC 固溶体相结构,但一次激光沉积工艺制备的涂层会产生气孔和裂纹,需采用二次沉积工艺提高涂层成型质量。本课题组[16]采取预置法在铝合金表面激光沉积了 $Al_{0.5}$CoCrFeNi$Cu_{0.7}$高熵合金,使涂层硬度达到 750 $HV_{0.2}$。可见,高熵合金因其良好的力学性能和耐腐蚀性能已成为激光沉积涂层材料研究的热点方向。但在铝合金表面激光沉积 HEA 涂层研究方面,成型质量高的涂层工艺目前局限于二次激光沉积和预置法,而这些工艺操作复杂,制备涂层效率低,仅限于实验室应用。Fe、Co、Ni、Cr 在元素周期表中处于同一周期相邻位置,原子半径接近,互溶性好,易形成固溶体,Cu 元素与 Al 具有良好的润湿性,有利于改善涂层与铝合金基材的结合强度。本研究使用同轴送粉器将高纯度 Cr、Fe、Co、Ni、Cu 粉末直接激光沉积在铝合金表面,以减少工艺流程,提高涂层制备效率。利用基材稀释作用合成 AlCrFeCoNiCu 高熵合金,研究了涂层组织、硬度和耐腐蚀性,为铝合金表面制备高熵合金

涂层的后续工业应用提供理论依据和实验范例。

2 材料与方法

图1为激光沉积原理示意图。激光器采用Rofin公司生产的DC050型板条式CO_2激光器,最大输出功率$P=5\ 000$ W。送粉装置采用RC-PGF-D-2型同轴送粉器,载气为氩气。基材为5083铝合金,主要化学成分(质量分数):4.0%≤Mg≤4.9%,0.05%≤Cr≤0.25%,Si≤0.4%,Cu≤0.1%,Zn≤0.25%,Ti≤0.15%,Fe≤0.4%,其余为Al,尺寸为50 mm×30 mm×10 mm。激光沉积前使用600#,800#砂纸将表面逐级打磨,再经饱和氢氧化钠溶液与稀盐酸溶液依次碱洗和酸洗,彻底去除氧化膜后放入丙酮溶液中超声清洗,最后密封保存备用。合金粉末选用长沙天久金属材料公司生产的球形Fe、Co、Ni、Cr、Cu金属粉末,纯度大于99.5%,筛取粒度为200~325目,按等摩尔配比,在氩气氛围内球磨1 h,然后封装备用。区别于前期实验[17],在本次激光沉积实验中添加惰性气体保护,并未在沉积粉末中添加Al元素,因其熔点低,在球磨时易被合金化,故需降低研磨速率,然而,这将导致工艺时间过长,不利于实际生产应用。采用单道激光沉积实验,基材预热温度为200 ℃,氩气氛围,保护气体流量为5 L/min。经多次实验,确定加工参数如下:激光功率$P=1\ 500$ W,扫描速度$v=200$ mm/min,送粉率$S=6$ g/min,光斑直径$D=1.2$ mm。

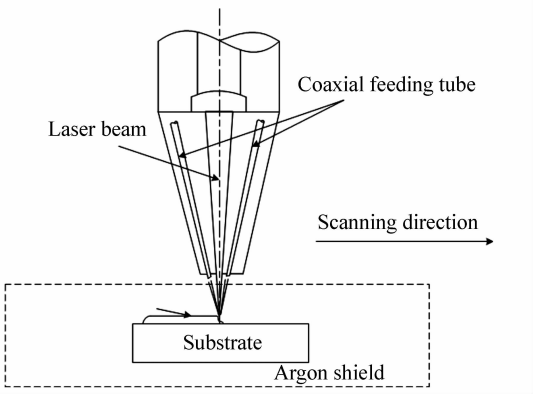


图1 激光沉积原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser deposition

激光沉积后的试样沿垂直于扫描速度方向切取涂层横截面,制成金相试样,用王水腐蚀。采用JSM-6510F型扫描电镜(SEM)观察组织,采用能谱仪(EDS)分析成分。采用荷兰帕纳科公司Empyrean锐影X射线衍射仪(XRD)对球磨后的FeCoNiCrCu粉末及涂层样品进行相结构分析,选用Cu靶,管电压为40 kV,管电流为300 mA,采用石墨滤波片,扫描速度为4(°)/min,扫描角步长为0.05°,衍射角扫描范围为20°~90°。采用MH-60型显微硬度测量仪测试涂层硬度,选用200 g载荷,加载时间为10 s。采用德国扎纳电化学工作站(Zennuim pro)进行测试,电解液为3.5% NaCl溶液。选用三电极工作体系,其中工作电极(WE)为涂层或基材,参比电极(SCE)为饱和甘汞电极,对电极(CE)为铂电极。测试前将工作电极在腐蚀液中浸入2 h,待开路电位稳定后,在室温下进行动电位极化曲线和电化学阻抗谱测试(EIS)。极化曲线测试扫描区间为-2~1 V,扫描速率为5 mV/s,EIS测试频率范围为100 mHz~10 kHz,开路电位为10 mV,采用Zview软件对阻抗谱数据进行拟合计算。

3 结果及讨论

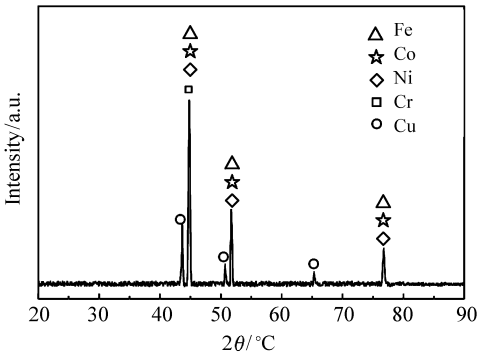
3.1 组织结构分析

图2(a)、2(b)分别为球磨机研磨1 h的Cr、Fe、Co、Ni、Cu混合粉末与激光沉积涂层的XRD图谱。

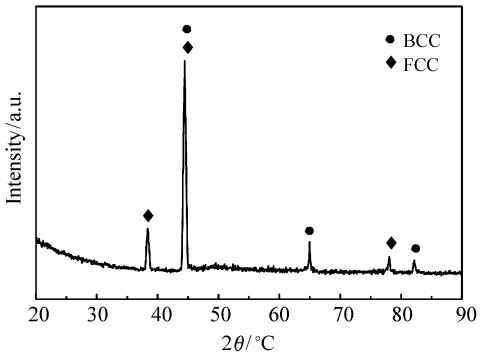
由PDF卡片标定可知,球磨后的混合粉末仍然具有各个单质粉末性质,并未被氧化或合金化。涂层相包括BCC和FCC,并未形复杂晶体结构相。BCC和FCC相混合的衍射峰证实了Al元素在熔池搅拌作用下上浮至涂层[18]。Gibbs自由能式为:

$$G_{\mathrm{mix}}=H_{\mathrm{mix}}-TS_{\mathrm{mix}}, \tag{1}$$

G_{mix}为系统自由能,S_{mix}为混合熵,H_{mix}为混合焓,T为热力学温度。根据式(1)可知,较大的混合熵可以降低合金系统自由能,抵消混合焓作用,形成自由能更低的固溶体相结构,而不易形成金属间化合物,尤其在高温条件下。因此研究中5种元



(a) FeCrCoNiCu粉末的XRD图谱
(a) XRD patterns of FeCrCoNiCu powder



(b) 涂层的XRD图谱
(b) XRD patterns of the coating

图 2　FeCrCoNiCu 粉末与涂层 XRD 图谱

Fig. 2　XRD patterns of FeCrCoNiCu powder and the coating

素按等摩尔比混合满足此固溶体相形成条件[19]。此外,高熵合金相结构也与合金体系的原子半径比(δ)、电负性差异(χ)、价电子浓度比(VEC)密切相关[20],可用如下公式表示:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R\sum_{i=1}^{n} c_i \ln(c_i)\ , \qquad (2)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1,i\neq j}^{n} \Omega_{ij} C_i C_j,\ \Omega_{ij} = 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}}, \qquad (3)$$

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i\left(1-\frac{r_i}{r_{\text{a}}}\right)^2},\ r_{\text{a}} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i, \qquad (4)$$

$$\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(\chi_i - \bar{\chi})^2}\ , \qquad (5)$$

$$VEC = \sum_{i}^{n} c_i (VEC)_i, \qquad (6)$$

其中,R 为气体常数,c_i 为 i 元素的摩尔百分比,r_i 为 i 元素的原子半径,r_{a}为各元素平均原子半径之和,$\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$是 i、j 元素的二元混合焓,Ω_{ij}是 i、j 元素的相互作用参数。

Zhang 等人[21]在多主元合金研究中总结了当 $-15\ \text{kJ/mol} \leqslant \Delta H_{\text{mix}} \leqslant 5\ \text{kJ/mol}$,$1 \leqslant \delta \leqslant 6$ 时,可获得固溶体高熵合金;Guo 等人[22]认为当 $-22\ \text{kJ/mol} \leqslant H_{\text{mix}} \leqslant 7\ \text{kJ/mol}$,$0 \leqslant \delta \leqslant 8.5$,$11\ \text{J/K·mol} \leqslant \Delta S_{\text{mix}} \leqslant 19.5\ \text{J/K·mol}$ 时,易获得固溶体结构。他们都强调了原子半径比是形成固溶体相的重要参数。Fang 等人[23]指出,当 χ 较大时,有利于形成固体结构。Guo 等人[24]进一步利用合金体系的 VEC 判定形成固溶体高熵合金类型。结果显示:当 VEC≥8 或 VEC≤6.87 时会形成单一 FCC 固溶体或 BCC 固溶体,当 6.87≤VEC≤8 时会形成 FCC + BCC 双相固溶体。结合前期实验结果[16],考虑到激光沉积时基材中 Al 元素上浮因素,选取 Al 摩尔比 x 分别为 0、0.5、1、1.5、2,计算 AlxFeCrCoNiCu 合金体系的 δ、H_{mix}、ΔS_{mix}、VEC、χ 值,结果如表 1 所示。

表 1　AlxCrFeCoNiCu(x=0,0.5,1,1.5,2)的混合熵、混合焓、原子半径比、价电子浓度比、电负性差

Tab. 1　Parameters of δ, H_{mix}, ΔS_{mix}, VEC and χ for AlxCrFeCoNiCu(x=0,0.5,1,1.5,2)

Alloys	δ/%	ΔH_{mix}/(kJ·mol^{-1})	ΔS_{mix}/(J·K^{-1}·mol^{-1})	VBC	χ
FeCoNiCrCu	1.07	3.2	13.3	8.80	0.12
$Al_{0.5}$CrFeCoNiCu	3.90	−1.52	14.7	8.27	0.13
AlCrFeCoNiCu	4.82	−4.87	14.9	7.83	0.14
$Al_{1.5}$CrFeCoNiCu	5.48	−7.05	14.8	7.46	0.14
Al_2CrFeCoNiCu	5.98	−8.65	14.5	7.14	0.15

由计算结果知, Al 与其他 5 种元素原子半径、化学电负性差异较大[25],当 x = 0 和 x = 0.5 时,涂层满足形成单一 FCC 固溶体高熵合金条件,当 x = 1,x = 1.5,x = 2 时,涂层满足 FCC +

BCC 双相固溶体高熵合金条件，即 Al 为 BCC 增强相。本文研究的金属粉末中未添加 Al，但由于 Al 的熔点较低、密度较小，在本文工艺参数下，基材中部分 Al 会上浮到涂层，且含量高于单一固溶体转变成双相固溶体结构的临界值；另外，激光加工具有能量密度高和冷却速度快的特性，能使高温生成的亚稳态相保存下来，最终涂层形成 BCC 相与 FCC 相结构。

3.2 微观组织分析

图 3 为激光沉积层的 SEM 图。图 3(a)为垂直于扫描速度方向的涂层横截面形貌，自下而上可分为基材、热影响区、沉积层 3 个区域，由图可知，各区域之间界面结合良好。图 3(b)为沉积层顶部形貌，可见存在细小致密的等轴晶和柱状晶，图 3(c)为沉积层中部形貌，与顶部相比其柱状晶较为粗大；图 3(d)为沉积层底部形貌，主要表现为垂直于扫描速度方向生长的粗大柱状晶。在送粉激光沉积过程中，粉末与基材吸收高能激光束热量，在激光束焦点附近形成瞬间高温熔池，熔池底部和顶部分别接触基材和保护气体，导致不同区域晶粒具备不同温度梯度和冷却速率的生长条件，使沉积层各区域呈现不同组织形貌。熔池底部主要通过基材进行散热，靠近基材方向热流分量大，从而导致枝晶沿融合线自下而上生长，形成粗大柱状晶。在熔池顶部，因对流散热和辐射散热的耦合作用，而使该区具有高的冷却速度和低的温度梯度，受此结晶参数影响，快速凝固后形成了细小的等轴晶。在熔池中部，主要依靠对流强

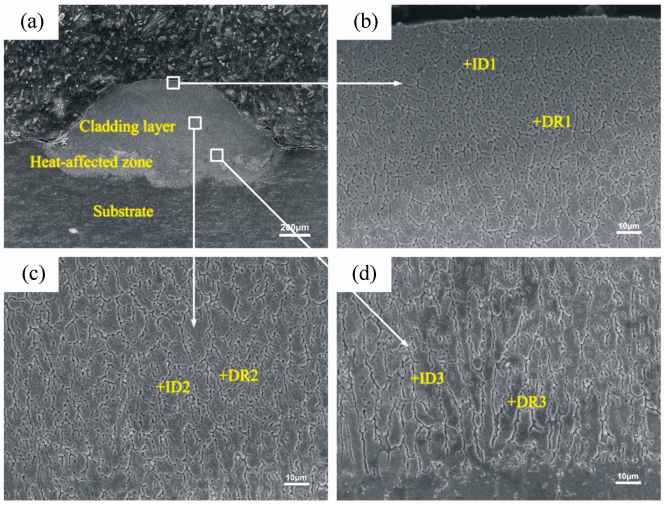


图 3 AlCrFeCoNiCu 涂层横截面 SEM 图.(a)涂层宏观形貌；(b)沉积层顶部；(c)沉积层中部；(d)沉积层底部

Fig. 3 SEM images of cross-section of AlCrFeCoNiCu coating. (a) Overall morphology of the coating, (b) top zone of the cladding, (c) middle zone of the cladding, (d) bottom zone of the cladding

表 2 图 3 中各区域的 EDS 结果(原子分数)

Tab. 2 EDS results of each area in Fig. 3(at/%)

Areas	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Nominal	0	20	20	20	20	20
1(Dendrite)	10.94	17.37	17.37	19.41	19.21	15.7
1(Interdentic)	8.78	16.30	17.73	19.73	16.21	21.25
2(Dendrite)	10.36	17.81	17.85	17.54	17.75	18.69
2(Interdendritic)	9.68	17.2	17.27	16.53	17.31	22.01
3(Dendrite)	13.26	19.25	17.58	19.15	15.23	15.53
3(Interdendritic)	11.21	17.23	15.21	17.21	16.26	20.88

制散热，在三维方向上散热均匀，但冷却速度小于顶部，所以形成柱状晶和等轴晶混合的组织形貌。

表 2 为沉积层各区域的 EDS 结果。由表 2 可知，由于熔池搅拌作用，Al 上浮至沉积层，使各区域元素含量偏离了原始粉末的等摩尔比，结合 XRD 结果进一步分析可知，枝晶区为 BCC 相结构，枝晶间为 FCC 相结构。Cu 元素在枝晶间区域大量富集，主要是因为：(1)铜与其他 5 种元素具有较大的正混合焓[26]，致使其与各元素间结合力较弱，在凝固时易被排斥，在枝晶间富集。(2)Cu 的熔点低于 Fe、Co、Ni、Cr 元素，凝固结晶较晚，且其分配系数大于 1，易于产生晶间偏析。(3)Cu 的晶格结构和晶体常数与其他元素有很大差异，使 Cu 与各元素间具有较低的互溶度，易引起 Cu 在枝晶间富集。

3.3　显微硬度

图 4 为 AlCrFeCoNiCu 涂层的显微硬度值。由图 4 可见，涂层的平均硬度为 528 $HV_{0.2}$，是基材的 5 倍。HEA 涂层硬度远高于基材，有如下原因：(1)组成 HEA 涂层中的各元素原子尺寸不同，导致晶格畸变较大，位错密度较高，且基材中 Al 元素原子半径远大于涂层中其他 5 种元素，进一步增加晶格畸变，使涂层硬度增高。(2)基材中 Al 上浮使涂层中 BCC 相结构增多，BCC 晶体结构内部滑移带少，使涂层具有高硬度的特点。(3)Al 与其他元素混合焓最负[27]，增强了元素间的原子结合力，提高了涂层的硬度。(4)激光加工具有快速加热、快速冷却的特点，使涂层中晶粒细化，可以增加固溶体的溶解度，提高固溶极限，进一步提高合金硬度。显然，高熵合金涂层可以改善铝合金表面的力学性能。

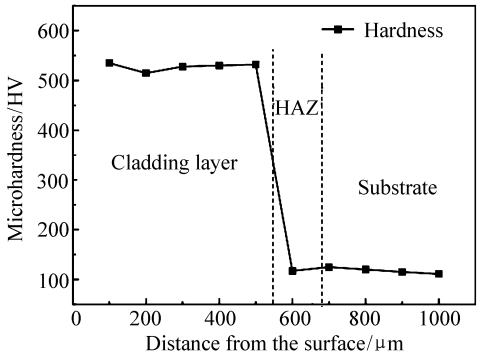


图 4　涂层的显微硬度分布

Fig. 4　Microhardness distribution of the coating

3.4　耐腐蚀性分析

图 5 为室温下 HEA 涂层和基材在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。如图 5 所示，HEA 涂层和基材均出现了较宽的钝化区间，说明随着电化学腐蚀进行，电极表面会出现一层稳定的钝化膜，减轻 Cl 离子对工作电极表面的侵蚀[28]。表 3 为涂层和基材极化曲线的腐蚀电流密度(I_{corr})和自腐蚀电位(E_{corr})。根据电化学理论，自腐蚀电位只能体现材料腐蚀的热力学趋势，而腐蚀电流密度是由材料溶解造成的，在评价材料的耐蚀能力时，腐蚀电流密度是重要的参数，腐蚀电流密度越小，材料的耐蚀性能越好[29]。由表可知，HEA 涂层的腐蚀电流密度值远小于基材，证明室温下 HEA 涂层在 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀性优于基材。

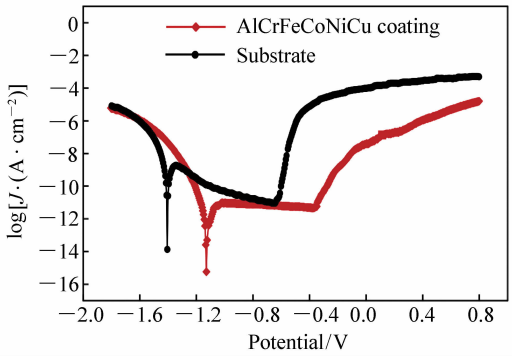


图 5　AlCrFeCoNiCu 涂层和基材在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 5　Potentiodynamic polarization curves of AlCrFeCoNiCu coating and the substrate in 3.5% NaCl solution

表 3　AlCrFeCoNiCu 涂层和基材在 3.5%NaCl 溶液中的电化学参数

Tab. 3　Eletrochemical parameters of AlCrFeCoNiCu coating and the substrate in 3.5%NaCl solution

Solution	Samples	E_{corr}/V	I_{corr}/μA
3.5% NaCl	AlCrFeCoNiCu coating	−1.13	9.22
	Substrate	−1.40	35.4

图 6(a)、6(b)分别为 3.5% NaCl 溶液中经动电位极化测试后的基材和涂层表面的腐蚀形貌。由图 6(a)可知,动电位极化后的铝合金表面已经被全面腐蚀。图 6(b)可看出涂层表面较基材完整,但有明显的腐蚀斑点。图 6(c)、6(d)为涂层腐蚀形貌的局部放大图,可见,沉积层中分布着不均匀的腐蚀坑和腐蚀晶界。腐蚀坑是因为溶液中 Cl 离子具有极强的穿透性,它吸附在钝化膜上形成最薄弱的区域,使腐蚀过程中发生闭塞电池效应,造成涂层集中腐蚀[30]。表 4 为动电位极化后的涂层 EDS 分析结果,由表可知,晶间区域 Cu 含量远高于晶内区域,导致极化过程中晶内和晶间区域具有不同的腐蚀电位,且晶间腐蚀电流高于晶内腐蚀电流,从而形成电势差明显的原电池,使富 Cu 区被选择性腐蚀;另外,晶内 Cr 元素含量较高,而 Cr 具有良好的耐腐蚀性能,二者共同作用,最终使涂层中出现明显的腐蚀晶界。

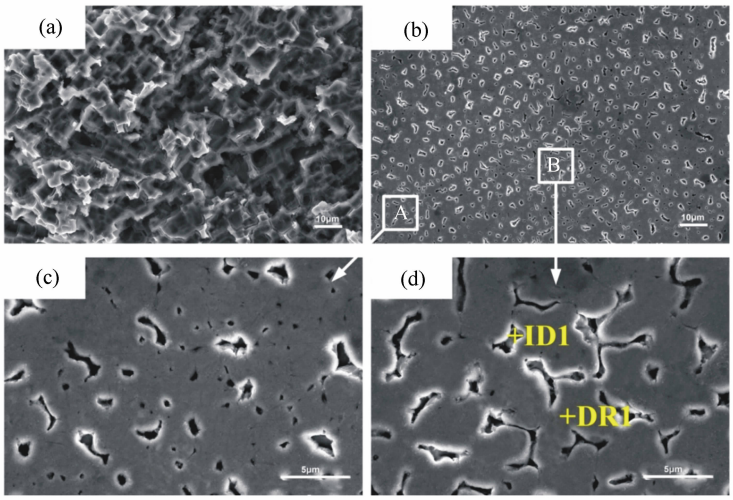


图 6 AlCrFeCoNiCu 涂层和基材在 3.5% NaCl 溶液中动电位极化后的 SEM 图.(a)基材形貌,(b)AlCrFeCoNiCu 涂层形貌,(c)图(b)中 A 区域的局部放大图,(d)图(b)中 B 区域的局部放大图

Fig. 6 SEM images of AlCrFeCoNiCu coating and the substrate after polarization tests in 3.5% NaCl solution. (a) Morphology of the substrate, (b) morphology of AlCrFeCoNiCu coating, (c) magnification of region A in Fig. 6(b), (d) magnification of region B in Fig. 6(b)

表 4 图 6 中各点的 EDS 结果(原子分数)

Tab. 4 EDS results of each point in Fig. 6(at%)

Areas	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1(Dendrite)	8.7	20.63	19.27	19.42	19.59	12.39
1(Interdentic)	10.96	15.31	18.75	19.76	18.01	17.21

为进一步研究 HEA 涂层和基材电极的表面腐蚀机理,获得电化学反应过程中的动力学及电极界面结构信息,在开路电位下进行电化学阻抗谱测试。图 7、图 8 分别为 HEA 涂层和基材在 3.5% NaCl 溶液中开路电位下的 Nyquist 曲线和波特图。由图 7 可知,HEA 涂层 Nyquist 曲线由高频段单容抗半圆弧组成,表明电荷在工作电极表面和溶液间发生转移,形成双电层电容,而容抗弧圆心偏离实轴,说明电极表面不光滑,存在弥散效应[31]。由图 8 可知,HEA 涂层波特图没有特征峰,表明电极反应过程仅受电极电位影响,即电极反应仅一个时间常数,与 Nyquist 曲线单容抗弧相对应。基材的 Nyquist 曲线由高频段和低频段双容抗弧组成,表示在电极表面同时存在活化溶

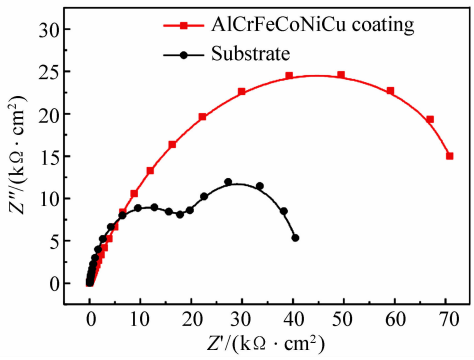


图 7　AlCrFeCoNiCu 涂层和基材在 3.5% NaCl 溶液中 Nyquist 曲线

Fig. 7　Nyquist plots of AlCrFeCoNiCu coating and the substrate in 3.5% NaCl solution

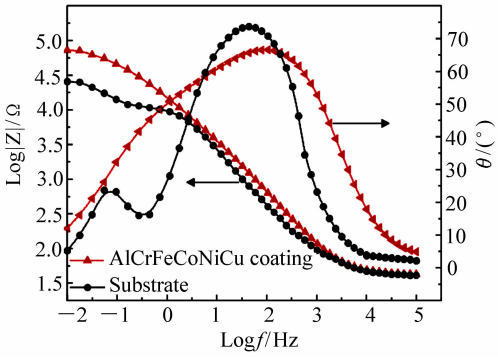


图 8　AlCrFeCoNiCu 涂层和基材在 3.5% NaCl 溶液中的波特图

Fig. 8　Bolt plots of AlCrFeCoNiCu coating and the substrate in 3.5% NaCl solution

解和腐蚀产物膜存在和溶解过程，表明基材在 NaCl 溶液中形成的产物膜不够完整、致密。结合图 8 可知，电极反应有两个时间常数，与 Nyquist 曲线双容抗弧相对应。容抗弧半径与腐蚀速率密切相关，半径越大代表抗腐蚀能力越强[28]，由图 7可知，高熵合金涂层容抗弧半径远大于 5083 铝合金容抗弧半径，说明涂层抗腐蚀性优于基材，这与极化曲线分析结果相吻合。

图 9 为 HEA 涂层在 3.5% NaCl 溶液中交流阻抗谱的等效电路图。一般情况下，等效电路包含溶液电阻 R_s，电荷传递电阻 R_c，电极和溶液之间界面的双电层电容 C_{dl}。考虑到电极表面为非均匀光滑状态，EIS 测试时电极的双电层电容与固体电容对时间响应频率不一样[32]，采用纯电容代替双电层电容会产生弥散效应，导致阻抗谱测试结果偏离实际结果，所以用常相位角元件 CPE1 代替等效电路参数元件，其阻抗 Z_{CPE} 计算表达式为：

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}, \qquad (7)$$

其中，Y_0 是常相系数，j 是虚数，ω 是测试电流角频率，n 是弥散系数。n 代表了等效电路电容的弥散程度，即电流分布不均匀程度，计算结果为 −1 到 1 之间。当 $n=1$ 时，$C=Y_0$，代表理想电容电路；当 $n=0.7$ 代表多孔电极电路；当 $n=0.5$ 时，代表 Warburg 扩散阻抗；当 $n=0$ 时，$R=Y_0^{-1}$ 代表纯电阻电路；当 $n=-1$ 时，$L=Y_0^{-1}$，代表纯电感电路[31]。n 值越接近 1，电极表面越均匀致密，偏离 1 越远，意味着电极表面受多孔结构影响越大。

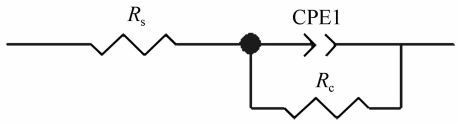


图 9　电化学阻抗谱的等效电路图

Fig. 9　Equivalent circuit of EIS

对上述等效电路，利用 Zview 软件对阻抗谱数据进行拟合，得到各参数如表 5 所示。分析表中数据，$n=0.892$，介于 1 和 0.7 之间，证明涂层表面较均匀致密，在 3.5% NaCl 溶液中不易发生全面腐蚀，这与 SEM 结果相一致。综上可知，在 5083 铝合金表面制备的 AlCrFeCoNiCu 高熵合金涂层起到了良好的耐腐蚀作用。

表 5　AlCrFeCoNiCu 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的等效电路参数

Tab. 5　Equivalent circuit parameters of AlCrFeCoNiCu coating in 3.5%NaCl solution

	R_s/(kΩ · cm²)	CPE1/(μF · cm⁻²)	n	R_c/(kΩ · cm²)
HEA coating	3.12	17.2	0.892	2 982

4 结 论

为提高铝合金表面的力学和耐腐蚀性能，本文采用送粉式激光沉积技术在铝合金表面制备了AlCrFeCoNiCu高熵合金涂层，在激光功率 P = 1 500 W，扫描速度 v = 200 mm/min，送粉率 S = 6 g/min，光斑直径 D = 1.2 mm 的条件下，研究了涂层的相结构、微观组织、元素分布、硬度及耐腐蚀性能，得出以下结论：

(1)基材中 Al 元素在熔池搅拌的作用下上浮至涂层，使高熵合金涂层相结构从 FCC 相转变为 BCC + FCC 相。

(2)涂层显微组织包含柱状晶、等轴晶，Cu 在枝晶间产生偏析，主要原因是 Cu 与涂层中的各元素混合焓较正、晶格结构和晶体常数差异较大。

(3)涂层显微硬度为 528 $HV_{0.2}$，约是基材的 5 倍，显著改善了铝合金表面的力学性能。涂层高硬度的主要原因是合金体系的高熵效应、固溶强化作用，以及激光加工的快速加热、快速冷却特点导致的细晶强化作用。

(4)在 3.5% NaCl 溶液中，AlCrFeCoNiCu 高熵合金涂层的腐蚀形式是点蚀和晶间腐蚀，铝合金基材腐蚀形式是全面腐蚀，涂层的腐蚀电流密度为 9.22 μA，远小于基材的 35.4 μA，AlCrFeCoNiCu 高熵合金的耐腐蚀性优于基材，可以提高铝合金表面的耐腐蚀性能。

参考文献：

[1] 秦国华，杨扬，李强，等. 7075 铝合金厚板多道次蛇形热轧的分析与预测[J]. 光学 精密工程，2017，25(4)：437-446.
QIN G H，YANG Y，LI Q，*et al*.. Analysis and prediction of muti-pass sanke hot rolling for 7075 aluminum alloy thick plate[J]. *Opt. Precision Eng.*，2017，25(4)：437-446. (in Chinese)

[2] 柴伟伟，陈清华，李琳红，等. 大功率 LED 灯珠与散热器直焊结构散热效果分析[J]. 发光学报，2011，32(11)：1171-1175.
CHAI W W，CHEN Q H，LI L H，*et al*.. Heat dissipation analysis of high power LED connected to copper coated heat sink by soldering[J]. *Chinese Journal of Luminescence*，2011，32(11)：1171-1175. (in Chinese)

[3] BUCHWALDER A，DALKE A，SPIES H J，*et al*.. Studies of technological parameters influencing the nitriding behavior of spray-formed Al alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*，2014，258(3)：1259-1259.

[4] GUAN J，WANG J W，ZHANG D W. Nickel electroplating on copper pre-activated Al alloy in the electrolyte containing PEG(1000) as an additive[J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*，2018，124(6)：7-25.

[5] 薛军，冯建涛，马长征，等. 激光冲击强化对激光增材 TC4 钛合金组织和抗氧化性的影响[J]. 中国光学，2018，11(2)：198-205.
XUE J，FENG J T，MA CH ZH，*et al*.. Influence of laser shock peening on microstructure and oxidation resistance of laser additive manufactured TC4 titanium alloy[J]. *Chinese Optics*，2018，11(2)：198-205. (in Chinese)

[6] 马琛，马壮，高丽红，等. 激光对鳞片石墨改性酚醛树脂涂层的损伤机理[J]. 中国光学，2017，10(2)：249-255.
MA CH，MA ZH，GAO L H，*et al*.. Laer damage mechanism of flake graphite modified phenolic resin coating[J]. *Chinese Optics*，2017，10(2)：249-255. (in Chinese)

[7] 刘洪喜，李正学，张晓伟，等. 热处理条件下激光原位合成高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层的微结构特征[J]. 光学 精密工程，2017，25(6)：1477-1485.
LIU H X，LI ZH X，ZHANG X W，*et al*.. Microstructure characteristics of laser in situ synthesis high Niobium Ti-Al intermetallic compound coating under heat treatment[J]. *Opt. Precision Eng.*，2017，25(6)：1477-1485. (in Chinese)

[8] 朱德亮，陈吉星，曹培林，等. 利用脉冲激光沉积法制备高 Mg 掺杂的六方相 MgZnO 薄膜[J]. 发光学报，2010，31(2)：223-226.
ZHU D L，CHEN J X，CAO P L，*et al*.. Heavily Mg-depoded hexagonal phase thin ZnO films prepared by pulsed laser depositon[J]. *Chinese Journal of Luminescence*，2010，31(2)：223-226. (in Chinese)

[9] 王成磊，高原，张光耀. CeO_2 对铝合金表面激光熔覆增材制造 Ni60 合金层组织及耐蚀性影响[J]. 稀有金属材料与工程，2017，46(8)：2306-2312.

WANG CH L,GAO Y,ZHANG G Y. Effect of CeO_2 addition on interface structure and corrosion resistance of laser cladding additive manufactured Ni60 alloy layers on the surface of Al alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*,2017,46(8):2306-2312. (in Chinese)

[10] HE L,TAN Y F,WANG X L,*et al*.. Tribological properties of laser cladding TiB_2 particles reinforced Ni-base alloy composite coatings on aluminum alloy[J]. *Rare Metals*,2015,34(11):789-796.

[11] TSAI M H,YEH J W. High-entropy alloys:a critical review[J]. *Materials Research Letters*,2014,2(3):107-123.

[12] SHU F Y,WU L,ZHAO H Y,*et al*.. Microstructure and high-temperature wear mechanism of laser cladded CoCrBFeNiSi high-entropy alloy amorphous coating[J]. *Materials Letters*,2018,211(10):235-238.

[13] GUO Y X,LIU Q B,ZHOU F. Microstructure and properties of Fe5Cr5SiTiCoNbMoW coating by laser cladding[J]. *Surface Engineering*,2018,34(4):283-288.

[14] MENG G H,LIN X,XIE H,*et al*.. Reinforcement and substrate interaction in laser surface forming of AlCoCrCuFeNi particle reinforced AZ91D matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2016,672(10):660-667.

[15] SHON Y K,JOSHI S S,KATAKAM S,*et al*.. Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum:corrosion behavior[J]. *Materials Letters*,2015,142(3):122-125.

[16] NI C,SHI Y,LIU J,*et al*.. Characterization of Al0.5FeCu0.7NiCoCr high-entropy alloy coating on aluminum alloy by laser cladding[J]. *Optics and Laser Technology*,2018,105(3):257-263.

[17] SHI Y,NI C,LIU J,*et al*.. Microstructure and properties of laser clad high-entropy alloy coating on aluminium[J]. *Materials Science and Technology*,2018,34(10):1239-1245.

[18] KATAKAM S,JOSHI S S,MRIDHA S,*et al*.. Laser assisted high entropy alloy coating on aluminum:microstructural evolution[J]. *Journal of Applied Physics*,2014,116(10):6-25.

[19] HUANG C,ZHANG Y Z,VILAR R,*et al*.. Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V substrate[J]. *Materials & Design*,2012,41(3):338-343.

[20] SINGH A K,SUBRAMANIAM A. On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*,2014,587(7):113-119.

[21] ZHANG Y Z Y,LIN J P. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. *Adv Eng Mater*,2008,10(6):534-538.

[22] GUO S,NG C,LU J,*et al*.. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. *Journal of Applied Physics*,2011,109(10):103505.

[23] FANG S C,CHEN W P,FU Z Q. Microstructure and mechanical properties of twinned Al0.5CrFeNiCo0.3C0.2 high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. *Materials & Design*,2014,54(7):973-979.

[24] GUO S,LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. *Progress in Natural Science-Materials International*,2011,21(6):433-446.

[25] SUN Y N,CHEN P,LIU L H,*et al*.. Local mechanical properties of AlxCoCrCuFeNi high entropy alloy characterized using nanoindentation[J]. *Intermetallics*,2018,93(5):85-88.

[26] TAKEUCHI A,INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Mater Trans*,2005,46(12):2817-2829.

[27] ZHANG S,WU C L,ZHANG C H,*et al*.. Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance[J]. *Opt. Laser Technol.*,2016,84(3):23-31.

[28] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
CAO CH N. *Principles of Electrochemistry Corrosion*[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2006. (in Chinese)

[29] 王森,刘强,张亚雄,等. 6061-T6 铝合金多道搭接 FSP 腐蚀性能[J]. 材料研究学报,2015,29(8):589-594.
WANG M,LIU Q,ZHANG Y X,*et al*.. Corrosion property of Al-alloy 6061-T6 processed by multipass friction stir processing[J]. *Chinese Journal of Materials Research*,2015,29(8):589-594. (in Chinese)

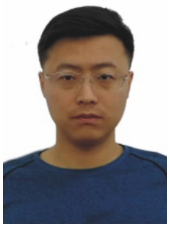
[30] 范丽,陈海龑,董耀华,等. 激光熔覆铁基合金涂层在 HCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 金属学报,2018,54(7):1019-

1030.
FAN L, CHEN H H, DONG Y H, *et al*.. Corrosion behavior of Fe-based laser cladding coating in hydrochloric acid solutions[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(7): 1019-1030. (in Chinese)

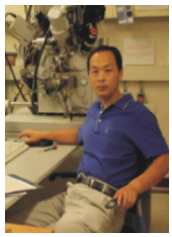
[31] PANDA B, BALASUBRAMANIAM R, DWIVEDI G. On the corrosion behaviour of novel high carbon rail steels in simulated cyclic wet-dry salt fog conditions[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 101-115.

[32] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
CAO C N, ZHANG J Q. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese)

作者简介:



李彦洲(1988—),男,吉林吉林人,博士研究生,讲师,2014 年于长春工业大学获得硕士学位,现为长春理工大学机电工程学院博士研究生,主要从事激光加工技术方面的研究。E-mail: 2721589336@qq.com



石 岩(1972—),男,吉林长春人,教授,博士生导师,1995 年于长春光学精密机械学院获得学士学位,2002 年于长春光学精密机械学院获得硕士学位,2007 年于长春理工大学获得博士学位,现为长春理工大学激光加工技术研究中心主任,主要从事激光加工技术方面的研究。E-mail: shiyan@cust.edu.cn