

引用格式:牛海云,刘炜,肖靖惟,等.CeO<sub>2</sub>对CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层组织及性能的影响[J].材料工程,2025,53(10):154-164.

NIU Haiyun, LIU Wei, XIAO Jingwei, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> on microstructure and properties of CoCrCuFeNiTi high entropy alloy cladding layers[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(10): 154-164.

# CeO<sub>2</sub>对CoCrCuFeNiTi高熵合金 熔覆层组织及性能的影响

Effect of CeO<sub>2</sub> on microstructure and properties  
of CoCrCuFeNiTi high entropy  
alloy cladding layers

牛海云<sup>1</sup>, 刘 炜<sup>2</sup>, 肖靖惟<sup>2</sup>, 谢紫提<sup>2</sup>, 张敬逸<sup>2</sup>,  
刘晨鑫<sup>2</sup>, 马鹏飞<sup>3</sup>, 王开明<sup>2\*</sup>

(1 济源职业技术学院 河南省金属材料精细化开发及资源循环  
利用工程技术研究中心, 河南 济源 459000; 2 长沙理工大学  
机械与运载工程学院, 长沙 410114; 3 首钢机电有限公司  
曹妃甸检修分公司, 河北 唐山 063200)

NIU Haiyun<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, XIAO Jingwei<sup>2</sup>, XIE Ziti<sup>2</sup>, ZHANG Jingyi<sup>2</sup>,  
LIU Chenxin<sup>2</sup>, MA Pengfei<sup>3</sup>, WANG Kaiming<sup>2\*</sup>

(1 Henan Province Engineering Technology Research Center of Refining  
and Resource Recycling of Metal Materials, Jiyuan Vocational and  
Technical College, Jiyuan 459000, Henan, China; 2 College of  
Mechanical and Vehicle Engineering, Changsha University  
of Science and Technology, Changsha 410114, China;  
3 CaoFeidian Maintenance Branch of Beijing Shougang  
Machinery & Electric Co., Ltd., Tangshan  
063200, Hebei, China)

**摘要:**采用激光熔覆技术在Q550钢表面分别制备添加2%(质量分数)CeO<sub>2</sub>与未添加CeO<sub>2</sub>的CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层,利用XRD、SEM、EDS等表征方法对两种熔覆层的相组成、微观组织和元素分布进行分析,并使用维氏硬度计、摩擦磨损试验机和电化学工作站对熔覆层的显微硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能进行检测。结果表明:添加CeO<sub>2</sub>未改变熔覆层FCC+BCC双相结构,但会引起晶格畸变,导致衍射峰向低角度移动;添加CeO<sub>2</sub>使熔覆层晶粒尺寸细化,元素分布更加均匀,熔覆层的平均显微硬度从451.94HV<sub>0.5</sub>提升至533.50HV<sub>0.5</sub>,磨损量由0.0031 g降低至0.0029 g,磨损机制由黏着磨损主导转变为磨粒磨损为主;添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层的腐蚀电流密度由9.336 μA·cm<sup>-2</sup>下降至2.137 μA·cm<sup>-2</sup>,电荷转移电阻由0.332×10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>增加至1.771×10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>,耐腐蚀性能得到增强。

**关键词:**激光熔覆;高熵合金;CeO<sub>2</sub>;显微硬度;耐磨性能;耐腐蚀性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000093 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000093

**中图分类号:** TG176;TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)10-0154-11

**Abstract:** The CoCrCuFeNiTi high entropy alloy cladding layers with 2%(mass fraction)CeO<sub>2</sub> and without CeO<sub>2</sub> are respectively prepared on the surface of Q550 steel by laser cladding technology. The phase composition, microstructure, and elemental distribution of the two cladding layers are analyzed by characterization methods such as XRD, SEM, and EDS. The microhardness, wear resistance and corrosion resistance of the cladding layers are tested by using a Vickers hardness tester, a friction and wear testing machine and an electrochemical workstation. The results show that the addition of CeO<sub>2</sub> does not change the FCC+BCC two-phase structure of the cladding layers, but it causes lattice distortion, resulting in the

diffraction peaks moving towards a low angle. The addition of CeO<sub>2</sub> refines the grain size of the cladding layers and makes the element distribution more uniform. The average microhardness of the cladding layers increases from 451.94HV<sub>0.5</sub> to 533.50HV<sub>0.5</sub>, the wear mass loss decreases from 0.0031 g to 0.0029 g, and the wear mechanism changes from adhesive wear to abrasive wear. After adding CeO<sub>2</sub>, the corrosion current density of the cladding layers decreases from 9.336  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  to 2.137  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , the charge transfer resistance increases from  $0.332\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $1.771\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , and the corrosion resistance is enhanced.

**Key words:** laser cladding; high entropy alloy; CeO<sub>2</sub>; microhardness; wear resistance; corrosion resistance

矿山机械、工程装备及煤矿液压支架等重型设备的核心零部件,长期服役于高磨损、强腐蚀的极端工况环境中<sup>[1-2]</sup>。在露天矿山开采、深井作业及复杂地质工程施工中,钻机钻杆承受着矿石颗粒的高速冲蚀,电铲斗齿面临高应力磨粒磨损,而液压支架等部件则需抵御井下潮湿环境与腐蚀性介质的共同侵蚀<sup>[3-5]</sup>。传统钢材基体虽具备较高的强度,但其表面耐磨性能与耐腐蚀性难以满足设备在长期冲击载荷、磨粒磨损及化学腐蚀耦合作用下的性能需求,易引发部件过早失效,导致维修成本激增并威胁作业安全<sup>[6-8]</sup>。因此,如何提高钢制零部件表面的性能,延长其使用寿命成为研究的一个热点<sup>[9-11]</sup>。激光熔覆技术是一种通过使用高密度激光束,将覆盖在基体上的粉末材料和基体表面同时熔化,再迅速凝固,形成一层耐磨、耐腐蚀涂层的表面改性技术<sup>[12-13]</sup>。相比于堆焊、热喷涂、气相沉积技术等传统表面改性技术,激光熔覆技术制备的涂层具有组织致密、稀释率小、涂层与基体结合好等特点,已经被广泛应用于航空航天、汽车等领域<sup>[14-16]</sup>。

高熵合金 (high entropy alloy, HEA) 又称为多主元合金,由五种或五种以上的主元素组成,表现出四种核心效应:高熵效应、缓慢扩散效应、晶格畸变效应和鸡尾酒效应<sup>[17]</sup>。通过调控 HEA 的成分,合金可获得较高的比强度、高温下优异的力学性能、低温下优异的延展性和断裂韧性、超顺磁性和超导性<sup>[18-19]</sup>。近年来,HEA 作为新型涂层材料的研究取得了一系列进展:在材料体系方面,相继开发出 CoCrFeNiMn 等多种具有优异力学性能、耐蚀性和耐磨性的合金涂层<sup>[20]</sup>;在制备工艺方面,激光熔覆技术、热喷涂技术、气相沉积技术等先进技术的应用有效提高了 HEA 几何设计的灵活性<sup>[21]</sup>。为提高钢材表面的耐腐蚀性能、耐磨性能,研究人员通过激光熔覆技术在钢材表面开发了含有 HEA 的保护涂层。如 Zhang 等<sup>[22]</sup>通过激光熔覆技术在不锈钢基体上成功制备了无裂纹和气孔的 CoCrFeNiTi 熔覆层,结果表明,CoCrFeNiTi 熔覆层的硬度约为钢材的 2 倍,与钢材相比,熔覆层具有更好的抗固体颗粒侵蚀性能。Liu 等<sup>[23]</sup>使用激光熔覆技术在 304SS 钢材表面制备了 FeCoNiCrMnTi 熔覆层,与钢材相比,熔覆层的硬度和耐磨性能更高,

可有效保护钢材表面。Liu 等<sup>[24]</sup>通过激光熔覆技术在 40CrNiMoA 合金钢上制备了 CoCrFeNiTi 熔覆层,与钢材相比,熔覆层具有更好的耐腐蚀性能。研究表明,在熔覆材料中加入添加剂,可以更有效地改善熔覆层的性能<sup>[25-27]</sup>。与 WC、TiC 等添加剂相比,CeO<sub>2</sub> 不仅可以细化晶粒尺寸,还可以增强熔覆层熔池流动性,减少气孔和裂纹缺陷,让材料中的杂质呈弥散分布,减少杂质对熔覆层的影响,对于提升熔覆层的硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能有着显著效果<sup>[28]</sup>。与 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等稀土氧化物相比,CeO<sub>2</sub> 具有更好的综合性能<sup>[29]</sup>。江龙威等<sup>[30]</sup>使用激光熔覆技术制备了不同含量 CeO<sub>2</sub> 的 Ni/WC 基熔覆层,结果表明,当 CeO<sub>2</sub> 的添加量为 2% (质量分数,下同) 时,熔覆层中的缺陷最少,具有最好的硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能。练国富等<sup>[31]</sup>研究了不同含量 CeO<sub>2</sub> 对 Ni45A+TiC 复合涂层组织和性能的影响,结果表明,当 CeO<sub>2</sub> 添加量为 2% 时,熔覆层宏观形貌最好,晶粒细化明显,具有较好的硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能。梁飞龙等<sup>[32]</sup>为了提高钢材在海水中的耐腐蚀性能,在 Q235 钢材上制备了不同 CeO<sub>2</sub> 含量的 Ni 基/WC 复合涂层,结果表明,添加 CeO<sub>2</sub> 后的熔覆层具有更好的硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能。

本工作以 Q550 钢为基体,分别制备添加 CeO<sub>2</sub> 和未添加 CeO<sub>2</sub> 的 CoCrCuFeNiTi 高熵合金熔覆层,通过 XRD、SEM、EDS、维氏硬度计、摩擦磨损试验机和电化学工作站等表征手段和检测方法研究 CeO<sub>2</sub> 对 CoCrCuFeNiTi 高熵合金熔覆层组织、耐磨性能及耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

选取 60 mm×90 mm×10 mm 的 Q550 钢板作为基材,其化学成分如表 1 所示。制备两种熔覆层,一种熔覆层由高纯度 CoCrCuFeNiTi 粉末制成,标记为样品 1,另一种熔覆层由高纯度 CoCrCuFeNiTi 粉末与 2% CeO<sub>2</sub> 粉末混合制成,标记为样品 2。

表1 Q550钢的化学成分(质量分数/%)

C	Mn	Si	P	S	Al	Fe
≤0.18	1.00-1.60	≤0.55	≤0.030	≤0.030	≥0.015	Bal.

## 1.2 实验方法

在激光熔覆前,使用全方位行星磨(QXQM-4)将CoCrCuFeNiTi粉末与2%CeO<sub>2</sub>粉末混合均匀,

表2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Process parameters of laser cladding

Laser power/W	Oscillation frequency/ Hz	Oscillation amplitude/ mm	Scanning speed/ (cm·min <sup>-1</sup> )	Powder feed rate/ (g·min <sup>-1</sup> )	Scanning trajectory	Gas flow rate/ (L·min <sup>-1</sup> )
1200	200	0.7	30	7.3	∞	6

## 1.3 表征方法

熔覆实验完成后,采用线材电火花加工设备将熔覆层切割成10 mm×10 mm×10 mm的正方形铁块,依次使用400~2000目砂纸打磨,然后使用抛光机进行抛光,直至样品表面无明显划痕,最后使用王水进行金相腐蚀。通过扫描电子显微镜(DET ETD-SE)分析熔覆层的微观组织特征,并使用仪器装备的能谱仪(EDS)观察熔覆层的元素分布。

使用X射线衍射仪(Bruker D8 PHASER)对激光熔覆层的物相进行标定,扫描角度为20°~80°,扫描速度为4(°)/min;使用HVST-1000Z半自动维氏硬度计随机在熔覆层上部选取5个点,最后取平均值,施加载荷为5 N,停留时间为10 s;采用HT-1000型高温摩擦磨损试验机对熔覆层的室温耐磨性能进行测试,在室温下,使用直径为4 mm的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷球,施加10 N载荷对样品进行30 min的摩擦磨损测试;使用超景深显微镜(KEYENCE VHX-7000)对熔覆层磨损表面进行观察;采用CHI760E电化学工作站对熔覆层进行耐腐蚀性能测试。电化学样品尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的正方形铁块,测试在室温环境下进行,腐蚀液为3.5%NaCl溶液。测试过程中以样品为工作电极,

转速为200 r/min,球料比为2:1,运行2 h,粉末混合完成后放入恒温烘干箱中70 °C干燥4 h。使用320目砂纸对基板进行打磨,打磨完成后用酒精对其进行清洗,之后采用同轴送粉激光熔覆的工艺进行熔覆实验,激光熔覆实验设备由FANUC(M-20iD/25)六轴机器人、YLPM-CLAD 6000光纤激光器、BF330-6F摆动激光头和EMP-PF-4-1送粉机组成。激光熔覆工艺参数如表2所示。

饱和甘汞为参比电极,铂片为辅助电极,首先进行60 min的开路电位(OCP)测试,使样品在溶液达到稳态,然后进行交流阻抗谱(EIS)测量,测试使用的交流幅值为10 mV,测试频率范围为10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz。最后进行动力学电位极化曲线测试,测试范围为-1~1.5 V,扫描速度为1 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CeO<sub>2</sub>对熔覆层物相的影响

为确定CeO<sub>2</sub>的加入是否改变熔覆层的相组成,使用XRD对两种熔覆层进行分析,如图1所示。可以发现,两种熔覆层均由FCC相和BCC相组成,添加CeO<sub>2</sub>后并不会改变熔覆层的相组成。但是,将两种熔覆层的衍射峰进行对比发现,添加CeO<sub>2</sub>后的熔覆层衍射峰角度向低角度发生偏移。这是因为,较多的元素种类使得高熵合金具有较大的熵值,自由能较低,从而抑制金属间化合物的形成,各金属元素容易混合互溶<sup>[33]</sup>。且在激光熔覆过程中,由于Ce原子具有相对较大的原子半径,在CoCrCuFeNiTi高熵合金中发生固溶时,导致高熵合金产生严重的晶格畸变,从而造成

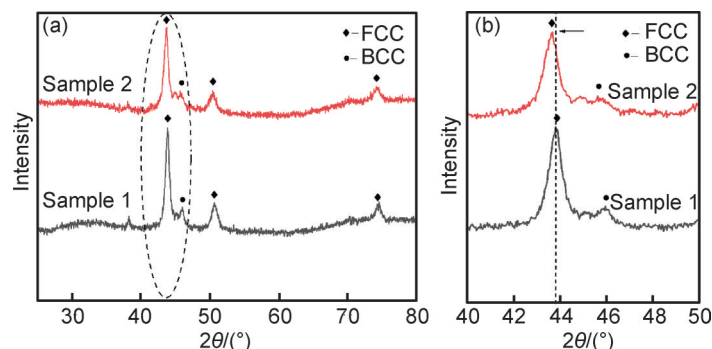


图1 两种熔覆层的XRD谱图(a)及其放大图(b)

Fig.1 XRD patterns(a) and its enlarged patterns(b) of two kinds of cladding layers

衍射峰向低角度偏移<sup>[34-35]</sup>。

## 2.2 CeO<sub>2</sub>对熔覆层显微组织的影响

图2为两种熔覆层不同区域SEM形貌。可以看出,两种熔覆层与基材的交界处存在一条明显的分界线,表明熔覆层与基体形成良好的冶金结合。图2(a-1)为CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层与基体交界处的截面形貌,可以看到熔覆层中柱状晶较多,晶粒较大。图2(b-1)为添加CeO<sub>2</sub>后的CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层与基体交界处的截面形貌,发现截面处形成较为明显的胞状晶和平面晶,晶粒有所减小。图2(a-2)为CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层中部区域形貌,熔覆层中存在着明显的较大柱状晶结构,且可以观察到明显的枝晶和枝晶间区域。但是添加CeO<sub>2</sub>

后,如图2(b-2)所示,CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层中部区域的晶粒明显细化,熔覆层内并未出现较大的柱状晶结构,且由于CeO<sub>2</sub>能够降低溶液的表面张力,增强熔池的流动性,导致熔覆层内的枝晶和枝晶间区域变得不再明显。图2(a-3),(b-3)为两种熔覆层上部区域形貌,与未添加CeO<sub>2</sub>的熔覆层相比,添加CeO<sub>2</sub>后的熔覆层上部区域组织更加致密。添加CeO<sub>2</sub>后熔覆层整体晶粒变细和组织致密,原因是Ce元素作为表面活性元素和球状元素具有限制晶粒长大的作用<sup>[36]</sup>。晶粒的细化使得晶界的占比提高,对合金的硬度与耐腐蚀性能有一定影响。从图2中还可以发现,加入CeO<sub>2</sub>后熔覆层内晶体的形状更为扭曲,亦能说明添加CeO<sub>2</sub>后导致熔覆层发生严重的晶格畸变。

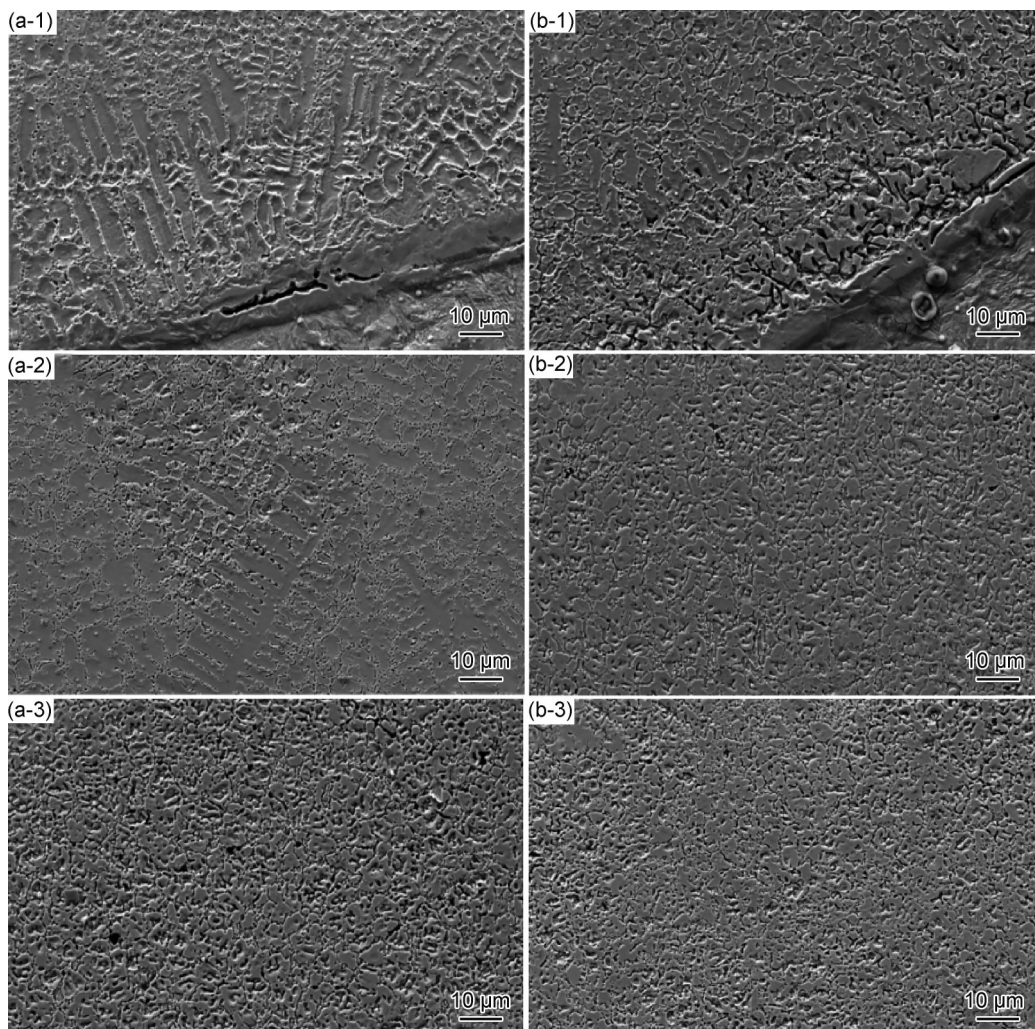


图2 两种熔覆层不同区域SEM图

(a)CoCrCuFeNiTi;(b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>;(1)底部;(2)中部;(3)上部

Fig.2 SEM images of different regions of two kinds of cladding layers

(a)CoCrCuFeNiTi;(b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>;(1)bottom;(2)middle;(3)top

为进一步分析CeO<sub>2</sub>的添加对熔覆层内元素偏析的影响,对两种熔覆层中部区域进行EDS面扫,结果

如图3所示。可以看出,未添加CeO<sub>2</sub>时,熔覆层内的Ti含量存在偏析,而添加CeO<sub>2</sub>后,Ti含量的偏析明显

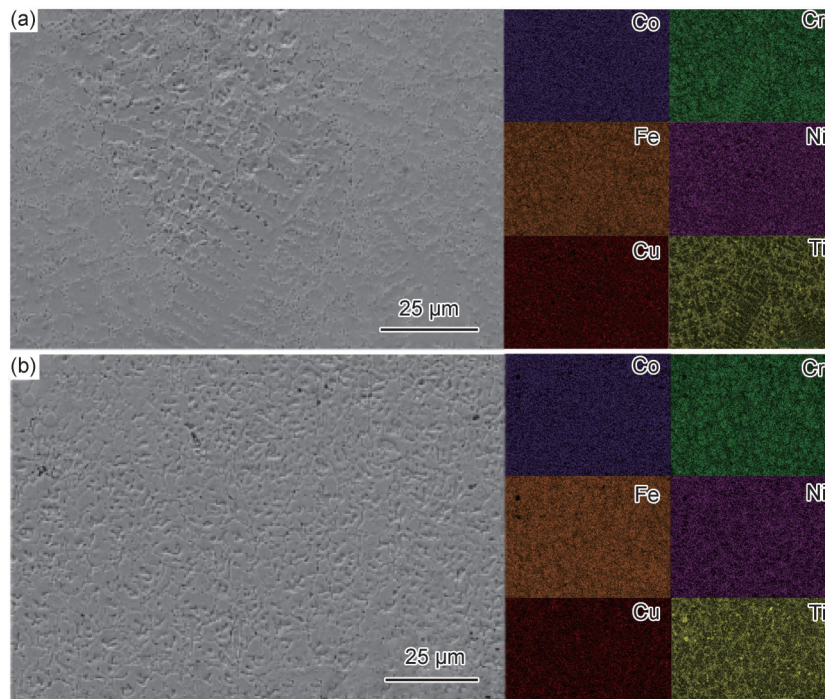


图3 两种熔覆层中部区域的EDS图

(a)CoCrCuFeNiTi;(b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>

Fig.3 EDS maps of middle region of two kinds of cladding layers

(a)CoCrCuFeNiTi;(b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>

减少,表明CeO<sub>2</sub>可以减轻熔覆层内的元素偏析。元素的偏析主要与冷却条件和扩散能力有关,而Ce元素的加入有利于提高金属流动性,增加合金中原子混乱度并降低其表面张力,从而导致元素偏析程度降低<sup>[37-38]</sup>。

### 2.3 CeO<sub>2</sub>对熔覆层硬度的影响

两种熔覆层的平均显微硬度如图4所示。可以看出,未添加CeO<sub>2</sub>时,熔覆层的平均显微硬度为451.94HV<sub>0.5</sub>,添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层的平均显微硬度为533.50HV<sub>0.5</sub>,CeO<sub>2</sub>的加入使熔覆层的显微硬度得到一定提升。这是由于添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层内的晶粒更细,而晶粒越细晶界的占比则越大。由于晶界处的强度高,对位错的阻碍作用强,而位错又不能越过晶界滑移,其定会在晶界处堆积,进而加大阻碍位错运动,熔覆层的硬度也因此得到提高<sup>[39]</sup>。另外,由于Ce元素的原子半径较大,会导致严重的晶格畸变,亦能一定程度上阻碍位错运动,增强固溶强化作用<sup>[40]</sup>。因此,在细晶强化以及固溶强化的共同作用下,加入CeO<sub>2</sub>后熔覆层的硬度得到显著提高。

### 2.4 CeO<sub>2</sub>对熔覆层耐磨性能的影响

两种熔覆层的摩擦因数和磨损量如图5所示。由图5(a)熔覆层的摩擦因数可知,与添加CeO<sub>2</sub>后的熔覆层相比,未加CeO<sub>2</sub>的熔覆层的摩擦因数明显更大。在

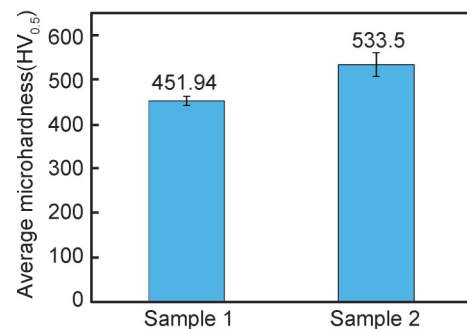


图4 两种熔覆层的平均显微硬度

Fig.4 Average microhardness of two kinds of cladding layers

磨损过程中,两种熔覆层的摩擦因数都有所波动,这可能是由于磨损过程中,磨屑的产生与排出所引起<sup>[41]</sup>。两种熔覆层的磨损量如图5(b)所示,可知未添加CeO<sub>2</sub>的熔覆层的磨损量为0.0031 g,添加CeO<sub>2</sub>的熔覆层的磨损量为0.0029 g,表明加入CeO<sub>2</sub>后熔覆层的耐磨性能得到提高。

使用超景深显微镜对磨损表面进行观察,结果如图6所示。加入CeO<sub>2</sub>后,高熵合金熔覆层的磨损深度和磨损宽度有明显的减少,这进一步证明加入CeO<sub>2</sub>可使熔覆层的耐磨性能得到增强。添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层耐磨性能提升的原因可归纳为两方面:(1)添加CeO<sub>2</sub>后的熔覆层硬度更高,由Archard磨损理论<sup>[42]</sup>可知,材料磨损量与硬度成反比,高硬度有利于提高材料的耐

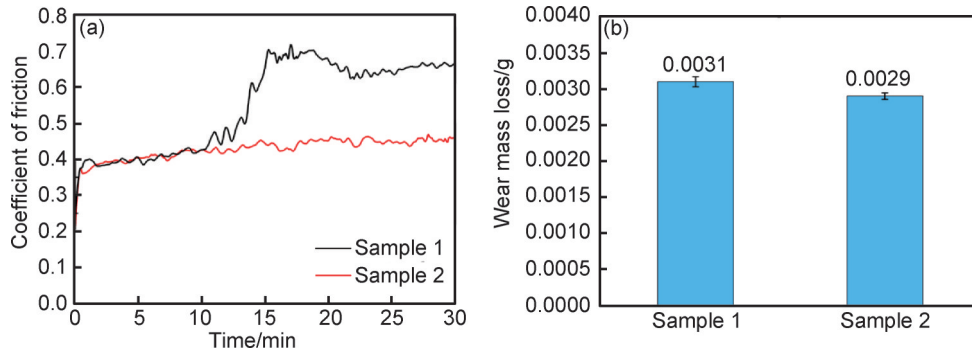


图5 两种熔覆层的摩擦因数(a)和磨损量(b)

Fig.5 Coefficient of friction(a) and wear mass loss(b) of two kinds of cladding layers

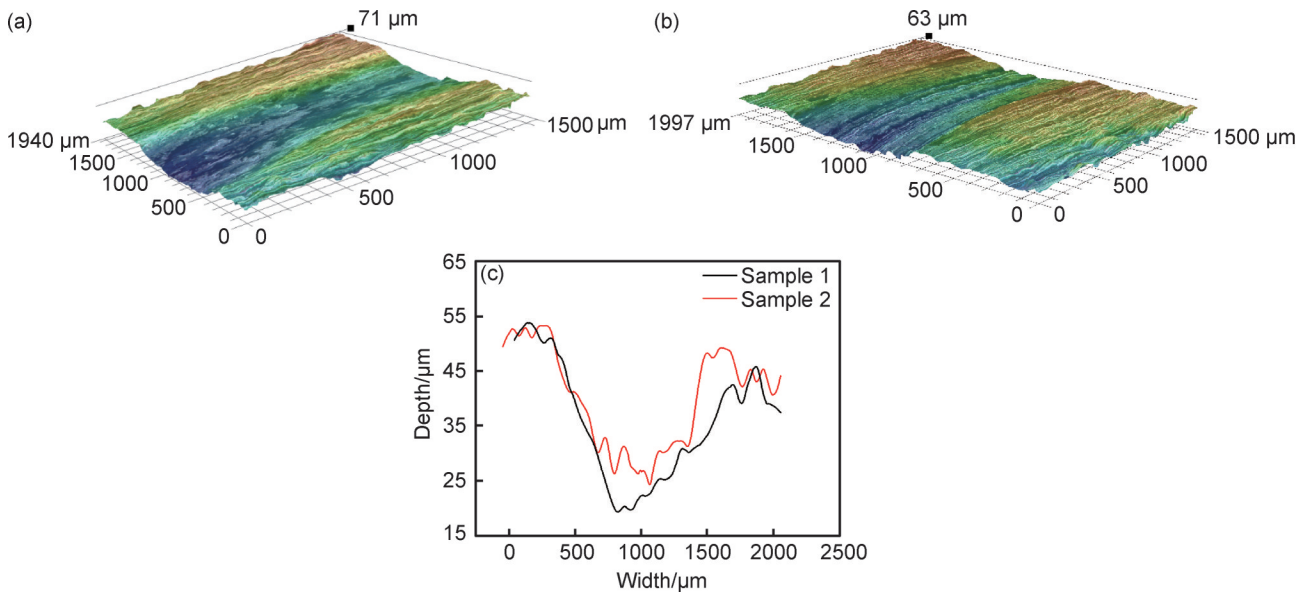


图6 两种熔覆层磨损轨迹表面形貌和磨痕截面曲线

(a)CoCrCuFeNiTi; (b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>; (c)磨痕截面曲线

Fig.6 Surface morphologies and cross-section curves of wear tracks of two kinds of cladding layers

(a)CoCrCuFeNiTi; (b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>; (c)cross-section curves of wear tracks

磨性能;(2)由于Ce元素强化晶界效果明显,这种晶界强化效应不仅增强晶界的结合强度,还通过促进晶界附近位错的运动和晶粒间的滑移行为,有效分散磨损过程中的应力集中,降低裂纹的扩展,从而减少磨损量<sup>[43]</sup>。

为进一步分析CeO<sub>2</sub>对熔覆层磨损机制的影响,使用SEM对熔覆层磨损表面进行观察,结果如图7所示。从图7(a)可见,CoCrCuFeNiTi熔覆层表面存在较多的黏着物,放大图中可更加清楚地看到剥落使得磨损表面出现明显的凹坑与沟壑,磨损初期熔覆层的剥落区域较少,且剥落的部分容易在磨损时被挤出磨损区,因此其表面状况对摩擦因数无太大影响,直至剥落的部分变多,凹坑与沟壑增加,表面变得愈加起伏,摩擦因数因此变大,由于CoCrCuFeNiTi熔覆层表

面的磨损剥落较为严重,导致磨损量增加,磨损机制以黏着磨损为主,部分的磨粒磨损为辅。由图7(b)可见,添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层磨损表面的黏着区域减少,未出现大块黏着的现象,磨损表面以犁沟为主,磨损量也相应减少。添加CeO<sub>2</sub>后,由于CeO<sub>2</sub>使得熔覆层内晶粒细化,并增强了固溶强化,导致熔覆层硬度增加,因此磨损表面的剥落减少,熔覆层的磨损机制发生改变,此时的磨损机制以磨粒磨损为主,部分的黏着磨损为辅,其耐磨性能得到提高。

2.5 CeO<sub>2</sub>对熔覆层耐腐蚀性能的影响

图8为两种熔覆层的Tafel曲线。对其进行拟合,通过外推法得到腐蚀电流密度I<sub>corr</sub>和腐蚀电位E<sub>corr</sub>,如表3所示,其中腐蚀电流密度越小、腐蚀电位越大,耐腐蚀性越好<sup>[44]</sup>。对比两种熔覆层的腐蚀电位与腐蚀

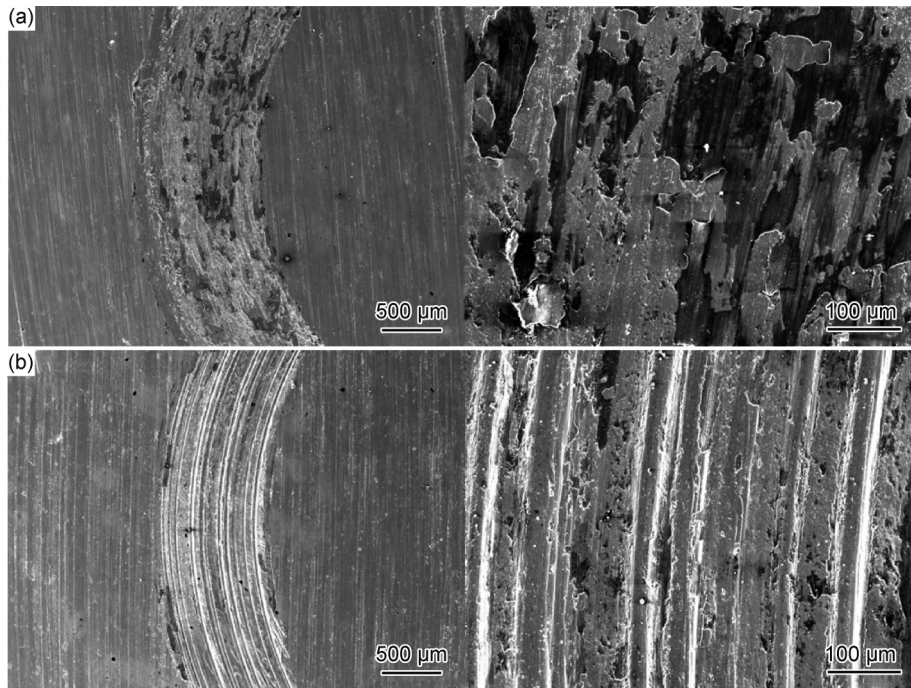


图7 两种熔覆层磨损形貌

(a)CoCrCuFeNiTi;(b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>

Fig.7 Wear morphologies of two kinds of cladding layers

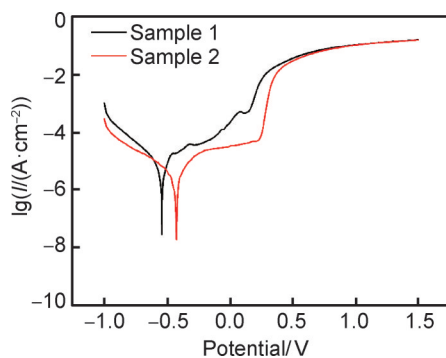
(a)CoCrCuFeNiTi;(b)CoCrCuFeNiTi+2%CeO<sub>2</sub>

图8 两种熔覆层的Tafel曲线

Fig.8 Tafel curves of two kinds of cladding layers

表3 两种熔覆层的腐蚀电流密度和腐蚀电位

Table 3 Corrosion current density and corrosion potential of two kinds of cladding layers

Cladding layer	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
CoCrCuFeNiTi	-0.542	9.336
CoCrCuFeNiTi+2%CeO <sub>2</sub>	-0.426	2.137

电流密度,加入CeO<sub>2</sub>熔覆层的腐蚀电位为-0.426 V,腐蚀电流密度为2.137  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,未加入CeO<sub>2</sub>的熔覆层腐蚀电位为-0.542 V,腐蚀电流密度为9.336  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,表明加入CeO<sub>2</sub>后熔覆层的腐蚀电位更高、腐蚀电流密度更低,由此可知,CeO<sub>2</sub>的加入提高了CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层的耐腐蚀性能。

为进一步确认两种熔覆层的耐腐蚀性能,对两种

熔覆层在3.5%NaCl溶液中的EIS阻抗进行分析,如图9所示。从图9(a)的Nyquist图可看出,无论加入CeO<sub>2</sub>与否其数据曲线均为半圆弧状,大的圆弧半径表示该材料具有更好的耐腐蚀性能,这表明加入CeO<sub>2</sub>后高熵合金熔覆层的耐腐蚀性能得到提高。图9(b)为bode阻抗图,图9(c)为bode相角图,加入CeO<sub>2</sub>后熔覆层的阻抗模值 $|Z|$ 和相位角 $(\phi)$ 较大,进一步表明加入CeO<sub>2</sub>后熔覆层的耐腐蚀性能得到提高。图9(d)为等效电路图,图中RE(reference electrode)为参比电极,WE(working electrode)为工作电极,SCE(saturated calomel electrode)为饱和甘汞电极,CPE为常相位角元件,Q为双电层电容, $R_s$ 为3.5%NaCl溶液中电极与参比电极之间的工作电阻, $R_{ct}$ 为熔覆层与3.5%NaCl溶液之间的电荷转移电阻。EIS拟合结果如表4所示,参数 $n$ 为常相位角元件中的指数项<sup>[45]</sup>。添加CeO<sub>2</sub>的熔覆层的 $R_{ct}$ 为 $1.771\times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,而未添加CeO<sub>2</sub>的熔覆层的 $R_{ct}$ 为 $0.332\times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,表明添加CeO<sub>2</sub>的熔覆层的耐腐蚀性能更好,这与Tafel曲线及EIS阻抗图的结果一致。未添加CeO<sub>2</sub>时,熔覆层内晶粒较为粗大,粗大的枝晶增大相界面积,导致熔覆层更易发生腐蚀,耐腐蚀性能下降<sup>[46-47]</sup>。添加CeO<sub>2</sub>后有效细化熔覆层的晶粒尺寸,晶粒尺寸的减小增加元素迁移的扩散路径密度,从而有利于钝化膜的快速形成,在熔覆层表面生成更多的钝化膜<sup>[48]</sup>。且添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层

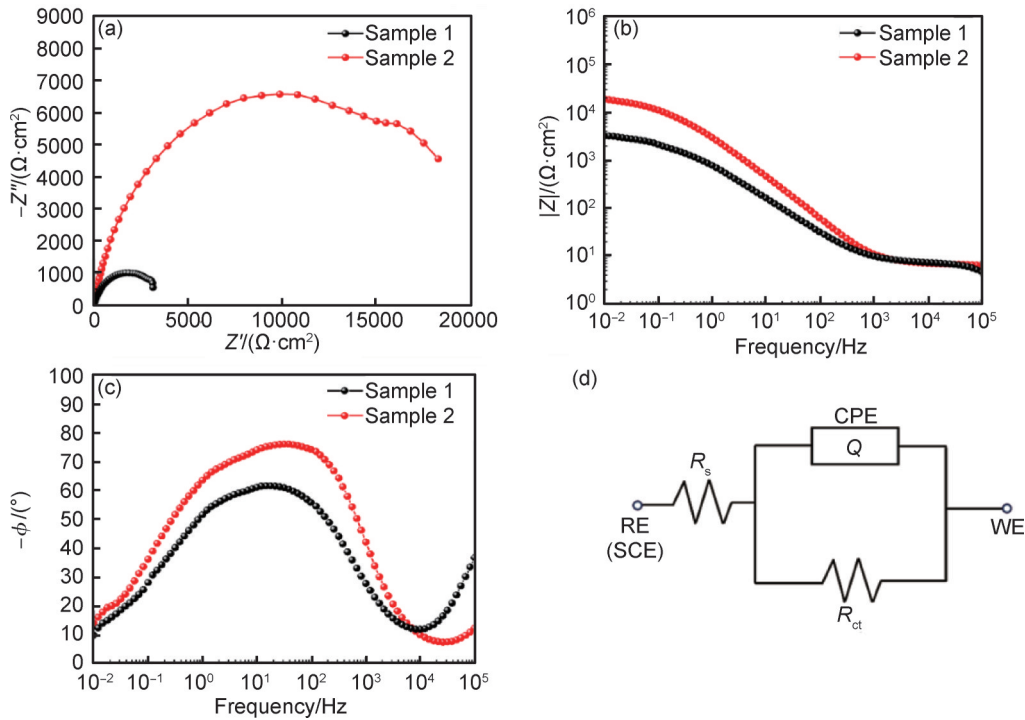


图9 两种熔覆层的EIS阻抗图

(a)奈奎斯特图;(b)bode阻抗图;(c)bode相角图;(d)等效电路图

Fig.9 EIS diagrams of two kinds of cladding layers

(a)Nyquist plots;(b)bode impedance;(c)bode phase angle;(d)equivalent circuit diagram

内的元素偏析减少,组织更加致密,熔覆层的缺陷较少,这阻碍了Cl<sup>-</sup>对熔覆层的渗透<sup>[30]</sup>。此外,从电化学腐蚀机制分析,CeO<sub>2</sub>对熔覆层中夹杂物的净化作用减少微区电位差,抑制局部微电池的形成,进一步减少电化学腐蚀的倾向<sup>[49]</sup>。因此,在晶粒细化、缺陷减少以及夹杂物净化的共同作用下,添加CeO<sub>2</sub>后的熔覆层具有更好的耐腐蚀性能。

表4 EIS拟合结果

Table 4 EIS fitting results

Sample	R <sub>s</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE/ (Ω <sup>-1</sup> ·s <sup>n</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>ct</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )
1	6.514	3.183×10 <sup>-5</sup>	0.7215	0.332×10 <sup>4</sup>
2	6.549	6.906×10 <sup>-5</sup>	0.8484	1.771×10 <sup>4</sup>

### 3 结论

(1)添加CeO<sub>2</sub>并不会改变CoCrCuFeNiTi高熵合金熔覆层的相组成,但添加CeO<sub>2</sub>后熔覆层的衍射峰位置会向低角度偏移,元素分布更加均匀,熔覆层内晶粒更细。

(2)添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层的平均显微硬度更高,从451.94HV<sub>0.5</sub>提升至533.50HV<sub>0.5</sub>,磨损量由0.0031 g降

低至0.0029 g,耐磨性能增加。

(3)添加CeO<sub>2</sub>后,熔覆层的耐腐蚀性能得到提高。熔覆层的腐蚀电流密度由9.336 μA·cm<sup>-2</sup>下降至2.137 μA·cm<sup>-2</sup>,电荷转移电阻由0.332×10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>增加至1.771×10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>。

### 参考文献

[1] 杨阳,唐郑磊,丁健,等. Q550C 特厚钢板的热处理工艺[J]. 金属热处理,2016,41(9):134-137.  
YANG Y, TANG Z L, DING J, et al. Heat treatment of Q550C ultra heavy plate [J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41 (9) : 134-137.

[2] 王家胜,舒林森,巩江涛,等. 液压支架材料表面激光熔覆 Ni60 高硬耐磨涂层的性能[J]. 材料热处理学报,2024,45(3):166-174.  
WANG J S, SHU L S, GONG J T, et al. Performance of Ni60 high hardness wear-resistant layer prepared by laser cladding on hydraulic support materials surface [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2024, 45(3) : 166-174.

[3] 张磊,陈小明,霍嘉翔,等. 激光熔覆马氏体/铁素体涂层的组织与抗磨耐蚀性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2022, 27(2) : 196-204.  
ZHANG L, CHEN X M, HUO J X, et al. Microstructure and wear-corrosion resistance performance of laser cladding martensite/ferri-rite coating [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2022, 27(2) : 196-204.

- [4] 靳海军. WK-35电铲斗齿表面堆焊的研究与应用[J]. 露天采矿技术, 2016, 31(9):92-94.  
JIN H J. Research and application of WK-35 excavator bucket teeth surfacing welding[J]. *OpenCast Mining Technology*, 2016, 31(9): 92-94.
- [5] 董新. 矿用钻杆的失效修复及分体式设计应用[J]. 煤矿机械, 2020, 41(2):155-157.  
DONG X. Failure repair and split design application of mine drill pipe[J]. *Coal Mine Machinery*, 2020, 41(2): 155-157.
- [6] 崔静, 薛安源, 刘玲, 等. 300M钢激光熔覆C276涂层微观组织和电化学性能[J]. 航空材料学报, 2021, 41(5):86-93.  
CUI J, XUE A Y, LIU L, et al. Microstructure and electrochemical properties of 300M steel laser cladding C276 coating[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(5): 86-93.
- [7] 王港, 刘秀波, 刘一帆, 等. 304不锈钢激光熔覆Co-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>自润滑复合涂层微观组织与摩擦学性能[J]. 材料工程, 2021, 49(11): 105-115.  
WANG G, LIU X B, LIU Y F, et al. Microstructure and tribological properties of Co-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> self-lubricating composite coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(11): 105-115.
- [8] 王颖达, 郝敬宾, 田洪芳, 等. H13热锻模具钢激光熔覆再制造工艺实验研究[J]. 材料开发与应用, 2024, 39(1):74-85.  
WANG H D, HAO J B, TIAN H F, et al. Experimental study on laser cladding remanufacturing process of H13 hot forging die steel on 304 stainless steel by laser cladding[J]. *Development and Application of Materials*, 2024, 39(1): 74-85.
- [9] 卢盛儒, 仝永刚, 胡永乐, 等. TiC含量对激光熔覆Inconel 718复合涂层组织和性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2025, 30(1):11-21.  
LU S R, TONG Y G, HU Y L, et al. Effects of TiC content on microstructures and properties of laser cladding Inconel 718 composite coatings[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2025, 30(1): 11-21.
- [10] 刘丽兰, 杨帆, 李思聪, 等. 316L不锈钢表面激光熔覆Ni60合金涂层几何尺寸预测及组织性能分析[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2024, 29(5):362-372.  
LIU L L, YANG F, LI S C, et al. Prediction of geometric dimensions and microstructure properties analysis of laser cladding Ni60 alloy coating on 316L stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2024, 29(5): 362-372.
- [11] 见飞龙, 刘琪, 杨强, 等. 激光熔覆技术在石油钻井设备再制造中的应用[J]. 表面工程与再制造, 2022, 22(3):21-25.  
JIAN F L, LIU Q, YANG Q, et al. The application of laser cladding technology in the remanufacturing of oil drilling equipment[J]. *Surface Engineering & Remanufacturing*, 2022, 22(3): 21-25.
- [12] XIAO D, JIANG F, SONG T, et al. Impact of dilution on the microstructural evolution and corrosion behavior in high-entropy alloy coatings applied *via* laser cladding on marine engineering equipment[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2025, 171: 109337.
- [13] 高中堂, 王睿其, 张树清, 等. 交变磁场频率对Ni60/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>激光熔覆层组织和性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2025, 40(1): 91-100.  
GAO Z T, WANG R Q, ZHANG S Q, et al. Effect of alternating magnetic field frequency on microstructure and properties of Ni60/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser cladding layer[J]. *Development and Application of Materials*, 2025, 40(1): 91-100.
- [14] WANG K, LIU W, HONG Y, et al. An overview of technological parameter optimization in the case of laser cladding[J]. *Coatings*, 2023, 13(3):496.
- [15] 杜彦斌, 雷鑫, 张文平, 等. 航空用17-4PH表面激光熔覆15-5PH涂层组织与性能分析[J]. 航空制造技术, 2024, 67(19):135-142.  
DU Y B, LEI X, ZHANG W P, et al. Microstructure and properties of 15-5PH coatings by laser cladding on 17-4PH surfaces for aviation applications[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2024, 67(19): 135-142.
- [16] 周梁栋, 张亮, 吴文恒, 等. 添加WC颗粒对钴基合金激光熔覆层组织形貌和显微硬度的影响研究[J]. 表面工程与再制造, 2023, 23(3):17-23.  
ZHOU L D, ZHANG L, WU W H, et al. Effect of WC particles on microstructure and microhardness of laser cladding layer of cobalt-based alloy[J]. *Surface Engineering & Remanufacturing*, 2023, 23(3): 17-23.
- [17] CHENG C, ZOU Y. Accelerated discovery of nanostructured high-entropy alloys and multicomponent alloys *via* high-throughput strategies[J]. *Progress in Materials Science*, 2025, 151: 101429.
- [18] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects[J]. *Materials Today*, 2016, 19(6):349-362.
- [19] WU Q J, GUO Z H, HUANG Q, et al. Effect of AlCoCrFeNi high-entropy alloy on microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2024, 53(11):3017-3025.
- [20] 王凯, 盛颖航, 高鹏, 等. 激光熔覆FeCoCrNiMn高熵合金涂层的工艺探索[J]. 表面技术, 2025, 54(9):175-188.  
WANG K, SHENG Y H, GAO P, et al. Process exploration of laser cladding FeCoCrNiMn high-entropy alloy coating[J]. *Surface Technology*, 2025, 54(9): 175-188.
- [21] 笪强, 马国政, 康嘉杰, 等. 耐磨耐蚀高熵合金涂层性能研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(24):196-205.  
DA Q, MA G Z, KANG J J, et al. Research progress on the properties of wear and corrosion-resistant high entropy alloy coatings[J]. *Materials Review*, 2024, 38(24): 196-205.
- [22] ZHANG S, HAN B, LI M, et al. Investigation on solid particles erosion resistance of laser clad CoCrFeNiTi high entropy alloy coating[J]. *Intermetallics*, 2021, 131: 107111.
- [23] 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.
- [24] LIU H, GAO W, LIU J, et al. Microstructure and properties of CoCrFeNiTi high-entropy alloy coating fabricated by laser cladding[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(11):7170-7178.

- [25] 田宪华,陈彬彬,杨晓东,等.WC含量对WC/Ni60激光熔覆层组织与性能的影响[J].中国激光,2025,52(4):141-158.  
TIAN X H, CHEN B B, YANG X D, et al. Effect of WC content on microstructure and properties of WC/Ni60 laser cladding layer [J]. Chinese Journal of Lasers, 2025, 52(4): 141-158.
- [26] 杨胶溪,余兴,王艳芳,等.TiC含量对激光熔覆制备TiC/Ti基复合涂层组织与性能的影响[J].航空材料学报,2018,38(3):65-71.  
YANG J X, YU X, WANG Y F, et al. The influence of TiC content on the microstructure and properties of TiC/Ti matrix composite coatings prepared by laser cladding [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(3): 65-71.
- [27] 谢玉莹,刘思思,刘金刚,等.激光熔覆NiCoCrTaAl-TiC复合涂层组织性能及摩擦学性能[J].中国表面工程,2024,37(5):253-262.  
XIE Y Y, LIU S S, LIU J G, et al. Organizational and tribological properties of laser-melted NiCoCrTaAl-TiC composite coatings [J]. China Surface Engineering, 2024, 37(5): 253-262.
- [28] 尹宇,马兴华,张树玲,等.激光熔覆稀土添加金属基涂层研究现状[J].金属加工·热加工,2024(1):110-120.  
YIN Y, MA X H, ZHANG S L, et al. Research status of laser cladding metal-based coatings with rare earth addition [J]. MW Metal Forming, 2024(1): 110-120.
- [29] 张好强,刘豪,王莉娜,等.稀土在激光熔覆中的应用及研究进展[J].热加工工艺,2023,52(20):6-11.  
ZHANG H Q, LIU H, WANG L N, et al. Application and research progress of rare earth in laser cladding [J]. Hot Working Technology, 2023, 52(20): 6-11.
- [30] 江龙威,师文庆,林一鸣,等.添加CeO<sub>2</sub>对激光熔覆Ni/WC基熔覆层的性能提升研究[J].激光与光电子学进展,2025,62(5):265-272.  
JIANG L W, SHI W Q, LIN Y M, et al. Study on the performance improvement of laser cladding Ni/WC based cladding layer by adding CeO<sub>2</sub> [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2025, 62(5): 265-272.
- [31] 练国富,阙林志,曹强,等.CeO<sub>2</sub>含量对激光熔覆Ni45A+TiC复合涂层组织和性能的影响[J].表面技术,2023,52(11):448-456.  
LIAN G F, QUE L Z, CAO Q, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> content on microstructure and properties of Ni45A+TiC composite coatings by laser cladding [J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 448-456.
- [32] 梁飞龙,李凯玥,师文庆,等.添加CeO<sub>2</sub>对激光熔覆Ni基/WC复合涂层的影响[J].激光技术,2024,48(4):542-548.  
LIANG F L, LI K Y, SHI W Q, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> addition on laser cladding Ni-based/WC composite coatings [J]. Laser Technology, 2024, 48(4): 542-548.
- [33] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [34] XIAO J, WU Y, CHEN J, et al. Microstructure and tribological properties of plasma sprayed FeCoNiCrSiAl<sub>x</sub> high entropy alloy coatings [J]. Wear, 2020, 448/449: 203209.
- [35] LI S, LIU D, LIU G, et al. Study on the preparation of CeO<sub>2</sub>-doped AlCoCrFeNiTi high entropy alloy bioinert coatings by laser cladding: the effect of CeO<sub>2</sub> particle size on the tribological properties of the coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 475: 130155.
- [36] 马明星,王志新,梁存,等.CeO<sub>2</sub>掺杂对AlCoCrCuFe高熵合金的组织结构与摩擦磨损性能的影响[J].材料工程,2019,47(7):106-111.  
MA M X, WANG Z X, LIANG C, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> doping on microstructure, friction and wear properties of AlCoCrCuFe high-entropy alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 106-111.
- [37] 马明星,王志新,卢金斌,等.CeO<sub>2</sub>掺杂对CoCrCuFeMn高熵合金组织结构与耐磨性的影响[J].材料热处理学报,2019,40(9):50-56.  
MA M X, WANG Z X, LU J B, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> doping on microstructure and wear resistance of CoCrCuFeMn high-entropy alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(9): 50-56.
- [38] NAGHAVI S S, HEGD V I, WOLVERTON C M. Diffusion coefficients of transition metals in fcc cobalt [J]. Acta Materialia, 2017, 132: 467-478.
- [39] FENG W, XIA Z, HOU J, et al. Heterophase interfacial strengthening mechanism in CrNiCu<sub>x</sub> medium-entropy alloys fabricated by laser-directed energy deposition [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 206: 269-281.
- [40] 王志新,赵量,周家臣,等.CeO<sub>2</sub>对AlCoCrFeMn高熵合金组织与性能的影响[J].热加工工艺,2020,49(8):37-40.  
WANG Z X, ZHAO L, ZHOU J C, et al. Effects of CeO<sub>2</sub> on microstructure and properties of AlCoCrFeMn high entropy alloys [J]. Hot Working Technology, 2020, 49(8): 37-40.
- [41] LEI J, LIU G, LI H, et al. Gaussian and circular oscillating laser directed energy deposition of WC/NiCu composites [J]. Materials Characterization, 2023, 204: 113218.
- [42] 徐欢欢,林晨,刘佳,等.CeO<sub>2</sub>加入含量对激光熔覆WC增强镍基合金涂层组织与性能的影响[J].机械工程材料,2021,45(7):27-34.  
XU H H, LIN C, LIU J, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> addition on laser cladding Ni-based/WC composite coatings [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2021, 45(7): 27-34.
- [43] 黄凤晓,姜璐,姜东梅.稀土对激光熔覆层组织和性能的影响[J].热加工工艺,2008,37(17):119-121.  
HUANG F X, JIANG L, JIANG D M. Effect of rare earth element on microstructure and properties of laser cladding [J]. Hot Working Technology, 2008, 37(17): 119-121.
- [44] GE T, CHEN L, GU P, et al. Microstructure and corrosion resistance of TiC/Inconel 625 composite coatings by extreme high speed laser cladding [J]. Optics & Laser Technology, 2022, 150: 107919.
- [45] WANG K M, LIU W, DU D, et al. Microstructure and properties of K648 superalloy additively manufactured by extreme high-speed laser metal deposition [J]. Transactions of Nonferrous Met-

- als Society of China, 2024, 34(7):2192-2203.
- [46] HU Q, WANG X, SHEN X, et al. Wear and corrosion resistance of CoCrFeNiSiMoW medium-entropy alloy coatings on Q235 steel[J]. Coatings, 2021, 11(9):1053.
- [47] 李建存, 刘忠侠, 陈亚东, 等.  $\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Mo}_{0.2}$  高熵合金的组织 and 耐蚀性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(6): 666-669.
- LI J C, LIU Z X, CHEN Y D, et al. Microstructure and corrosion behavior of  $\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Mo}_{0.2}$  high entropy alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2018, 38(6):666-669.
- [48] ZHANG W, LIU F, LIU L, et al. Effect of grain size and distribution on the corrosion behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dispersion-strengthened 304 stainless steel [J]. Materials Today Communications, 2022, 31:103723.
- [49] WANG K L, ZHANG Q B, SUN M L, et al. Microstructure and corrosion resistance of laser clad coatings with rare earth elements [J]. Corrosion Science, 2001, 43(2):255-267.
- 
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(52205334);湖南省自然科学基金资助项目(2025JJ40039)
- 收稿日期:**2025-02-20; **录用日期:**2025-04-14
- 通讯作者:**王开明(1991—),男,副教授,博士,研究方向为激光增材制造与再制造,联系地址:湖南省长沙市天心区万家丽南路二段960号长沙理工大学机械与运载工程学院(410114), E-mail: kmwang@csust.edu.cn
- (本文责编:王 晶)