

激光熔覆 FeCoCrNi 系高熵合金涂层的组织及高温摩擦学性能

Microstructure and high temperature tribological properties of laser cladding FeCoCrNi-based high-entropy alloy coatings

朱正兴¹, 刘秀波^{1*}, 刘一帆¹, 孟 元¹, 周海滨¹, 张世宏²

(1 中南林业科技大学 材料表界面科学与技术湖南省重点实验室, 长沙 410004; 2 安徽工业大学 先进金属材料绿色制备与

表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

ZHU Zhengxing¹, LIU Xiubo¹, LIU Yifan¹, MENG Yuan¹,

ZHOU Haibin¹, ZHANG Shihong²

(1 Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface/Interface Science & Technology, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China; 2 Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials (Ministry of Education), Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China)

摘要: 高熵合金涂层在提高不锈钢基材的耐磨性方面具有巨大的潜力。为探究 Cu/Si 两种元素掺杂对 FeCoCrNi 高熵合金涂层组织及高温摩擦学性能的影响, 采用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备出 FeCoCrNiCu_x 和 FeCoCrNiSi_x 系列高熵合金涂层。采用 XRD, SEM, EDS 等手段表征了涂层的微观组织及物相分布, 通过高温摩擦磨损试验机测试了涂层的高温摩擦学性能。结果表明: 在合适的激光熔覆工艺参数下, FeCoCrNiCu_x 和 FeCoCrNiSi_x 高熵合金涂层均形成了单一的 FCC 型固溶体, 与基体呈良好的冶金结合; Cu 元素的加入降低了 FeCoCrNi 涂层表面硬度, 但由于涂层热导率提高, 界面结合情况改善; Si 元素的加入促进了晶粒细化, 提高了涂层表面硬度; 在 600 °C 下, Cu/Si 元素的加入对涂层的摩擦学性能均有明显改善, 其中 FeCoCrNiCu 及 FeCoCrNiSi 涂层的摩擦因数分别为 0.24 和 0.19, 磨损率分别为 $1.58 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $6.77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 相比于 FeCoCrNi 涂层分别降低了 56.1% 和 81.9%。FeCoCrNiCu 涂层主要磨损机制为氧化磨损、疲劳磨损及轻微磨粒磨损, 而 FeCoCrNiSi 涂层为氧化磨损。

关键词: 激光熔覆; FeCoCrNi 系高熵合金涂层; Cu/Si 掺杂; 组织; 高温摩擦学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000620

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2023)03-0078-11

Abstract: High-entropy alloy coatings show great potential for improving the wear resistance of the stainless steel substrate. To investigate the effects of Cu/Si doping on the microstructure and high temperature tribological properties of FeCoCrNi high-entropy alloy coating, FeCoCrNiCu_x and FeCoCrNiSi_x series of high-entropy alloy coatings were prepared on the 304 stainless steel by laser cladding. The microstructure and phase distribution of the coatings were characterized by XRD, SEM and EDS, and the high temperature tribological properties of the coatings were tested by a high temperature friction and wear tester. The results show that both FeCoCrNiCu_x and FeCoCrNiSi_x high entropy alloy coatings form a single FCC-type solid solution with good metallurgical bonding to the substrate under suitable laser cladding parameters. The addition of Cu reduces the surface hardness of FeCoCrNi coatings, but improves the metallurgical bonding due to the increase of thermal conductivity of the coating; the addition of Si promotes grain refinement and improves the surface hardness of the coating. At 600 °C, the addition of Cu/Si elements significantly improves the tribological properties of the coating, with the coefficients of friction of 0.24 and 0.19 for FeCoCrNiCu and FeCoCrNiSi coatings,

respectively, and the wear rates are $1.58 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ and $6.77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, respectively, which are 56.1% and 81.9% lower than FeCoCrNi coating. The main wear mechanisms of FeCoCrNiCu coating are oxidation wear, fatigue wear and slightly abrasive wear, while FeCoCrNiSi coating is oxidation wear.

Key words: laser cladding; FeCoCrNi-based high-entropy alloy coating; Cu/Si doping; microstructure; high temperature tribological property

高熵合金(high-entropy alloy, HEA)由叶均蔚教授于 2004 年提出,其被定义为由 5 种或更多元素组成,且各元素原子比相近,具有较高混合熵的一类合金体系^[1]。这种新兴的合金体系自提出以来,吸引了大量研究者的关注,与传统合金体系不同,其复杂的组分不会导致大量脆性金属间化合物的产生,而是在其较高结构熵的影响下,合金元素之间易形成简单的固溶体,从而具备良好的力学性能^[2-3]、摩擦学性能^[4-5]以及耐腐蚀性能^[6-7]。

在制备高熵合金时,对制备过程中的冷却速率以及过冷度有较高的要求。相比于高熵合金整体材料制备工艺,通过表面改性技术制备高熵合金涂层,具有较好的经济性和发展潜力^[8]。目前常用的高熵合金涂层制备方法有激光熔覆^[9]、磁控溅射^[10]等。其中,激光熔覆技术由于稀释率低、热影响区小、冷却速率高等优点被广泛应用^[11-12]。

由于 Fe, Co, Cr, Ni 4 种元素的混合焓及原子尺寸差异较小,在制备高熵合金涂层的过程中容易形成均一固溶体,因此 FeCoCrNi 系高熵合金涂层是目前研究热点。Sha 等^[13]采用激光熔覆在纯铁表面制备了 $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_{2.7}\text{MoNi}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 高熵合金涂层,发现随 Al 元素含量的增加可以促进 Mo 从富 Mo 的 BCC 相中释放,形成富 (Mo, Cr) 的 σ 相,使得涂层的硬度及耐磨性提高。Liu 等^[14]采用激光熔覆制备了 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层,结果表明 CoCrFeNiTi 涂层硬度可增加到 $700\text{HV}_{0.3}$, 耐磨性能显著提高。在耐腐蚀性能方面,由于 CoCrFeNiTi 涂层表面形成了较厚的钝化膜,对局部腐蚀的敏感性降低。Zhang 等^[15]采用激光熔覆在 FeCrNiCo 高熵合金涂层掺杂 B 元素,表明 FeCrNiCo B_x 涂层主要为含硼化合物沉淀的简单 FCC 固溶体,在 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 时,随硼含量的增加高熵合金涂层的硬度和耐腐蚀性提高;当 x 接近 1.25 时,涂层的耐腐蚀性变差。但目前关于金属和非金属元素掺杂对高熵合金涂层性能比较的研究较少,而对其进行深入研究可为高熵合金体系元素的选择提供理论参考,拓宽高熵合金体系元素的选用范围。

本工作选用 Cu/Si 两种在尺寸、电负性等基本特性上具有较大差异的元素,以 FeCoCrNi 为基础体系,

在对材料体系的混合熵焓、原子错配度进行理论计算后,采用激光熔覆制备出易于形成单一固溶体的 FeCoCrNiCu $_x$ 和 FeCoCrNiSi $_x$ ($x=0, 0.5, 1$) 高熵合金涂层,并通过研究其微观组织演变、摩擦学行为上的差异,探究磨损机制上的异同,得出金属与非金属元素在高熵合金涂层成形及摩擦学性能上的影响规律,从而为高熵合金体系元素选择提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备方法

基体材料为 40 mm×20 mm×8 mm 尺寸的 304 不锈钢(SUS304),其化学成分如表 1 所示。涂层材料选择纯度为 99.9% 的 Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Si 单质粉末。本工作将 FeCoCrNiCu $_{0.5}$ 涂层记为 Cu0.5, FeCoCrNiCu 涂层记为 Cu1, FeCoCrNiSi $_{0.5}$ 涂层记为 Si0.5, FeCoCrNiSi 涂层记为 Si1。

表 1 304 不锈钢的元素组成(质量分数/%)
Table 1 Elements compositions of 304 stainless steel
(mass fraction/%)

Si	P	Mn	Cr	C	S	Ni	Fe
0.56	0.029	0.79	17.92	0.051	0.009	8.77	Bal

利用行星式球磨机(DECO-PBM-V-0.4L)对混合粉末体系进行球磨使其充分混合,球磨为氩气环境,转速 500 r/min,时间 15 h,球磨后混合粉末形貌如图 1 所示。

激光熔覆前用砂纸打磨基体表面以去除氧化膜,同时保证表面具有一定的粗糙度(约 3 μm)以提高激光吸收率。采用 YLS-2000 型光纤激光器,以 40 mm×20 mm 面为熔覆面,采用同步送粉法,光斑尺寸 1 mm,输出功率 800 W,搭接率 50%,具体制备参数见表 2。

1.2 表征及测试手段

激光熔覆后的样品,采用线切割加工成为 20 mm×20 mm×5 mm 的块状样品后进行测试。将涂层样品沿截面切出 2 mm 左右的薄片,采用 YR-2 型金相镶嵌机进行镶嵌包覆,随后将样品依次使用 100 目、400 目、

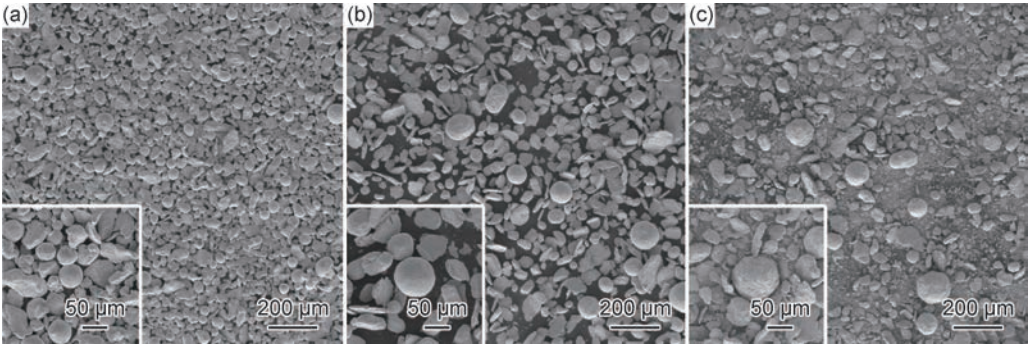


图 1 球磨 15 h 后的混合粉末形貌 (a)FeCoCrNi 粉末;(b)FeCoCrNiCu 粉末;(c)FeCoCrNiSi 粉末
Fig. 1 Morphologies of mixed powders after milling for 15 h (a)FeCoCrNi powder;(b)FeCoCrNiCu powder;(c)FeCoCrNiSi powder

表 2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Parameters of laser cladding

Spot radius/ mm	Laser wavelength/ nm	Power/W	Scanning speed/ (mm · s ⁻¹)	Powder feeding rate/ (g · mm ⁻¹)	Overlapping rate/%	Protective gas
1	514	800	5	8.5	50	Argon

800 目、2000 目砂纸打磨至镜面,以便进行抛光操作。以王水(V_{盐酸}:V_{硝酸}=3:1)为金相腐蚀剂,将截面置入其中浸泡处理 1 min,制得截面金相试样。采用 mira4 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 Aztec one 型能谱仪(EDS)观察高熵合金涂层的微观结构和元素组成。Smartlab SE 型 X 射线衍射仪(XRD)设置的参数为:Cu 靶,靶电压 40 kV,靶电流 50 mA,扫描速度 5 (°)/min,扫描角度 20°~80°。HXD-1000TMC 型显微硬度计的参数为:载荷 5 N,保荷时间 15 s。摩擦磨损实验采用 HT-1000 型球盘式高温摩擦磨损试验机进行,通过调整加载杆砝码、转速和温度等参数

(主要参数如表 3 所示)来实现不同磨损环境的实验,对磨件为高温稳定性好、直径 5 mm 的 Si₃N₄陶瓷球。在摩擦磨损实验时,通过软件可直接获取其摩擦因数曲线,磨痕轮廓通过 MT-500 型探针式表面磨痕仪测定,并得到磨损体积,从而通过式(1)计算磨损率。

$$WR = \frac{V}{FL}$$

(1)

式中: V 为磨损体积,mm³; F 为磨损过程中施加的法向力,N; L 为磨损总行程,m; WR 为磨损率,mm³ · N⁻¹ · m⁻¹,代表单位载荷下单位磨损行程内的磨损体积。

表 3 摩擦磨损测试参数

Table 3 Parameters of friction and wear tests

Temperature/℃	Wear method	Rotation radius/mm	Line velocity/(m · s ⁻¹)	Load/N	Testing environment	Humidity/%
600	Ball-disk	3	0.176	5	Atmosphere	80

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

5 种高熵合金涂层表面的 XRD 图谱如图 2 所示,可见熔覆成形后,元素之间形成了均一的 FCC 型固溶体,其对应的晶面为(111),(200),(220)。根据 Scherrer 公式^[16]可得,当衍射谱的宽化程度越大,材料的晶粒尺寸则越小。为进一步分析不同涂层在熔覆成形后晶粒尺寸的大小,选取强度最高的(111)晶面特征峰进行分析,结果见表 4,可见 Cu 加入后,半峰全宽(full width at half maximum, FWHM)变小,即晶粒尺寸增大,其原因是 Cu 原子半径较大(0.128 nm),替

代 FeCoCrNi 体系中部分原子后,使原有 FCC 固溶体晶胞发生扭折变形,从而导致晶格尺寸增大。此外 Cu0.5 涂层相比 Cu1 涂层,其晶粒尺寸增长量更大,原因主要为随 Cu 掺杂含量增加,激光熔覆过程中 Cu1 涂层熔池过冷度提高,涂层表面晶粒生长速度增加,晶粒来不及生长而得到细化^[17-19]。随 Si 元素的添加,该特征峰强度逐渐减小,FWHM 值变大,即特征峰宽化,表示晶粒尺寸减小。其原因一是 Si 元素的原子半径仅为 0.117 nm,小于固溶体中其他元素的原子半径,此时 Si1 和 Si0.5 均可视为一类以 FeCoCrNi 固溶体为溶剂、Si 原子为溶质的置换型固溶体^[20],当 Si 原子与固溶体中其他元素发生置换

时,晶格体积缩小。二是在激光熔覆过程中,Si 的添加会提高涂层的形核率,促进晶粒尺寸的细化^[6]。但在激光熔覆过程中,存在一定 Si 单质及硅化物在熔池中发生弥散,由于其含量较少,未能在 XRD 中被检测到。事实上由于微观位错引起的微观应力的提升,必然会影响材料的硬度,其具体变化见本文 2.3 节摩擦学性能部分。

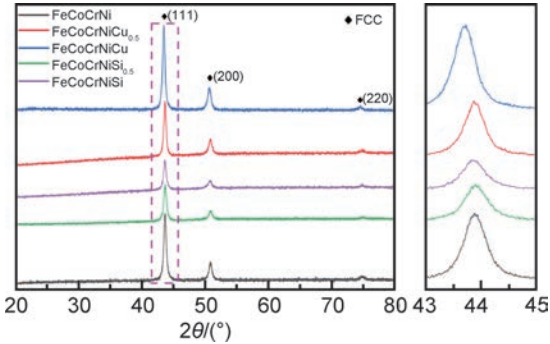


图 2 激光熔覆高熵合金涂层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the laser cladded high-entropy alloy coatings

表 4 高熵合金涂层(111)晶面的理论计算值

Table 4 Theoretical values of (111) crystal plane in high-entropy alloy coatings

Material	FWHM/(°)	Crystallite size/nm	Micro-strain
FeCoCrNi	0.45	15.94	0.65
Cu0.5	0.40	18.18	0.57
Cu1	0.43	16.94	0.61
Si0.5	0.47	15.82	0.65
Si1	0.48	14.67	0.70

2.2 涂层显微组织

不同高熵合金涂层在低倍 SEM 下的整体形貌如图 3 所示,FeCoCrNi, Cu0.5, Cu1, Si0.5, Si1 涂层的厚度分别为 964.4,1026.0,905.5,363.9,338.3 μm。Cu 元素添加后,对高熵合金涂层的总体形貌影响较小,涂层整体结构较为均匀且致密。Si 元素添加后,涂层厚度明显下降,Si0.5 涂层内部存在大量裂纹及孔洞等缺陷,而 Si1 涂层截面缺陷明显减少,成形质量更高。这是由于 Si 作为一种高熔点非金属元素,在含量较少的情况下,其不均匀的分布会使涂层不同深

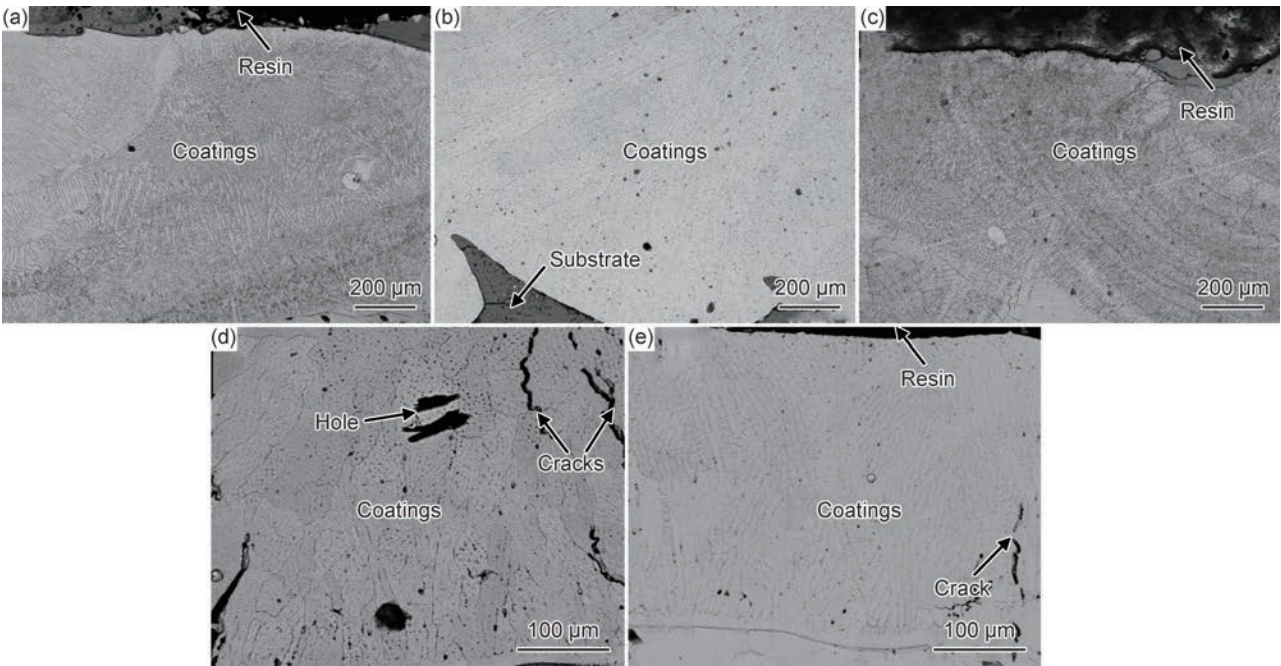


图 3 高熵合金涂层的整体形貌
(a)FeCoCrNi 涂层;(b)Cu0.5;(c)Cu1;(d)Si0.5;(e)Si1
Fig. 3 Microstructures of the high-entropy alloy coatings
(a)FeCoCrNi coating;(b)Cu0.5;(c)Cu1;(d)Si0.5;(e)Si1

度下的膨胀系数及过冷度存在差异,从而形成裂纹。
为进一步探究 Cu/Si 元素对 FeCoCrNi 高熵合金涂层的影响,FeCoCrNi,Cu1 和 Si1 涂层截面不同深度的组织形貌如图 4 所示。根据凝固学理论^[21-24],温度梯度(G)及凝固速率(R)的比值(G/R)决定了熔池凝

固过程中的晶格类型。在激光熔覆熔池中,凝固开始时,温度梯度 G 较大,而凝固速率 R 则较小,两者的比值 G/R 很大,此时晶粒将沿着平面均匀生长,形成平面晶。随着与界面距离的增大,凝固速率 R 增大而温度梯度 G 减小,此时柱状晶及等轴晶开始沿着 FCC 型

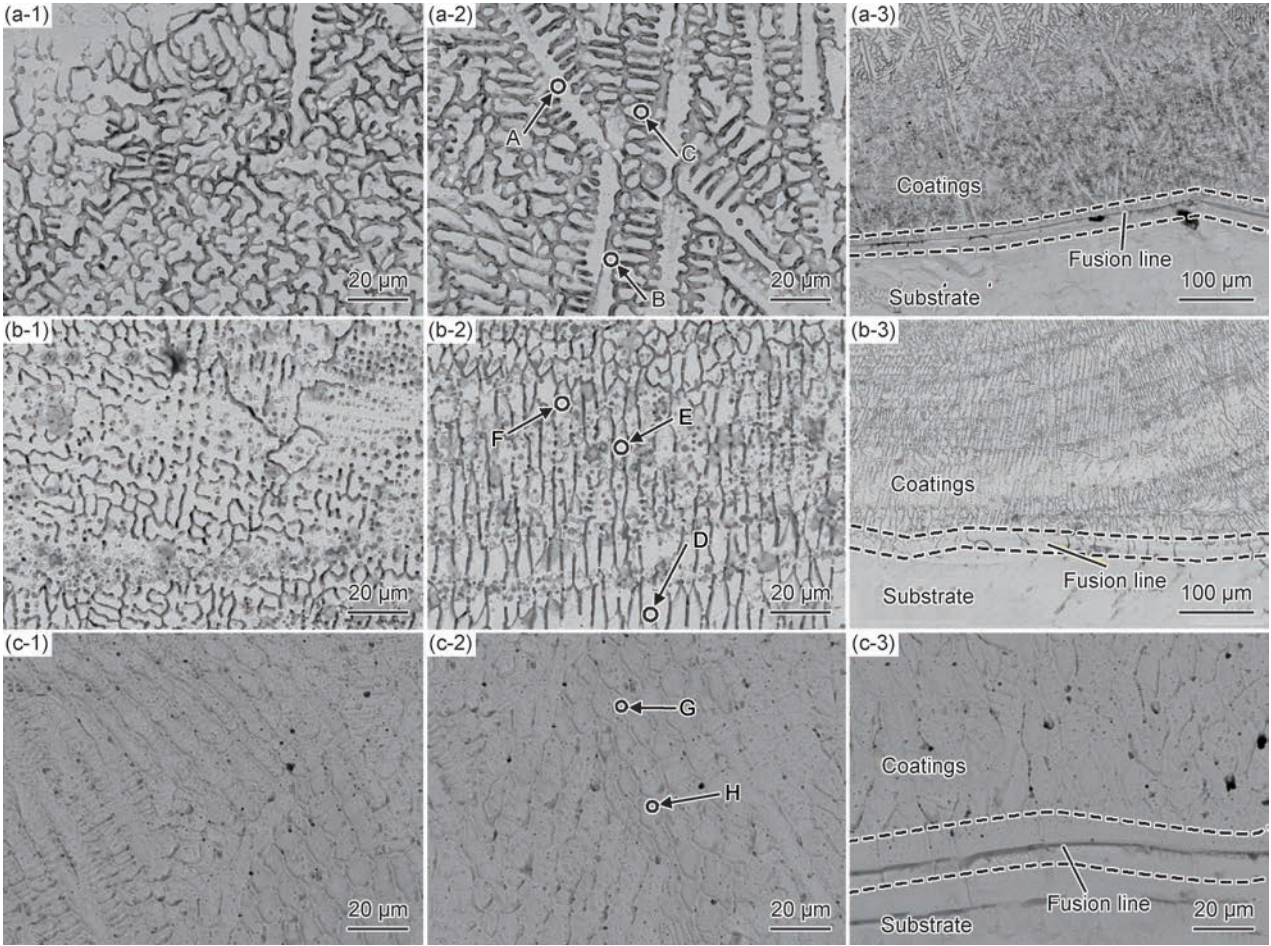


图 4 高熵合金涂层上部(1)、中部(2)、结合区(3)组织形貌

(a) FeCoCrNi 涂层; (b) Cu1; (c) Si1

Fig. 4 Compositions and morphologies of cross-section on high-entropy alloy coatings in upper(1), middle(2) and bonding area(3)

(a) FeCoCrNi coating; (b) Cu1; (c) Si1

面心立方固溶体的最快传热传质方向 $\langle 100 \rangle$ 晶向生长^[25]。FeCoCrNi 涂层上部为等轴晶组织,中部呈现为沿导热方向的树枝状枝晶,从图 4(a-3)中可以看出,FeCoCrNi 涂层与基体间存在明显的分界线,并存在一些孔隙缺陷。Cu1 涂层上部为均匀的胞晶组织,中部为均匀的柱状枝晶,从图 4(b-3)来看,涂层与基体形成了更好的冶金结合。其主要原因是 $\text{Fe}(80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, $\text{Co}(80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, $\text{Cr}(94 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, $\text{Ni}(91 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 的热导率较为接近,而 $\text{Cu}(400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 则具有较高的热导率,这使得涂层在 Cu 元素添加后导热能力大幅提高,因此在熔覆过程中,涂层受热深度及热影响区面积增大,促进了基体和涂层的冶金结合。Si1 涂层 also 具有良好的冶金结合,在结合处晶格凝固先以平面生长的方式进行,然后转变为等轴晶及枝晶形式沿着导热方向生长,但是由于熔池深度较小,涂层冷凝速度较快,枝晶来不及扩张,因此大多仍以尺寸较小的等轴晶方式生长。

通过对上述涂层特征区域的 EDS 点扫分析,在 FeCoCrNi 涂层中部,晶界 B 点处 Cr 元素存在偏析,原子分数为 37.85%,枝晶突触 A, C 点处存在 Ni 元素偏析,原子分数分别为 34.27% 和 34.40%。在 Cu1 涂层的中部,各元素分布则较为均匀,无明显偏析痕迹。在 Si1 涂层中部, Si 元素在晶界 H 处含量较高,但高温下 Si 元素具有较大的扩散速率 ($D_{1500 \text{ K}} = 1.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 及较小的活化能 ($Q = 2.54 \text{ eV}$)^[26],说明在该体系中应具有较高的扩散速率,即并不具备较好偏析条件,因此推测其原因为 Si 元素在冷却凝固时,被排斥到固液界面,从而在晶界处富集^[6,20]。

2.3 摩擦学性能

各高熵合金涂层的摩擦学性能测试依照表 3 中参数进行设定。COF_{ave} 为涂层在磨损稳定阶段 (17~30 min) 的平均摩擦因数,SD (standard deviation) 为磨损稳定阶段摩擦因数的标准差,其计算公式为:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{(n - 1)}}$$

(2)

式中： X 为摩擦因数曲线中各点的值； $\bar{X}$ 为该段曲线的摩擦因数均值； n 为取点数。当 SD 值较大时，意味着摩擦因数曲线波动较大，不仅影响磨损表面的粗糙度，而且会影响涂层在界面处的结合质量。

在 600 ℃下，5 种高熵合金涂层摩擦因数曲线如图 5(a)所示，磨损率如图 5(b)所示，磨损轮廓如图 5(c)所示，阴影部分为实际磨损区域。计算所得的磨损稳定阶段的 COF_{ave} 、 SD 值和磨损率见表 5。可以看出，在 600 ℃下，Si1 涂层表现出最好的耐磨减摩性能，其平均摩擦因数和磨损率都最低，分别为 0.19 和 $6.77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，摩擦因数曲线波动也最小。

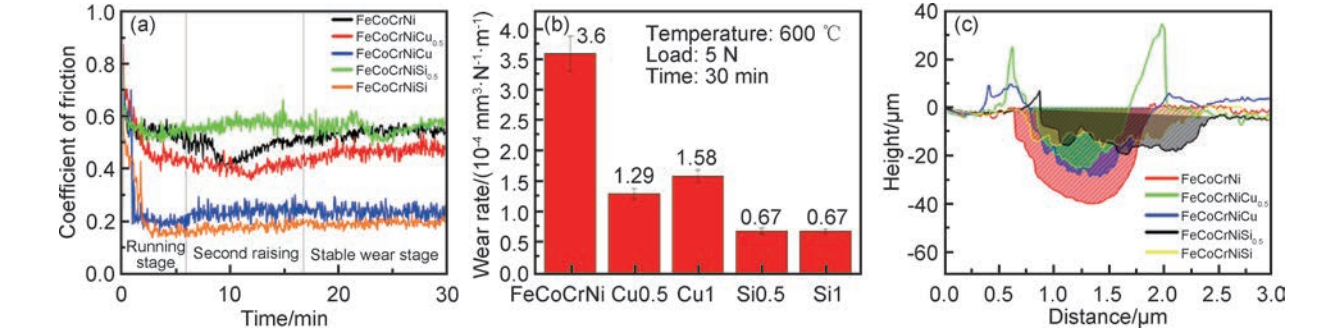


图 5 高熵合金涂层在 600 ℃时的摩擦学性能测试 (a)摩擦因数曲线；(b)磨损率；(c)磨损轮廓

Fig. 5 Tribological test of high-entropy alloy coating at 600 ℃ (a)friction coefficient curve；(b)wear rate；(c)wear profile

表 5 高熵合金涂层在 600 ℃时的摩擦学性能数据

Table 5 Tribological performance data of high-entropy alloy coatings under 600 ℃

Material	COF _{ave}	SD	WR/(10 ⁻⁴ mm ³ · N ⁻¹ · m ⁻¹)
FeCoCrNi	0.54	0.017	3.6
Cu0.5	0.47	0.021	1.29
Cu1	0.24	0.021	1.58
Si0.5	0.56	0.027	0.673
Si1	0.19	0.012	0.677

FeCoCrNi 涂层的平均摩擦因数为 0.54，而 Si1 和 Cu1 涂层表现出更好的减摩性能，其平均摩擦因数分别为 0.19 和 0.24。Cu 元素添加后，FeCoCrNiCu_x 涂层的摩擦因数在开始阶段上升达到最高值随后降低，在经过二次上升后最终达到稳定。该现象可能是由于涂层表面在摩擦磨损测试前的升温过程中，生成了一层粗糙且薄的疏松氧化物，在加载负荷后产生较大的摩擦阻力，摩擦因数急剧上升。随着疏松氧化物层在磨损运动中被快速磨损，暴露出底下致密的氧化物保护层，此时的摩擦因数下降至最低。而在后续的磨损运动过程中，硬质磨屑形成磨粒磨损使得涂层磨损面被再次破坏，导致摩擦因数的上升，最终形成稳定的摩擦磨损。Si 元素添加后，Si0.5 涂层摩擦因数曲线较 FeCoCrNi 涂层略微上升，但 Si1 涂层的摩擦因数最低，摩擦因数曲线也最平滑。该现象产生的主要原因为，在高温摩擦磨损实验中，Si0.5 和 Si1 涂层表面形成的氧化物形貌存在差异，Si1 涂层表面氧化膜

完整度更高，在磨损过程中能不断补充，从而表现出更好的减摩性能。另外，不同的成形质量也在一定程度上影响了其摩擦因数曲线的变化。

对比 600 ℃高温下 5 种高熵合金涂层的磨损率柱状图，FeCoCrNi 涂层的磨损率最高，达到 $3.6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。Cu 元素加入后，高熵合金涂层韧性提高^[27]，且晶格结构上产生较多晶格扭折与位错，导致加工硬化的形成，在一定程度上降低了其在高温下的磨损率，Cu0.5 和 Cu1 涂层的磨损率分别下降至 $1.29 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $1.58 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。Si 元素加入后，由于细晶强化的作用^[20,28]，Si0.5 涂层和 Si1 涂层表面及磨痕的显微硬度要高于 FeCoCrNi 涂层，如图 6 所示，从而具有更好的耐磨性能，其磨损率远低于其他高熵合金涂层。

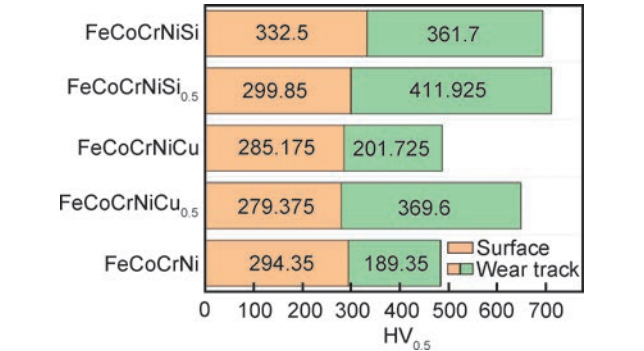


图 6 高熵合金涂层 600 ℃时表面和磨痕表面的显微硬度

Fig. 6 Microhardness on the surface and in the wear tracks of high-entropy alloy coatings at 600 ℃

高熵合金涂层在高温磨损实验后表面与磨痕内硬度柱状图如图 6 所示,图中数据均为 6 个测试样品点的平均值。从图中可以看出,Cu 作为一种软金属,在加入 FeCoCrNi 涂层后,会在一定程度上导致涂层硬度下降^[29]。值得注意的是,Cu1 涂层表面硬度(285.175HV_{0.5})要略高于 Cu0.5 涂层(279.375HV_{0.5}),这是因为掺杂量增加后,Cu 元素在晶胞中形成的扭折作用增强,硬度有所提高。Si 元素的加入导致升温后的高熵合金涂层表面生成一层较薄的氧化皮,使得涂层表面硬度均有不同程度的提升。Si 含量越多,涂层表面硬度提升越大,分别为 299.85HV_{0.5} 和 332.5HV_{0.5}。对比材料表面与磨痕内部的硬度,涂层在磨损后表面硬度均明显上升,这是由于对磨球在材料表面形成大量塑性变形,使涂层表面晶格严重扭曲,晶粒碎裂与变形,阻碍了后续迁移与变形过程,宏观上表现为硬度与屈服

强度的增大。但是添加元素后不同涂层所表现出的硬度增幅也不同,其中,增幅最小的为 Cu1 涂层(201.725HV_{0.5}),由于其 Cu 掺杂量高,本身晶胞扭折程度较高,使得塑性变形导致的晶格扭曲程度比 Cu0.5 涂层显得更小,这也是该涂层磨损率最大的主要原因。增幅最大的为 Si0.5 涂层(411.925HV_{0.5}),相比于表面硬度(299.85HV_{0.5}),其增幅率可达 137.4%。

2.4 磨损形貌及轮廓

图 7 为 5 种高熵合金涂层高温下的磨损形貌图及磨痕宽度测定,从图中可以看出,5 种涂层的磨损形貌存在一定差异,在磨损宽度上,Si0.5 涂层与 Si1 涂层较小,分别为 1027.03 μm 和 1029.73 μm。从磨损形貌来看,5 种涂层磨痕表面均被较厚的氧化膜覆盖。图 8 为图 7 中红色虚线框标注的磨痕特征区域的微观形貌。

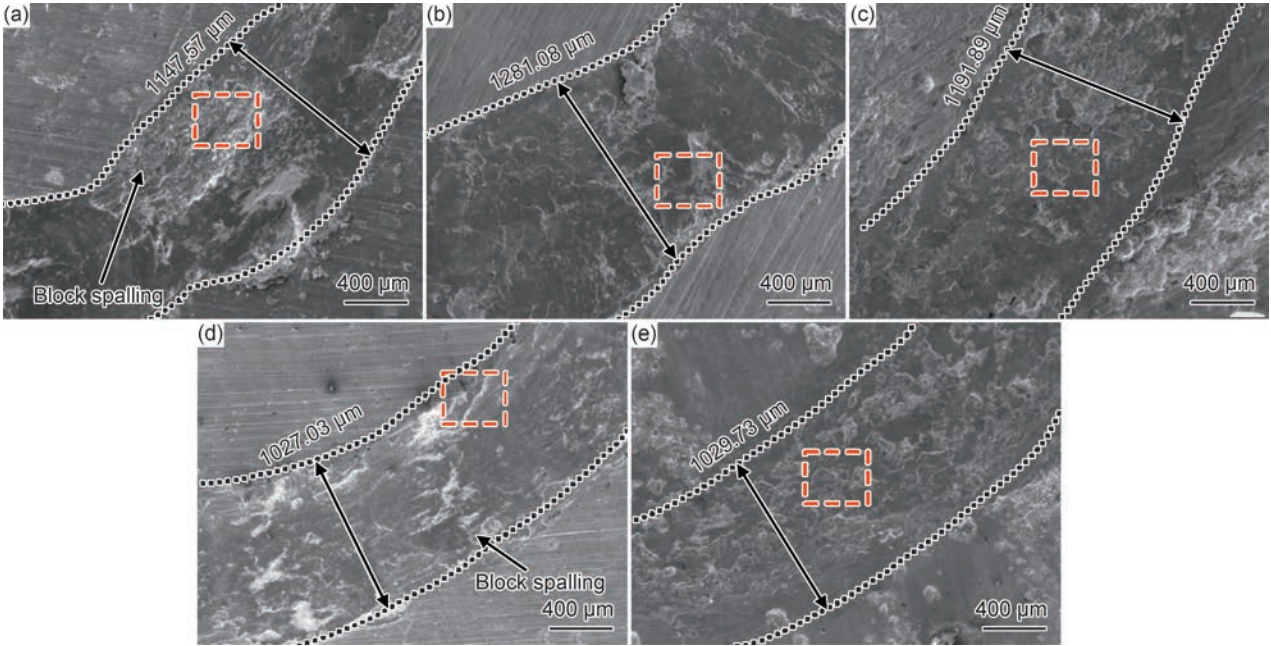


图 7 高熵合金涂层磨损实验后的磨痕宏观形貌

(a) FeCoCrNi 涂层; (b) Cu0.5; (c) Cu1; (d) Si0.5; (e) Si1

Fig. 7 Macro-morphologies of high-entropy alloy coatings after wear tests

(a) FeCoCrNi coating; (b) Cu0.5; (c) Cu1; (d) Si0.5; (e) Si1

对于 FeCoCrNi 涂层,磨损表面氧化膜被破坏后,在磨粒磨损及塑性变形共同作用下,磨损面呈现碎裂状,并伴随着大量粉末状磨屑。其氧化膜则呈现鳞片状,且存在较多点蚀坑以及疏松的氧化物磨屑。但是,该区域内 EDS 结果表明,无论是氧化膜(点 1)还是裸露区域(点 2,3)各元素分布均匀,并未出现某氧化物的聚集。综上,其主要磨损机制为塑性变形及磨粒磨损。

对于 Cu0.5 涂层,氧化膜表面较为致密,无明显

空洞,说明并未出现疲劳磨损点蚀,但存在表面薄层的脆性脱落,在氧化膜的断裂处可以发现明显塌陷及中空现象,说明氧化膜在磨损过程中发生了翘曲现象。通过 EDS 对比分析,内层氧化物点 4,7 的 Cu 元素原子分数分别为 11.87% 和 10.74%,Ni 元素原子分数分别为 18.57% 和 10.78%,相比于表层被压实犁平的氧化膜 Cu,Ni 含量明显升高。由此推断,其断裂发生的原因有:一方面 Cu,Ni 氧化物具有相对致密的结构,但是由于相对含量较低,所形成的区域并不连续,

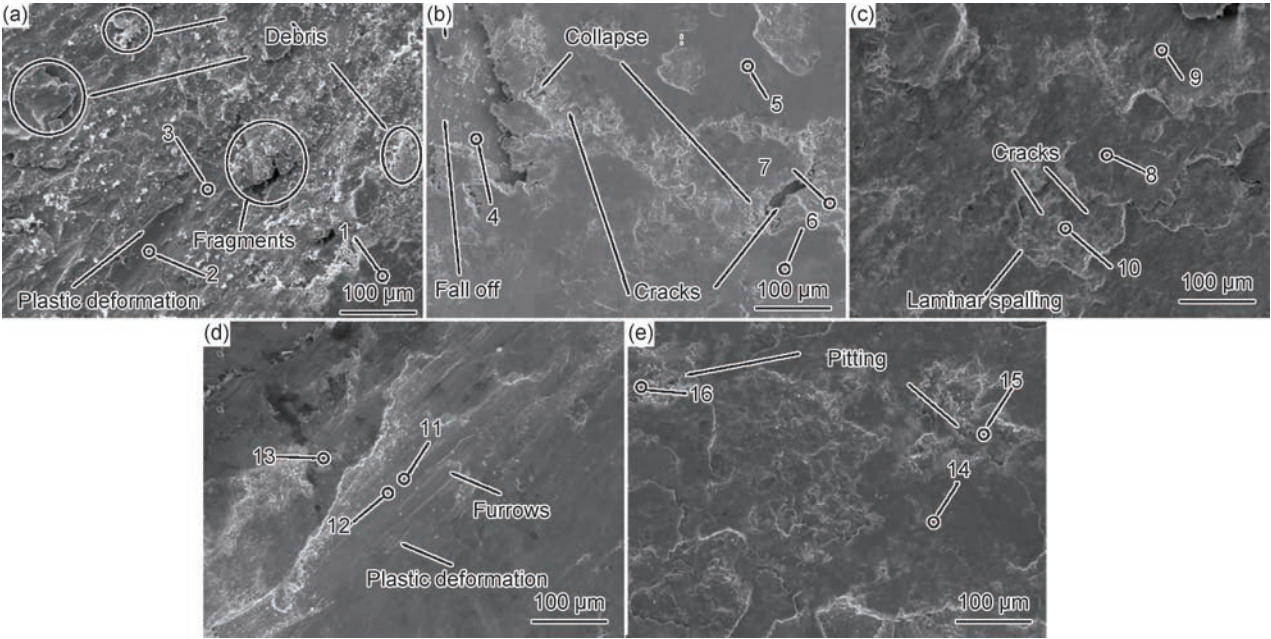


图 8 各高熵合金涂层磨痕特征区域微观形貌
(a) FeCoCrNi 涂层; (b) Cu0.5; (c) Cu1; (d) Si0.5; (e) Si1
Fig. 8 Microscopic morphologies of characteristic areas of wear tracks on high-entropy alloy coatings
(a) FeCoCrNi coating; (b) Cu0.5; (c) Cu1; (d) Si0.5; (e) Si1

因此,在空缺区域会使疏松的 Fe、Co、Cr 氧化物隆起并形成大面积断裂,氧化磨屑在表面堆积,逐渐由小尺寸平面转变为大面积平整的氧化膜;另一方面由于表面高硬度氧化物颗粒,形成三体磨粒磨损增大了摩擦因数。两种机制的作用下形成了 Cu0.5 涂层在高温下摩擦因数变化较小,摩擦稳定性减弱,而磨损率显著降低的特点。综上,其磨损机制为三体磨粒磨损。对于 Cu1 涂层,表面氧化膜破损形式为层状剥落,且凹坑边缘较为平整,而内部则出现了大量疲劳裂纹,说明其剥落过程为在剪切力的循环作用下,内部震动使表层氧化膜结合失效,从而在作用力下发生脆性断裂,因此所损失的氧化膜仅为表面薄膜,而非 Cu0.5 涂层中大面积块状脱落,这保证了材料表面的平整与稳定性,在摩擦因数曲线中表现为稳定期的提前。从 EDS 结果来看,凹坑点 10 内 Cu 元素含量相对较高,Cu 元素在此起到稳定表面及一定程度填充氧化膜间隙的作用。因此,对于 Cu1 涂层在高温下的磨损,其主要依赖于涂层表面在高温下生成并在运动中更加致密稳定的氧化膜以及 Cu 元素所起到的断裂缓冲与减震作用,其前期主要的作用机制为黏着磨损与塑性变形,而在形成稳定表面后则转变为氧化磨损、疲劳磨损及氧化膜磨屑所产生的轻微磨粒磨损。

对于 Si0.5 涂层,从宏观来看,磨痕两侧边缘处仍然存在块状剥落,但尺寸与影响范围相较于 FeCoCrNi 涂层降低,表明在添加 Si 元素后,涂层形成的氧化膜

完整程度提高,其主要归因于 Si 元素的促进氧化作用及形成的氧化物硬度提升,阻碍了表面摩擦层被严重破坏。通过图 8(d)中呈现的微观形貌特征及 EDS 结果可以看出,氧化膜在脱落后内部合金层直接暴露,且在后续并没有形成新的氧化,而是在该接触面上形成了犁沟与塑性变形,这主要是由于其位置靠近边缘,为磨损过程中最后阶段的接触点,相对中心位置摩擦力较小,且新接触的对磨球表面还没有受到黏着或磨损的影响,表现出了较强的抗磨损能力,其主要磨损机制为犁沟与塑性变形。对于 Si1 涂层,从宏观来看,尽管与 Si0.5 涂层磨损率相近,但是却表现出了完全不同的磨损表面形貌,Si1 涂层磨损表面由多层厚度较小的氧化膜相互叠加构成。另外,表面存在一些因氧化膜脆性断裂后发生黏着产生的黏着坑,且在凹坑内循序形成新的氧化薄层,并没有重新暴露出硬度较低的合金层,也没有产生塑性变形或犁沟等特征,这均归因于 Si 添加后磨痕硬度的提升。EDS 分析显示随着深度的增加氧化程度逐渐下降,说明其表面氧化膜虽然完整度比 Si0.5 涂层高,但并不一定致密。综上,可推测其磨损机制为氧化磨损。虽然 5 种涂层的磨损表面均被氧化膜覆盖,但形成的氧化膜形貌与特征存在较大差异,需要进一步分析。

图 9 为各高熵合金涂层磨痕表面的氧化物形貌。可见 FeCoCrNi 涂层所形成的氧化膜较为疏松,磨屑在填充重组过程中被循环剪切力以及大块硬质相形成

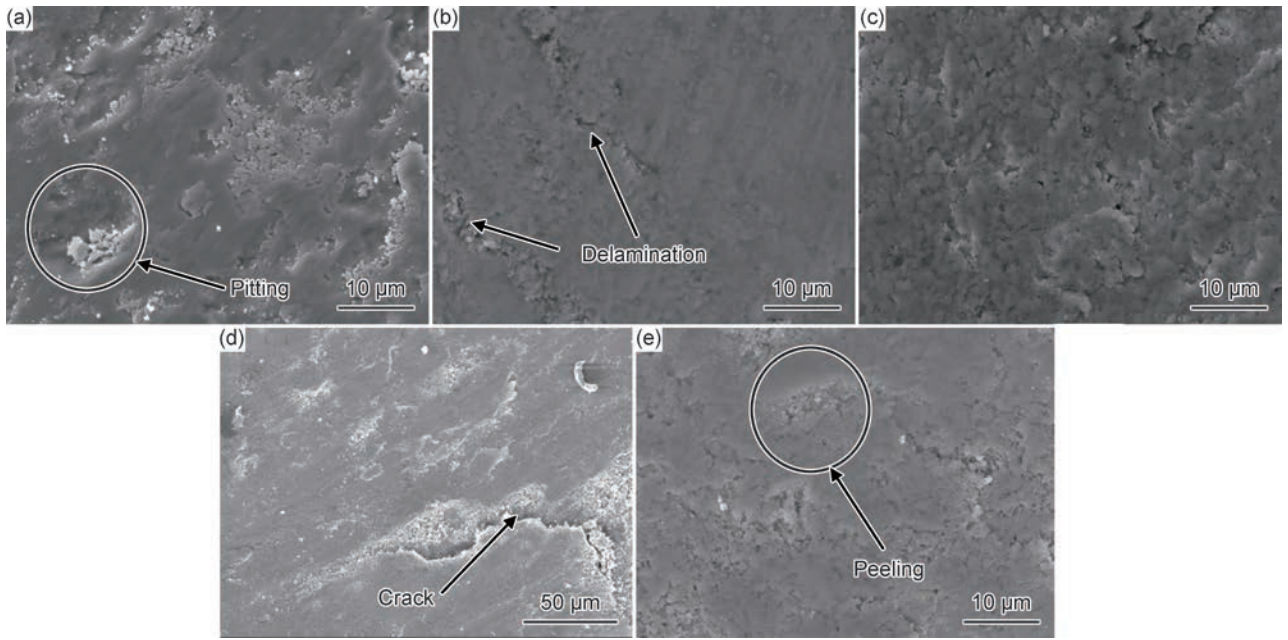


图9 高熵合金涂层磨痕表面的氧化膜形貌 (a)FeCoCrNi 涂层;(b)Cu0.5;(c)Cu1;(d)Si0.5;(e)Si1

Fig. 9 Oxide films of high-entropy alloy coatings (a) FeCoCrNi coating; (b) Cu0.5; (c) Cu1; (d) Si0.5; (e) Si1

的磨粒磨损破坏,形成大量的点蚀坑。添加 Cu 元素后,具有较好延展性的磨屑填充于表面磨损面,磨粒磨损形成的凹坑减少,Cu0.5 涂层中主要机理为轻微磨粒磨损,在前端形成的颗粒状堆积以及径向萌生的裂纹与分层,在 Cu 含量更高的 Cu1 涂层中进一步减少。添加 Si 元素后,形成了 SiO_2 氧化膜,而不同金属氧化膜之间的生长速度与膨胀率存在差异,影响了氧化膜在表面的附着形态,在多种氧化膜同时存在的情况下,往往会形成挤压与脆裂,常用 Pilling-Bedworth ratio ($R_{\text{P-B}}$) 来评估金属氧化膜生长过程中的膨胀程度^[30-31],其公式为:

$$R_{\text{P-B}} = \frac{V_{\text{oxide}}}{n \cdot V_{\text{metal}}} = \frac{M_{\text{oxide}} \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{oxide}}} \quad (3)$$

该公式为金属氧化膜体积 V_{oxide} 与所消耗金属的体积 V_{metal} 之比。其中, $R_{\text{P-B}}$ 为该金属氧化物的 Pilling-Bedworth ratio, M 为相对原子或分子质量, n 为每个氧化物分子中含有的金属原子数量, ρ 为密度, V 为摩尔体积。 Fe_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , NiO , CuO , SiO_2 的 $R_{\text{P-B}}$ 理论计算值分别为 2.14, 1.76, 2.07, 1.65, 1.78, 2.15, 当 $R_{\text{P-B}}$ 值大于 1 且小于 2 时,其氧化物能较好地附着在材料表面,阻止进一步氧化;当 $R_{\text{P-B}}$ 值大于 2 时,氧化膜易膨胀形成裂纹且较为疏松,无法起到保护作用。当致密与疏松氧化膜出现在同一位置时,氧化物之间发生部分分层。Si1 涂层相比于 Si0.5 涂层氧化膜裂纹小,主要原因是该涂层中形成了多层氧化膜,对氧化膜的磨损则主要为压应力形成的黏着与剥落,维持了较好的磨损稳定性与表面完整性。

因此 FeCoCrNiSi_x 涂层氧化膜附着状态的差异,导致其在高温下减摩性能不同,宏观上表现为摩擦因数的波动。

3 结论

(1) 采用激光熔覆技术制备了 FeCoCrNi, FeCoCrNiCu_{0.5}, FeCoCrNiCu, FeCoCrNiSi_{0.5}, FeCoCrNiSi 5 种高熵合金涂层,所得涂层均具有均匀的单一 FCC 型固溶体结构,与基体呈良好的冶金结合。

(2) Cu 元素的加入可提高 FeCoCrNi 涂层的热导率,增强涂层的韧性,在 600 °C 下 Cu1 涂层的摩擦磨损性能优于 Cu0.5 涂层。

(3) Si 元素的加入一方面可促进 FeCoCrNi 涂层内组织的晶粒细化,另一方面通过硬度的提高改善了涂层的耐磨性能。Si1 涂层相比于 Si0.5 涂层成形质量更好,且在 600 °C 下减摩性能更优异。

(4) 在 600 °C 下, Cu/Si 元素的加入均可改善 FeCoCrNi 涂层的摩擦学性能, Si1 涂层在平均摩擦因数与磨损率方面表现最好,分别为 0.19 和 $6.77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 且摩擦因数极为稳定。

(5) 5 种高熵合金涂层的氧化膜附着状态不同导致其主要磨损机理存在差异: FeCoCrNi 涂层为塑性变形及磨粒磨损, Cu0.5 涂层为三体磨粒磨损, Cu1 涂层为氧化磨损、疲劳磨损及轻微磨粒磨损, Si0.5 涂层为犁沟与塑性变形, Si1 涂层为氧化磨损。

参考文献

- [1] YEF 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.
- [2] GEORGE E P, CURTIN W A, TASAN C C. High entropy alloys: a focused review of mechanical properties and deformation mechanisms[J]. *Acta Materialia*, 2020, 188: 435-474.
- [3] 姜明明, 孙树峰, 王津, 等. 激光熔覆制备高熵合金涂层耐磨性研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(3): 18-32.
JIANG M M, SUN S F, WANG J, et al. Research progress in wear resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(3): 18-32.
- [4] SHU F, ZHANG B, LIU T, et al. Effects of laser power on microstructure and properties of laser clad CoCrBFeNiSi high-entropy alloy amorphous coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 358: 667-675.
- [5] 于源, 乔竹辉, 任海波, 等. 高熵合金摩擦磨损性能的研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(3): 1-17.
YU Y, QIAO Z H, REN H B, et al. Research progress in tribological properties of high entropy alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(3): 1-17.
- [6] 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiSi_x 高熵合金涂层组织及耐蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(8): 343-348.
HAO W J, SUN R L, NIU W, et al. Study on microstructure and corrosion resistance of CoCrFeNiSi_x high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(8): 343-348.
- [7] 刘径舟, 刘洪喜, 邸英南, 等. 碳含量对激光熔覆 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层摩擦磨损和耐蚀性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(6): 118-127.
LIU J Z, LIU H X, DI Y N, et al. Effects of carbon content on friction and wear behavior and corrosion resistance of laser cladding CoCrFeMnNiC_x high entropy alloy coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(6): 118-127.
- [8] 刘一帆, 常涛, 刘秀波, 等. 高熵合金涂层的摩擦学性能研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(8): 156-169.
LIU Y F, CHANG T, LIU X B, et al. Research progress on tribological properties of high-entropy alloy coatings[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(8): 156-169.
- [9] GUO Y X, LIU Q B, SHANG X J. *In situ* TiN-reinforced CoCr₂FeNiTi_{0.5} high-entropy alloy composite coating fabricated by laser cladding[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(10): 1190-1195.
- [10] 刘鑫, 王彦龙, 闫贞, 等. 高熵合金涂层的磁控溅射制备及性能研究进展[J]. *热加工工艺*, 2022, 51(6): 17-20.
LIU X, WANG Y L, YAN Z, et al. Research progress in preparation and properties of magnetron sputtering of high entropy alloy coating[J]. *Hot Working Technology*, 2022, 51(6): 17-20.
- [11] 朱正兴, 候早, 刘秀波, 等. 激光制备自润滑复合涂层及摩擦学性能研究进展[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(5): 117-130.
ZHU Z X, HOU Z, LIU X B, et al. Research progress of self-lubricating composite coatings prepared by laser and their tribological properties[J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(5): 117-130.
- [12] WANG W, QI W, ZHANG X, et al. Superior corrosion resistance-dependent laser energy density in (CoCrFeNi)₉₅Nb₅ high entropy alloy coating fabricated by laser cladding[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2021, 28(5): 888-897.
- [13] SHA M, JIA C, QIAO J, et al. Microstructure and properties of high-entropy Al_xCoCrFe_{2.7}MoNi alloy coatings prepared by laser cladding[J]. *Metals*, 2019, 9(12): 1243.
- [14] 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.
- [15] ZHANG C, CHEN G J, DAI P Q. Evolution of the microstructure and properties of laser-clad FeCrNiCoB_x high-entropy alloy coatings[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(16): 1666-1672.
- [16] FEIJOO I, PENA G, CABEZA M, et al. MWCNT-reinforced AA7075 composites: effect of reinforcement percentage on mechanical properties[J]. *Metals*, 2021, 11(6): 969.
- [17] JIANG W T, PEACOR D R, ÁRKAI P, et al. TEM and XRD determination of crystallite size and lattice strain as a function of illite crystallinity in pelitic rocks[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 1997, 15(2): 267-281.
- [18] KIBASOMBA P M, DHLAMINI S, MAAZA M, et al. Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: the revisiting of the Williamson-Hall plot method[J]. *Results in Physics*, 2018, 9: 628-635.
- [19] UMESH P A, SALLY A R, CARLOS B, et al. Effect of sample moisture content on XRD-estimated cellulose crystallinity index and crystallite size[J]. *Cellulose*, 2017, 24(5): 1971-1984.
- [20] 刘恕睿, 黄维刚. AlCoCrNiSi_x 高熵合金微观组织结构与力学性能[J]. *材料工程*, 2012(1): 5-8.
LIU S Q, HUANG W G. Microstructure and mechanical performance of AlCoCrNiSi_x high entropy alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012(1): 5-8.
- [21] LI X, ZHANG C H, ZHANG S, et al. Manufacturing of Ti₃SiC₂ lubricated Co-based alloy coatings using laser cladding technology[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 114: 209-215.
- [22] SONG B, YU T, JIANG X, et al. The relationship between convection mechanism and solidification structure of the iron-based molten pool in metal laser direct deposition[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 165: 105207.
- [23] KHORRAM A, JAMALOEI A D, JAFARI A, et al. Microstructural evolution of laser-clad 75Cr₃C₂ + 25(80Ni20Cr) powder on Inconel 718 superalloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2020, 284: 116735.
- [24] SANDERS D E, DEPRISTO A E. A non-unique relationship between potential energy surface barrier and dynamical diffusion barrier: fcc (111) metal surface[J]. *Surface Science*, 1992, 264(1/2): L169-L176.

[25] NISHIZAWA T, ISHIDA K. The Co-Fe (cobalt-iron) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1984, 5(3): 250-259.

[26] TESKEREDŽIĆ A, DEMIRDŽIĆ I, MUZAFERIJA S. Numerical method for calculation of complete casting processes—part I: theory[J]. Numerical Heat Transfer, Part B, 2015, 68(4): 295-316.

[27] HASEGAWA M. Ellingham diagram[M]// Treatise on Process Metallurgy. Oxford:Elsevier, 2014: 507-516.

[28] YANG Z, ZHANG Z, CHEN Y, et al. Controllable *in situ* fabrication of self-lubricating nanocomposite coating for light alloys [J]. Scripta Materialia, 2022, 211: 114493.

[29] VERMA A, TARATE P, ABHYANKAR A C, et al. High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: the role of Cu[J]. Scripta Materialia, 2019, 161: 28-31.

[30] BAGNALL C, CAPO J, MOORHEAD W J. Oxidation behavior

of tungsten carbide-6% cobalt cemented carbide[J]. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2018, 7(6): 661-679.

[31] XU C, GAO W. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys [J]. Material Research Innovations, 2000, 3: 231-235.

基金项目:国家自然科学基金(52075559);湖南省重点研发计划项目(2022GK2030);湖南省自然科学基金(2021JJ31161);先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室开放基金(GFST2021KF03)

收稿日期:2022-07-26;**修订日期:**2022-09-15

通讯作者:刘秀波(1968—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为材料表面工程与摩擦学、激光加工,联系地址:湖南省长沙市韶山南路 498 号中南林业科技大学材料表界面科学与技术湖南省重点实验室(410004),E-mail:liuxiubosz@163.com

(本文责编:齐书涵)