

等离子堆焊 FeCoNiAlTi 高熵合金涂层 组织结构演化及力学性能研究

汪永宏^a, 张春霖^b, 张诗涵^b, 于建平^a, 刘英夫^a, 解志文^a

(辽宁科技大学 a. 机械工程和自动化学院, b. 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

[摘要] 为了深入研究等离子堆焊工艺参数中堆焊电流对 FeCoNiAlTi 高熵合金涂层微观组织结构及力学性能的影响,采用 5 种不同堆焊电流(140, 160, 180, 200, 220 A)进行涂层制备,并利用 XRD、OM、SEM、显微维氏硬度计、台阶仪、摩擦磨损仪和万能试验机分别对涂层的微观结构、硬度、耐磨性和拉伸性能进行评判。结果表明:随着堆焊电流的增加,涂层的孔隙率及元素偏析得到了明显的改善,然而对涂层物相组成没有显著影响,涂层主要由典型的 FCC 固溶体相和 Co₃Ti 析出相组成。当堆焊电流为 180 A 时,T3 涂层的表面显微硬度最高为 322.77 HV_{0.2},约为基体的 2 倍。同时,T3 涂层耐磨损性能表现最佳,最大磨损深度仅为 2.144 μm,平均摩擦系数为 0.362,且具有最少磨损率 3.83×10⁻⁶ mm³/(N·m)。此外,T3 涂层抗拉强度和延伸率分别为 948 MPa 和 26.61%,展现出较为优异的强韧性。

[关键词] 高熵合金; 等离子堆焊; 堆焊电流; 摩擦磨损; 拉伸性能

[中图分类号] TG174.442 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2025.0060

[文章编号] 1001-1560(2025)04-0056-14

Structural Evolution and Mechanical Properties of FeCoNiAlTi HEA Coatings Fabricated by Plasma Surfacing

WANG Yonghong^a, ZHANG Chunlin^b, ZHANG Shihan^b, YU Jianping^a, LIU Yingfu^a, XIE Zhiwen^a

(a. School of Mechanical Engineering and Automation, b. School of Materials and Metallurgy,
University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: In order to deeply study the influence of the surfacing current on the microstructure and mechanical properties of FeCoNiAlTi high-entropy alloy coatings in the plasma surfacing process parameters, five different surfacing currents (140, 160, 180, 200, 220 A) were used for coating preparation, and the microstructure, hardness, wear resistance and tensile properties of the coatings were evaluated by XRD, OM, SEM, micro-Vickers hardness tester, profilometer, friction wear tester and universal testing machine, respectively. Results showed that the porosity and elemental segregation of the coating were significantly improved with the increase of the surfacing current, but there was no significant effect on the coating phase composition. The coating mainly consisted of the typical FCC solid solution phase and Co₃Ti precipitation phase. When the surfacing current was 180 A, the surface microhardness of the obtained T3 coating was up to 322.77 HV_{0.2}, which was about twice that of the substrate. At the same time, the T3 coating showed the best wear resistance, with a maximum wear depth of only 2.144 μm, an average friction coefficient of 0.362 and the lowest wear rate of 3.83×10⁻⁶ mm³/(N·m). In addition, the tensile strength and elongation of the T3 coating were 948 MPa and 26.61%, respectively, showing excellent strength and toughness.

Key words: high-entropy alloys; plasma surfacing; surfacing current; frictional wear; tensile properties

收稿日期: 2024-11-01; 修订日期: 2024-12-29

Received: 2024-11-01; Revised: 2024-12-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3702003)

Funding: National Key Research and Development Program (2021YFB3702003)

引文格式: 汪永宏,张春霖,张诗涵,等. 等离子堆焊 FeCoNiAlTi 高熵合金涂层组织结构演化及力学性能研究[J]. 材料保护, 2025,58(4):56-69.

Citation: WANG Yonghong, ZHANG Chunlin, ZHANG Shihan, et al. Structural Evolution and Mechanical Properties of FeCoNiAlTi HEA Coatings Fabricated by Plasma Surfacing [J]. Materials Protection, 2025,58(4):56-69.

0 前言

高熵合金(HEA)相较于传统合金拥有了许多独特的特性,如在热力学上的高熵效应、缓慢扩散效应、晶格畸变效应以及“鸡尾酒”效应^[1,2]。这些效应使得高熵合金拥有了高强度^[3,4]、高硬度^[5,6]、较好的耐磨性^[7,8]、优异的抗腐蚀性^[9,10],以及在高温下的热稳定性^[11],使其成为新兴领域的热点。而在众多高熵合金中,FeCoNiAlTi系高熵合金吸引了广泛关注。在该体系中,Al和Ti元素的引入显著提升了材料的硬度和耐磨性。Al元素通过形成Ni₃Al型强化相,提高了合金的强度^[12],而Ti元素通过沉淀强化提高了材料的屈服强度和延展性^[13]。此外,Fe和Co原子在FeCoNi基高熵合金中可以有效固溶到Ni₃Al相中,改善了合金的整体韧性和延展性^[14]。基于此,FeCoNiAlTi高熵合金成为一种用于强韧平衡环境下的理想材料。

目前,FeCoNiAlTi系高熵合金的制备主要采用真空电弧熔炼或电子束熔化等方法。Peng等^[15]通过电子束熔化制备了(FeCoNi)₈₆Al₇Ti₇高熵合金,使其在环境温度下能够表现出2 048 MPa的卓越强度和高达12%的延展性。Zhang等^[16]通过真空电弧熔炼制备了FeCoNiAlTi型高熵合金,发现合金中产生的L12型纳米沉淀展现出独特的双功能,既能够有效地提高合金的强度,又能使合金保持较好的延展性。Zhao等^[17]通过真空电弧熔炼制备(FeCoNi)_{85.9}Al₈Ti₆B_{0.1}高熵合金,合金中产生的纳米沉淀相能阻碍位错滑移,显著提高了金属材料强度。然而,块体高熵合金的制备成本较高,特别是涉及到价格昂贵的原料金属时。相较而言,通过在基体上制备高熵合金涂层是一种更具成本效益的解决方案,不仅可显著降低生产成本,还能在基体表面实现优异的耐磨性和力学性能。由于等离子堆焊是一种高效的表面强化技术,利用等离子体作为热源将合金粉末熔覆到基体表面,可形成致密的涂层。与其他涂层技术相比,等离子堆焊具有适用材料广、工艺简单、成本低等优点,在工程应用中潜力巨大^[18,19]。其中,堆焊电流是决定涂层性能的关键参数,不同电流直接影响熔池形态及微观组织,从而决定涂层的硬度、耐磨性和拉伸性能。例如,Wang等^[20]在Q235钢基体上利用等离子堆焊制备FeCoCrMn高熵合金涂层,通过优化电流参数,制备出硬度高、耐磨性优异的无缺陷涂层。

尽管等离子堆焊技术在高熵合金涂层制备中已取得进展,但关于FeCoNiAlTi系高熵合金涂层的研究较少,尤其缺乏系统的电流参数对性能影响的试验数据。

304不锈钢因其良好的机械性能被广泛应用,但其强韧性不足以影响使用寿命。本工作采用等离子堆焊技术在304不锈钢表面制备FeCoNiAlTi高熵合金涂层,旨在通过优化堆焊电流以改善其耐磨性和强韧性,提供高性能涂层的工艺参数,为其实际应用提供理论依据。

1 试验

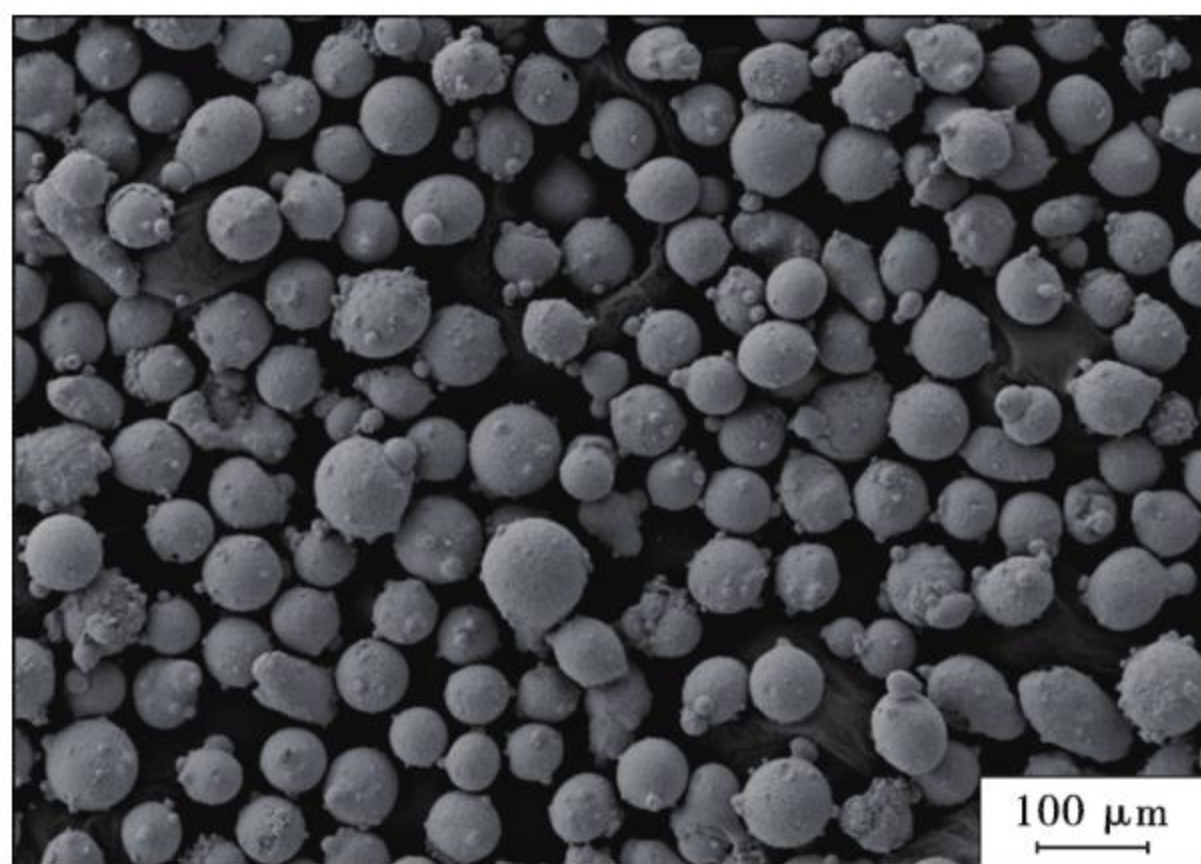
1.1 涂层制备

使用长120 mm、宽50 mm、高25 mm的304不锈钢作为基材,表1为304不锈钢基体的化学成分。进行等离子堆焊前,先用角磨机对基材表面进行充分的除油、除锈处理,然后用酒精进行清洗,以免影响后续堆焊涂层与基体结合性。采用通过气雾化工艺制备而成的FeCoNiAlTi高熵合金原料粉末制备涂层,粉末SEM形貌及粒径分布如图1。

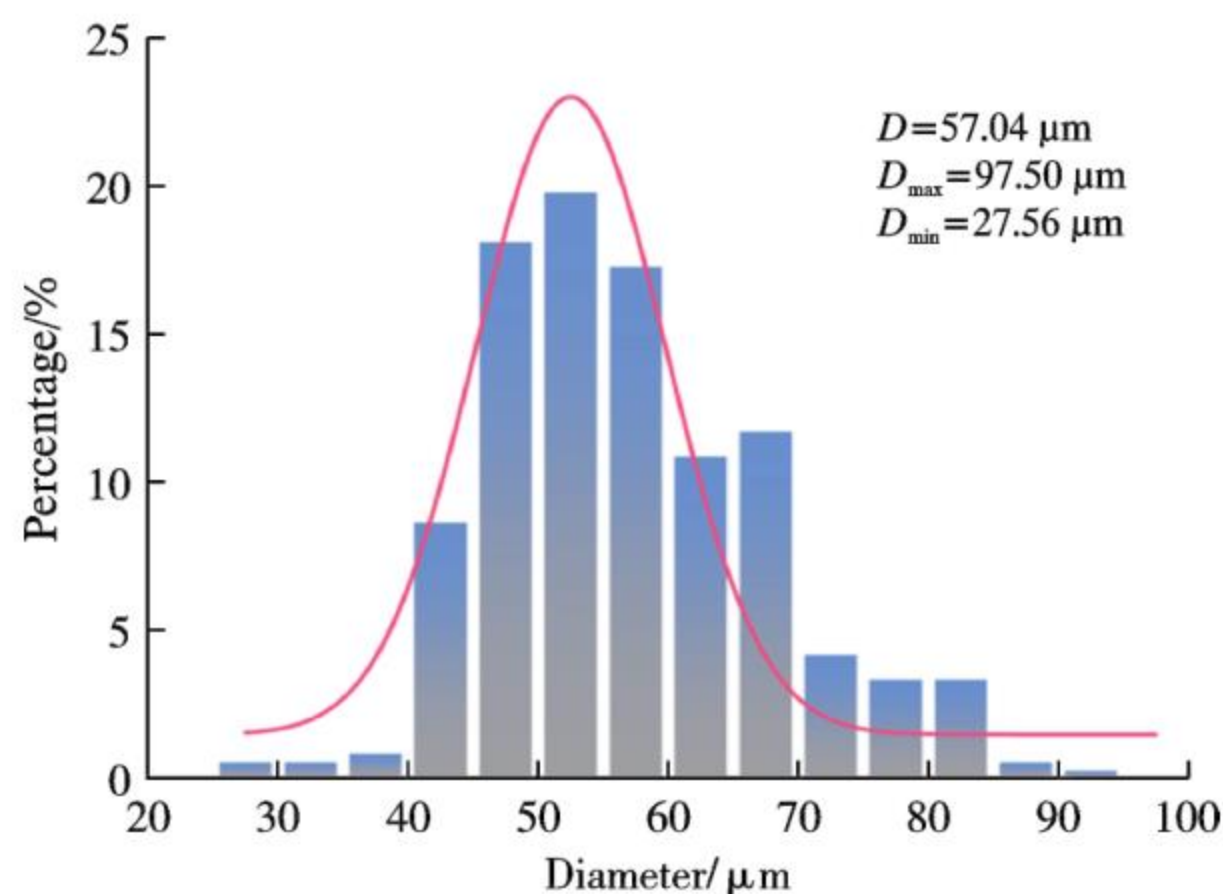
表1 304不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of 304 stainless steel

Element	C	Mn	P	S	Si
w/%	≤0.080	≤2.000	≤0.045	≤0.030	≤1.000
Element	Cr	Ni	N	Fe	
w/%	17.500~19.500	8.000~10.500	≤0.100	Bal.	



(a) 形貌



(b) 粒径分布

图1 FeCoNiAlTi高熵合金粉末SEM形貌及粒径分布
Fig. 1 SEM morphology and particle size distribution of FeCoNiAlTi HEA powder

由图 1 可以看出粉末球形度较好,粉末粒径分布较为均匀,符合正态分布特征,平均粒径尺寸为 57.04 μm 。进行等离子堆焊前,将粉末放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中保持 4 h,去除粉末里水分,消除其对堆焊层成型的影响。

使用 DML-V03CD 等离子堆焊机,采用不同堆焊电流(表 2 所示)进行单层多道焊来制备 FeCoNiAlTi 高熵合金涂层(厚度大于 2 mm)。图 2 为等离子堆焊示意图,采用同步送粉方式,堆焊过程中保护气体使用氩气来避免堆焊过程中涂层发生氧化,堆焊过程中焊枪喷嘴与基体之间距离为 10 mm,送粉气体及离子气体均采用氩气,送粉量 9.2 g/min、保护气体流量 1 L/min、送粉气体流量 4 L/min、等离子气体流量 2 L/min、焊接速率为 230 mm/min、涂层的搭接率为 50%。

表 2 等离子堆焊电流参数

Table 2 Parameters of plasma surfacing technique current

Samples	T1	T2	T3	T4	T5
Welding Current/A	140	160	180	200	220

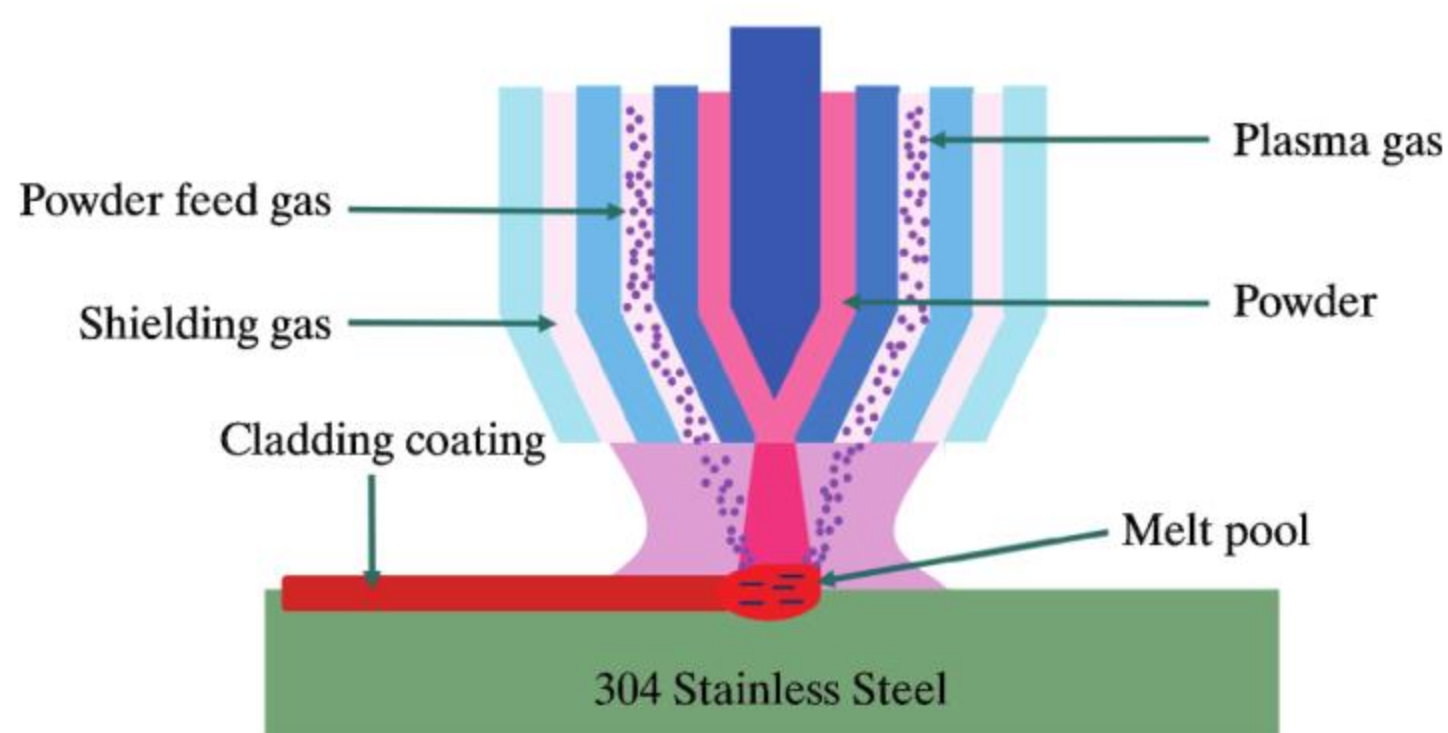


图 2 等离子堆焊示意图

Fig. 2 Schematic diagram of plasma surfacing process

1.2 测试分析

堆焊结束后,对涂层整体进行粗磨,使用线切割将试样切割至尺寸为 15 mm \times 15 mm \times 5 mm,将切割好的试样放入无水乙醇中利用超声波清洗机进行清洗,分别用 320、600、1 000、1 500、2 000 目砂纸对清洗好的试样进行打磨并抛光。使用王水(HCl、HNO₃ 体积比 3:1)对试样进行腐蚀,腐蚀时间为 20~30 s,腐蚀后的试件使用 Axio Scope.A1 光学显微镜(OM)和 Sigma 500 扫描电子显微镜(SEM)来观察表面和截面微观组织结构,并通过 SEM 自带的能谱仪(EDS)确定涂层元素含量。使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)来鉴定涂层的物相,扫描电压 20 kV、电流 5 mA、扫描角度 20 $^{\circ}$ ~100 $^{\circ}$ 、时间 2 min。拉伸试件的切割尺寸如图 3 所示。为了避免切割痕迹处产生应力集中并影响试验结果,切割后的试件使用由粗到细的砂纸进行打磨,直至

表面光滑,确保试件表面无明显缺陷。

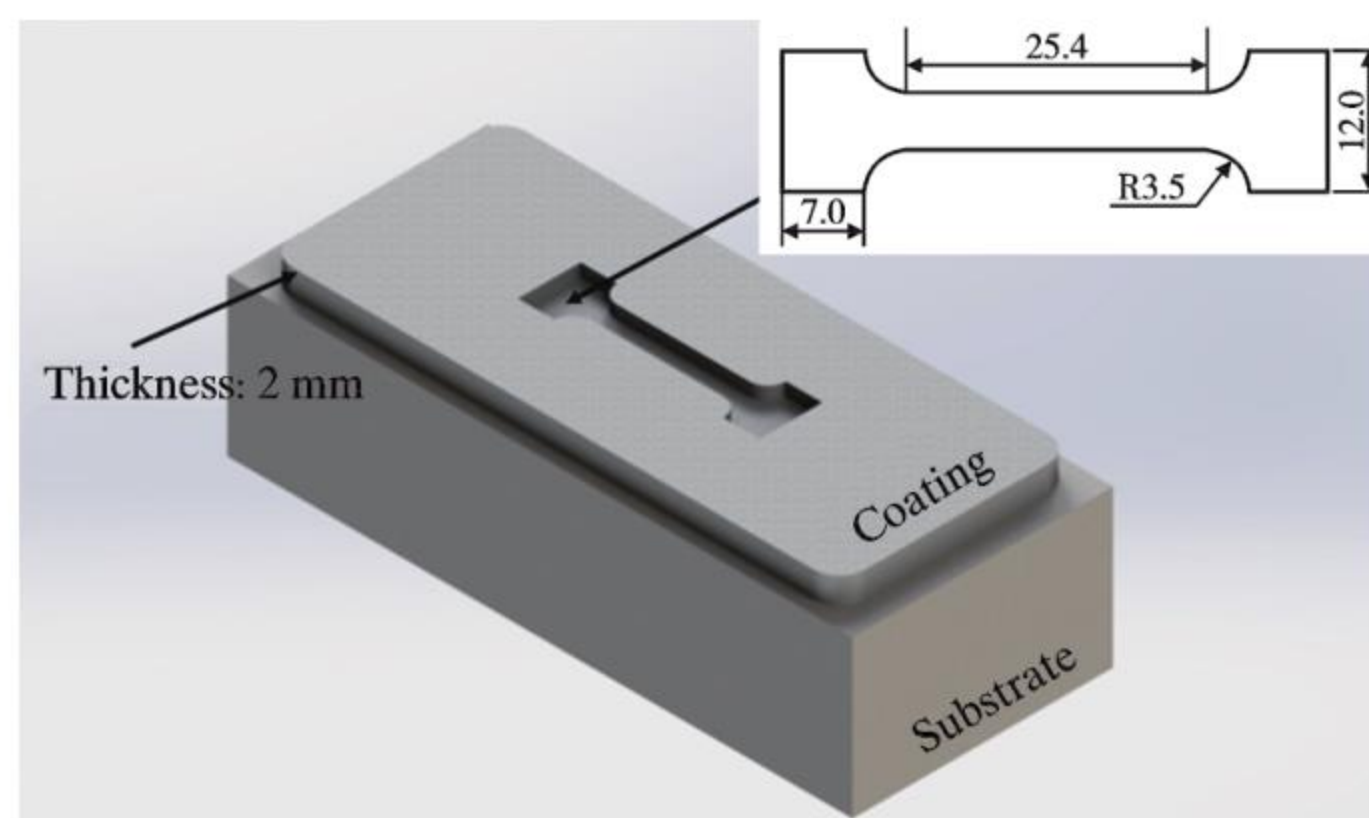


图 3 拉伸试件尺寸

Fig. 3 Dimensions of tensile specimen

使用 HV-1000 型显微维氏硬度计对涂层表面以及截面硬度进行测量,加载 200 g、保荷时间 10 s,每个涂层表面随机测量 10 个点,去除其中最大值和最小值,然后求取平均值作为涂层表面硬度。截面硬度从涂层表面开始取点,测量间距为 0.15 mm 直至基体,在每个测量截面上连续进行 3 组测量,取平均值来消除误差。采用 MS-T300 型磨损试验机进行摩擦磨损试验,载荷力 5 N、转速 300 rad/min、摩擦半径 4 mm、磨损时间 60 min,采用 Si₃N₄ 材质对磨球作为摩擦副,磨损结束后采用 Alpha-step 型号台阶仪对磨损轮廓进行二维表征,并计算其磨损率。使用 ETM105D 万能试验机对拉伸试件进行室温拉伸试验,并使用 Sigma 500 面扫电子显微镜对断口进行分析,确定其断裂形式。

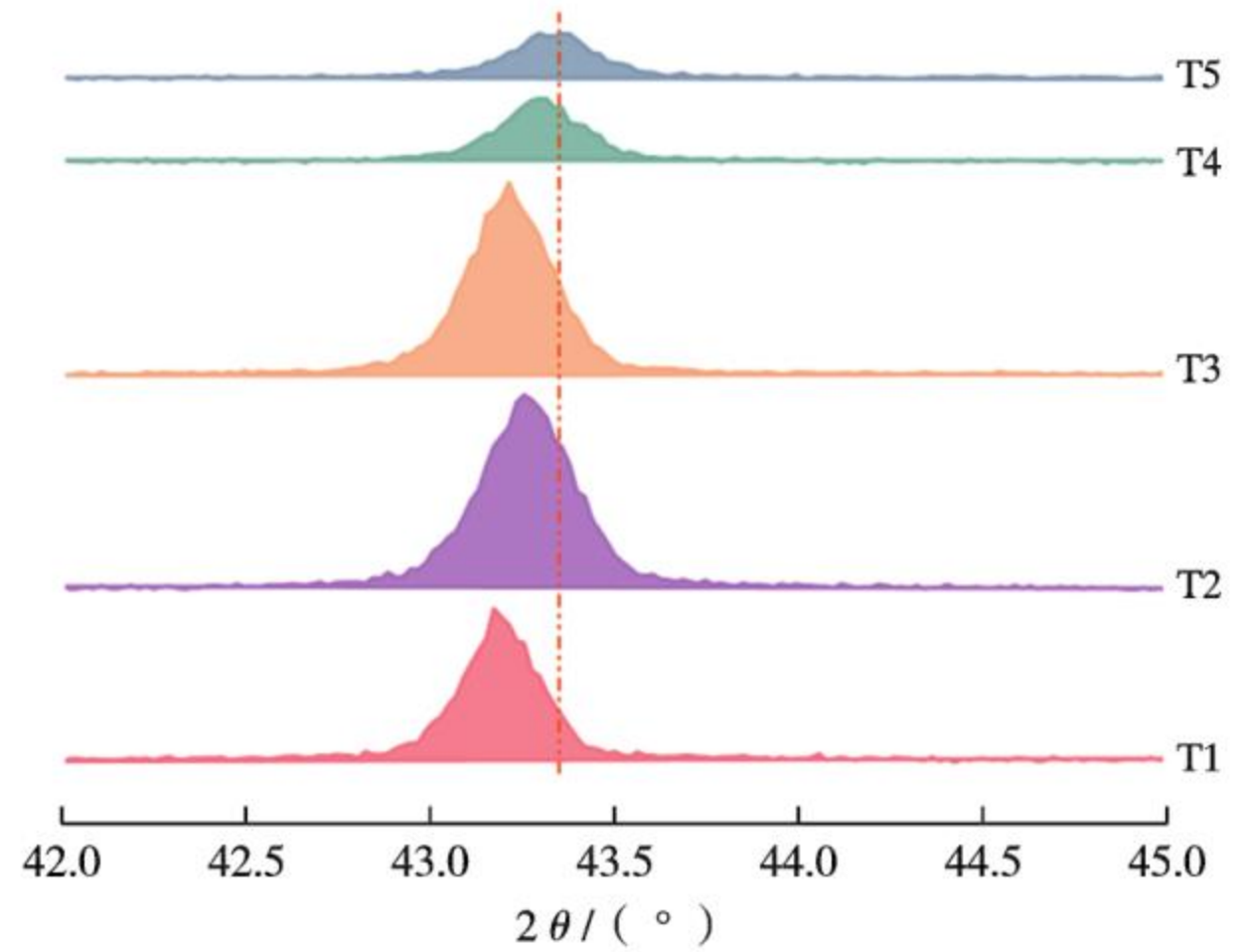
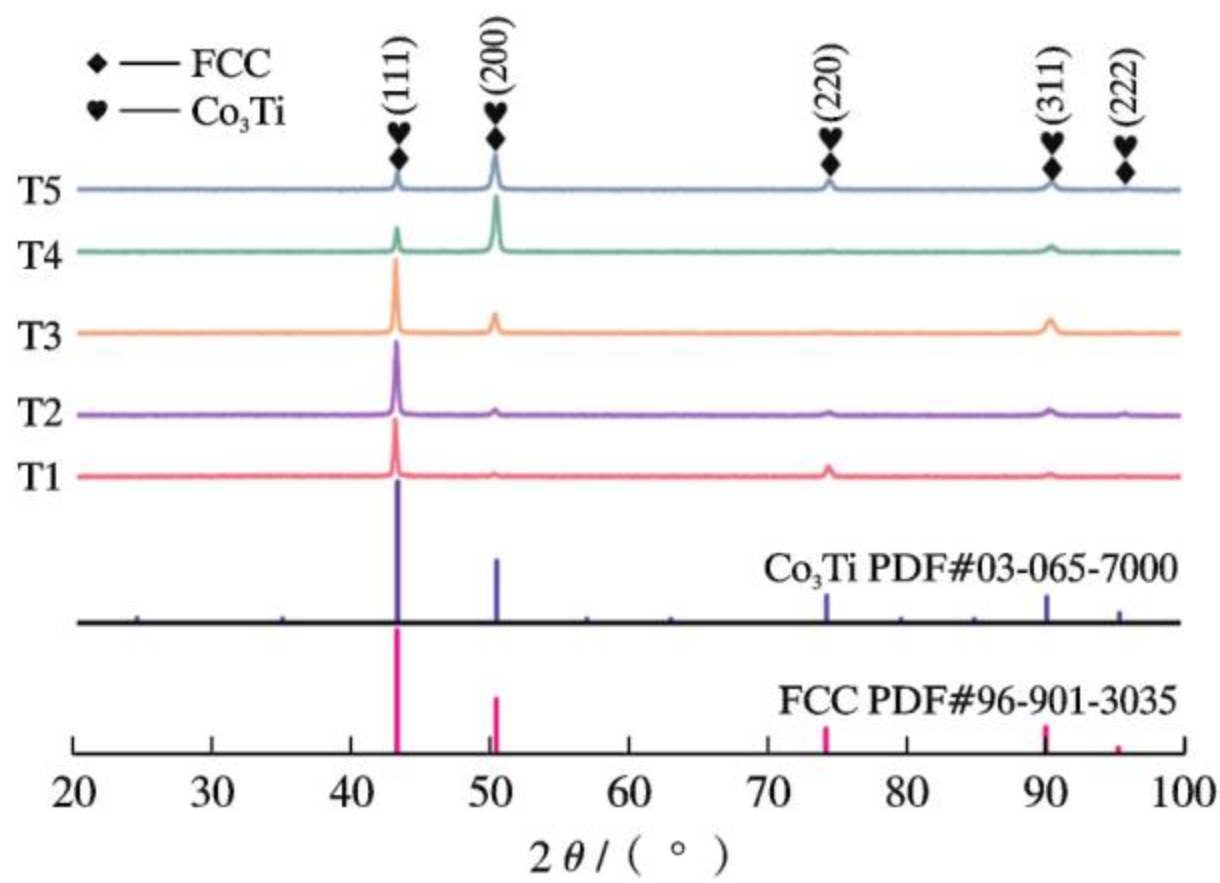
2 结果与讨论

2.1 涂层物相

图 4 为 FeCoNiAlTi 高熵合金涂层的 XRD 谱。由图 4a 可观察到 FeCoNiAlTi 高熵合金由典型的 FCC 相以及 Co₃Ti 析出相组成(PDF#03-065-7000)。在不同电流下堆焊的样品中,其 FCC 相的晶粒取向相同。可以观察到 T1~T3 样品(111)衍射峰强度远高于(200)衍射峰,且(200)衍射峰的强度随着电流增加逐渐增强,当堆焊电流达到 200 A 时,T4 涂层(200)衍射峰强度最终超过(111)衍射峰,体现了高熵合金涂层在堆焊过程中存在择优取向,择优取向在等离子堆焊工艺中较常见,是由于晶粒倾向于沿着沉积方向最大温度梯度生长所造成的^[21]。图 4b 可以看出 T1、T2、T3 涂层的(111)衍射峰相较于 T4、T5 向左发生了偏移,峰的左移通常是由于其晶格常数增大所造成,而晶格参数的增加可归因于 FCC 固溶体中原子半径较大的 Al 原子和 Ti 原子的固溶^[22]。表 3 为 FeCoNiAlTi 高熵合金的元素参数。由表 3 可知,由于 Al 元素的熔点及汽化温度较低,当堆焊电流增大,

T4、T5 涂层中 Al 元素挥发量增加,使得晶格常数降低及

晶格扭曲上升^[23],导致了(111)衍射峰的右移。



(a) XRD谱

(b) 42°~45°处放大

图4 FeCoNiAlTi 高熵合金涂层的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of FeCoNiAlTi HEA coatings

表3 FeCoNiAlTi 高熵合金元素参数

Table 3 Parameters of FeCoNiAlTi HEA elements

Elements	Fe	Co	Ni	Al	Ti
Melting point/°C	1 535	1 500	1 453	660	1 660
Atomic radius/nm	1.241	0.125	1.246	1.432	0.146
Vaporization heat/(kJ·mol ⁻¹)	349.9	376.5	374.5	283.8	421.0

2.2 涂层表面微观组织

图5为经王水腐蚀后样品涂层在光学显微镜(OM)下的表面微观形貌。可以看出随着堆焊电流的增加,涂层的晶粒尺寸明显变大。通过在光镜下采用GB/T 14999.7-2010统计方法对涂层表面的一次枝晶间距计算统计,结果如表4所示。

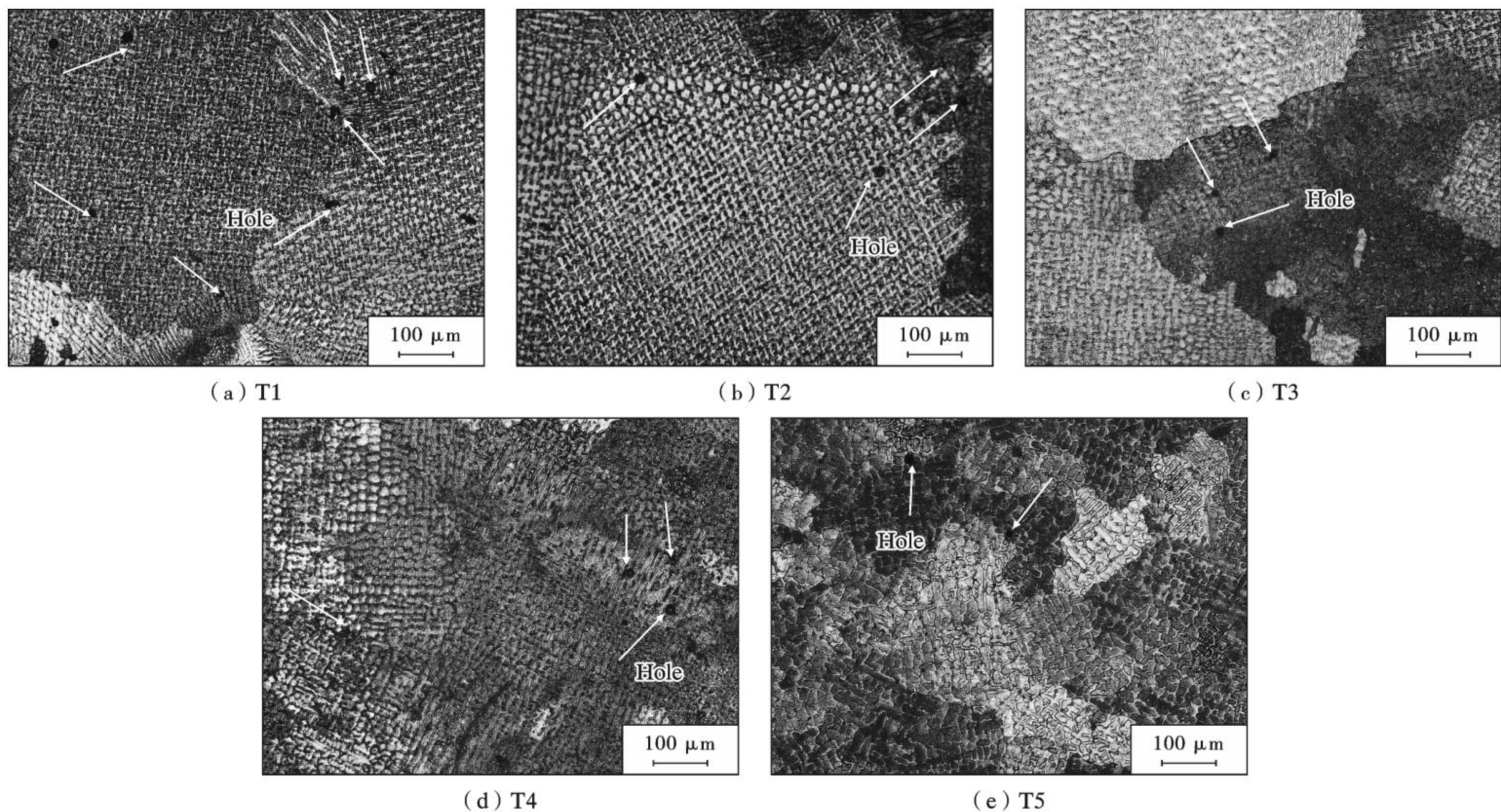


图5 涂层的表面组织形貌

Fig. 5 Surface structure and morphology of coatings

表4 一次枝晶间距尺寸

Table 4 Primary dendrite spacing dimensions

Samples	T1	T2	T3	T4	T5
Primary dendrite spacing/nm	116.4	285.8	290.3	512.2	979.3

随着电流的增加,枝晶间距逐渐变大,枝晶间组织

变得疏松,主要是由于电流的增加导致了熔池温度上升、冷却过程增长以及熔池内的对流效应减弱,使得枝晶有足够的时间进行生长和分支,从而导致枝晶间距增大。随着堆焊电流的增加,可以发现孔隙率得到了明显的改善(图5箭头标注),主要是高电流意味着高

热量输入,使得金属获得了更好的流动性,加强熔池的湍动,有利于气体从熔池中溢出,从而降低孔隙率。

图6~图10为涂层表面在电子扫描显微镜(SEM)

下的微观组织形貌。可以看出堆焊电流对于涂层微观结构影响较大。图6~图10中所标记位置的化学成分如表5所示。

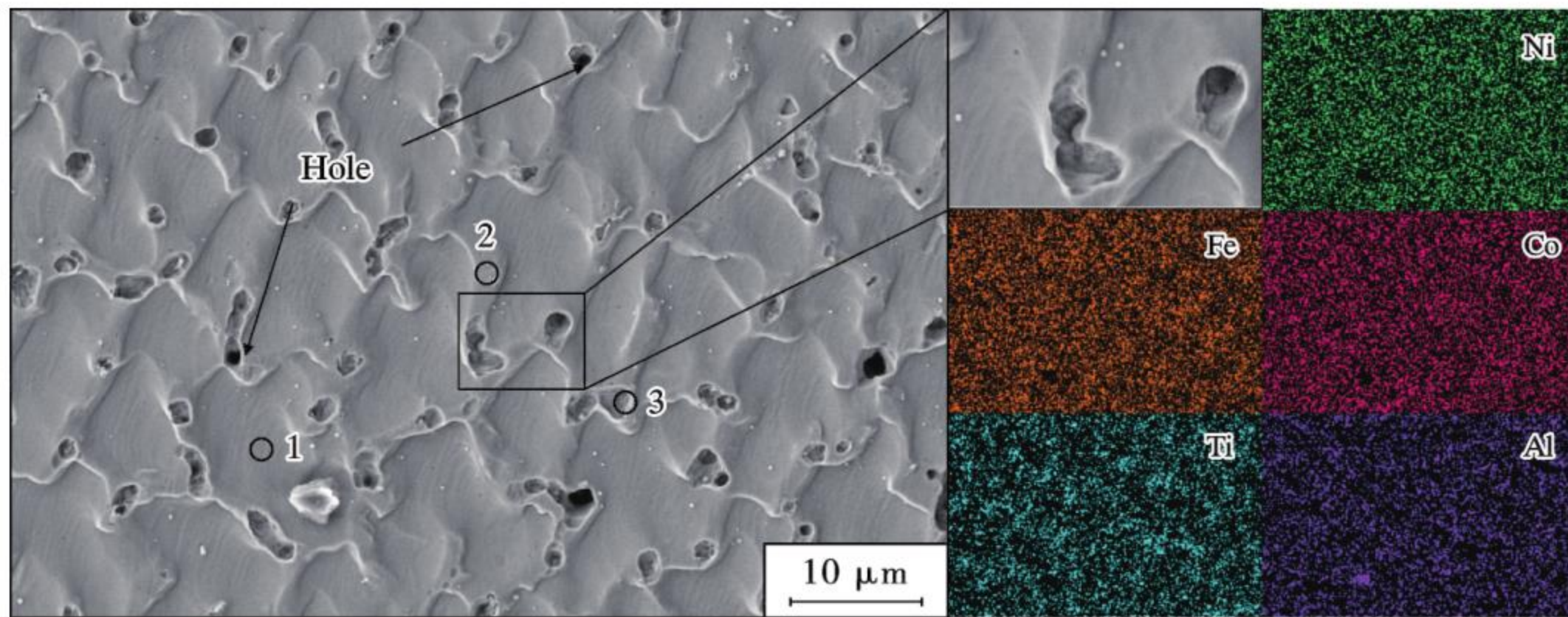


图6 T1的微观组织形貌

Fig. 6 Microstructure morphology of T1

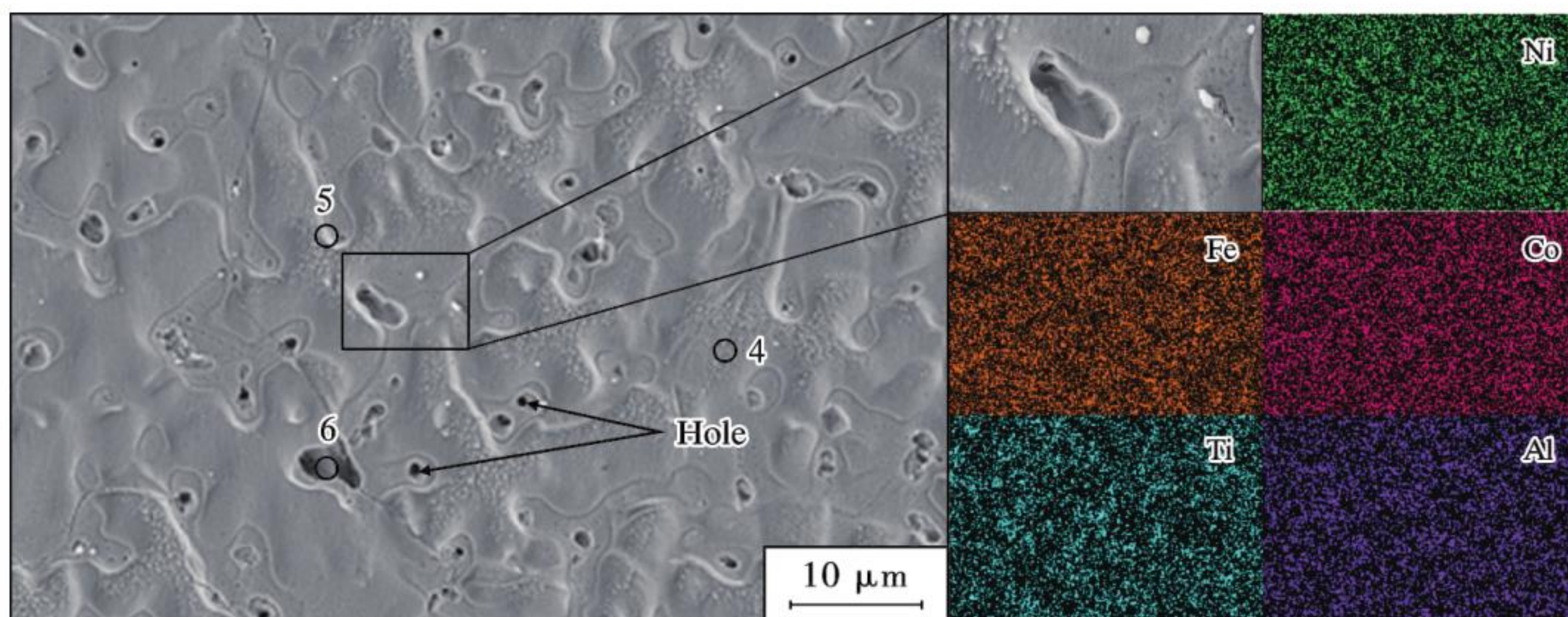


图7 T2的微观组织形貌

Fig. 7 Microstructure morphology of T2

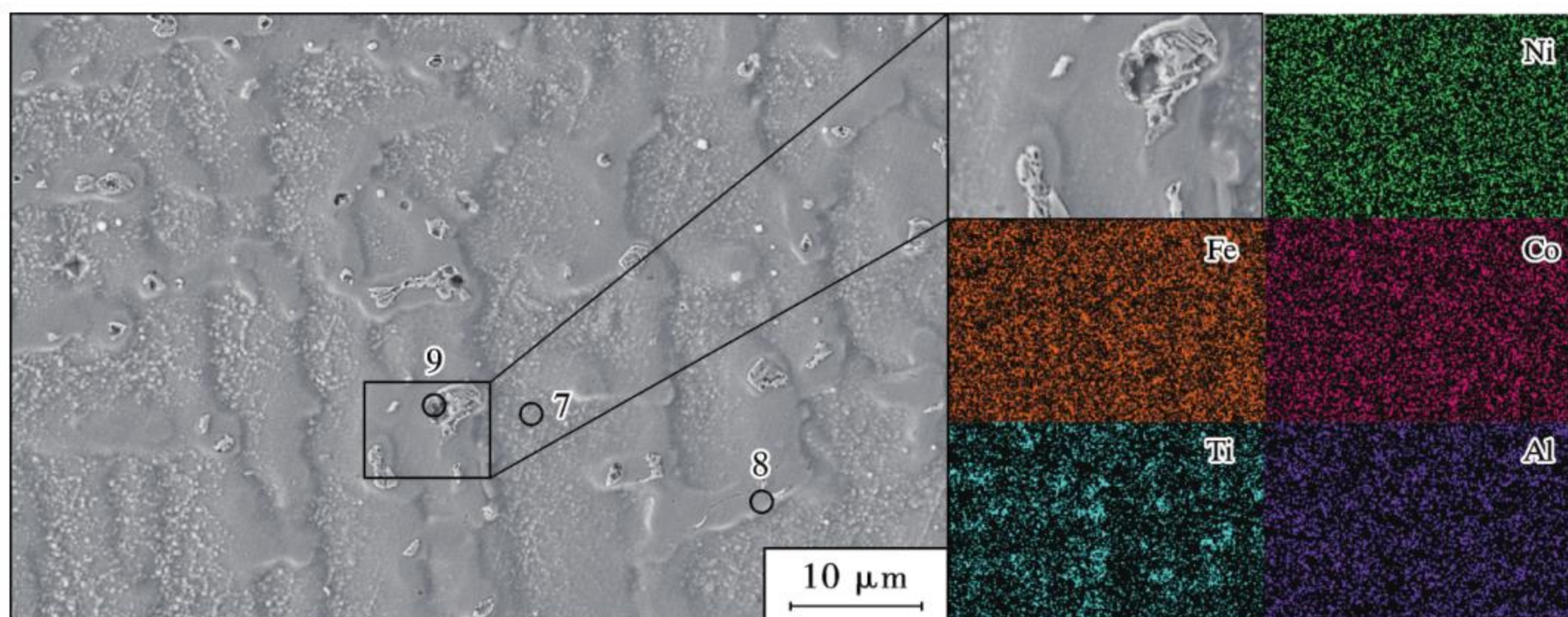


图8 T3的微观组织形貌

Fig. 8 Microstructure morphology of T3

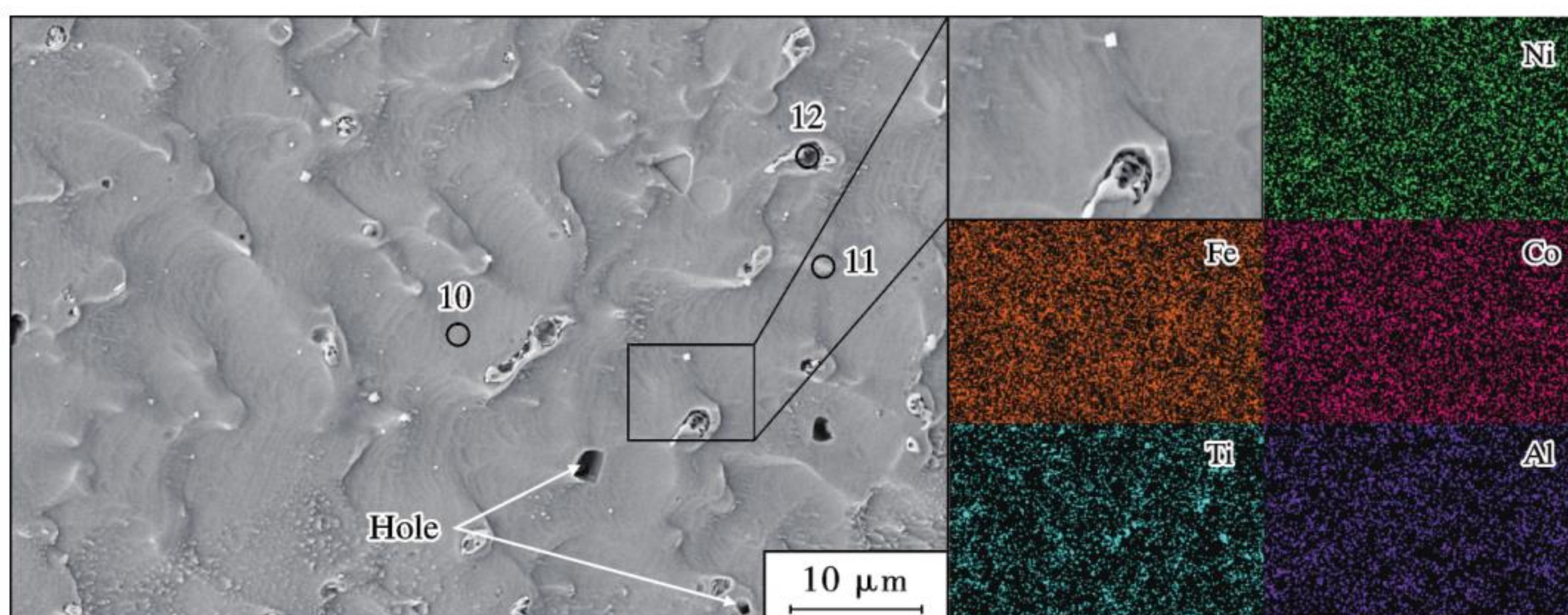


图9 T4的微观组织形貌

Fig. 9 Microstructure morphology of T4

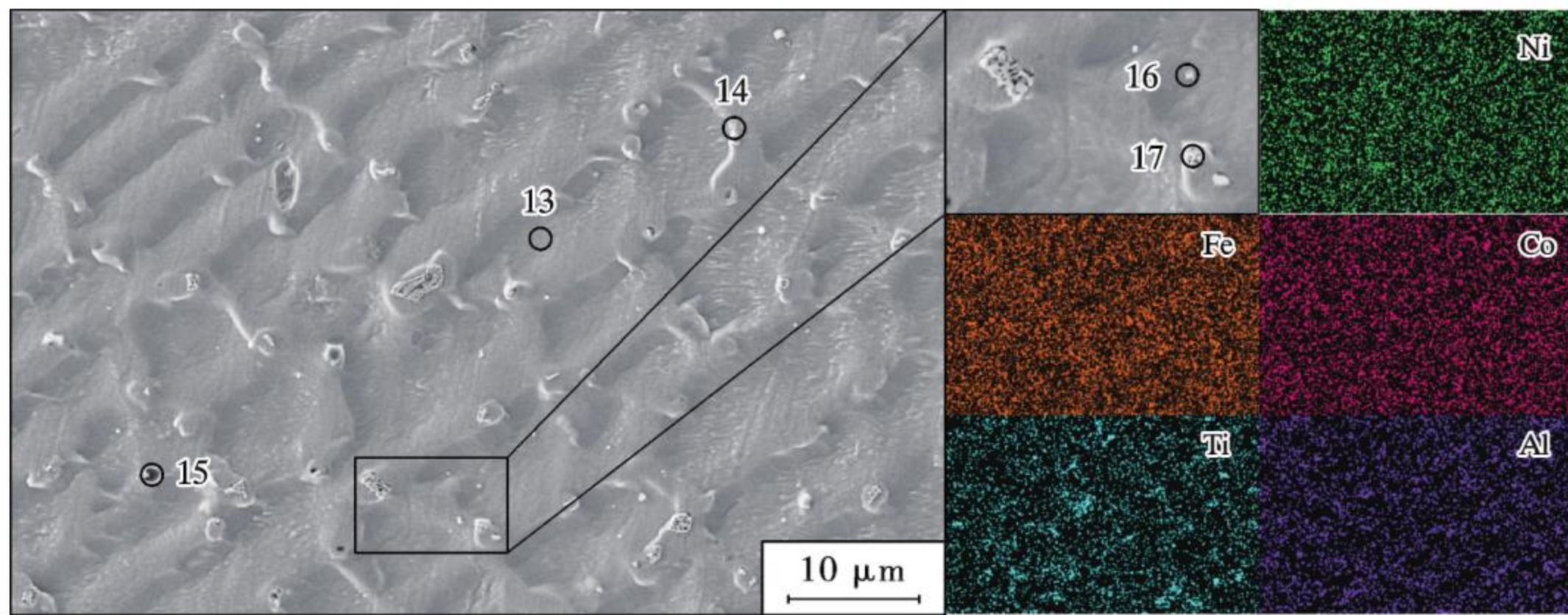


图 10 T5 的微观组织形貌
Fig. 10 Microstructure morphology of T5

表 5 图 6~图 10 中标记位置 EDS 点扫结果(原子分数) %
Table 5 Results of EDS spot sweeps at labelled positions from Fig.6 to Fig.10(原子分数) %

Samples	Spot	Fe	Co	Ni	Al	Ti
T1 (140 A)	1 (DR)	45.06	22.82	22.42	5.57	4.13
	2 (ID)	45.74	25.48	21.69	0.85	6.24
	3	40.07	32.93	14.96	0.37	11.68
T2 (160 A)	4 (DR)	46.04	22.65	22.30	5.94	3.08
	5 (ID)	44.57	25.49	22.05	0.48	7.40
	6	37.63	22.93	26.59	2.20	10.64
T3 (180 A)	7 (DR)	51.45	19.98	21.03	4.72	2.82
	8 (ID)	45.91	18.83	23.07	5.89	6.31
	9	47.55	24.57	17.23	0.59	10.06
T4 (200 A)	10 (DR)	56.91	17.51	18.42	4.49	2.67
	11 (ID)	52.91	17.19	21.12	3.86	4.92
	12	45.01	20.06	21.65	0.32	12.96
T5 (220 A)	13 (DR)	64.32	13.38	17.30	3.29	1.72
	14 (ID)	57.92	15.42	19.92	2.28	4.45
	15	62.02	19.59	11.45	0.63	6.32
	16	15.54	7.91	7.46	2.25	66.84
	17	33.35	17.08	23.46	1.37	24.74

DR 和 ID 分别代表了枝晶和枝晶间区域,可以发现随着电流的增加,枝晶中 Fe 元素的含量不断增加,因基体 304 不锈钢主要元素为 Fe 元素,高电流导致基体熔化程度加剧,促使了基体中的 Fe 元素向涂层中扩散。表 5 显示在低电流情况下枝晶间 Al 元素含量较少,主要是低电流下熔池的冷却时间变短,使得 Al 元素在枝晶处聚集而在枝晶间沉积减少。通过 XRD(图 4)分析以及 EDS(表 5)分析可知枝晶为富(Fe、Ni、Co)的 FCC 相固溶体。通过面扫图和表 5 可以看出在 ID 区 Ti 元素存在轻微偏析,且微孔内部 Ti 元素含量较高,是由于 Ti 元素熔点比其他元素熔点高,在低电流情况下,由于熔池温度较低会快速地析出,Ti 元素扩散缓慢偏析于枝晶间处,且 Co 的浓度约为 Ti 的 3 倍(表 5),Co 元素与 Ti 元素之间的混合焓值负值较大(-28 kJ/mol)。根据热力学原理,混合焓值越负,越容易形

成化合物。结合 XRD 分析结果,可以推断出 ID 区域含有 Co_3Ti 析出相。提高堆焊电流可以使得热效应增强,金属材料流动性增加,促进了组织的均质化过程,能够明显看出枝晶间(ID)处的微孔得到显著降低。在涂层表面可以看出存有亮白色和絮状析出物(图 10 点 16、17 所示),通过对其 EDS 点扫分析如表 5,可知其为 Ti 元素聚集的析出物。

2.3 涂层的截面组织

图 11 为温度梯度(G)和凝固速率(R)对于晶粒形貌影响的原理示意,可以发现温度梯度(G)和凝固速率(R)对枝晶形貌产生较大影响。在基体与液态金属凝固初期, G/R 值达到最大,此时在过冷区域内形成平面晶。随着凝固过程的进行, G 值降低而 R 值增大,导致 G/R 值逐渐减小,这一变化有利于胞状晶的生成。随着凝固的进一步推进, G/R 值继续下降,晶体形貌由胞状晶转变为柱状晶,最终在涂层顶部形成等轴晶。

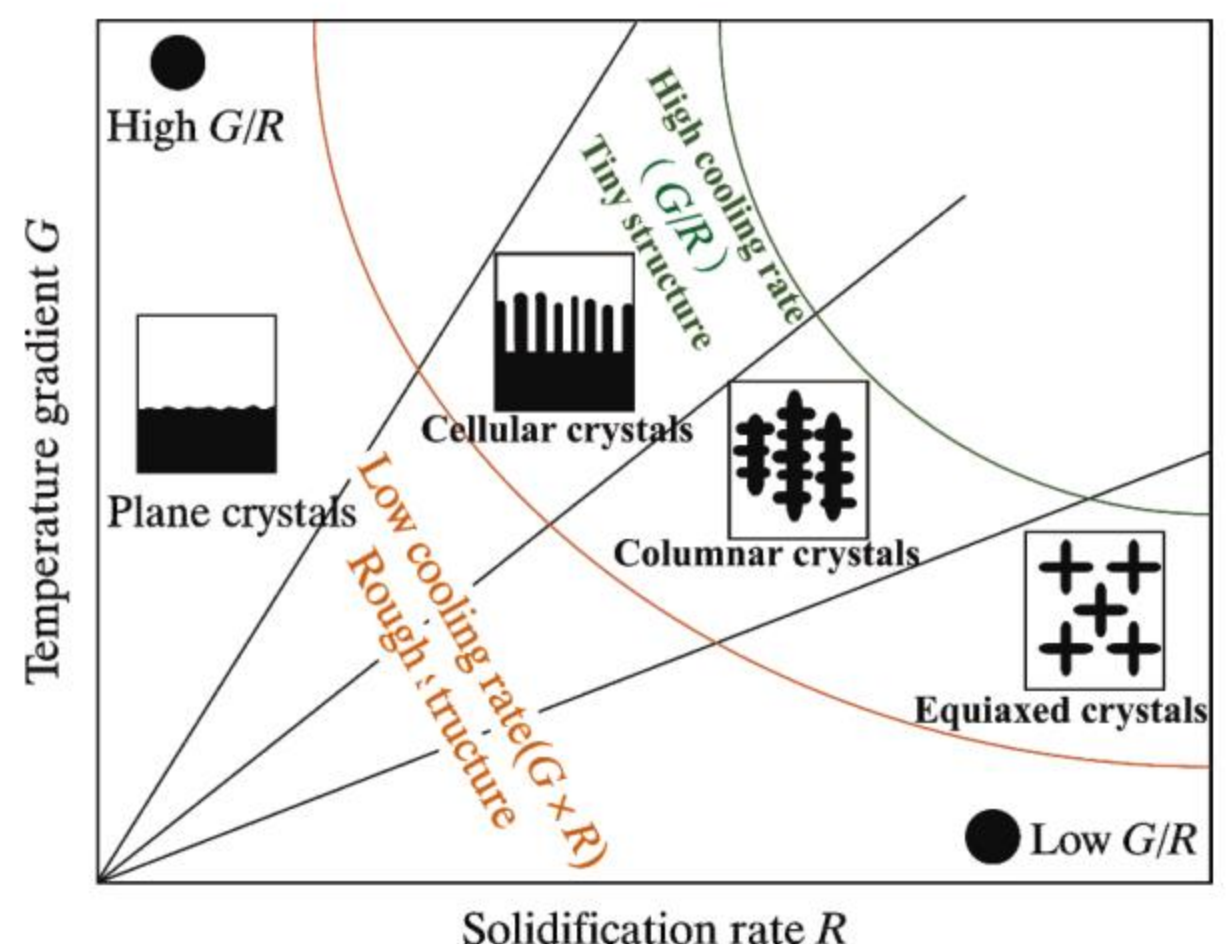


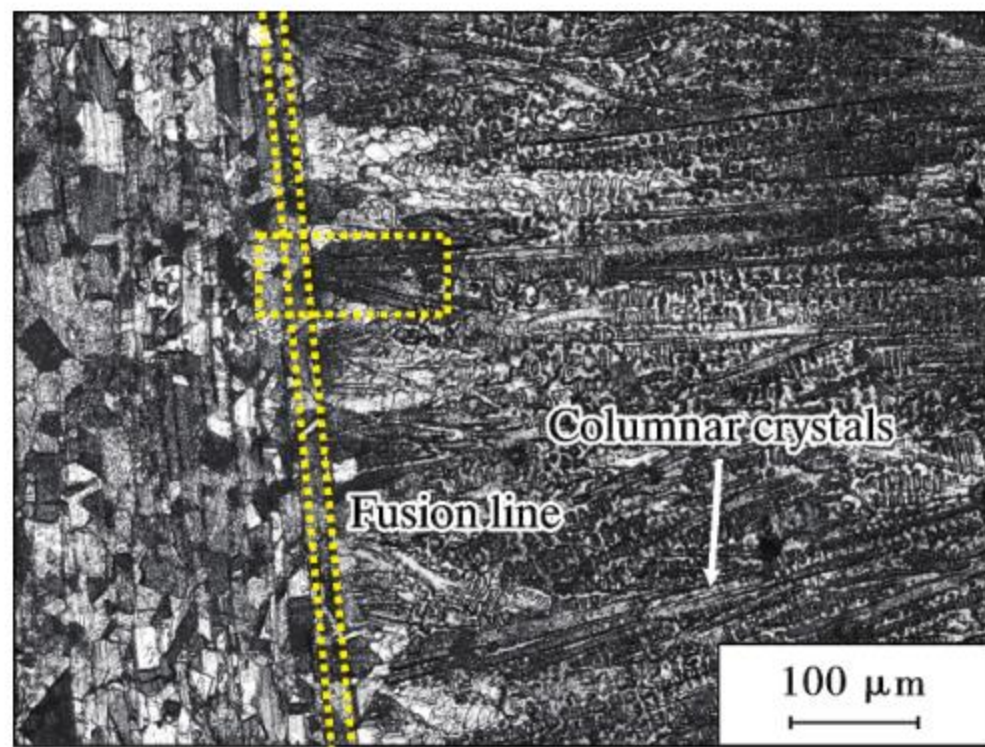
图 11 G 和 R 对晶粒组织形貌的影响

Fig. 11 Effect of G and R on grain microstructure and morphology

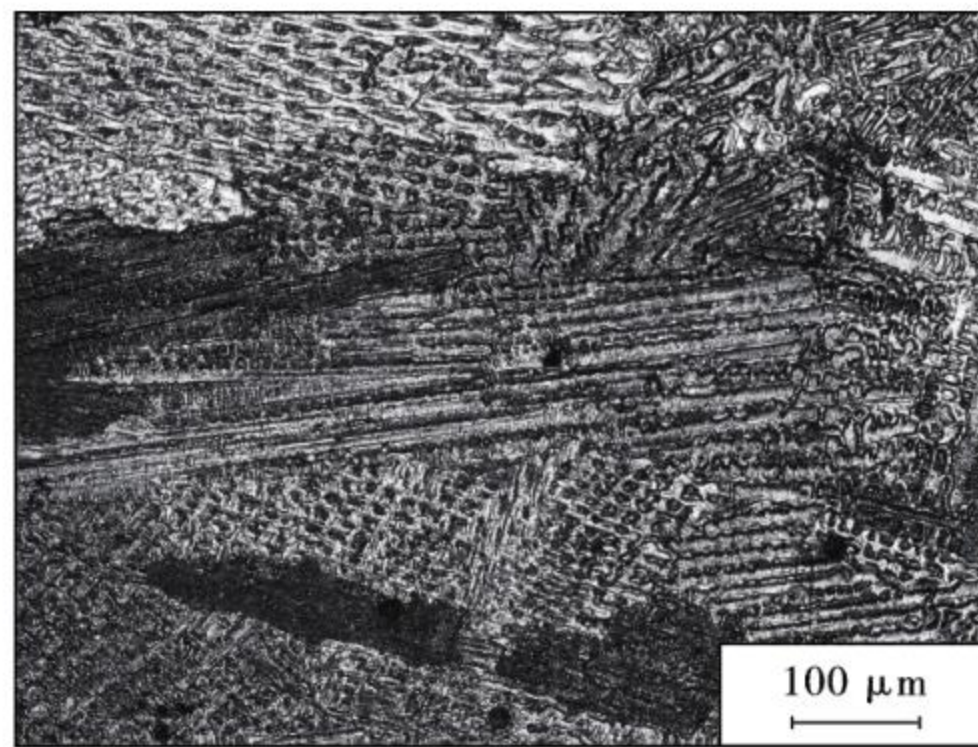
图 12~图 16 分别为不同等离子熔覆电流下高熵合金涂层截面微观形貌。可以发现电流对于涂层微观组织影响较大。随着堆焊的电流增加,冷却过程较长,可以明显看出涂层晶粒尺寸变大。从下部微观形貌图可以看到涂层与基体之间结合处没有出现裂纹、孔洞

等缺陷,体现了熔覆层与基体之间具有很好的冶金结合,且可以看出 T1、T2 涂层和基体结合处有一条黑色的融合线,但当堆焊电流升高, T3、T4、T5 涂层与基体

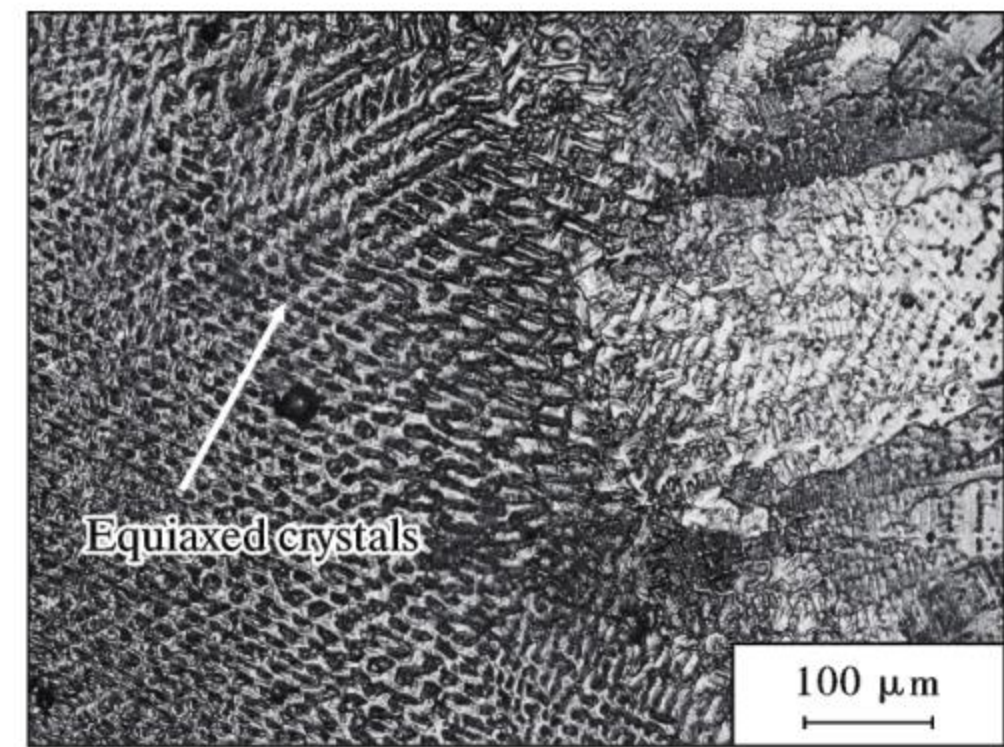
间原子扩散形成了致密且连续结合界面,冶金结合性更突出,由此表明高堆焊电流下的涂层与基体间冶金结合性优于低堆焊电流。



(a) 底部



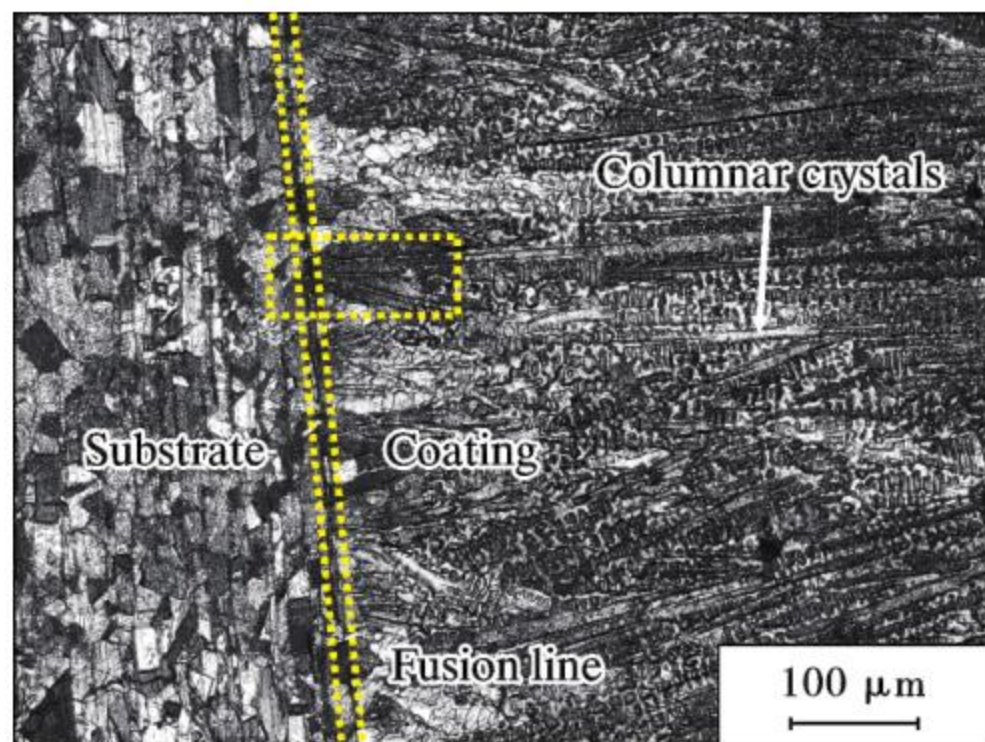
(b) 中部



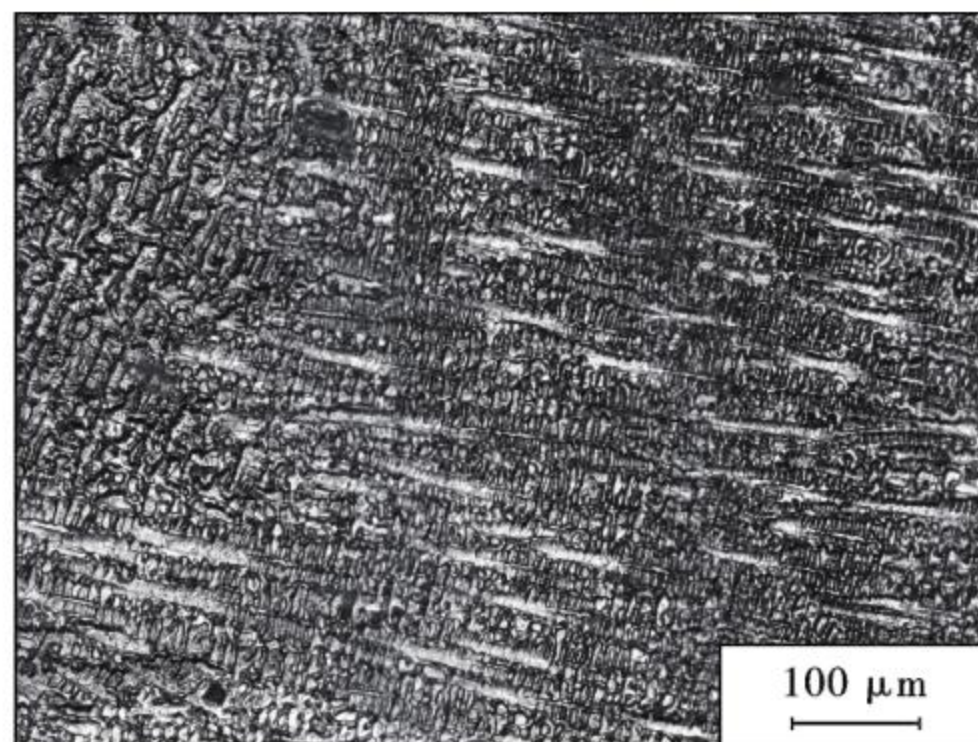
(c) 顶部

图 12 T1 涂层截面组织形貌

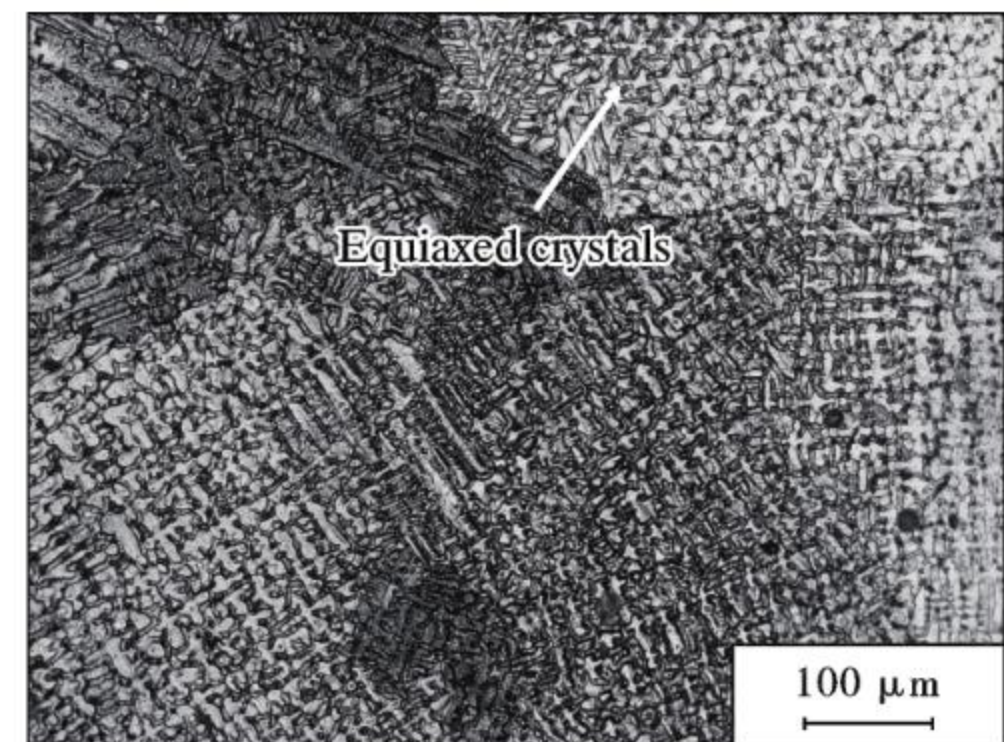
Fig. 12 Cross-sectional microstructure of T1



(a) 底部



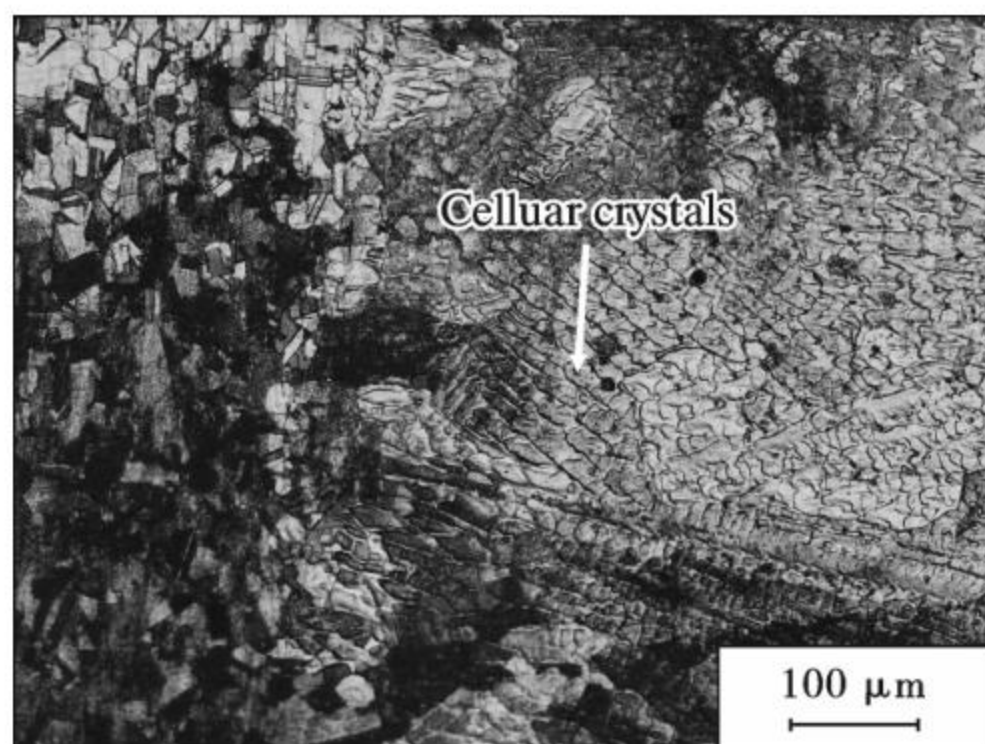
(b) 中部



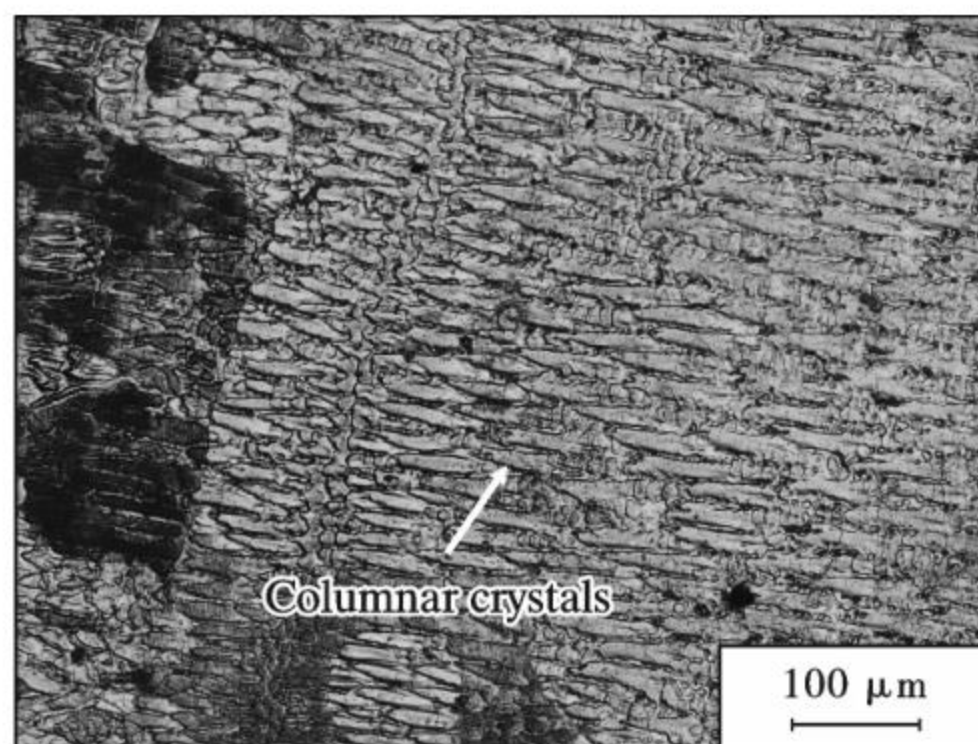
(c) 顶部

图 13 T2 涂层截面组织形貌

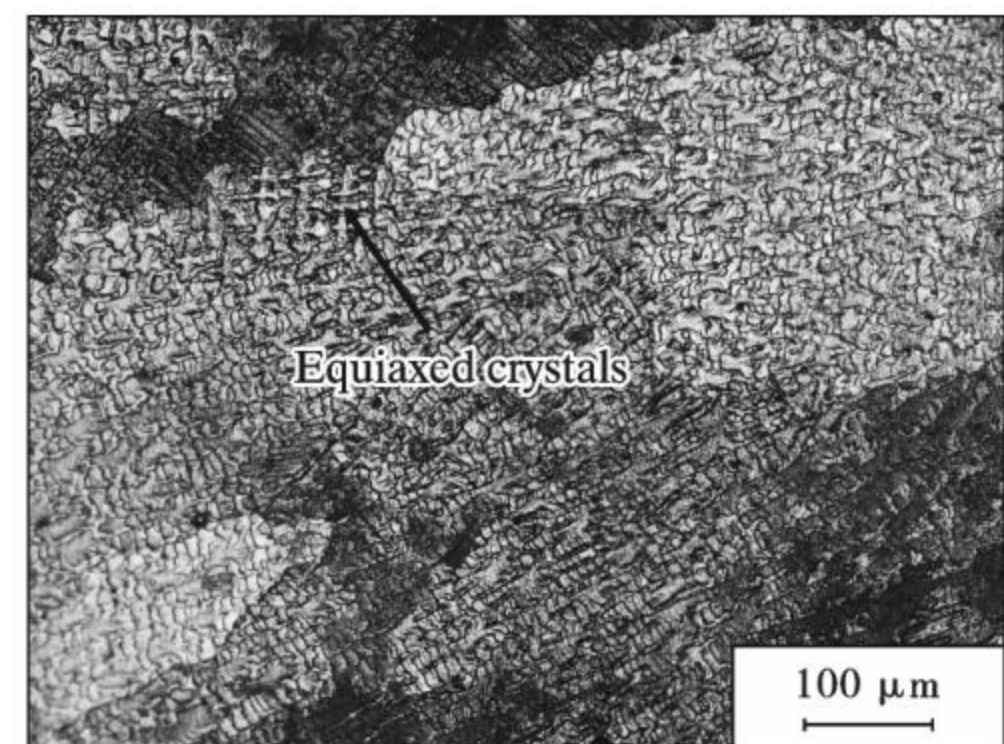
Fig. 13 Cross-sectional microstructure of T2



(a) 底部



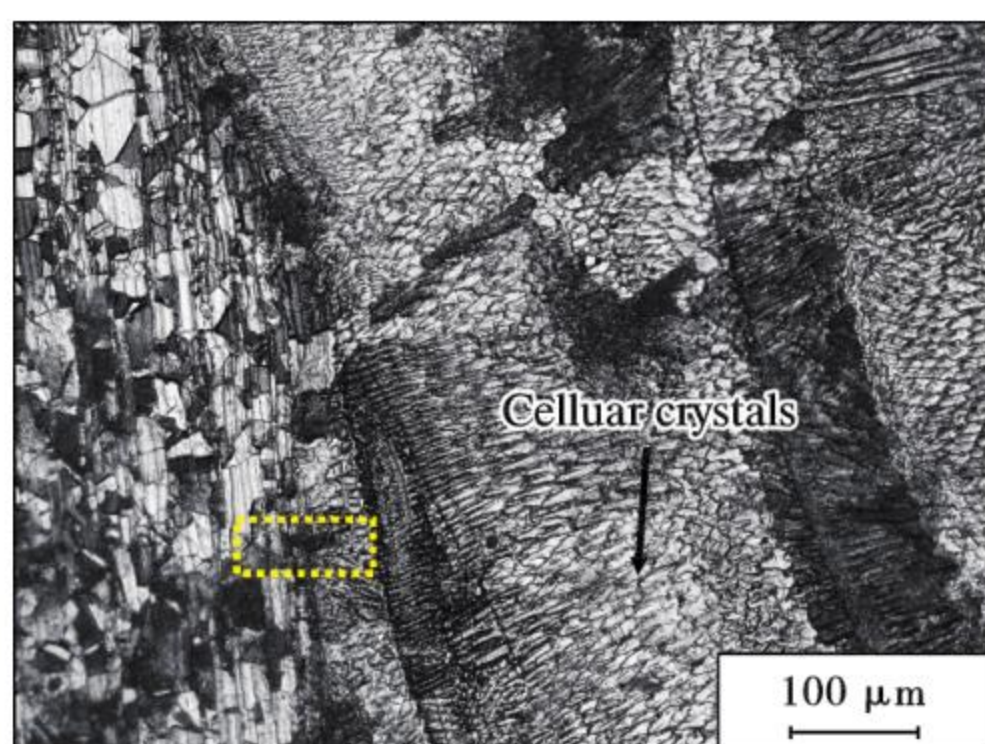
(b) 中部



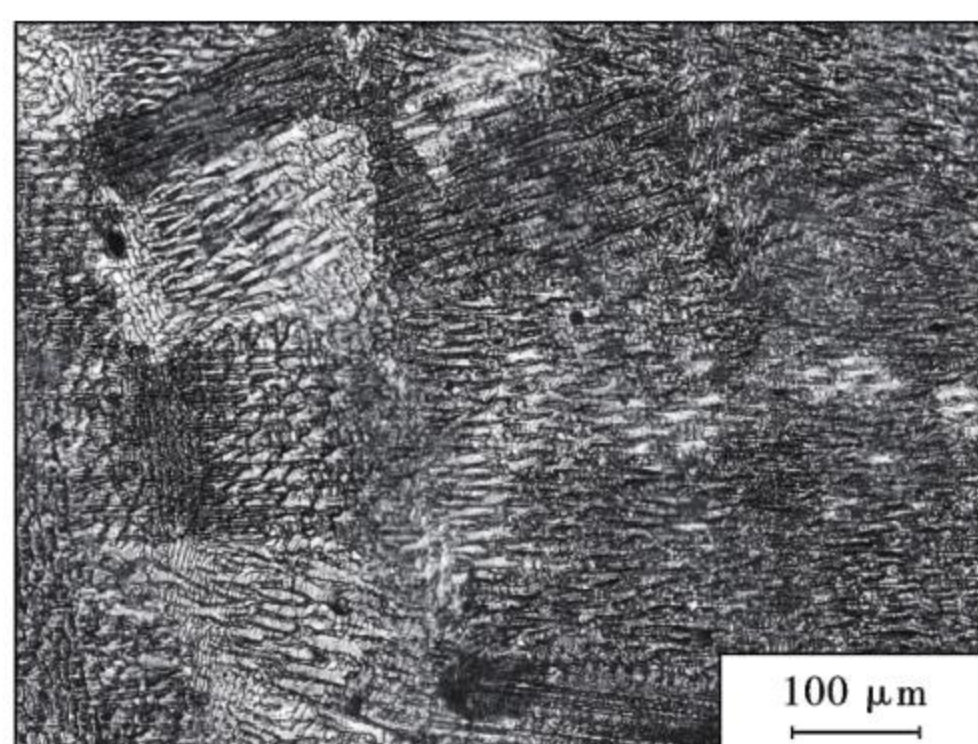
(c) 顶部

图 14 T3 涂层截面组织形貌

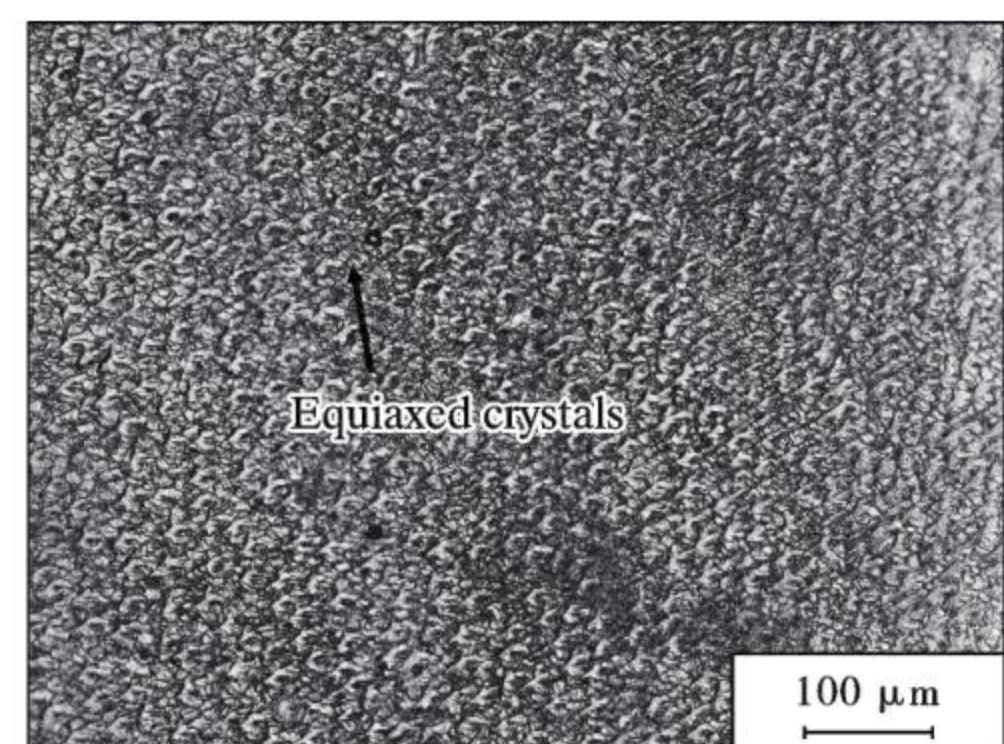
Fig. 14 Cross-sectional microstructure of T3



(a) 底部



(b) 中部



(c) 顶部

图 15 T4 涂层截面组织形貌

Fig. 15 Cross-sectional microstructure of T4

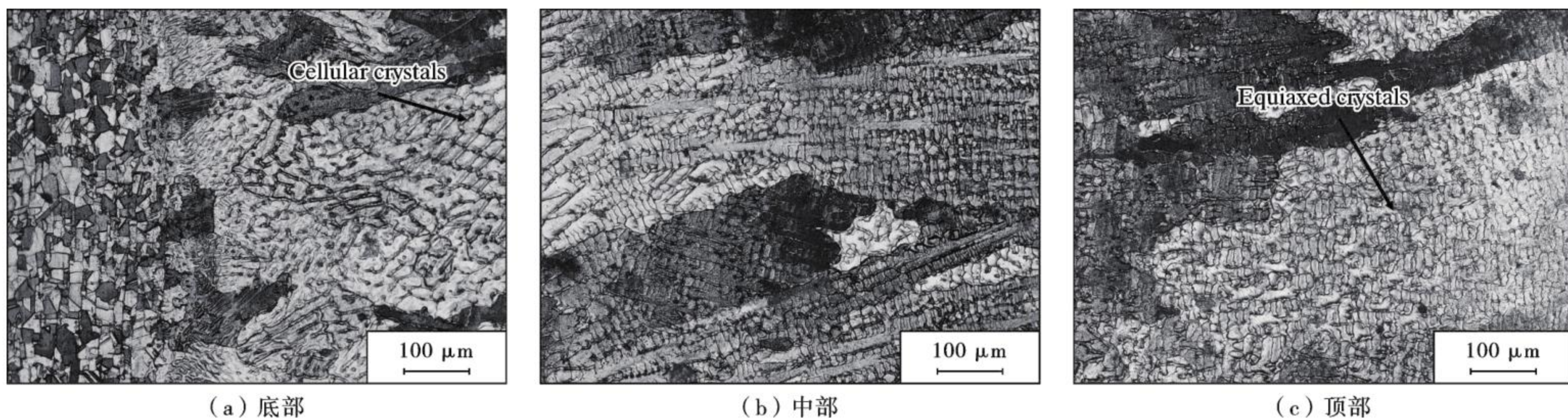


图 16 T5 涂层截面组织形貌

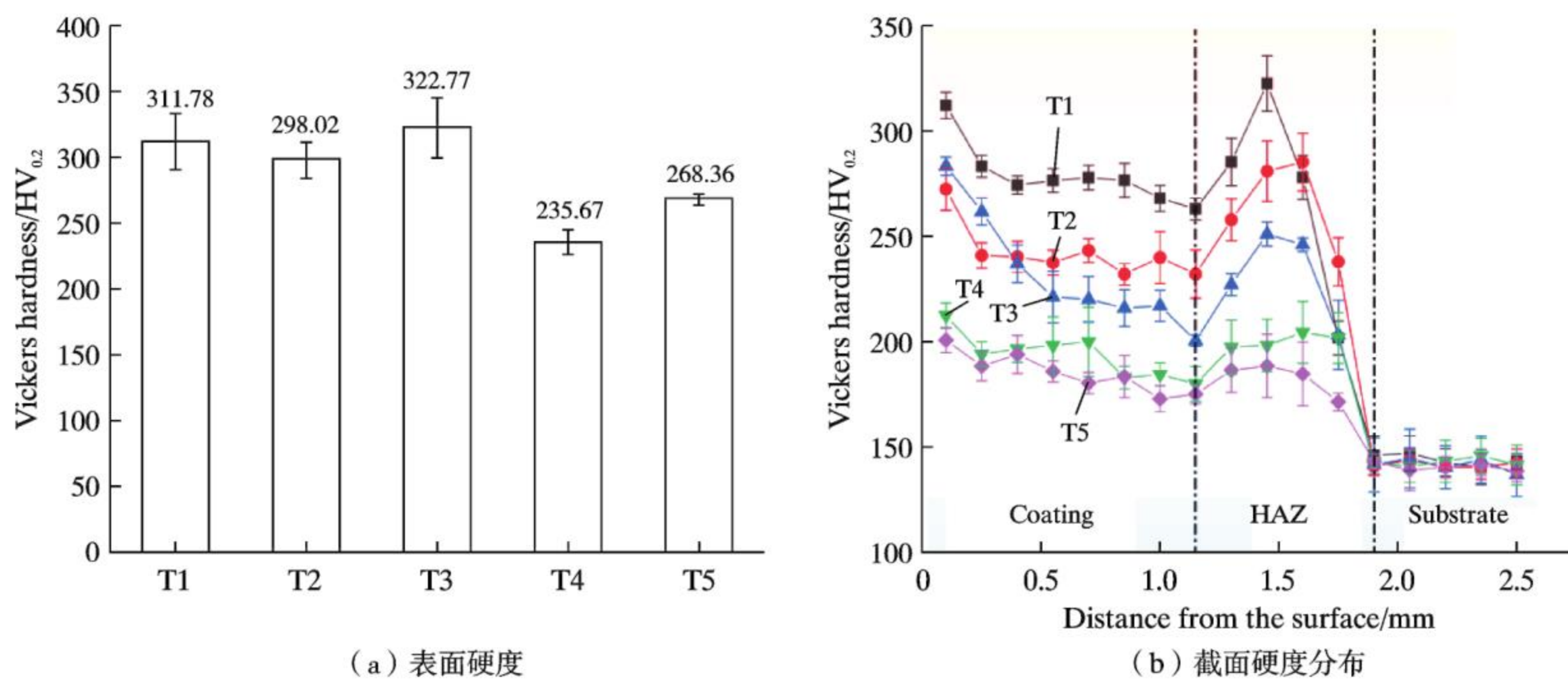
Fig. 16 Cross-sectional microstructure of T5

靠近衬底的区域(如图 12、图 13、图 15 虚线方框所示),分布着一些垂直于衬底的暗柱状区域,主要由于 304 基体的热导率远高于氩气的热导率导致的,热流始终垂直于基板,且热流竞争流动及水平方向受到的限制,导致形成这些深色柱状结构^[24]。不同电流下涂层微观结构呈现了多样化,涂层从下部到上部表现为胞状晶-柱状晶-等轴晶的转变,原因主要是熔覆层的温度梯度(G)和凝固速率(R)对晶粒的影响^[25]。由于等离子堆焊时,基体与熔池之间会形成很大的温度梯度(G),而其融合处的凝固速率(R)极小,导致 G/R 的值无限大,所以在结合面处的晶粒组织为平面晶。随熔池底部向上, G 变小,而 R 会变大, G/R 值变小,晶体会优先沿着散热较快的方向进行生长,使晶体形状由平面晶变为胞状晶。在涂层中部, G 继续减小, R 继

续变大,晶体会沿着晶轴两侧进行散热,从而使涂层中部晶粒组织为柱状晶。在涂层顶部,由于其与空气接触,出现过冷度现象,凝固速度(R)急剧加快,晶体各方向的散热速度相近,不再存在择优生长,使熔覆层顶部形成了致密的等轴晶。当高堆焊电流时,如图 14~16,由于其输入热量较大,导致熔池的冷却时间变长,晶体生长时间延长,形成尺寸较大的胞状晶。低堆焊电流情况下,在熔池底部,由于输入热量较低,会形成部分柱状晶(如图 12、图 13)。枝晶组织凝固时的热流方向同等离子体高斯分布的方向存有差异,因此柱状晶在不同区域中的生长方向并不相同,这会导致在进行多道熔覆制备涂层时,柱状晶出现不同的生长方向和不同尺寸。

2.4 涂层力学性能

图 17 为涂层表面硬度和截面的硬度分布。



(a) 表面硬度

图 17 涂层表面硬度和截面硬度分布

Fig. 17 Surface hardness and cross-sectional hardness of coatings

由图 17a 可以清楚发现不同堆焊电流下,涂层表面的平均硬度不同,堆焊电流对涂层的硬度影响较大。由图 4 知低电流下 Co_3Ti 相的峰强高于高电流,由于 Co_3Ti 相能够提高涂层的硬度,导致低电流涂层的硬度高于高电流。当电流为 180 A 时,T3 涂层硬度值最高为 322.77 HV_{0.2},而电流增加至 200 A 时,T4 涂层硬度

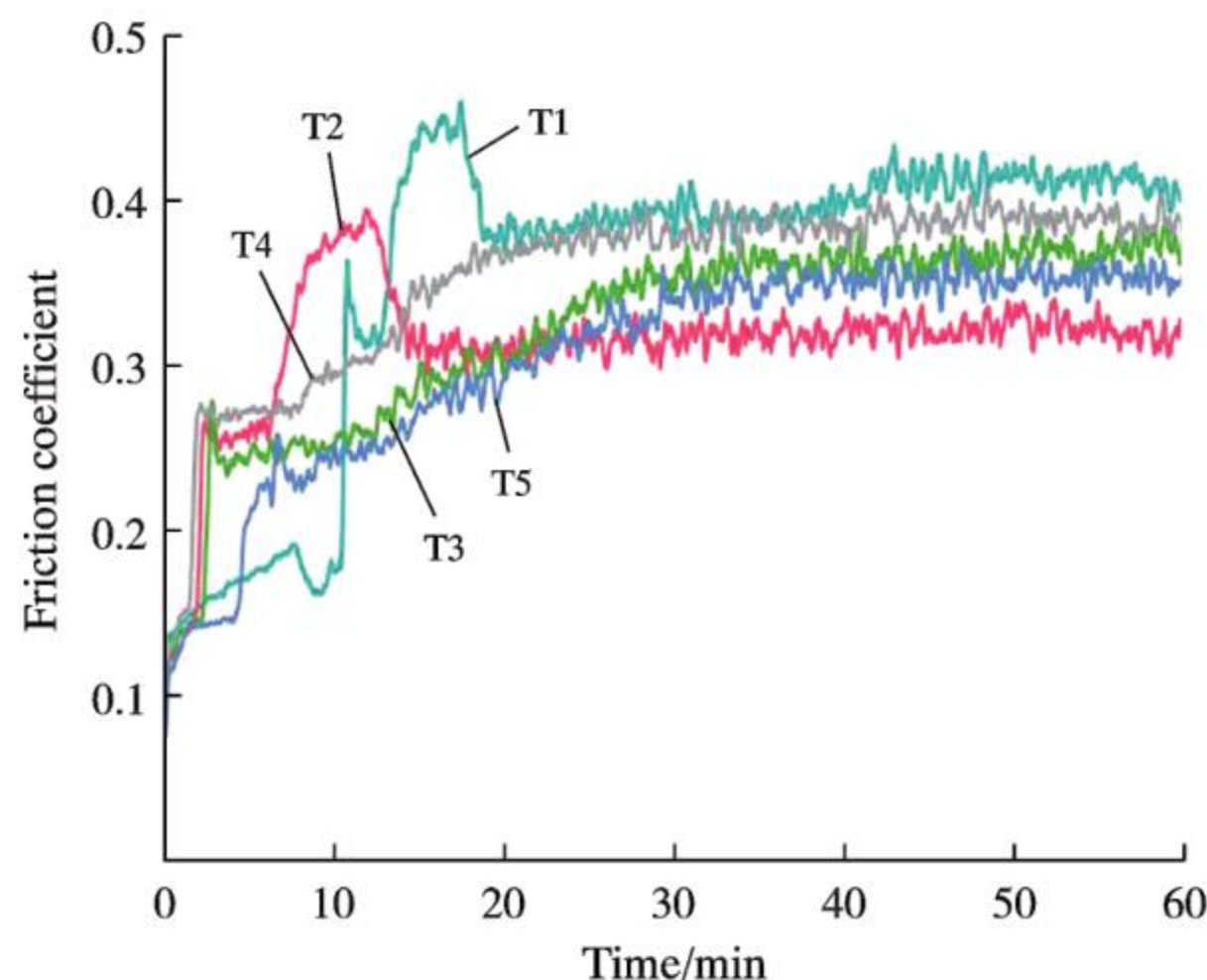
值最低,为 235.67 HV_{0.2},由于较高的电流也就意味着较多热量的输入,使得涂层冷却时间延长,晶粒尺寸有足够的时间长大,由 Hall-Petch 公式可知,晶粒尺寸越大材料的硬度越低^[26]。但是,当电流增大到 220 A 时,T5 涂层的硬度高于 T4,是由于电流过大使得更多的基体元素扩散到了涂层中,如 Fe 等元素(如表 3 所示),

能够有效地提高涂层硬度^[27]。

由图 17b 可以发现涂层可以分为熔覆区和热影响区两部分,且涂层的硬度明显高于基体。T1 涂层的硬度是约为基体硬度的 2 倍,随着电流的增加,涂层的硬度逐渐降低,当电流高于 180 A 时,可以看出 T4、T5 涂层硬度变化相对于稳定,没有出现大幅上升和下降的情况。合金中 Al、Ti 等大原子半径元素的加入促使晶格畸变和固溶强化,从而提升硬度,但是提升幅度不大,由 XRD 可知 FeCoNiAlTi 高熵合金主相为韧性较好但硬度较低的 FCC 相,且 FCC 相有较多滑移方向,使涂层硬度偏低^[28]。

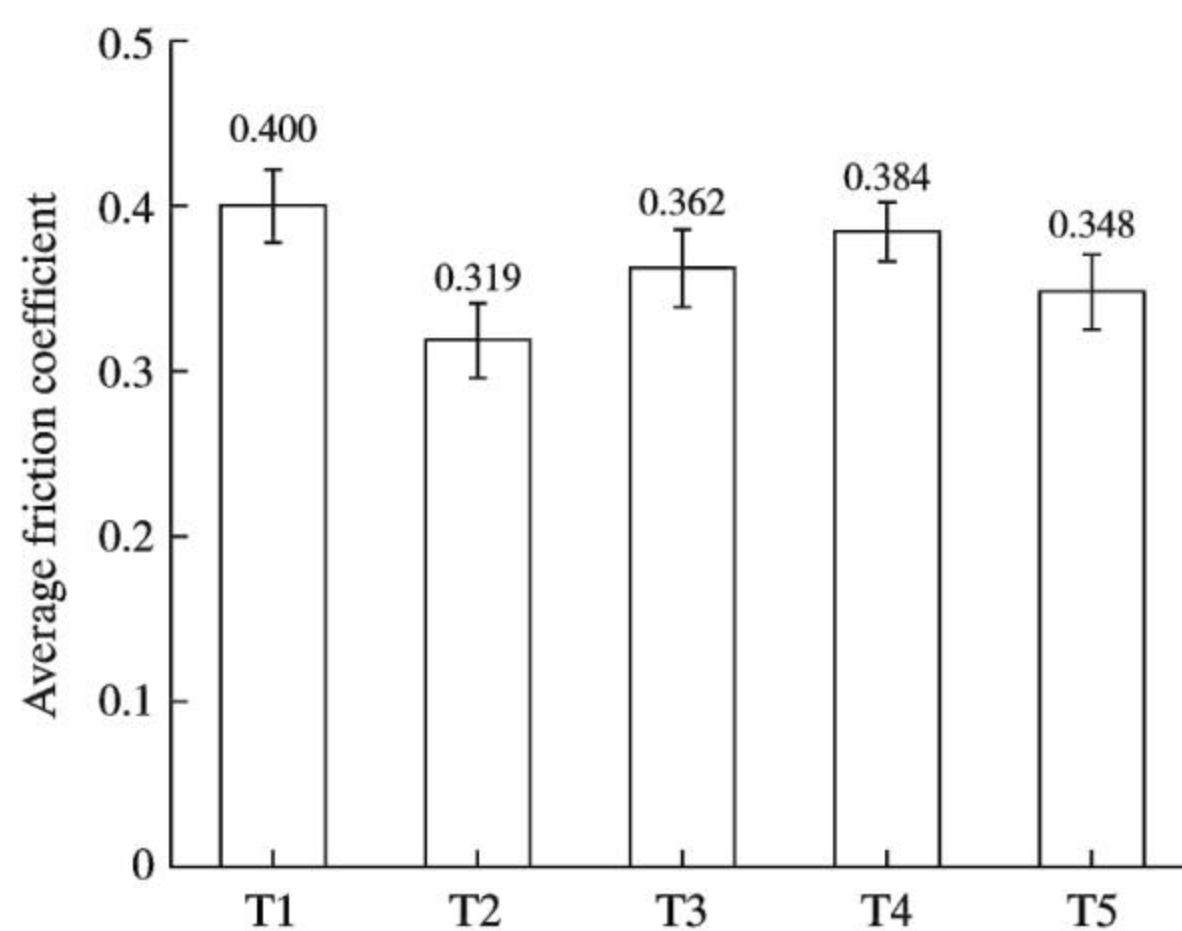
2.5 涂层耐磨性能

图 18 为涂层室温下的摩擦系数曲线和平均摩擦系数。可以发现涂层磨损大致分为磨合阶段以及稳定磨损^[29,30] 2 个主要阶段(图 18a)。开始时,由于试件均经过抛光处理,摩擦系数均较小。T1、T2 涂层在磨合阶



(a) 摩擦系数曲线

段时摩擦系数发生了急剧上升,在磨合阶段后期一段时间大于稳定磨损阶段的摩擦系数。但当堆焊电流较大时,T3~T5 涂层摩擦系数上升较为平缓,这主要是因为低电流下涂层的表面孔隙率较高(图 5 所示),使得涂层在磨合期会产生较大摩擦系数。在磨合初期时,涂层摩擦系数会存有一段平稳期,产生这种现象主要是涂层合金中含有 Al、Ti 元素,Al 元素能够在空气中与氧气反应生成耐磨的氧化釉层(Al_2O_3),并且 Ti 元素也能够与氧气反应生成致密的 TiO_2 薄膜,这些氧化层能够在磨损前起到很好的润滑效果^[31,32] 来有效降低摩擦系数,当这层薄膜发生破坏后,摩擦系数会急剧上升,最终达到稳定磨损阶段。在稳定磨损阶段时,稳定磨损后的平均摩擦系数如图 18b 所示,可以发现 T1 涂层的摩擦系数最高,为 0.400, T2 涂层的摩擦系数最低,为 0.319。T3、T4 和 T5 涂层的摩擦系数分别为 0.362、0.384 和 0.348。



(b) 平均摩擦系数

图 18 涂层的摩擦系数曲线和平均摩擦系数

Fig. 18 Friction coefficient curves and average friction coefficient of the coatings

图 19 为台阶仪测得的涂层磨痕截面轮廓二维形貌。可以发现在磨痕的边缘处存有明显的凸起,这是由于摩擦磨损过程中 Si_3N_4 材质的对磨球(2 500~2 800

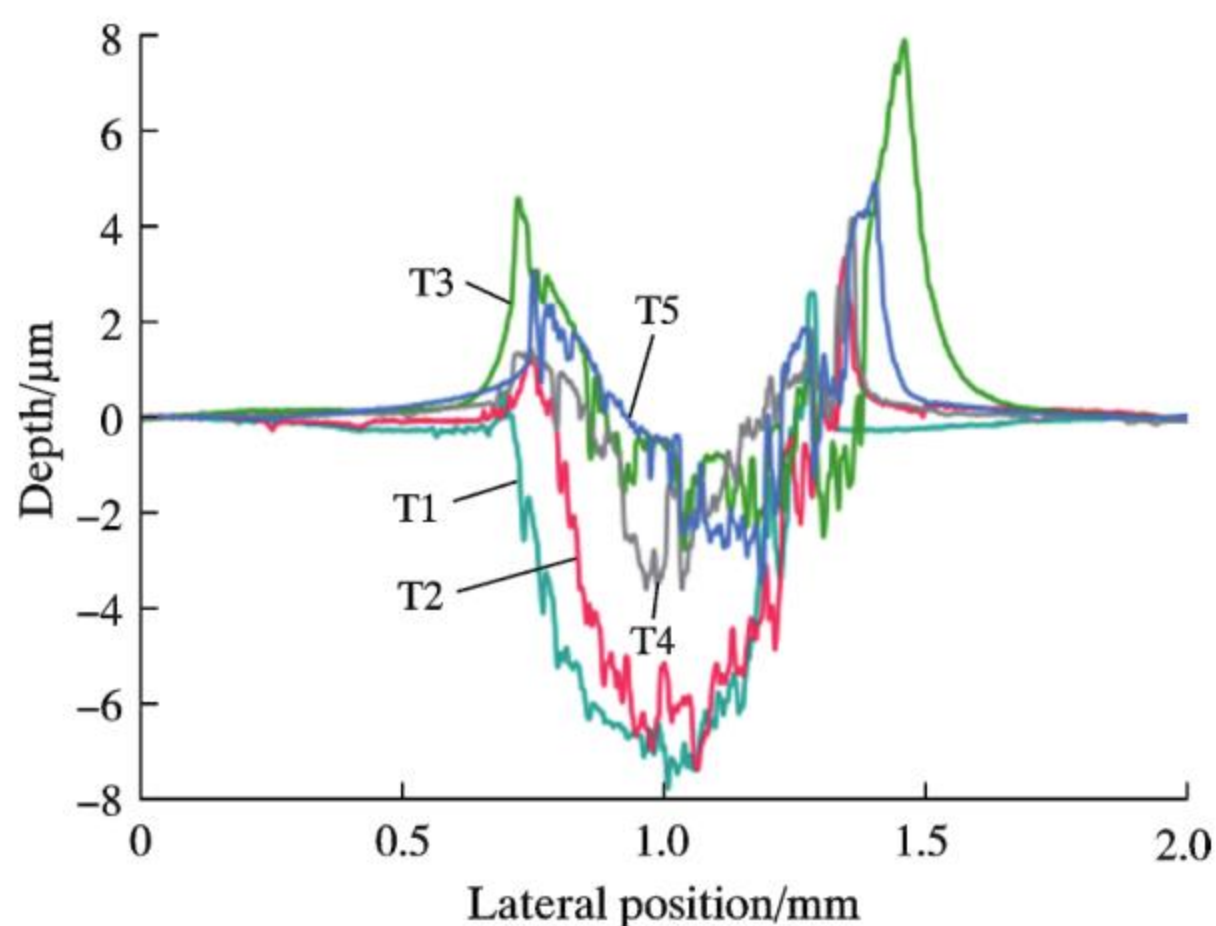


图 19 涂层磨痕截面轮廓二维形貌

Fig. 19 2D morphology of wear track profile of coating

$\text{HV}_{0.1}$)与涂层的硬度相差太大,并对涂层表面产生挤压,导致磨痕边缘处产生了塑性形变,这是较软材料摩擦磨损时的特有表现。

图 20 为涂层磨损后的磨痕深度、宽度和磨损率数据变化图。可发现磨损率呈现先下降后上升规律,在低电流的情况下磨损率较高,且磨痕深度和磨痕宽度较大,T1 涂层的磨痕深度最大 $7.344 \mu\text{m}$,而当电流高于 160 A 时,T3~T5 涂层磨痕深度和宽度均得到了明显的下降,T3 涂层的磨痕深度最小,仅为 $2.144 \mu\text{m}$ 。T3 涂层的耐磨损性能表现最佳,磨损率仅为 $3.83 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,其次为 T5 涂层,磨损率为 $8.16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,耐磨损性能表现最差的为 T1 涂层,其磨损率为 $3.44 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,约为 T3 涂层的 9 倍。T3 涂层表面硬度最高,较高的硬度能够很好地抑制塑性变形的产生。但是,在较低堆焊电流情况下,

T1、T2 涂层的硬度较高但是其耐磨性相较于高电流差,可能是因为等离子堆焊时,电流较低致使涂层内部孔隙率较高,使得涂层内部易出现应力松弛现象^[33],对涂层的耐磨性能产生不利影响^[34]。

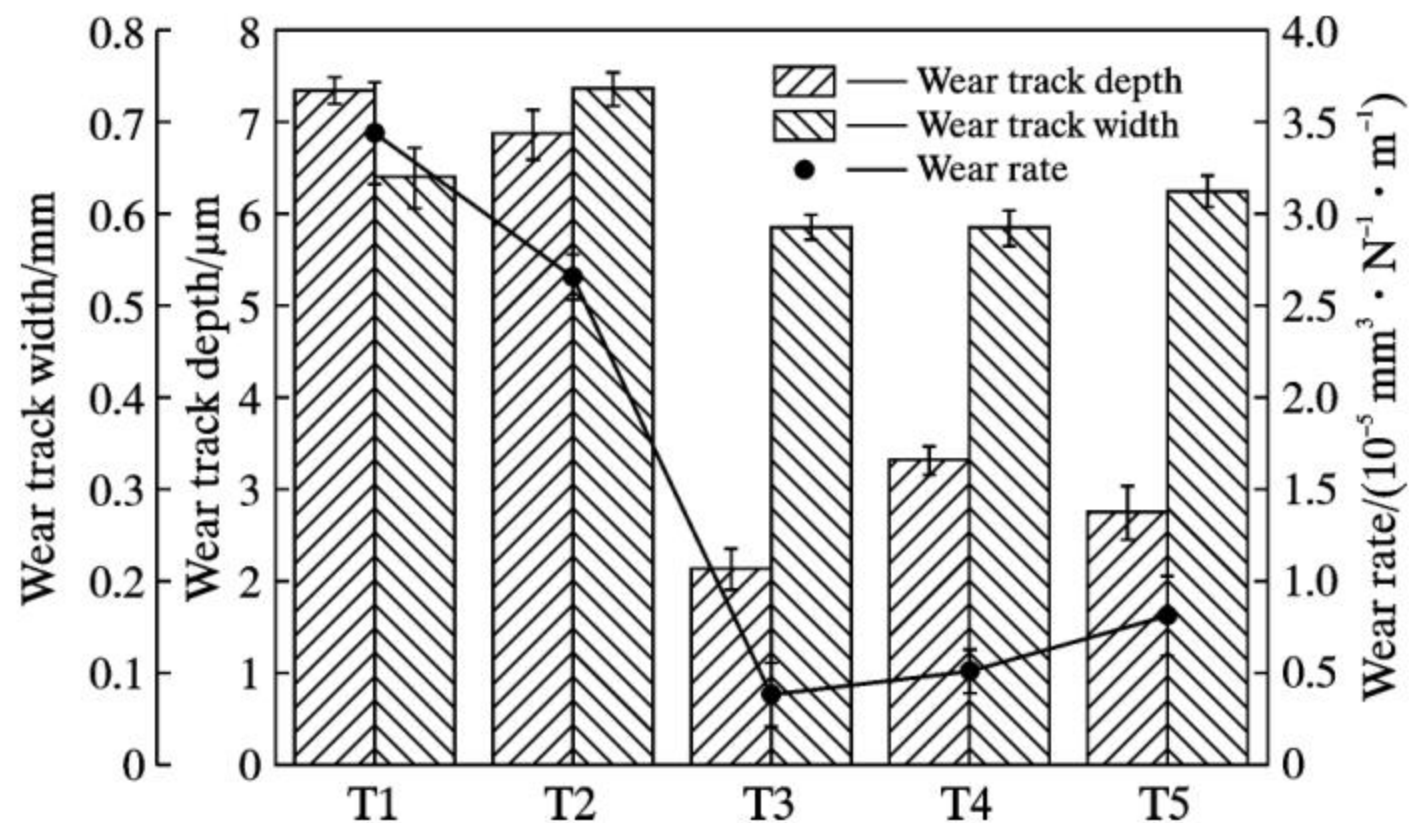


图 20 涂层磨损后的磨痕深度、宽度和磨损率

Fig. 20 Wear track depth, width and wear rate of the coatings

为了探究涂层的磨损机理,利用电子扫描显微镜(SEM)对涂层磨痕表面进行表征,如图 21 为磨痕的微观形貌图。可发现涂层由于受到了高的接触压力表面

发生了塑性变形,磨损表面上存在有明显的凹痕。相较于其余堆焊电流,T3 涂层的磨痕较为光滑且磨痕较浅,主要是 T3 涂层显微硬度较高,能够有效地抵御对磨球对涂层的塑性变形,相比之下,T4、T5 涂层次之。T1 和 T2 涂层的磨损表面被破坏得较为严重且磨痕较深,且表面上存在较多粘接层,以及较为严重的翘起和剥落现象,而 T3、T4、T5 涂层磨痕处的翘起和剥落较少,这表明了涂层都经历了黏着磨损。并且每个磨损表面存有一些碎片和犁沟,这都是磨粒磨损的标志^[35]。与此同时,在磨损过程中,对磨球和涂层会由于相互磨损发生碎屑脱落并附着在磨损表面,进一步增大了涂层的摩擦系数,从而加剧了磨粒磨损,导致磨损程度进一步加剧。综上所述,可以推断出 T1、T2 涂层主要的磨损机制为黏着磨损为主的黏着磨粒复合磨损,而高堆焊电流下,T3、T4、T5 涂层磨损机制为磨粒磨损为主的黏着磨粒复合磨损。因此,得出在室温下涂层的耐磨性能 $T3 > T4 > T5 > T2 > T1$ 。

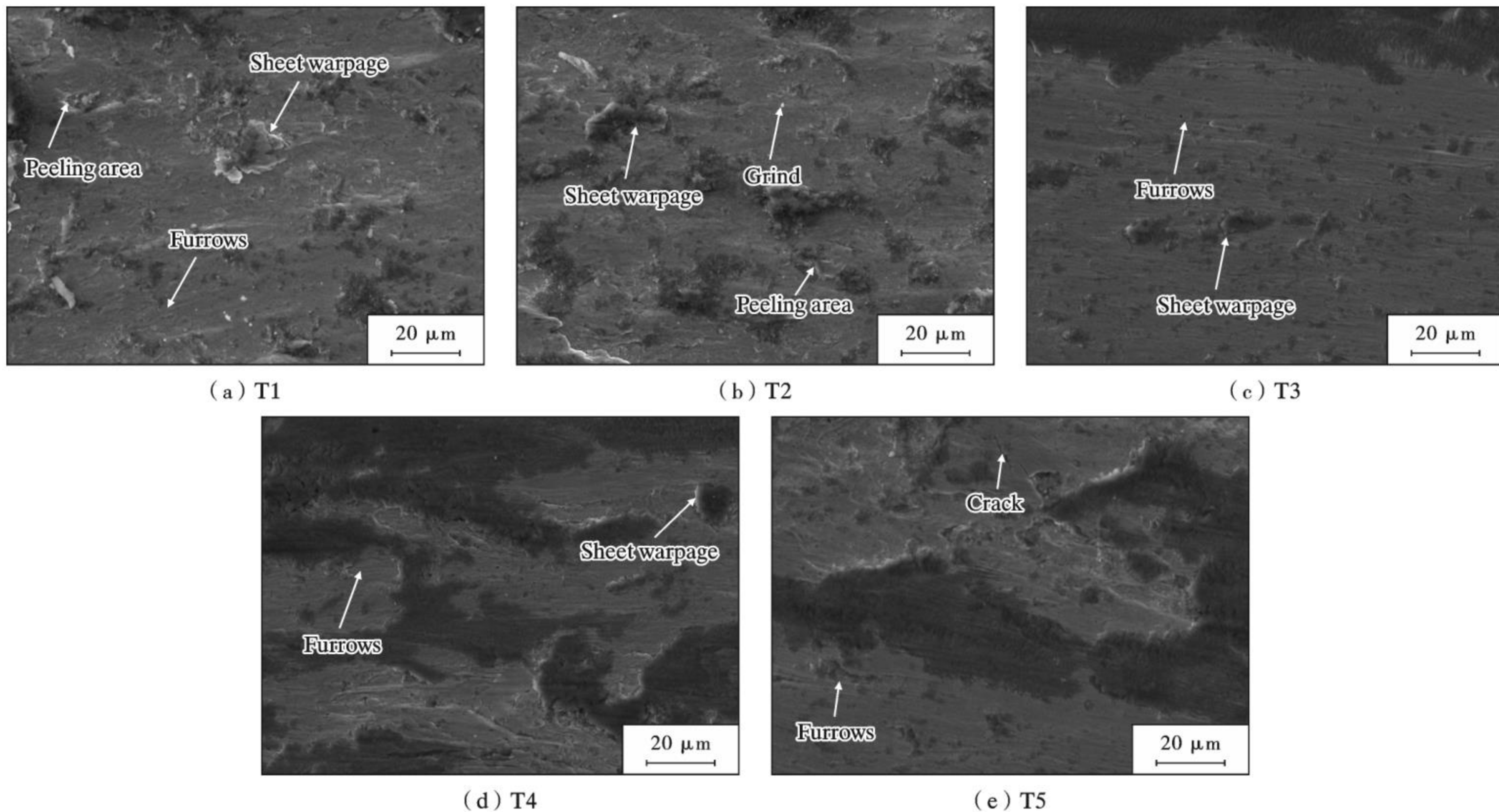


图 21 涂层磨损表面的 SEM 形貌

Fig. 21 Worn surface SEM morphology of coatings

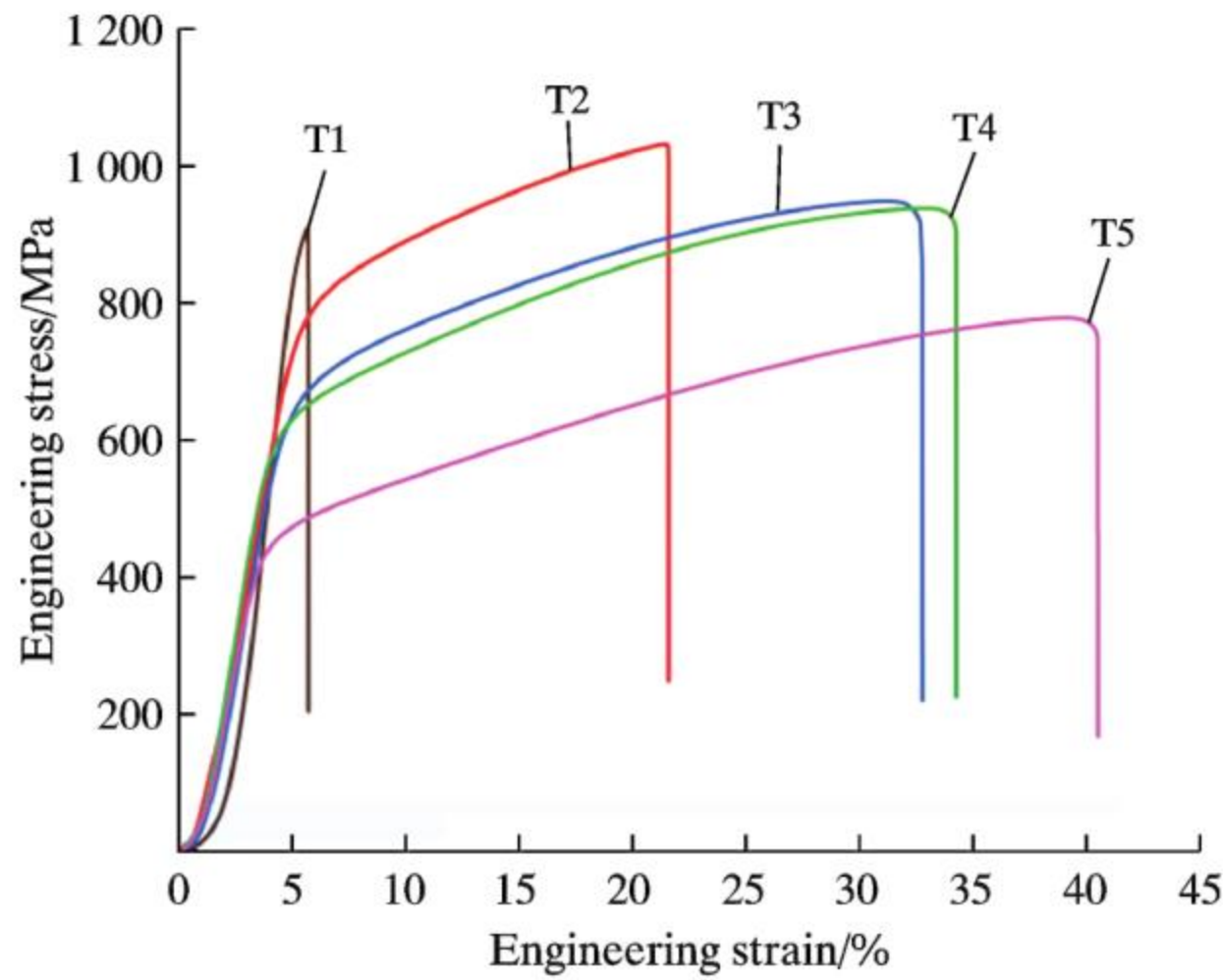
2.6 涂层拉伸性能

如图 22 为室温环境下的涂层的工程应力-应变曲线和加工硬化率曲线,拉伸数据见表 6。由图 22a 可以发现随着堆焊电流增加,涂层的工程应变得提升,主要原因是较低堆焊电流制备而成涂层中 Ti 元素在晶界处偏析,加剧了晶界处应力集中,使得晶界处容易产生微裂纹,从而导致了塑性的降低。由表 6 可知,T5 涂层

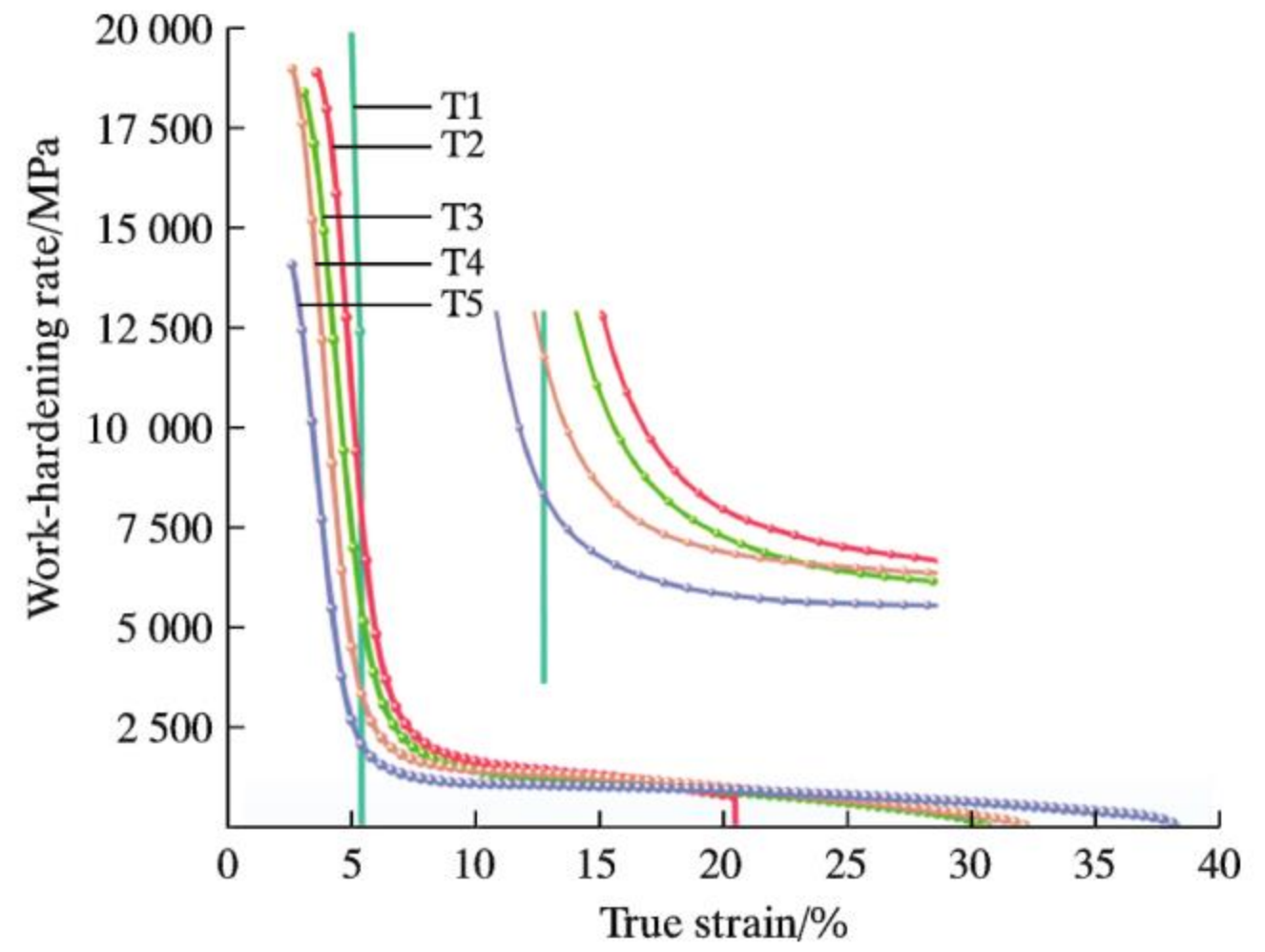
的塑性表现最好,伸长率达到了 33.70%,但是其抗拉强度和屈服强度表现较低,分别为 778 MPa 和 414 MPa;而 T1 涂层韧性最差,断后伸长率仅为 3.07%,几乎没有塑性变形阶段,并在较短时间内失效,但其具有较高的屈服强度为 883 MPa,其快速失效的原因可能由于其内部的孔隙率较高,在拉伸时容易产生应力集中。T3 涂层则表现出较为优异的综合拉伸性能,屈服强度和

抗拉强度分别为 594 MPa 和 948 MPa, 伸长率为 26.61%, 展现出较好的韧性和塑性。

由图 22b 可以看出 T2~T5 加工硬化响应表现得较为明显, 说明涂层在拉伸断裂前进行了较多的位错累计^[36], 而 T1 涂层的加工硬化曲线几乎为一条竖直线, 没有表现出加工硬化现象。硬化率值 $T2 > T3 > T4 > T5 > T1$, 涂层的硬化指数越高, 表明在塑性变形过程中表现较高的硬度和强度, 且有效的吸收在塑性变形中产生的能量, 使得塑性变形能力及延展性突出^[37]。T2 涂层



(a) 工程应力-应变曲线



(b) 加工硬化率曲线

图 22 涂层的工程应力-应变曲线和加工硬化率曲线

Fig. 22 Engineering stress-strain curves and work hardening rate curves of the coatings

表 6 涂层拉伸数据

Table 6 Tensile performance data of the coatings

Samples	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%
T1	883	909	3.07
T2	744	1 031	15.12
T3	594	948	26.61
T4	569	938	29.13
T5	414	778	33.70

图 23~图 27 为 T1~T5 涂层在室温条件下的拉伸断面微观形貌。可以观察到随着堆焊电流的增加, 断口处的韧窝数量、尺寸和深度均有所增加, 而韧窝尺寸越大、数量越多代表材料的韧塑性越强。出现这种现象可能是与较高的堆焊电流导致涂层的微观结构发生

的加工硬化曲线可以明显分为 3 个阶段: 第 1 阶段加工硬化率显著降低, 此时涂层从弹性转换为屈服阶段, 位错滑移处于主导地位; 在第 2 阶段斜率变缓, 加工硬化率变化较为平缓, 涂层屈服后转变为塑性变形阶段; 第 3 阶段涂层的加工硬化指数急剧下降直至断裂失效。加工硬化的发生主要归因于涂层内部的 Co_3Ti 沉淀相在变形过程中, 能够起到阻碍位错的发生以及晶格缺陷间的相互作用, 有效地稳定硬化值使得抗拉强度不断提高。

变化有关: 一是高电流能够有效减少涂层内部的孔隙率以及促进涂层内部的组织均匀化; 二是能够降低涂层内部的残余应力, 进而起到促进涂层展现出较高韧性的作用。其中 T1 涂层(图 23 低倍图所示)的断口未表现出颈缩现象, 而 T2~T5 涂层的断口则显示出明显的颈缩(图 24~图 27 低倍图所示), 表明这些涂层在拉伸过程中经历了显著的塑性变形。从图 23~图 27 高倍放大图可以看出, T1 和 T2 涂层的断口均存在沟壑状裂纹特征, T1 涂层的断口处未发现韧窝, 而是存有众多解理面, 表明了其断裂机制主要为脆性断裂; 相较之下, T2 涂层的断口显示出一些浅韧窝(图 24 高倍图虚线圈所示), 表明其断裂机制具有一定的韧性特征。在 T3、T4、T5 涂层的断口处, 可以观察到大小不一的撕裂

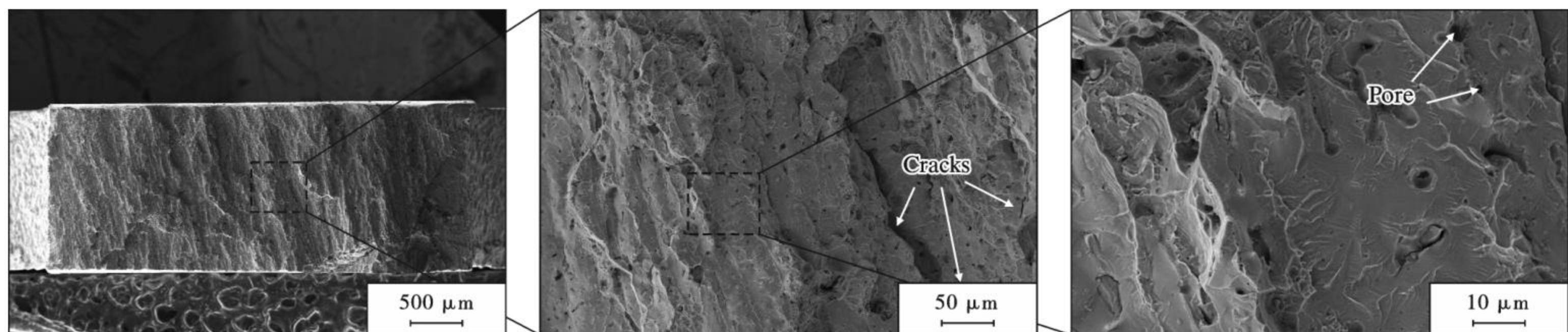


图 23 T1 涂层拉伸断口微观形貌

Fig. 23 Tensile fracture microscopic morphology of T1

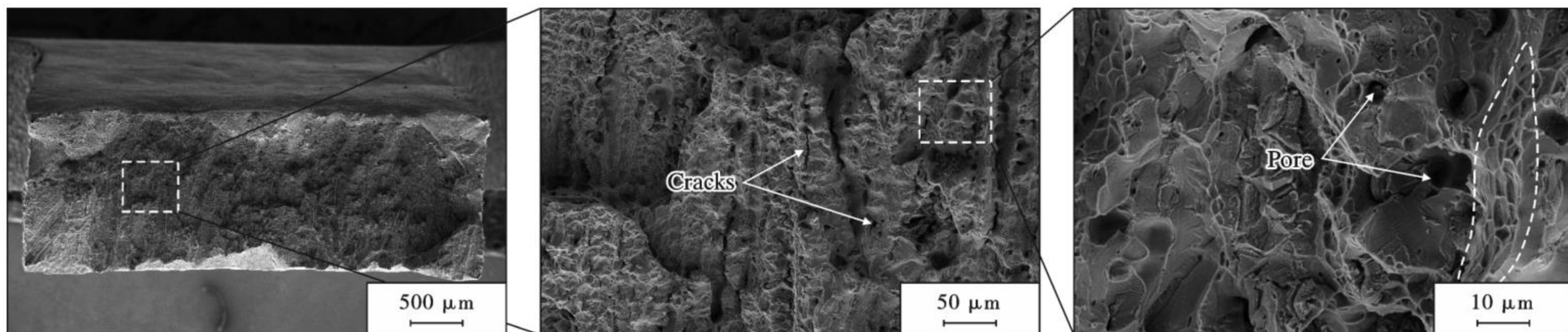


图 24 T2 涂层拉伸断口微观形貌

Fig. 24 Tensile fracture microscopic morphology of T2

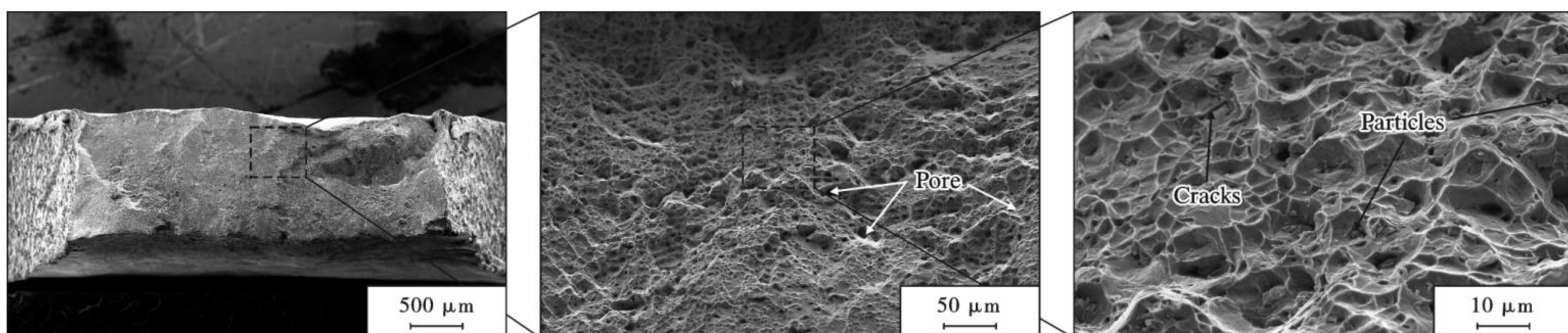


图 25 T3 涂层拉伸断口微观形貌

Fig. 25 Tensile fracture microscopic morphology of T3

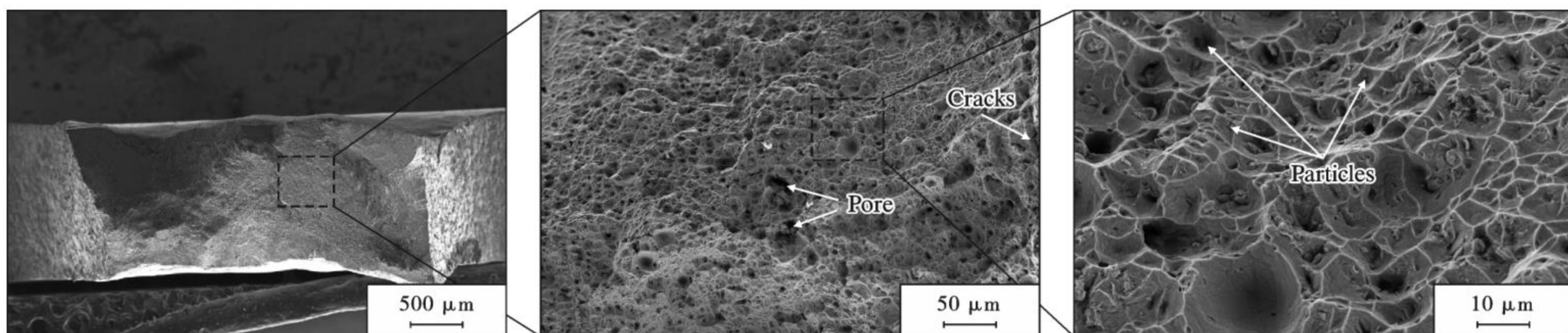


图 26 T4 涂层拉伸断口微观形貌

Fig. 26 Tensile fracture microscopic morphology of T4

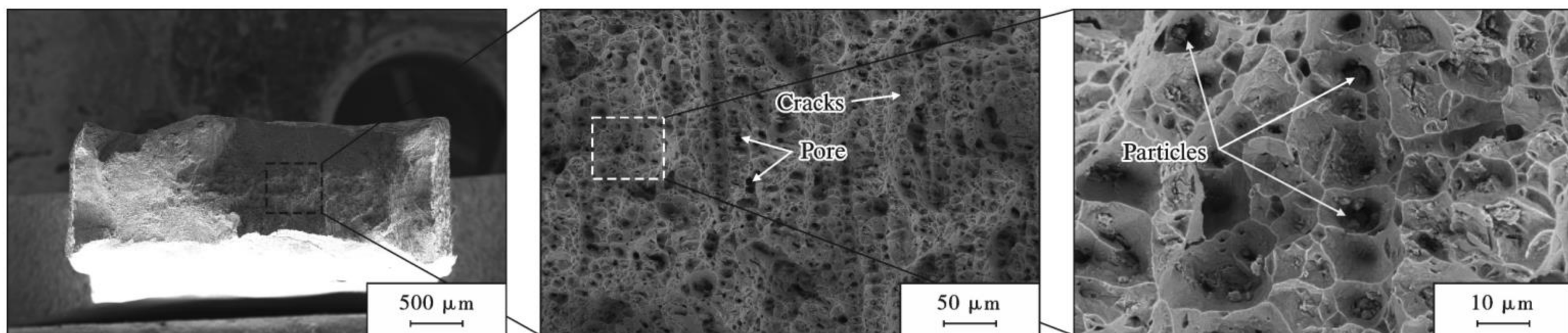


图 27 T5 涂层拉伸断口微观形貌

Fig. 27 Tensile fracture microscopic morphology of T5

韧窝以及大量孔洞,表明涂层在拉伸过程中受到拉应力作用并发生断裂,揭示其断裂机制为典型韧窝聚集型的韧性断裂。断口的微观组织分析显示,韧窝底部分布有细小的氧化物颗粒,这些颗粒能够为微裂纹提供多个成核位点。T5 涂层的韧窝尺寸最大且数量最多,表明在室温环境下 T5 涂层的塑性变形能力最强。

3 结论

(1)堆焊电流的变化并不会改变 FeCoNiAlTi 高熵

合金堆焊层的物相组成,主要由典型的 FCC 固溶体相及 Co_3Ti 析出相组成。随着堆焊电流的增加,涂层表面孔隙率减小、枝晶间 Ti 元素偏析程度得到降低且晶粒尺寸明显变大。涂层与基体冶金结合性突出,从涂层底部到顶部,堆焊层晶粒组织形貌依次为胞状晶、柱状晶、等轴晶。

(2)堆焊电流对于涂层的表面显微硬度及截面硬度分布有着显著的影响,不同堆焊电流下制备的涂层显微硬度明显高于基体。堆焊电流为 180 A 时,T3 涂层表面硬度最高为 $322.77 \text{ HV}_{0.2}$,且截面硬度变化相对

稳定,这是由于高熵合金的固溶强化和硬质相(Co_3Ti)析出综合作用。

(3)随着堆焊电流的增加涂层磨损率呈现先下降后上升的趋势。 T_3 、 T_4 、 T_5 涂层磨损深度较浅,且具有较为光滑的磨损表面,涂层的磨损机制为磨粒磨损为主的磨粒黏着复合磨损,其中, T_3 涂层的磨损率最低为 $3.83 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$;而 T_1 、 T_2 涂层的磨损深度较深,磨损机制主要为以黏着磨损为主、磨粒磨损为辅的复合磨损形式,表现出较差的耐磨性能。

(4)堆焊电流严重影响着涂层的抗拉性能, T_1 涂层断裂方式为脆性断裂,其抗拉性能最差,而 $\text{T}_2 \sim \text{T}_5$ 涂层的断裂方式均为韧塑性断裂, T_2 的加工硬化指数表现最高。并且随着堆焊电流的增加,涂层的塑性得到加强,但是其屈服强度显著降低。综上所述,当堆焊电流为 180 A 时, T_3 涂层在既能够获得优异的耐磨损性能同时也能够保持有较好的强韧性。

[参 考 文 献]

- [1] XIN Y, LI S H, QIAN Y Y, et al. High-Entropy Alloys as a Platform for Catalysis: Progress, Challenges, and Opportunities[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19):11 280–11 306.
- [2] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high - entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61:1–93.
- [3] MAN J L, WU B L, DUAN G S, et al. Super-high strength of a CoCrNiFe based high entropy alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 177:79–84.
- [4] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, et al. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high - entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(16):6 308–6 317.
- [5] WANG M L, CUI H Z, ZHAO Y Q, et al. A simple strategy for fabrication of an FCC - based complex concentrated alloy coating with hierarchical nanoprecipitates and enhanced mechanical properties [J]. Materials & Design, 2019, 180: 107893.
- [6] LI Y Z, SHI Y. Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ high - entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding [J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134:106632.
- [7] WANG M L, LU Y P, ZHANG G J, et al. A novel high-entropy alloy composite coating with core - shell structures prepared by plasma cladding [J]. Vacuum, 2021, 184: 109905.
- [8] YU T, WANG H Q, HAN K, et al. $\text{Mo}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}(\text{Ti}_8\text{Al}_8\text{Si}_4)$ refractory high-entropy alloy coatings fabricated by electron beam cladding: Microstructure and wear resistance[J]. Intermetallics, 2022, 149:107669.
- [9] LI Y F, ZHANG J, HUANG X H, et al. Influence of laser power on microstructure evolution and properties of laser cladded FeNiCoCrMo HEA coatings [J]. Materials Today Communications, 2023, 35:105615.
- [10] WANG M L, ZHANG G J, CUI H Z, et al. Effect of plasma remelting on microstructure and properties of a CoCrCu-NiAl_{0.5} high - entropy alloy prepared by spark plasma sintering [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 5 878–5 898.
- [11] SCHUH B, MENDEZ - MARTIN F, VöLKER B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high - entropy alloy after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia, 2015, 96:258–268.
- [12] STOLOFF N S. Physical and mechanical metallurgy of Ni_3Al and its alloys [J]. International Materials Reviews, 1989, 34(1):153–184.
- [13] CHEN L J, BOBZIN K, ZHOU Z, et al. Wear behavior of HVOF - sprayed $\text{Al}_{0.6}\text{TiCrFeCoNi}$ high entropy alloy coatings at different temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358:215–222.
- [14] CUI P, MA Y M, ZHANG L J, et al. Effect of Ti on microstructures and mechanical properties of high entropy alloys based on CoFeMnNi system[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 737:198–204.
- [15] PENG C, JIA Y D, LIANG J, et al. Electron beam melting of $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$ high - entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960:170752.
- [16] ZHANG J Y, ZHAO Z K, LI Q, et al. Unveiling the unique bifunctionality of L12 - structured nanoprecipitates in a FeCoNiAlTi - type high - entropy alloy [J]. Advanced Powder Materials, 2023, 2(3):100113.
- [17] ZHAO Y L, LI Y R, YELI G M, et al. Anomalous precipitate - size - dependent ductility in multicomponent high - entropy alloys with dense nanoscale precipitates [J]. Acta Materialia, 2022, 223:117480.
- [18] LYU Z Y, LEE C H, WANG S Y, et al. Effects of Constituent Elements and Fabrication Methods on Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys: A Review [J]. Metallurgical and Materials Transactions A — Physical Metallurgy and Materials Science, 2019, 50:1–28.
- [19] 党国栋, 刘继林, 高培虎, 等. 铝粉粒径对等离子熔覆铁基合金涂层耐腐蚀性的影响 [J]. 材料保护, 2023, 56(10):83–91.
- DANG G D, LIU J L, GAO P H, et al. Effect of aluminum powder size on the corrosion resistance of plasma cladded iron-based alloy coatings [J]. Materials Protection, 2023,

- 50(10):83-91.
- [20] WANG P, XING B, ZHANG X, et al. Plasma Cladding Current Optimization of FeCoCrMn HEA Coating and the Effect of Shot Peening[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2022, 31:1 076-1 084.
- [21] ZHANG X S, TIAN Y B, MANLADAN S M, et al. Effects of Laser Powers on Microstructures and Mechanical Properties of $Al_{0.5}FeCoCrNi$ High-Entropy Alloys Fabricated by Laser Melting Deposition[J]. Materials, 2022, 15(8): 2894.
- [22] QI Y L, CAO T H, ZONG H X, et al. Enhancement of strength - ductility balance of heavy Ti and Al alloyed FeCoNiCr high-entropy alloys via boron doping[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 75:154-163.
- [23] ZHANG M, WANG D F, HE L J, et al. Microstructure and elevated temperature wear behavior of laser - clad $AlCrFeMnNi$ high-entropy alloy coating[J]. Optics and Laser Technology, 2022, 149:107845.
- [24] LI Y Z, H Y B, ZHANG D Z, et al. Laser remelting of CoCrFeNiTi high entropy alloy coatings fabricated by direct energy deposition: Effects of remelting laser power[J]. Optics and Laser Technology, 2023, 158:108871.
- [25] ZHANG Y, HAN T F, XIAO M, et al. Effect of process parameters on the microstructure and properties of laser - clad $FeNiCoCrTi_{0.5}$ high - entropy alloy coating[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2020, 27(5): 630-639.
- [26] CAI Y C, ZHU L S, CUI Y, et al. Strengthening mechanisms in multi-phase $FeCoCrNiAl_{1.0}$ high-entropy alloy cladding layer [J]. Materials Characterization, 2020, 159: 110037.
- [27] CHOKSHI A H, ROSEN A, KARCH J, et al. On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials [J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23(10):1 679-1 683.
- [28] 魏 民, 万 强, 李晓峰, 等. 熔覆电流对 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(6):138-143.
- WEI M, WAN Q, LI X F, et al. Effect of melting current on the organisation and properties of FeCoCrNiMn high - entropy alloy coatings [J]. Surface Technology, 2019, 48(6):138-143.
- [29] NI J H, WEN M, JAYALAKSHMI S, et al. Investigation on microstructure, wear and friction properties of $CoCrFeNiMo_x$ high-entropy alloy coatings deposited by powder plasma arc cladding[J]. Materials Today Communications, 2024, 39: 108807.
- [30] 张 超, 王 成, 王 伟, 等. 液压支架内壁激光熔覆铁基耐磨涂层工艺及性能研究[J]. 材料保护, 2024, 57(6):113-120.
- ZHANG C, WANG C, WANG W, et al. Study on the technique and properties of Fe-based wear-resistant coatings via laser cladding on hydraulic support inner walls[J]. Materials Protection, 2024, 57(6):113-120.
- [31] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, et al. Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(16):6 308-6 317.
- [32] 李会杰, 雷远涛, 伍文星, 等. 激光增材含铝马氏体不锈钢的高温摩擦磨损性能研究[J]. 材料保护, 2024, 57(1):73-79.
- LI H J, LEI Y T, WU W X, et al. Study on high-temperature friction and wear characteristics of aluminum-containing martensitic stainless steel sample of laser additive[J]. Materials Protection, 2024, 57(1):73-79.
- [33] 周 尧, 刘鑫玺, 胡 启, 等. 不同加载条件对 TC4 钛合金后继高温应力松弛及其力学行为的影响规律[J]. 锻压技术, 2024, 49(7):30-38.
- ZHOU Y, LIU X X, HU Q, et al. Effect laws of different loading conditions on high - temperature stress relaxation of TC4 titanium alloy and its mechanical behavior [J]. Forging & Stamping Technology, 2024, 49(7):30-38.
- [34] BULL S J, RICKERBY D S, ROBERTSON T, et al. The abrasive wear resistance of sputter ion plated titanium nitride coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1988, 36(3/4):743-754.
- [35] XUE M M, MAO X Y, LV Y L, et al. Comparison of Micro-nano $FeCoNiCrAl$ and $FeCoNiCrMn$ Coatings Prepared from Mechanical Alloyed High-entropy Alloy Powders [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2021, 30(6): 1 666-1 678.
- [36] FAN L, YANG T, ZHAO Y L, et al. Ultrahigh strength and ductility in newly developed materials with coherent nanolamellar architectures [J]. Nature Communications, 2020, 11: 6240.
- [37] MU Y K, LIU L, SHI J Q, et al. Multi - type dislocation substructure evolution in a high-strength and ductile duplex high-entropy nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 247:110322. [编校:郑 霞]

通信作者:解志文(1979-),教授,博士,主要研究方向为表面工程,电话:13065479625,E-mail:xzwustl@126.com

Corresponding Author: XIE Zhiwen (1979-), Professor, Ph.D., Research Focus: Surface Engineering, Tel.: 13065479625, E-mail: xzwustl@126.com