激光表面改性技术

激光熔覆 $CoCrNiMnTi_x$ 高熵合金涂层组织及耐磨性能研究

高玉龙[1]，马国梁[2]，高晓华[2]，崔洪芝[2,3]

（1.中车青岛四方机车车辆股份有限公司，山东 青岛 266111；2.山东科技大学 材料科学与工程学院，山东 青岛 266590；3.中国海洋大学 材料科学与工程学院，山东 青岛 266100）

摘要：目的 针对高铁制动盘等高速强力磨损的关键件，设计激光熔覆 $CoCrNiMnTi_x$ 高熵合金涂层，提高表面的硬度和耐磨性。**方法** 采用激光熔覆技术在 Q235 钢表面制备 $CoCrNiMnTi_x$ 高熵合金涂层，利用 XRD 和 SEM 对涂层微观组织进行表征，通过显微硬度计和纳米压痕仪测试涂层硬度，运用摩擦磨损试验机和三维形貌仪研究涂层的摩擦磨损性能。**结果** 在激光熔覆 $CoCrNiMnTi_x$ 涂层中，随着 Ti 含量的增加，涂层物相由单一的 FCC 相转变为 FCC+Laves 相。由于固溶强化以及 Laves 相含量增多，涂层的显微硬度不断提高，CoCrMnNiTi 硬度达到 $523HV_{0.1}$，最高纳米硬度达到 6.91 GPa。$CoCrNiMnTi_x$ 系涂层的弹性模量大小相近。随着 Ti 含量的增加，涂层的耐磨性呈现升高趋势，当 Ti 的摩尔分数增加至 0.75 时，涂层具有最好的耐磨性，但进一步增加 Ti 含量时，由于脆硬性的 Laves 相逐渐增多，磨损形式由低 Ti 含量时的粘着磨损逐渐转变为高 Ti 含量时的磨粒磨损，使涂层耐磨性能下降。**结论** 激光熔覆 $CoCrMnNiTi_x$ 涂层可以显著提高基体的耐磨性，Ti 的摩尔分数为 0.75 时，在 FCC 基体中形成了少量 Laves 相，既提高硬度，又实现强韧配合，涂层表现出最佳的耐磨损性能。

关键词：激光熔覆；高熵合金；微观组织；耐磨性；表面强化

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2022)09-0351-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.09.037

Microstructure and Wear Resistance of $CoCrNiMnTi_x$ High-entropy Alloy Coating by Laser Cladding

GAO Yu-long[1], MA Guo-liang[2], GAO Xiao-hua[2], CUI Hong-zhi[2,3]

(1. CRRC Qingdao Sifang Co., Ltd., Shandong Qingdao 266111, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China)

收稿日期：2021–11–22；**修订日期：**2021–11–29

Received：2021-11-22；**Revised：**2021-11-29

基金项目：国家自然科学基金（51971121，U2106216）；山东省重大创新工程项目（2019JZZY010303，2019JZZY010360）

Fund：The National Natural Science Foundation of China (51971121, U2106216); Major-special Science and Technology Projects in Shandong Province (2019JZZY010303, 2019JZZY010360)

作者简介：高玉龙（1983—），男，硕士，高级工程师，主要研究方向为高速列车关键部件设计与工程化应用技术。

Biography：GAO Yu-long (1983-), Male, Master, Senior engineer, Research focus: design of key components of high-speed trains and engineering application technology.

通讯作者：崔洪芝（1965—）女，博士，教授，主要研究方向为高能束表面强化耐磨蚀材料及涂层技术。

Corresponding author：CUI Hong-zhi (1965-), Female, Doctor, Professor, Research focus: high-energy beam surface enhanced wear-resistant and corrosion-resistant coating technology.

引文格式：高玉龙，马国梁，高晓华，等. 激光熔覆 $CoCrNiMnTi_x$ 高熵合金涂层组织及耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 351-358.

GAO Yu-long, MA Guo-liang, GAO Xiao-hua, et al. Microstructure and Wear Resistance of $CoCrNiMnTi_x$ High-entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 351-358.

ABSTRACT: For the key parts of high-speed and strong wear such as high-speed rail brake discs, $CoCrNiMnTi_x$ high-entropy alloy coating by laser cladding was designed to improve the hardness and wear resistance of the surface. The $CoCrNiMnTi_x$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) high-entropy alloy coating was prepared on the surface of Q235 steel by laser cladding technology, and the microstructure of the coating was characterized by XRD and SEM. The hardness of the coating was tested by a microhardness tester and a nanoindenter. The friction-abrasion testing machine and the three-dimensional profiler were used to study the friction-abrasion performance of the coating. The $CoCrNiMnTi_x$ coating prepared by laser cladding technology had good coating quality and no defects such as pores or cracks. It is found that in the $CoCrNiMnTi_x$ coating by laser cladding, with the increase of Ti content, the coating phase changes from a single FCC phase to FCC+Laves phase, and the diffraction peak of FCC solid solution gradually shifted to the left. The microstructure of the CoCrNiMn coating is columnar crystals. When the Ti content is 0.25, it transforms into equiaxed crystals; when the Ti content is higher than 0.5, Laves phase and eutectic structure appear in the intergranular region. Under the dilution effect of the laser cladding, the Fe on the surface of the Q235 substrate diffuses into the coating, and the Fe elements enrich. The inside of the crystal grain is the FCC matrix phase, and the intergranular area is the $(Co,Fe)_2Ti$ Laves phase. Due to the solid solution strengthening and the increase of the Laves phase content, the microhardness of the coating continues to increase. The hardness of CoCrMnNiTi reaches $523HV_{0.1}$, and the highest nanohardness reaches 6.91 GPa. $CoCrNiMnTi_x$-based coatings have similar elastic modulus. With the increase of Ti content, the wear resistance of the coating shows a rising trend. As the Ti content increases, the average friction coefficient of the coating decreases, and it is the lowest at $Ti_{0.75}$. According to the analysis of wear volume and wear scar morphology, when the Ti content is 0.75, it has the lowest wear volume, and the width and depth of the wear scar are the lowest, showing the best wear resistance. However, when the Ti content further increases, due to the brittle and hard Laves phase gradually increases. the wear form gradually changes from adhesive wear with low Ti content to abrasive wear with high Ti content, which reduces the wear resistance of the coating. $CoCrMnNiTi_x$ coating by laser cladding can significantly improve the wear resistance of the substrate. When the Ti content is added to 0.75, a small amount of Laves phase is formed in the FCC substrate, which not only improves the hardness, but also achieves a strong and tough fit. The coating shows the best wear resistance performance. Therefore, when the addition amount of Ti element is 0.75, the $CoCrNiMnTi_{0.75}$ high-entropy alloy coating has the best performance, which can be used for surface strengthening and repair of high-speed rail brake discs, and improve the service life and reuse of high-speed rail brake discs.

KEY WORDS: laser cladding; high-entropy alloy; microstructure; wear resistance; surface strengthening

高速列车在轨道交通运行中，车轮和制动盘等关键零部件表面的磨损与腐蚀失效，会大大降低材料的服役寿命，严重影响高速列车的安全运行，造成大量的资源浪费或安全事故，因此开发制备兼具高强韧抗磨损的涂层材料具有重要的意义[1]。高能束激光熔覆技术[2-3]具有冷却速率快、热影响区小、基体变形小等优点，且制备的涂层稀释率低，组织细小、均匀致密，与基体形成良好冶金结合，因而被广泛应用于大型工程机械以及交通、冶金、矿山等领域关键件的表面强化。

高熵合金[4-5]作为新的多主元体系，因具有高强度和硬度、良好的高温抗氧化性以及突出的耐磨性和耐腐蚀性等优异性能，而成为极具潜力的结构材料[6-9]。Ti、Al、Zr 作为大原子半径元素，常作为添加元素用来提升高熵合金综合性能[10-12]。在 CoCrFeNiMn 中添加的少量 Ti，可得到更小的晶粒尺寸、更高的析出物体积分数，显著提高材料的塑性[13]。Huang 等[14]采用激光熔覆技术在 27SiMn 钢表面制备了 FeCrNiMo 涂层，其优异的成形性及耐蚀性满足了实际工程应用需求，更好地用于液压支架表面的防护与修复。

基于高铁制动盘严酷的服役环境，本文提出利用激光熔覆技术制备高熵合金涂层，既发挥高熵合金的优异性能，又能实现涂层与基体的冶金结合。设计了高熵合金 $CoCrNiMnTi_x$ 体系，并通过调整 Ti 元素含量，调控物相及组织结构。采用激光熔覆技术在 Q235 钢板上制备 $CoCrNiMnTi_x$ 系高熵合金涂层，研究不同 Ti 含量对高熵合金涂层微观组织和性能的影响，以期为提高制动盘的耐磨性提供理论和实验依据。

1 试验

选取高纯度 Co，Cr，Mn，Ni，Ti（≥99.5%）粉末作为熔覆材料，粉末粒径均为 200~300 目。$CoCrNiMnTi_x$ 涂层中的 Ti 含量分别取 x=0，0.25，0.5，0.75，1 的摩尔分数，分别简写为 Ti_0、$Ti_{0.25}$、$Ti_{0.5}$、$Ti_{0.75}$、Ti_1，化学成分见表 1。称量后，在三维混料机中充分混合 12 h，然后用于激光熔覆。基体材料为 Q235 钢，尺寸为 150 mm×100 mm×10 mm。本文采用 Ls-Gj-300 型激光器，以预置粉末的方式进行激光熔

覆，激光熔覆前，将混合粉末均匀地预涂在 Q235 基体表面，厚度为 2 mm。熔覆参数：激光功率为 1 500 W，扫描速度为 10 mm/s，光斑直径为 3 mm，搭接率为 30%，频率为 50 Hz。

表 1　CoCrNiMnTi$_x$ 涂层化学成分

Tab.1 Chemical composition of CoCrNiMnTi$_x$ coatings

at.%

Sample	Co	Cr	Ni	Mn	Ti
Ti_0	25	25	25	25	0
$Ti_{0.25}$	23.53	23.53	23.53	23.53	5.88
$Ti_{0.5}$	22.22	22.22	22.22	22.22	11.11
$Ti_{0.75}$	21.05	21.05	21.05	21.05	15.79
Ti_1	20	20	20	20	20

熔覆后的涂层样品如图 1 所示，涂层成形质量良好，没有出现气孔或裂纹。经电火花线切割得到 10 mm×10 mm×5 mm 的块状样品，用 400#—3000# 的砂纸进行打磨，然后抛光至镜面。采用 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪（XRD）对涂层进行物相分析，辐射源为 Cu 靶，工作电压为 40 kV，工作电流为 100 mA，扫描速度为 4 (°)/min，扫描范围为 20°~100°。通过配备 EDS 系统的 FEI-Nano SEM 450 型扫描电子显微镜（SEM）表征样品的微观组织和化学组成。涂层显微硬度使用 FM-700/SVDM4R 型显微硬度计测量，选取 1 N 的加载载荷，加载时间为 15 s，在表面不同区域取多组硬度，并取其平均值。采用纳米压痕仪测量涂层载荷–位移曲线，载荷为 100 mN，负载率为 1.5 mN/s，在达到最大负载时保持 15 s 后，以相同的速度卸载。采用 Rtec MFT-5000 多功能摩擦磨损试验机测试涂层在室温下的磨损行为，选用模式为干滑动往复式摩擦模式，Al_2O_3 陶瓷球作为摩擦副，加载载荷为 30 N，磨损时间为 30 min。

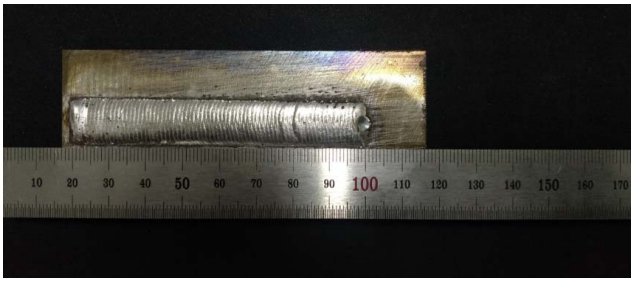


图 1　激光熔覆涂层表面宏观形貌

Fig.1 Macroscopic morphology of coating surface by laser cladding

2　结果与讨论

2.1　物相分析

激光熔覆不同 Ti 含量 CoCrNiMnTi$_x$ 高熵合金涂层的 X 射线衍射图谱见图 2。从图 2a 中可以看出，在不加入 Ti 元素时，合金涂层的 XRD 图谱中只有单一的 FCC 相，形成 FCC 单相固溶体。当 Ti 的摩尔分数为 0.25 时，$Ti_{0.25}$ 涂层物相仍然只有 FCC，说明加入少量的 Ti 后，涂层的物相并没有发生变化。当 Ti 的摩尔分数增加至 0.5 时，$Ti_{0.5}$ 涂层的主相仍为 FCC，此时图谱中出现了少许的 Laves 相。随着 Ti 含量的不断增加，$Ti_{0.75}$ 和 Ti_1 涂层 FCC 衍射峰的强度逐渐降低，Laves 相的衍射峰越来越多，涂层的物相由 FCC 相转变为 FCC+Laves 相。经过分析比对，Laves 相主要为$(Co,Fe)_2Ti$。从图 2b 中可以发现，随着 Ti 含量的增加，FCC 固溶体的衍射峰逐渐发生了左移，表明 FCC 固溶体的晶格常数增大[15]。由于 Ti 的原子半径较大，Ti 原子会固溶于 FCC 固溶体中，引起强烈的晶格畸变[16]。此外，由于激光熔覆快热快冷的特点，Ti 原子的固溶程度进一步增加，$Ti_{0.75}$ 至 Ti_1 的衍射峰的偏移更加严重[17]。

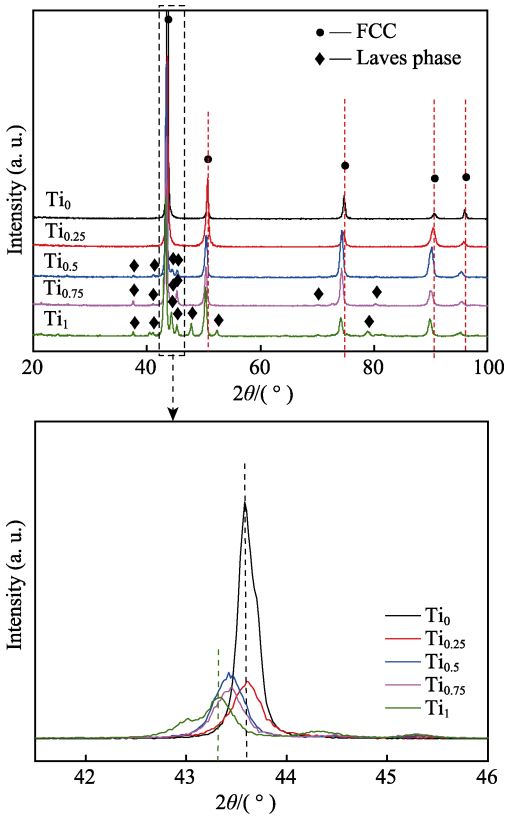


图 2　CoCrNiMnTi$_x$ 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CoCrNiMnTi$_x$ coatings

2.2　微观组织分析

CoCrNiMnTi$_x$ 涂层横截面中部区域的微观组织 SEM 形貌如图 3 所示。从图 3a 可以看出，在不添加 Ti 时，Ti_0 涂层的微观结构是柱状晶。随着 Ti 的摩尔分数添加到 0.25，CoCrNiMnTi$_{0.25}$ 涂层逐渐从柱状晶变为等轴晶。当 Ti 的摩尔分数为 0.5 时，$Ti_{0.5}$ 涂层出现少量 Laves 相，并且在晶间区域分布少量共晶组织，如图 3c 所示。从图 3d 可以看出，随着 Ti 的摩尔分

数增加到 0.75，Laves 相逐渐增加，且断断续续分布在晶间区域。当 Ti 的摩尔分数增加到 1 时，Laves 相晶间相互桥连，并且共晶组织增多，如图 3e 所示。Ti 含量的增加是涂层中 Laves 相含量增加的主要因素，Laves 相属于硬度高但脆性大的金属间化合物，会使涂层强度和硬度增加，塑性下降[18]。Ti 的添加促进晶粒细化，细晶强化可提升涂层的性能。Shahmir 等[13]在 CoCrFeNiMn 高熵合金中加入 2%(原子分数)的 Ti，导致晶粒尺寸和沉淀体积分数显著降低。激光熔覆快速加热和快的冷却速率也会使涂层中的晶粒细化。从涂层的微观结构 SEM 来看，Ti 含量改变引起的微观结构变化，对应于图 2 中 XRD 物相变化。

用 SEM-EDS 进一步识别 CoCrNiMnTi$_x$ 涂层元素分布，见图 4 和表 2。从面扫描结果可以看出，Co、Cr、Ni、Mn 元素在晶粒内部（区域 A）均匀分布，Ti 元素主要分布在晶界（区域 B）处。在熔覆过程中，由于稀释作用，Q235 基体表面的 Fe 扩散到涂层中，出现 Fe 元素的富集。结合 XRD 结果可以推断，晶粒内部为 FCC 基体相，而晶间区域则为(Co,Fe)$_2$Ti 型的 Laves 相。此外，当 Ti 含量较低时，面扫描结果显示，

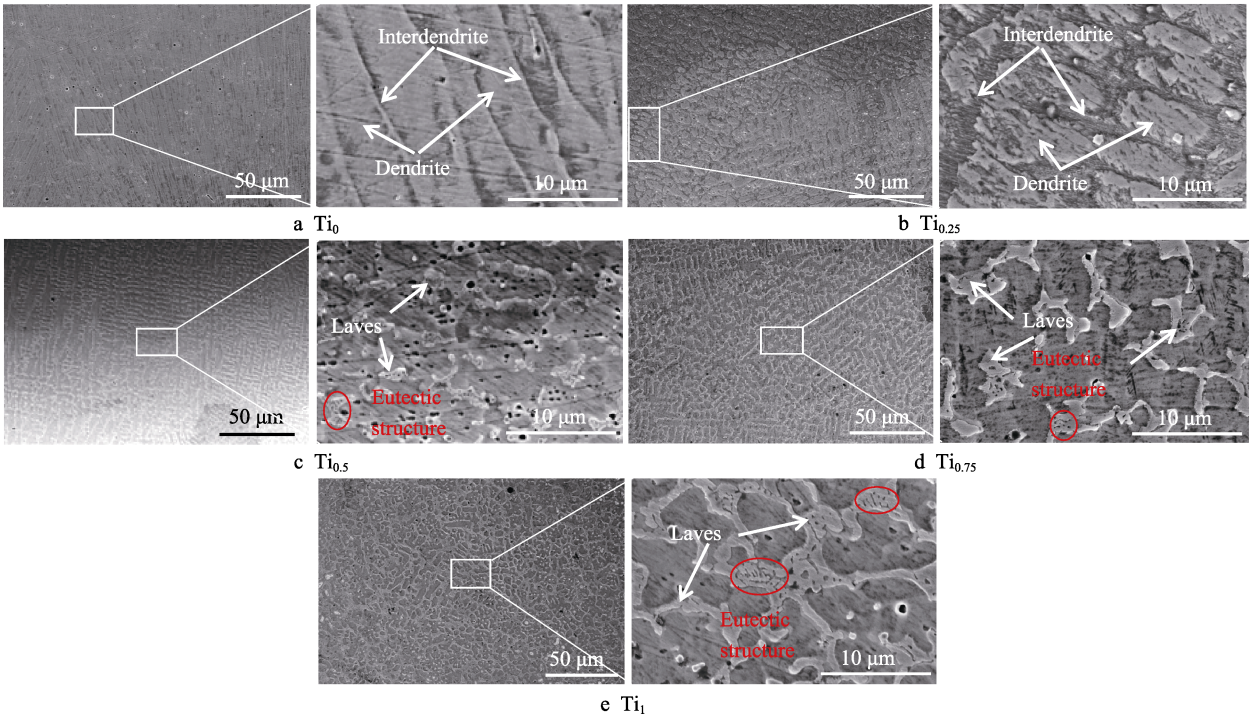


图 3　CoCrNiMnTi$_x$ 涂层横截面中部区域的微观组织形貌

Fig.3 Topography of microstructure in the middle area of the cross section of the CoCrNiMnTi$_x$ coating:

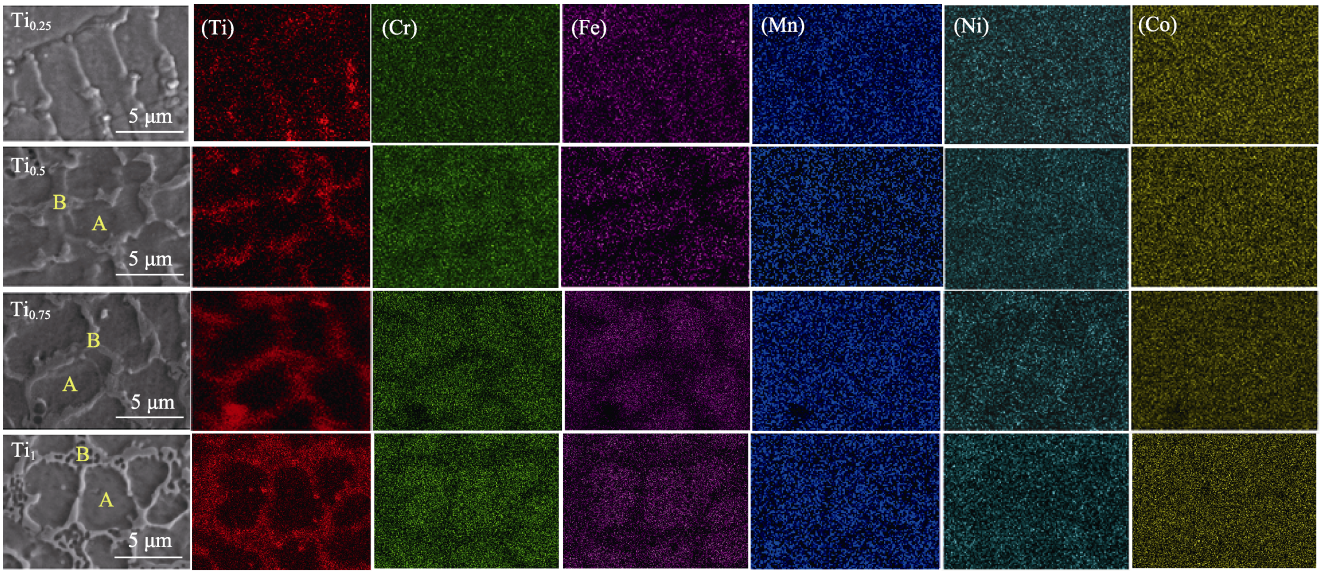


图 4　CoCrNiMnTi$_x$ 涂层的 EDS 面扫图

Fig.4 EDS maps of CoCrNiMnTi$_x$ coatings

表 2　CoCrNiMnTi$_x$ 涂层不同区域化学成分

Tab.2 Chemical composition of different areas of the CoCrNiMnTi$_x$ coatings

at.%

Sample	Region	Co	Cr	Ni	Mn	Fe	Ti
Ti$_{0.5}$	A	14.13	15.29	12.34	14.06	40.55	3.63
	B	10.02	10.94	9.70	11.77	26.02	31.54
Ti$_{0.75}$	A	11.35	12.99	9.87	11.85	50.05	3.90
	B	13.97	9.63	14.55	12.64	32.40	16.81
Ti$_1$	A	11.38	12.75	10.33	11.61	47.78	6.14
	B	12.56	10.00	12.29	11.45	39.18	14.52

Ti 元素集中分布于晶间区域，推测此时可能并未生成 Laves 相或形成的数量较少，使得在测试 Ti$_{0.25}$ 涂层时并发现 Laves 相的衍射峰。

2.3　显微硬度分析

在 1 N 载荷下，CoCrNiMnTi$_x$ 涂层表面的平均显微硬度结果如图 5 所示，表面平均硬度可以为涂层表面磨损行为提供参考。从图 5 中可以看出，不添加 Ti 的 Ti$_0$ 涂层硬度最低，仅为 165.33HV$_{0.1}$。这是由于涂层物相为单一的 FCC 相，具有单相 FCC 结构的高熵合金一般具有较低的硬度值，如 CoCrFeNiMn 合金硬度值为 HV125~HV160[19]。随着 Ti 含量的增加，涂层中 Laves 相的体积分数逐渐增大，涂层的硬度逐渐增大，Ti$_1$ 涂层表面显微硬度达到 523.73HV$_{0.1}$。通过对比分析，熔覆层硬度值随 Ti 含量的提高呈逐渐增加的趋势。这主要归因于以下 2 方面：首先，对比体系中各元素的原子半径，Ti 具有最大的原子半径，Ti 固溶于 FCC 固溶体会引起强烈的晶格畸变而阻碍位错运动，起到固溶强化的效果[20-21]；其次，随着 Ti 含量的提高，涂层中生成的 Laves 相[22]的数量也逐渐增加，Laves 相作为一种高硬度的金属间化合物，会提高涂层的硬度。

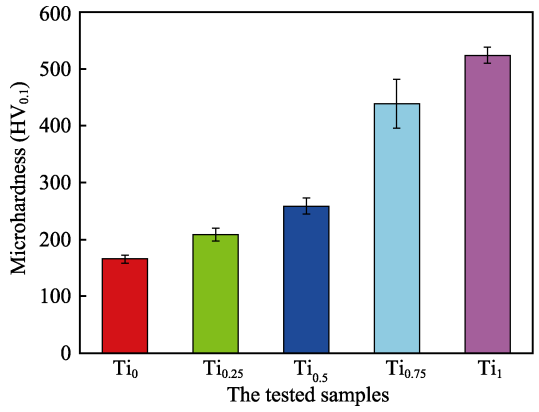


图 5　不同 Ti 含量 CoCrNiMnTi$_x$ 涂层的表面平均显微硬度

Fig.5 Average surface microhardness of the CoCrNiMnTi$_x$ coatings with different Ti contents

2.4　纳米压痕分析

CoCrNiMnTi$_x$ 涂层的位移–载荷曲线如图 6 所示。图 6 中，Ti$_0$ 和 Ti$_{0.25}$ 的位移非常相近，这是由于涂层均为单一的 FCC 相，涂层硬度相近，在加载卸载过程中产生的形变也相近。当 Ti 的摩尔分数为 0.5 时，涂层中开始出现 Laves 相，在 100 mN 力的作用下，位移降低，此时位移–载荷曲线开始出现明显的差异。当 Ti 含量继续增加，涂层中的 Laves 相逐渐增多，Ti$_{0.75}$ 和 Ti$_1$ 涂层硬度相较于 Ti$_{0.5}$ 涂层有了较大幅度的提升，因此位移–载荷曲线发生明显变化，相同载荷作用下位移降低[23]。

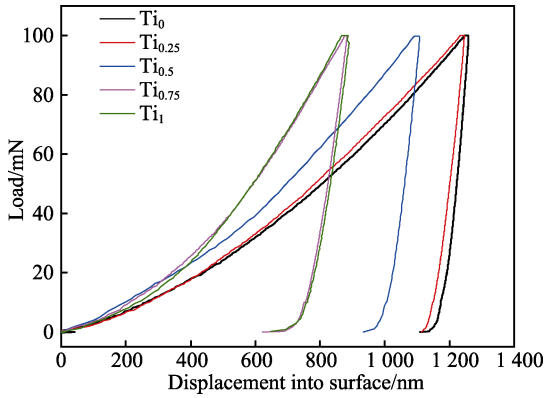


图 6　CoCrNiMnTi$_x$ 涂层纳米压痕载荷–位移曲线

Fig.6 Nanoindentation load-displacement curves of the CoCrNiMnTi$_x$ coatings

纳米压痕测试的特征参数硬度（H）和弹性模量（E）如图 7 所示。从图 7 中可以看到，涂层的纳米硬度与显微硬度的变化趋势一致，Ti$_{0.75}$ 和 Ti$_1$ 涂层的纳米硬度值分别达到 4.81、6.91 GPa，分别为 Ti$_0$ 涂层纳米硬度值（2.54 GPa）的 1.9、2.7 倍。比较涂层的弹性模量发现，随着 Ti 含量的增多，涂层的弹性模量大小相近。结合物相组织分析，FCC 基体具有良好的韧性，使弹性模量保持相对稳定，并且弹性模量相近，可降低界面的剪切应力，使得基体与涂层更好

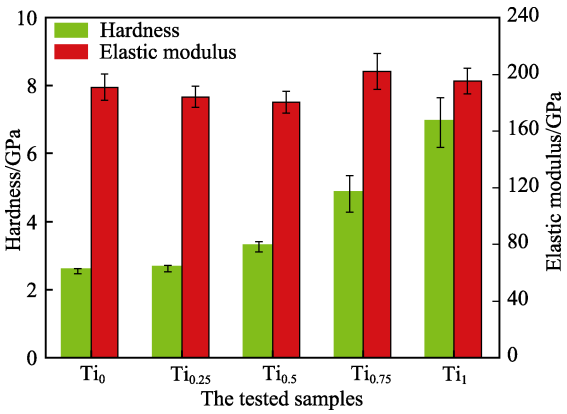


图 7　CoCrNiMnTi$_x$ 涂层平均纳米硬度和弹性模量

Fig.7 Average nano hardness and elastic modulus of the CoCrNiMnTi$_x$ coatings

地匹配。当 Ti 的摩尔分数为 0.75 时，Ti 固溶于 FCC 固溶体，起到固溶强化作用，且枝晶间区域 Laves 相增多，涂层的弹性模量最大，为 202.06 GPa，表明其在抵抗弹性变形方面的能力更强。Ti_1 涂层中高硬度脆性的 Laves 相较多，造成弹性模量降低。

2.5　耐磨性能分析

室温条件下不同 Ti 含量 $CoCrNiMnTi_x$ 涂层的摩擦系数曲线如图 8 所示。摩擦系数是表征材料磨损性能的重要参数之一，磨损过程中主要分为起始磨合阶段和稳定磨损阶段[24]。从图 8 中可以看到，随着 Ti 含量的增加，涂层的摩擦系数呈现先降低、后增加的趋势。经计算，稳定阶段 Ti_0—Ti_1 涂层的平均摩擦系数分别为 0.699 7、0.644 7、0.622 2、0.592 3、0.626 8。单一的 FCC 结构由于低的表面硬度和强度而具有较差的抗形变能力，因此 Ti_0 涂层的摩擦系数较高。随着 Ti 含量的增加，Laves 相的体积分数增加，涂层的硬度和强度增加，涂层表面具有良好的抗变形能力，涂层的摩擦系数不断减小。Ti 的摩尔分数从 0.75 增加至 1 时，磨损抗力却略有下降。观察 Ti_1 的摩擦系数曲线可以发现，在磨损过程中，即使是在稳定阶段，摩擦系数的波动较大。这是由于磨损过程中磨球会与硬度较高的 Laves 相以及硬度低的 FCC 相频繁交互作用，说明高的硬度并不一定有高的磨损抗力[25]。

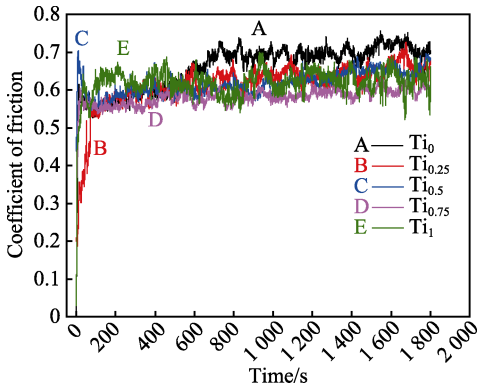


图 8　$CoCrNiMnTi_x$ 涂层的摩擦系数

Fig.8 Coefficient of the $CoCrNiMnTi_x$ coatings

$CoCrNiMnTi_x$ 涂层的磨损体积如图 9 所示。计算各涂层的体积损失量发现，Ti_0 的体积损失是 $Ti_{0.75}$ 的 4 倍。在一定范围内，当 Ti 的比例增加时，由于硬度的提高，磨损量逐渐减小，涂层的耐磨性能逐渐提高。随着 Ti 含量的增加，质量损失的变化与被测涂层整体显微硬度的变化相反，这归因于高硬度导致高熵合金耐磨性的提高[26]。当 Ti 的摩尔分数由 0.75 增加到 1 时，相较于 $Ti_{0.75}$ 涂层，磨损量又略有增加，这与图 8 中涂层的摩擦磨损曲线的变化相一致。

采用三维形貌仪对 $CoCrNiMnTi_x$ 涂层磨损后的磨痕形貌及其横截面轮廓进行观察，如图 10 和图 11

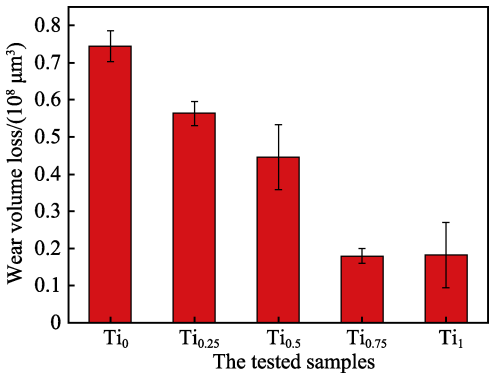


图 9　添加不同 Ti 含量 $CoCrNiMnTi_x$ 涂层的磨损体积

Fig.9 Wear volume loss of the $CoCrNiMnTi_x$ coatings with different Ti contents

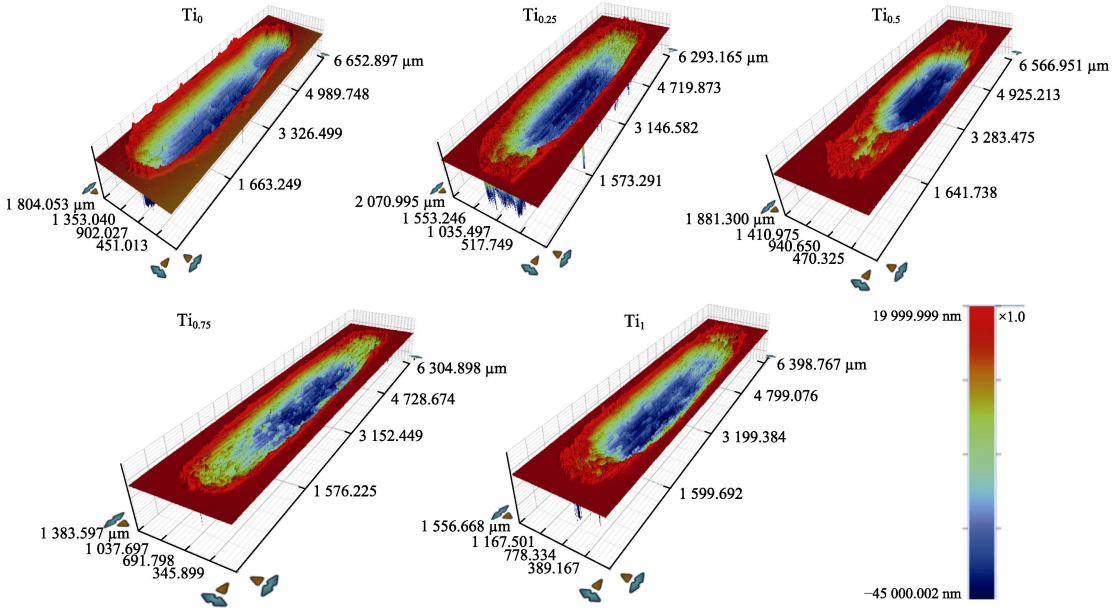


图 10　$CoCrMnNiTi_x$ 涂层磨痕轮廓的三维形貌

Fig.10 Three-dimensional contours topographies of the worn scars for the $CoCrMnNiTi_x$ coatings

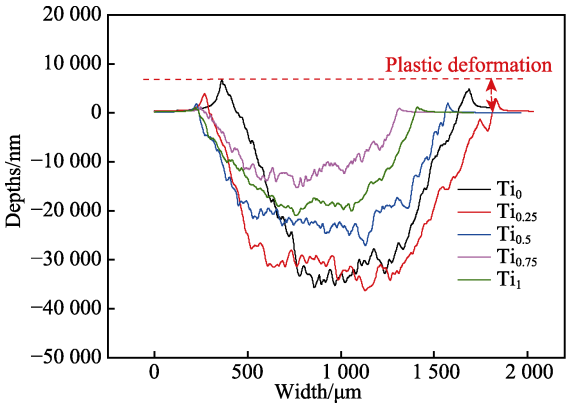


图 11　$CoCrNiMnTi_x$ 涂层磨痕的横截面曲线

Fig.11 Cross section curve of worn scars of the $CoCrNiMnTi_x$ coatings

所示。从涂层磨损后的三维轮廓颜色变化（见图 10）可以看出磨损的深度和宽度。当 Ti 含量较低时，由于涂层的硬度较低，使得磨损较为严重，并在磨球的滑动和压力挤压作用下，涂层的外侧发生了不同程度的塑性变形，并且 Ti 含量越低，塑性变形的程度越严重，表明此时涂层的磨损抗力较低，磨痕宽度和深度较大。Ti 含量越高，涂层硬度提高，塑性变形的程度逐渐降低，磨痕的深度逐渐减小，截面轮廓波动小，说明磨损面相对较为平整，没有出现较深的犁沟。当 Ti 的摩尔分数为 0.75 时，$Ti_{0.75}$ 涂层的横截面曲线比其他 4 组平滑，表明其磨损痕迹窄而浅。从涂层的三维形貌颜色变化也可以看出，此时磨痕较浅，从而反映出其具有较好的耐磨性。

$CoCrMnNiTi_x$ 涂层的磨损痕迹和磨损表面的形态如图 12 所示，红色边框内为低倍下涂层的磨痕宏观形貌，磨损表面的元素分析见表 3。在图 12a、b 中，Ti_0 和 $Ti_{0.25}$ 涂层的磨损表面上观察到大量碎屑以及沟槽，这意味着在摩擦过程中已经发生了接触表面的严重擦伤[27]。磨损表面的碎屑除涂层元素外，存在少量 Al 和 O，少量的铝来自 Al_3O_2 磨球的对应成分。根据涂层的物相组织、硬度以及磨痕微观形貌分析，Ti_0 及 $Ti_{0.25}$ 涂层的磨损机理主要是粘着磨损。由于硬度的增加，涂层对表面塑性变形的抵抗力显著提高。

如图 12c—e 所示，从 $Ti_{0.5}$ 开始，涂层表面磨屑开始减少，并出现了一些剥落及分层。由于脆硬的 Laves 相在磨球滑动剪切作用下会发生撕裂破损，增加了剥落坑的数量，剥落的 Laves 相又会跟随磨球在涂层表面继续滑动磨损。当磨损颗粒压入涂层表面到一定深度时，会出现裂纹。当裂纹扩展到表面时，会发生脆性断裂，然后形成碎片，此时磨损形式主要为磨粒磨损。相较于 $Ti_{0.5}$ 涂层，$Ti_{0.75}$ 涂层中存在较多的 Laves 相，且 FCC 基体相中固溶了更多的 Ti 元素，固溶强化作用更加明显，硬度有了较大幅度的提升，使 $Ti_{0.75}$ 涂层表现出更加优良的磨损抗力。当 Ti 的摩尔分数达到 1 时，涂层中出现了更多的 Laves 相，此时涂层发生的磨粒磨损也更为严重，产生的剥落坑数量较多，从而产生了更大的体积损失，因此 Ti_1 涂层相较于 $Ti_{0.75}$ 涂层磨损更为严重。这一结果也与磨痕截面轮廓、摩擦磨损曲线以及摩擦磨损之后的体积损失相匹配。因此，涂层的耐磨性并不是跟硬度呈现正相关，还与涂层的物相组织等有关，添加合适比例的 Ti 元素可以有效提高涂层的耐磨性。

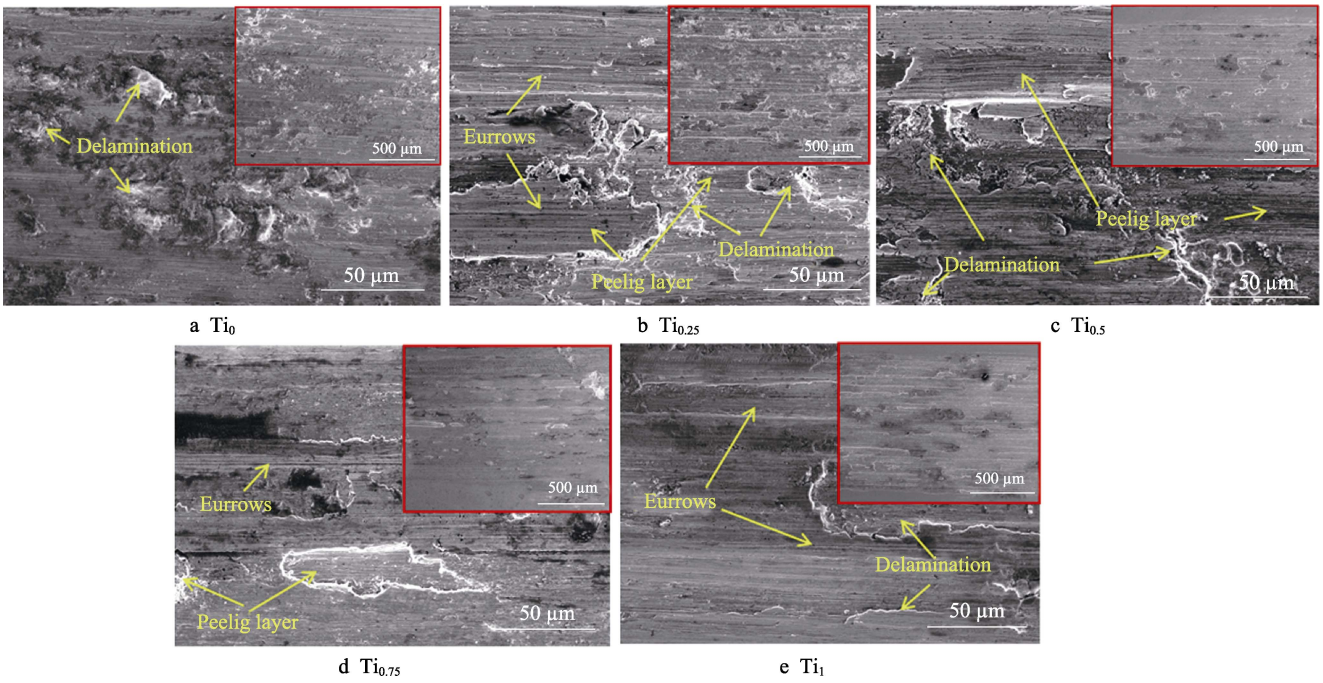


图 12　$CoCrMnNiTi_x$ 涂层磨损表面的 SEM 形貌

Fig.12 SEM morphologies of the worn surface of the $CoCrMnNiTi_x$ coatings

表 3 $CoCrMnNiTi_x$涂层磨损表面的化学成分组成

Tab.3 Chemical compositions of the worn surface of the $CoCrMnNiTi_x$ coatings

wt.%

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti	O	Al
Ti_0	8.88	9.54	44.83	10.15	9.92		16.48	0.21
$Ti_{0.25}$	7.82	11.97	37.80	12.93	9.32	1.60	17.99	0.58
$Ti_{0.5}$	11.71	10.15	36.79	10.44	11.46	3.75	14.86	0.84
$Ti_{0.75}$	10.23	9.37	40.41	11.14	11.29	6.19	11.18	0.19
Ti_1	7.44	9.31	30.65	9.62	10.04	9.12	23.51	0.31

3 结论

1）$CoCrMnNiTi_x$ 系高熵合金涂层成形较好，随 Ti 含量增加，涂层物相由 FCC 相变为 FCC+Laves 相。当 Ti 的摩尔分数为 0.5 时，涂层中开始出现 Laves 相，且 Laves 相分布在晶界。Ti 含量继续增加，Laves 相含量也随之增加。

2）随着 Ti 含量的增加，涂层中产生更多的 Laves 相，涂层的显微硬度不断提高，Ti_1 硬度达到 $523HV_{0.1}$，纳米压痕实验得到 Ti_1 涂层最高纳米硬度达到 6.91 GPa，相较于 Ti_0 涂层的硬度及力学性能都有较大提高。

3）涂层的耐磨性随着 Ti 含量的增加呈先增加、后降低的趋势，磨损形式由低 Ti 含量时 Ti_0 和 $Ti_{0.25}$ 的粘着磨损，逐渐转变为高 Ti 含量时的磨粒磨损，$Ti_{0.75}$ 具有最好的耐磨性。

参考文献：

[1] 赵晓男, 陈光雄, 崔晓璐, 等. 高速列车车轮多边形磨耗的形成机理及影响因素探究[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 8-13.
ZHAO Xiao-nan, CHEN Guang-xiong, CUI Xiao-lu, et al. Formation Mechanism and Influencing Factors of the Polygonal Wear of High-Speed Train Wheels[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 8-13.

[2] ZHANG Hui, HE Yi-zhu, YUAN Xiao-min, et al. Microstructure and Age Characterization of Cu-15Ni-8Sn Alloy Coatings by Laser Cladding[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5837-5842.

[3] 周子钧, 姜芙林, 宋鹏芳, 等. 激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 257-270.
ZHOU Zi-jun, JIANG Fu-lin, SONG Peng-fang, et al. Advances in Corrosion Resistance of High Entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2021, 50(12): 257-270.

[4] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375-377: 213-218.

[5] ZHANG Yong, ZUO Ting ting, TANG Zhi, et al. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.

[6] OTTO F, DLOUHÝ A, SOMSEN C, et al. The Influences of Temperature and Microstructure on the Tensile Properties of a CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5743-5755.

[7] HSU C Y, SHEU T S, YEH J W, et al. Effect of Iron Content on Wear Behavior of $AlCoCrFe_xMo_{0.5}Ni$ High-Entropy Alloys[J]. Wear, 2010, 268(5/6): 653-659.

[8] QUIAMBAO K F, MCDONNELL S J, SCHREIBER D K, et al. Passivation of a Corrosion Resistant High Entropy Alloy in Non-Oxidizing Sulfate Solutions[J]. Acta Materialia, 2019, 164: 362-376.

[9] GWALANI B, AYYAGARI A V, CHOUDHURI D, et al. Microstructure and Wear Resistance of an Intermetallic-Based $Al_{0.25}Ti_{0.75}CoCrFeNi$ High Entropy Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 197-206.

[10] HE J Y, LIU W H, WANG H, et al. Effects of Al Addition on Structural Evolution and Tensile Properties of the FeCoNiCrMn High-Entropy Alloy System[J]. Acta Materialia, 2014, 62: 105-113.

[11] SHI Yun-zhu, YANG Bin, XIE Xie, et al. Corrosion of Al xCoCrFeNi High-Entropy Alloys: Al-Content and Potential Scan-Rate Dependent Pitting Behavior[J]. Corrosion Science, 2017, 119: 33-45.

[12] MA Guo-liang, ZHAO Yong, CUI Hong-zhi, et al. Addition Al and/or Ti Induced Modifications of Microstructures, Mechanical Properties, and Corrosion Properties in CoCrFeNi High-Entropy Alloy Coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34(8): 1087-1102.

[13] SHAHMIR H, NILI-AHMADABADI M, SHAFIEE A, et al. Effect of a Minor Titanium Addition on the Superplastic Properties of a CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy Processed by High-Pressure Torsion[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 718: 468-476.

[14] 黄杰, 贺定勇, 杜开平, 等. FeCrNiMo 激光熔覆层组织与电化学腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 228-234.
HUANG Jie, HE Ding-yong, DU Kai-ping, et al. Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of FeCrNiMo Layer Fabricated by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 228-234.

（下转第 370 页）