

热喷涂与冷喷涂技术

冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层组织与性能研究冯力^{1,2}, 马凯¹, 杨伟杰¹, 王宁¹, 袁昱东¹, 李文生^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 目的 为了提升普通金属材料的表面耐腐蚀和耐磨性能, 提出了一种在普通金属材料表面制备性能良好的 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的技术工艺。方法 利用冷喷涂技术在 45[#] 钢基体上制备混合金属涂层, 再经过感应重熔技术将混合金属涂层原位合成为 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层。通过采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、能谱仪 (EDS)、显微硬度计、磨料磨损试验机等, 对涂层的相组成、显微组织、硬度、耐磨性进行分析。结果 原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层组织致密, 元素均匀分布, 合金涂层由简单的 BCC 相构成, 涂层的微观组织呈现出典型的枝晶结构。内枝晶区主要富含 Co、Cr、Fe 和 Ni, 枝晶间区则富含 Cu 和 Al。CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的显微硬度是 45[#] 钢基体的 3 倍, 在干摩擦条件下, CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层在摩擦过程中以磨粒磨损为主, 涂层在干滑动条件下的磨损率比 45[#] 钢基体的磨损率低 59%, 摩擦因数为 0.38, 约为 45[#] 钢基体的 56%, CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的磨损率为 $2.95 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。结论 使用冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层具有很高的硬度和良好的耐磨性能。

关键词: 高熵合金; 冷喷涂; 感应重熔; 微观组织; 耐磨性

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)10-0344-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.10.037

Microstructure and Properties of CuNiCoFeCrAl_{2.3} High Entropy Alloy Coating Prepared by Cold Spray Assisted in Situ SynthesisFENG Li^{1,2}, MA Kai¹, YANG Wei-jie¹, WANG Ning¹, YUAN Yu-dong¹, LI Wen-sheng^{1,2}

(1. College of Material Science and Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

收稿日期: 2021-08-17; 修订日期: 2021-11-29

Received: 2021-08-17; Revised: 2021-11-29

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFE0111400); 国家自然科学基金 (52075234); 中国博士后科学基金项目 (2018-63-200618-34); 甘肃省青年博士基金项目 (2021QB-043)

Fund: National Key R&D Plan (2016YFE0111400); National Natural Science Foundation of China (52075234); China Postdoctoral Science Foundation Program (2018-63-200618-34); Gansu Young Doctor Fund Project (2021QB-043)

作者简介: 冯力 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为冷喷涂增材制造技术、金属陶瓷复合涂层的制备与研究。

Biography: FENG Li (1981-), Male, Doctor, Professor, Research focus: manufacturing technology of cold spraying additive, preparation and research of metal ceramic composite coating.

引文格式: 冯力, 马凯, 杨伟杰, 等. 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层组织与性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 344-352.

FENG Li, MA Kai, YANG Wei-jie, et al. Microstructure and Properties of CuNiCoFeCrAl_{2.3} High Entropy Alloy Coating Prepared by Cold Spray Assisted in Situ Synthesis[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 344-352.

ABSTRACT: In recent years, the rapid development of material surface treatment technology plays a particularly important role in the progress of modern science and technology, industry and economic development. Surface treatment technology is an important method to improve and repair matrix materials. It can improve the strength, hardness, wear resistance and corrosion resistance of materials. Preparing a layer of alloy coating on the surface of ordinary industrial materials is one of the most effective measures of surface treatment. high entropy alloy coating assisted in situ synthesis by cold spraying was prepared, This method can effectively eliminate the interface between powder particles in cold spraying coating. Improve the adhesion and cohesion of the coating, The adhesion of the coating can reach 120 MPa. In this method, the high entropy alloy powder is not required to be prefabricated, and the mixed metal powder is used as the spraying material to prepare the prefabricated mixed metal coating on the substrate. High entropy alloy coating was synthesized in situ by induction remelting technique. Therefore, this method has the advantages of low preparation cost, short cycle and easy to adjust the composition of the coating. High entropy alloys have high entropy effect in thermodynamics, lattice distortion effect in structure, hysteresis diffusion effect in dynamics, "cocktail" effect in performance and stability in structure. These effects give the alloys excellent mechanical properties such as high strength, good corrosion resistance and excellent wear resistance. These new metal materials are suitable for many engineering applications, Scholars prepared high entropy alloy as surface coating for wear and corrosion conditions, which can not only improve the service life and performance of metal parts, but also reduce the cost of preparation. In order to improve the surface corrosion and wear resistance of ordinary metal materials, a technology for preparing CuNiCoFeCrAl_{2,3} high entropy alloy coating with good performance on the surface of common metal materials was proposed. Methods The mixed metal coating was prepared on 45[#] steel by cold spraying at low pressure, and then synthesized into CuNiCoFeCrAl_{2,3} high entropy alloy coating by induction remelting technology. The phase composition, microstructure, hardness and wear resistance of the coating were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD)、energy dispersive spectrometer (EDS)、microhardness tester and abrasive wear tester. Results The microstructure of CuNiCoFeCrAl_{2,3} high entropy alloy coating was compact, the elements were uniformly distributed, the alloy coating was composed of simple BCC phase, and the microstructure of the coating showed typical dendrite structure. Co、Cr、Fe and Ni are mainly abundant in the inner dendrite region, while Cu and Al are abundant in the inter-dendrite region. The microhardness of CuNiCoFeCrAl_{2,3} high entropy alloy coating is three times that of 45[#] steel alloy matrix under dry friction condition. The wear rate of CuNiCoFeCrAl_{2,3} high entropy alloy coating under dry sliding condition is 59% lower than that of 45[#] steel substrate, and the friction coefficient is 0.38. The wear rate of CuNiCoFeCrAl_{2,3} high entropy alloy coating is $2.95 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The CuNiCoFeCrAl_{2,3} high entropy alloy coating assisted by cold spraying has high hardness and excellent wear resistance.

KEY WORDS: high entropy alloy; cold spray; induction remelting; microstructure; wear resistance

2004 年叶均蔚等^[1]、Cantor 等^[2]提出一种新的合金设计的理论,称为“多主元高熵合金”。高熵合金一般由 5 种或 5 种以上的元素按照近似等原子比或等原子比合金化后,而主要元素的原子数分数为 5%~35%,次要元素的原子数分数小于 5%,所得合金的混合熵高于熔化熵,形成简单固溶体一类的合金^[3]。由于高熵合金独特的相结构,使得高熵合金具有高强度、良好的耐磨性、高稳定性^[4-6]等优异的性能,是具有广泛应用前景的涂层材料。众多学者采用不同的方法将高熵合金制备成为涂层,并推广应用于不同的工业领域。

目前,高熵合金涂层的制备工艺包括冷喷涂激光熔覆^[7]、电化学沉积^[8]、磁控溅射^[9]、冷喷涂^[10]等。Ye 等^[11]通过激光熔覆法制备了 Al_xFeCoNiCuCr 高熵合金涂层,获得了纳米结构的固溶体,研究结果表明,随着 Al 元素的增加,涂层由 FCC+BCC 向 BCC 相转变,涂层的显微硬度也会提高。Soare 等^[12]通过电化学沉积法制备了 AlCrFeMnNi 和 AlCrCuFeMnNi 高熵

合金涂层。涂层由球形、片状颗粒和直径约 500 nm 的颗粒簇组成。在 873 K 高温下热处理 2 h 可得到 BCC 固溶结构,对基材有很高的附着力。但是,用这种方法制备的涂层有很多裂纹而且涂层太薄。Huang 等^[13]使用热喷涂技术制备了 AlCrFeMo_{0.5}NiSiTi 高熵合金涂层和 AlCoCrFeMo_{0.5}NiSiTi 高熵合金涂层,涂层主要由 BCC 和 FCC 相构成,涂层的厚度约为 200 μm,合金的硬度为 700~900HV。Ang 等^[14]通过机械合金化方法研磨制备高熵合金纳米粉末,再通过等离子喷涂方法将高熵合金粉末制备成 AlCoCrFeNi 和 MnCoCrFeNi 高熵合金涂层,涂层由 FCC 和 BCC 相组成,硬度可达 4.42 GPa。冷喷涂^[15-16]属于热喷涂技术的一种,之所以叫冷喷涂,是因为其喷涂时的气流温度远低于传统热喷涂技术。冷喷涂与传统热喷涂技术相比,工作温度低,不需要高温氧化,涂层基体能保持材料颗粒的结构和成分,减少材料的氧化或相变。Yin 等^[15]采用冷喷涂技术在 45[#]钢基体上用预制的高熵合金粉

未成功制备了 FeCoNiCrMn 高熵合金涂层, 由于冷喷涂的特点, 涂层没有发生相变, 涂层保留了高熵合金粉末的相结构和高熵合金优良的力学性能。Anupam 等^[16]利用冷喷涂技术制备 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层并研究高温氧化机理, 结果表明: 在 1 100 °C 的环境下, 该涂层的表面形成一层氧化物可以保护基体 25 h, 而通过优化工艺参数可以最大限度提高涂层质量并提高涂层抗氧化性。冷喷涂技术制备的涂层, 粉末颗粒之间存在太多的界面, 降低了涂层中的附着力, 因此有学者采用涂层重熔的方法, 来提高冷喷涂层的性能^[17]。

本文采用冷喷涂辅助原位合成的方法^[18-19]制备厚度为 400 μm 的 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层。这种方法能有效消除冷喷涂涂层中粉末颗粒之间的界面, 提高涂层的附着力与内聚力, 涂层的附着力可以达到 120 MPa。使用这种方法, 不需要预制高熵合金粉末, 以混合金属单质粉末为喷涂原料在基体上制备预制混合金属涂层, 再利用感应重熔技术原位合成高熵合金涂层。因此, 这种方法制备涂层具有制备成本低、周期短、易于调整涂层成分的优点。

1 试验

1.1 涂层的制备

本试验所用原料是根据制备涂层材料要求的商用金属单质粉末 (纯度>99.5%), 将金属单质粉末机械混合 4 h 后作为冷喷涂预制原料, 冷喷涂原料的微观形貌如图 1 所示。图 1 中 Cu、Ni、Fe 粉末为树枝状的电解粉, Al、Co 粉末为球状的雾化粉, Cr 粉末为不规则形貌的破碎粉。不同的金属粉末, 在相同的冷喷涂工艺下有不同的沉积率, 冷喷涂原料的各种金属粉末含量, 按照各种金属粉末的沉积率和涂层中的元素成分比率来计算。通过试验, 得到不同金属元素上粉率的比值, 按照原子比表征为 Cu : Ni : Co : Cr : Fe : Al_{2.3}=1.7 : 1.6 : 1.6 : 1.4 : 1.3 : 1.1。最终制备的涂层的金属元素的质量分数见表 1。基体材料选

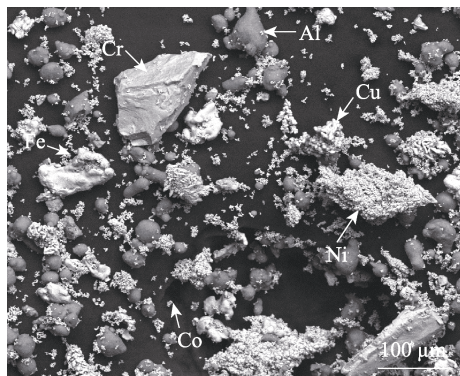


图 1 冷喷涂预制粉末微观形貌
Fig.1 Microstructure of cold-sprayed prefabricated powder

表 1 冷喷涂前设计的金属粉末各元素质量分数
Tab.1 The mass percentage of each element of metal powder designed before cold spraying

wt. %					
Al	Cu	Ni	Fe	Co	Cr
30.6	16.1	13.4	14.2	13.1	12.6

用 45[#]钢, 喷涂前用丙酮超声清洗基体表面的油污等杂质, 然后喷砂粗化处理基体表面。

1.2 涂层的微观组织及性能检测

采用白俄罗斯国立技术大学设计制造的低压冷喷涂设备 (GDU-3-15) 在 45[#]钢基体上预制混合金属涂层, 冷喷涂设备工艺参数见表 2。对冷喷涂制备的混合金属涂层进行感应重熔处理, 原位合成高熵合金涂层。感应重熔加热功率选用 1.5~2.2 kW, 加热时间为 10~15 s。

采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对冷喷涂混合金属涂层与原位合成高熵合金涂层表面进行相结构分析, 扫描速度为 4 (°)/min, 扫描步长为 0.02°, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 衍射角为 20°~90°。采用 QuantaFEG450 场发射扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 对高熵合金涂层表面微观形貌结构和微区成分进行分析。使用 HV1000 型显微硬度计测量试样的硬度, 选取维氏硬度, 在试样表面选取 5 个点测量, 然后求其平均值。采用美国 BRUKER 公司生产的 UMT-Tribolab 型摩擦设备, 以直径为 $\phi 6$ mm 的氧化铝小球作为对磨件, 在室温干滑动条件下测试合金涂层的摩擦学性能, 试验前需要将涂层和对磨件小球用酒精擦拭干净, 摩擦方式为往复式。摩擦试验参数设置为: 加载载荷 7.5 N, 摩擦行程 3 mm, 频率 3 Hz, 摩擦时间 20 min。涂层的磨损率可以用公式 (1) 计算^[20]。

$$\sigma = \frac{v}{\Sigma W} = \frac{A \cdot L}{2FTLf} \quad (1)$$

式中: σ 为磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; A 为磨损的横截面积; L 为磨损痕长度, mm; W 为累积摩擦功, $\text{N} \cdot \text{m}$; F 为施加的载荷力, N; f 为滑动频率, Hz; t 为摩擦时间, min。

表 2 冷喷涂设备工艺参数
Tab.2 Process parameters of cold spraying equipment

Working Temperature/ gas	Pressure/ °C	Spraying MPa	Spraying distance/mm	Spraying speed/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Air	490-510	0.7-0.8	10-20	0.4-0.6

2 结果与讨论

2.1 冷喷涂 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 混合金属涂层微观组织及相组成

图 2 是冷喷涂混合金属涂层横截面的微观形貌

和表面 XRD 图谱。由图 2a 可看出, 冷喷涂涂层组织致密, 孔隙小且分散, 通过 Image 软件测得涂层的孔隙率为 $0.45\%\pm0.13\%$ 。从横截面形貌图中可以看出, 基体与涂层之间以机械咬合的方式结合在一起, 结合界面存在明显的不平整。从图 2b 可以看出, 在冷喷

过程中各个金属粒子均未发生相变, 涂层中的各种元素均以金属单质相的方式存在。图 3 为图 2a 对应的 EDS 图, 各元素比较均匀地分布在涂层中, 这为下一步感应重熔原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层奠定了良好的基础。

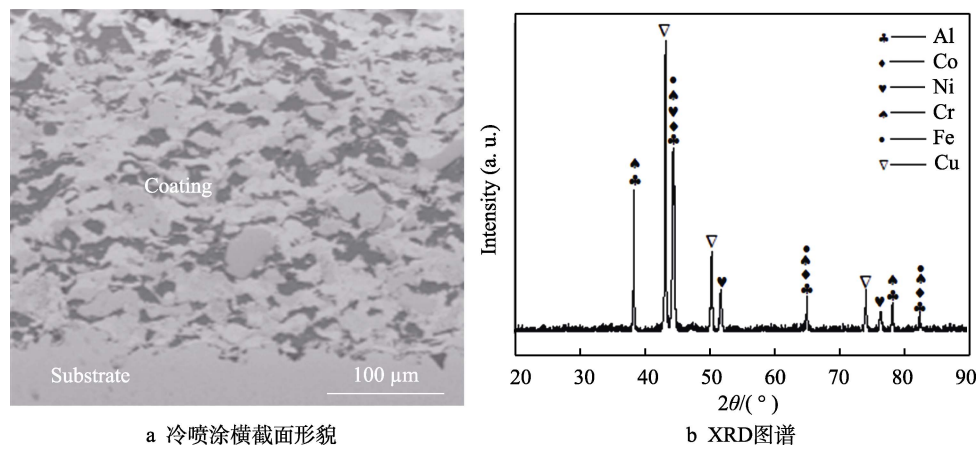


图 2 冷喷涂预制混合粉末涂层
Fig.2 Prefabricated powder coating by cold spraying: a) cross section morphology of cold spraying; b) XRD pattern; CuNiCoFeCrAl_{2.3} high-entropy alloy coating XRD

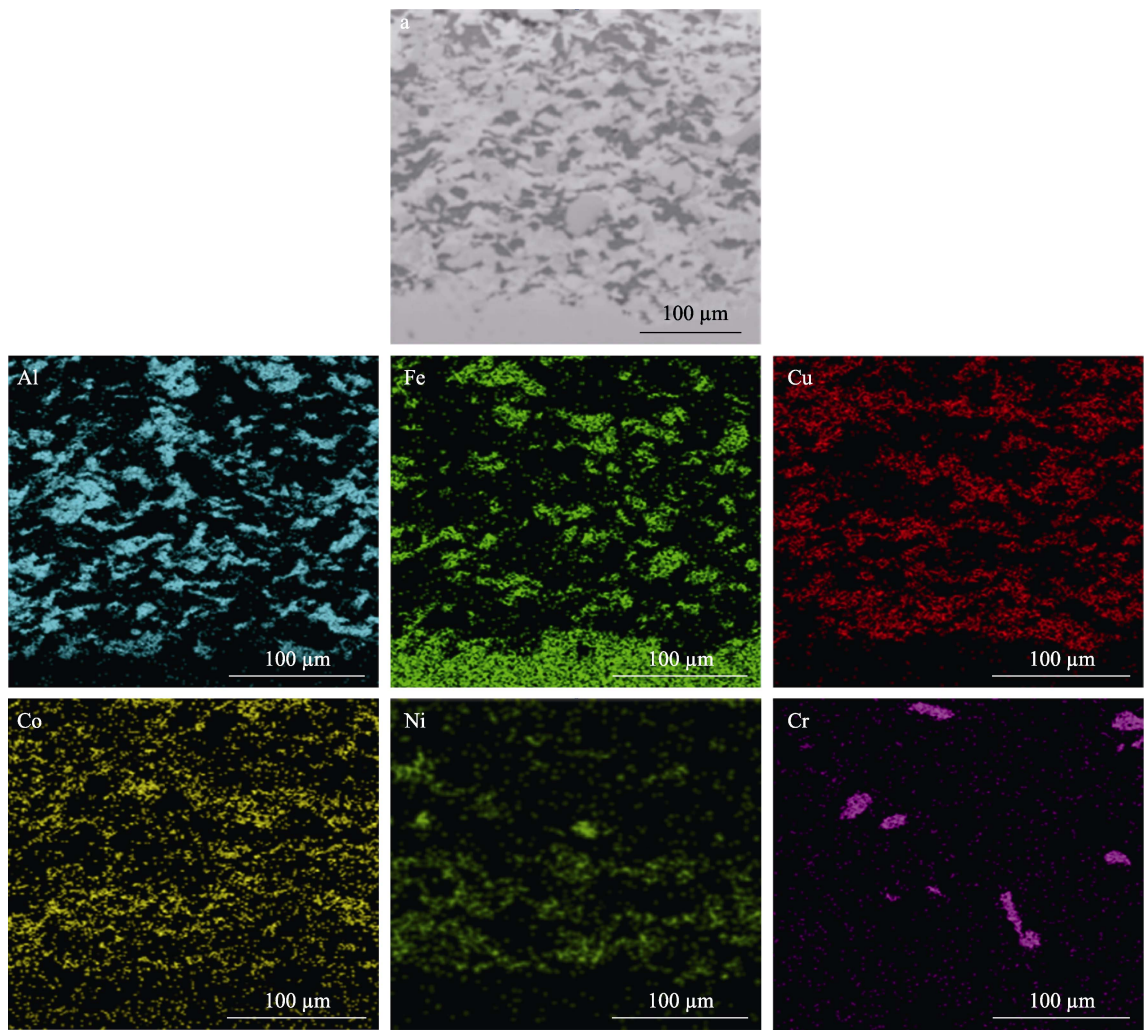


图 3 冷喷涂涂层的 EDS 分析
Fig.3 EDS analysis of cold spray coating

2.2 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的相结构

图 4a 是冷喷涂金属混合涂层经过感应重熔原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层表面宏观照片及 XRD 衍射图谱。由图 4a 可以看出, 经过感应重熔表面光滑平整, 没有明显的裂纹。说明本试验采用感应重熔工艺适合制备高熵合金涂层。由图 4b 可以看出, 涂层由单一 BCC 结构固溶体组成。由布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可得 BCC 的晶格常数为 0.372 1 nm, 衍射峰的位置 2θ 大约为 44° 、 65° 和 82° , 与 α -Fe 的位置接近。根据图 4 中的 XRD 分析, 在 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层中没有金属间化合物出现。简单固溶的高熵合金涂层可以根据以下参数确定^[21-23], 即混合熵 ΔS_{mix} , 混合熵参数 Ω , δ 是元素原子尺寸的均方差。这些参数的表达式如下:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_i^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (3)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (4)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (5)$$

式中: c_i 为各组分的原子数百分数; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T_m 为合金相变温度; H_{mix} 为混合焓; r_i 是分量 i 的原子半径; \bar{r} 是平均原子半径。

当高熵合金系统中满足 $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ 、 $\Omega \geq 1.1$ 、

$\delta \leq 6.6$, 高熵合金易于形成稳定的固溶体结构。针对本研究中的高熵合金涂层系统分析这些参数, 计算结果见表 3。CuNiCoFeCrAl_{2.3} 多组元合金形成了稳定的固溶体结构, 与 XRD 和微观组织分析结果一致。根据高熵合金的概念和高熵合金固溶体形成条件, 可以确定本文原位合成的涂层为简单的 BCC 结构的 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层。

2.3 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的微观组织

高熵合金涂层的优异性能主要来自于高熵合金晶格畸变效应。根据 Hume-Rothery 准则^[24]可以通过 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金中的原子尺寸差异计算出合金的晶格应变, CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的晶格应变是 4.13%。从晶体学角度讲, BCC 结构相对较为松散, 致密度仅为 68%^[25], BCC 相更容易发生变形以释放晶格畸变能^[26]。CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的晶格应变属于较大的晶格变形。因此, 该涂层倾向形成 BCC 结构的组织, 体现出更好的固溶强化效果。

图 5 是冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的 SEM 图。截面上涂层组织细密, 涂层与基体间有较明显的界面。由图 5b 可知, 涂层主要以树枝晶的方式生长。在图 5b 中有一些黑色斑点, 这是因为冷喷涂 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 混合金属涂层中存在少量的孔隙, 在感应重熔过程中, 孔隙中的空气会氧化涂层中的金属元素, 产生少量的 Al₂O₃ 金属氧化物。图 6 是图 5b 的面扫描分析结果, 发现各元素较均匀地分布在涂层中。

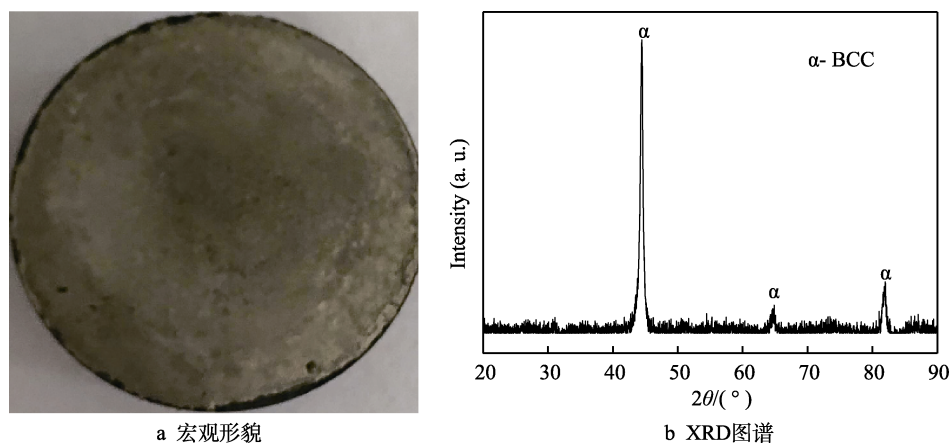


图 4 感应重熔 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的宏观照片及 XRD 图谱
Fig.4 Macropicture of induction remelting (a) and XRD pattern (b) CuNiCoFeCrAl_{2.3} high entropy alloy coating

表 3 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金固溶体形成标准条件参数值

Tab.3 Parameter values of standard conditions for the formation of CuNiCoFeCrAl_{2.3} high-entropy alloy solid solution

High entropy alloy	Mixing enthalpy (H_{mix})/(kJ·mol ⁻¹)	Entropy of mixing (S_{mix})/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	Parameters Ω	Atomic size difference (δ)/%
CuNiCoFeCrAl _{2.3}	-10.28	1.72R	8.36	5.99

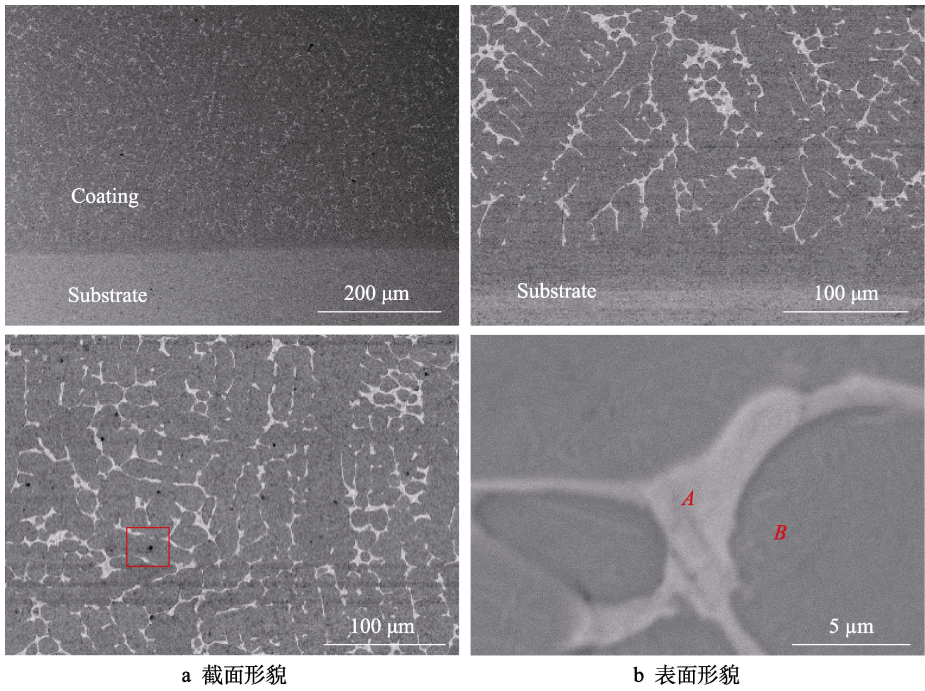


图 5 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的截面和表面形貌
Fig.5 The SEM image of the section (a) and the surface (b) of CuNiCoFeCrAl_{2.3} HEA coating

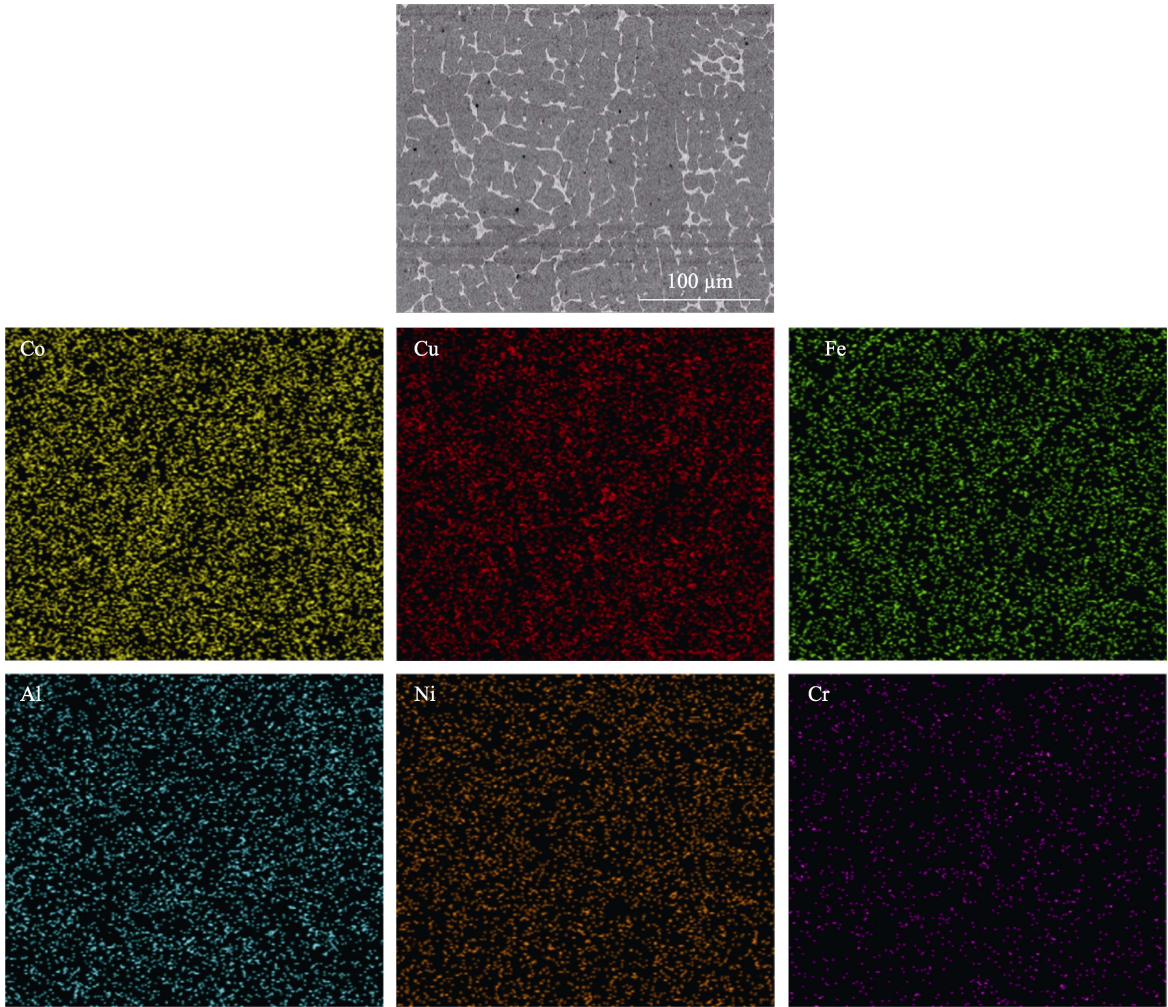


图 6 图 5b 中显微组织 SEM 及相应的 EDS 成分分析
Fig.6 The SEM micrograph of the microstructure in fig.5b and the corresponding EDS component analysis

将图 5b 中的枝晶区域定义为 A 区域, 枝晶间区域定义为 B 区域, 然后 EDS 成分分析 (分别见图 7a 和图 7b)。枝晶内区域主要富含 Co、Cr、Fe 和 Ni, 而枝晶间区域则富含 Cu 和 Al。这是因为 Cu 与 Fe、Cr、Co、Ni 元素间的混合焓均为正 (见表 4), 导致 Cu 元素与这些元素的结合能力、互溶性差, 阻止了 Cu 元素进入枝晶区域; Cu 与 Al 的混合焓低, 并且易于结合。根据非平衡凝固理论, 初次凝固区域 (枝晶区域) 富含高熔点元素 (Fe、Co、Cr、Ni), 而枝晶间区域 (即最终的凝固区域) 通常富含低熔点 (Cu)

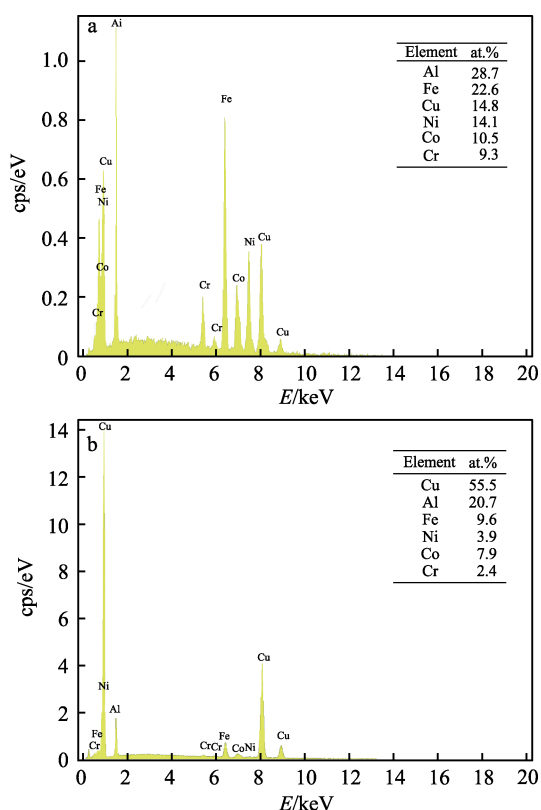


图 7 A、B 区域 SEM 形貌和相应的面谱总图
Fig.7 (a)、(b) SEM morphology and corresponding surface spectrum of A and B area

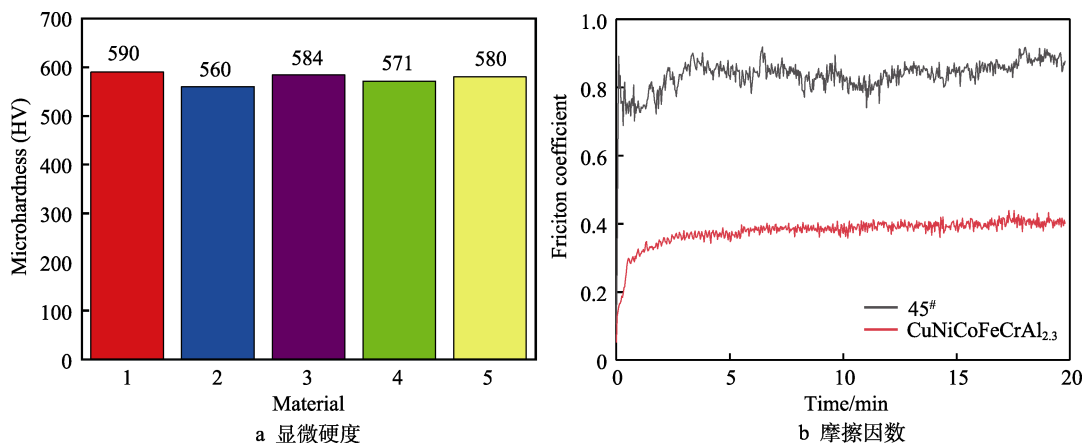


图 8 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂 45[#] 钢基体发显微硬度和摩擦因数
Fig.8 Microhardness and friction coefficient of CuNiCoFeCrAl_{2.3} high entropy alloy coated 45[#] steel matrix: a) microhardness diagram; b) friction coefficient diagram

表 4 元素间混合焓
Tab.4 Enthalpy of mixing between elements
kJ/mol

Element (atomic sizes)	Al	Fe	Co	Cr	Ni	Cu
Al (0.143 nm)	0	-11	-19	+10	-22	-1
Fe (0.127 nm)	-11	0	-1	-1	-2	+13
Co (0.126 nm)	-19	-1	0	-4	0	+6
Cr (0.128 nm)	+10	-1	-4	0	-7	+12
Ni (0.125 nm)	-22	-2	0	-7	0	+4
Cu (0.128 nm)	-1	+13	+6	+12	+4	+0

元素。EDS 成分分析发现, 枝晶区域和晶间区域的 Al 浓度非常接近, 这与 Wu 等^[27-28]的研究结果一致, 即 Al 原子比的增加有利于 BCC 相形成。

2.4 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的硬度和摩擦性能

图 8a 是对冷喷涂辅助原位合成的 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层硬度及摩擦性能的检测结果。其中图 8a 的横坐标是 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层表面随机取 5 个点进行显微硬度测试, 涂层表面硬度均匀, 不同测试点上的硬度数值波动较小, CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的平均硬度为 576HV 左右。45[#] 钢基体的显微硬度为 170HV 左右, CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层硬度高的原因是感应重熔后涂层组织由简单的 BCC 结构固溶体组成。George 等^[29]研究认为, 高熵合金的高硬度是固溶强化和晶界强化综合作用的结果。固溶强化主要是由于合金元素原子半径相差较大引起的晶格畸变, 而晶界强化则是由于感应重熔过程中的快速凝固, 即快速凝固速率会抑制晶粒长大, 导致晶界数目增加, 从而导致高熵合金涂层的硬度增加。由文献报道^[30-31]可知, 冷喷涂辅助感应重熔 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层与铸块的 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的硬度几乎相同。图 8b 是 45[#] 基体和 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵

合金涂层的摩擦曲线图, 基体 45[#]钢的摩擦因数为 0.68, CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的摩擦因数为 0.38。

图 9 是磨损表面的形貌。如图 9a 所示, 对 45[#]钢基体进行摩擦试验后, 表面有材料撕裂、剥落的痕迹, 没有明显的磨料切割痕迹, 由此可以推断 45[#]钢基体的磨损主要是黏着磨损。这是因为 45[#]钢基体硬度低、塑性好, 在摩擦过程中容易发生塑性变形。当磨损剪切点在基体材料内部时, 基体材料会发生撕裂

和转移。图 9b 是 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层摩擦试验后的表面形貌, 在磨损表面上出现了犁沟和少量材料剥落痕迹, 这说明 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的磨损以磨粒磨损为主。材料的硬度越高, 耐磨性越好^[32]。表 5 是 45[#]钢基体和 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的磨损率, 45[#]钢基体的磨损率为 $6.44\times 10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的磨损率 $2.95\times 10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

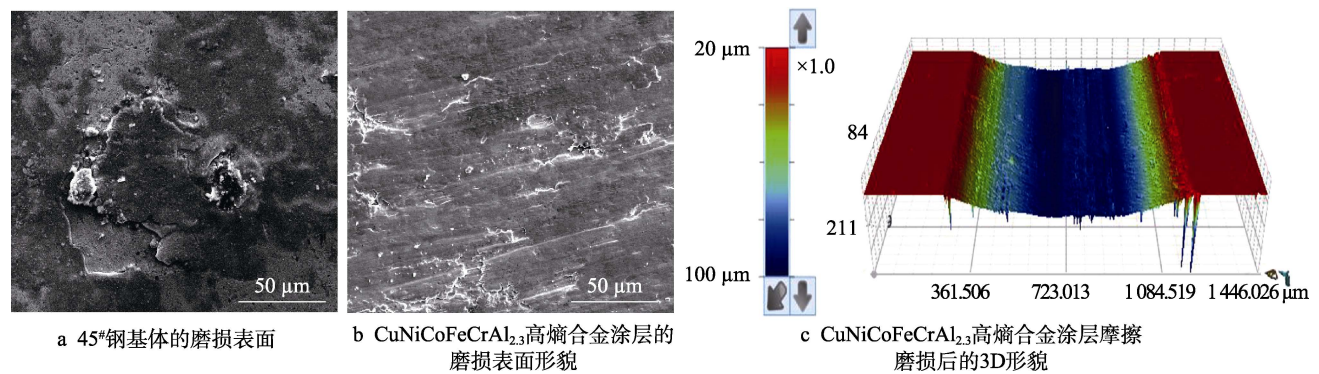


图 9 磨损表面的形貌
Fig.9 Shows the wear surface morphology of 45[#] steel matrix wear surface (a), CuNiCoFeCrAl_{2.3} HEA coating wear surface morphology (b), CuNiCoFeCrAl_{2.3} high entropy alloy coating after friction wear 3D morphology (c)

表 5 是 45[#]钢基体和 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的磨损率
Tab.5 Shows the wear rate of 45[#] steel matrix and CuNiCoFeCrAl_{2.3} high entropy alloy coating

Alloy	Wear rate/(mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)
45 [#] stell matrix	6.44×10^{-5}
CuNiCoFeCrAl _{2.3} High entropy alloy coating	2.95×10^{-5}

3 结论

- 1) 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层主要由单一的 BCC 固溶相组成, 其微观结构主要由树枝晶组织, Cu 在枝晶间区域富集, 而 Fe、Co、Cr、Ni 分布在枝晶内部, Al 均匀分布在 2 个区域。
- 2) 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的显微硬度为 576HV 左右, 是 45[#]钢基底的 3 倍。
- 3) 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的平均摩擦因数为 0.38, 约为 45[#]钢基底的 56%, 在干滑动条件下, 冷喷涂辅助原位合成 CuNiCoFeCrAl_{2.3} 高熵合金涂层的磨损率为 $2.95\times 10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 比 45[#]钢基材低 59%。

参考文献:

[1] YE H 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] 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.

[3] OTTO F, YANG Y, BEI H, et al. Relative Effects of Enthalpy and Entropy on the Phase Stability of Equiatomic High-Entropy Alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(7): 2628-2638.

[4] QIU Yao, THOMAS S, GIBSON M A, et al. Corrosion of High Entropy Alloys[J]. NPJ Materials Degradation, 2017, 1: 15.

[5] 赵伊, 曹京宜, 方志刚, 等. 耐蚀高熵合金在岛礁装备中的应用前景[J]. 装备环境工程, 2021, 18(11): 42-50.

ZHAO Yi, CAO Jing-yi, FANG Zhi-gang, et al. Application Prospects of Corrosion-resistant High-entropy Alloys in Island and Reef Equipment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(11): 42-50.

[6] FU Zhi-qiang, JIANG Lin, WARDINI J L, et al. A High-Entropy Alloy with Hierarchical Nanoprecipitates and Ultrahigh Strength[J]. Science Advances, 2018, 4(10): 8712.

[7] LIU Jing-da, GUAN Yu-xin, XIA Xue-chen, et al. Laser Cladding of Al_{0.5}CoCrCuFeNiSi High Entropy Alloy Coating without and with Yttria Addition on H13 Steel[J]. Crystals, 2020, 10(4): 320.

[8] 张玉林, 庞雅洁, 海潮, 等. 钛合金表面微弧氧化涂层在模拟海洋环境下摩擦腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(6): 42-50.

ZHANG Yu-lin, PANG Ya-jie, HAI Chao, et al. Tribo-

- corrosion Behaviours of Microarc Oxidation Coating on Titanium Alloy Surface in Simulated Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(6): 42-50.
- [9] ZENG Qun-feng, XU Ya-ting. A Comparative Study on the Tribocorrosion Behaviors of AlFeCrNiMo High Entropy Alloy Coatings and 304 Stainless Steel[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101261.
- [10] LEHTONEN J, KOIVULUOTO H, GE Yan-ling, et al. Cold Gas Spraying of a High-Entropy CrFeNiMn Equiatomic Alloy[J]. Coatings, 2020, 10(1): 53.
- [11] YE Xiao-yang, MA Ming-xing, CAO Y, et al. The Property Research on High-Entropy Alloy $\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$ Coating by Laser Cladding[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 303-312.
- [12] SOARE V, BURADA M, CONSTANTIN I, et al. Electrochemical Deposition and Microstructural Characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi High Entropy Alloy Thin Films[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 533-539.
- [13] HUANG P K, YE H J W, SHUN T T, et al. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(12): 74-78.
- [14] ANG A S M, BERNDT C C, SESSO M L, et al. Plasma-Sprayed High Entropy Alloys: Microstructure and Properties of AlCoCrFeNi and MnCoCrFeNi[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(2): 791-800.
- [15] YIN Shuo, LI Wen-ya, SONG Bo, et al. Deposition of FeCoNiCrMn High Entropy Alloy (HEA) Coating via Cold Spraying[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(6): 1003-1007.
- [16] ANUPAM A, KUMAR S, CHAVAN N M, et al. First Report on Cold-Sprayed AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy and Its Isothermal Oxidation[J]. Journal of Materials Research, 2019, 34(5): 796-806.
- [17] HAN Chao, MA Li, SUI Xu-dong, et al. Influence of Low Energy Density Laser re-Melting on the Properties of Cold Sprayed FeCoCrMoBCY Amorphous Alloy Coatings[J]. Coatings, 2021, 11(6): 695.
- [18] 冯力, 王贵平, 安国升, 等. 一种原位合成低压冷喷涂 CuNiCoFeCrAl_(2.8) 高熵合金涂层的制备方法[P]. CN110344047A, 2019-10-18.
- FENG Li, WANG Gui-ping, AN Guo-sheng, et al. Preparation Method of In situ Synthetic Low Pressure Cold Spraying CuNiCoFeCrAl(2.8) High Entropy Alloy Coating[P]. CN110344047A, 2019-10-18.
- [19] 冯力, 胡昱轩, 李文生, 等. 冷喷涂辅助原位合成 CuFeCrAlNiTi 高熵合金涂层的组织性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 194-202.
- FENG Li, HU Yu-xuan, LI Wen-sheng, et al. Microstructure and Properties of CuFeCrAlNiTi High Entropy Alloy Coating Prepared by Cold Spray Assisted In-Situ Synthesis[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 194-202.
- [20] WANG Ying, LU Xiao-xing, YUAN Ning-yi, et al. A Novel Nickel-Copper Alternating-Deposition Coating with Excellent Tribological and Antibacterial Property[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156222.
- [21] 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.
- [22] YANG X, ZHANG Y. Prediction of High-Entropy Stabilized Solid-Solution in Multi-Component Alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2-3): 233-238.
- [23] GUO Sheng, HU Qiang, NG C, et al. More than Entropy in High-Entropy Alloys: Forming Solid Solutions or Amorphous Phase[J]. Intermetallics, 2013, 41: 96-103.
- [24] ZHOU Y J, ZHANG Y, WANG F J, et al. Phase Transformation Induced by Lattice Distortion in Multiprincipal Component CoCrFeNiCu_xAl_{1-x} Solid-Solution Alloys[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(24): 241917.
- [25] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- YU Yong-ning. Principle of Metal Science[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [26] GUO Lin, WU Wen-qian, NI Song, et al. Effects of Annealing on the Microstructural Evolution and Phase Transition in an AlCrCuFeNi₂ High-Entropy Alloy[J]. Micron, 2017, 101: 69-77.
- [27] CHUANG Ming-hao, 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): 6308-6317.
- [28] [28] WU J M, LIN S J, YE H J W, et al. Adhesive Wear Behavior of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloys as a Function of Aluminum Content[J]. Wear, 2006, 261(5-6): 513-519.
- [29] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-Entropy Alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(8): 515-534.
- [30] JOSEPH J, HAGHDADI N, SHAMLAYE K, et al. The Sliding Wear Behaviour of CoCrFeMnNi and Al_xCoCrFeNi High Entropy Alloys at Elevated Temperatures[J]. Wear, 2019, 428-429: 32-44.
- [31] TIAN Fu-yang, VARGA L K, CHEN Nan-xian, et al. Empirical Design of Single Phase High-Entropy Alloys with High Hardness[J]. Intermetallics, 2015, 58: 1-6.
- [32] QIU Xing-wu. Microstructure, Hardness and Corrosion Resistance of Al₂CoCrCuFeNiTi_x High-Entropy Alloy Coatings Prepared by Rapid Solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 359-364.

责任编辑: 万长清