

钛合金表面激光熔覆 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的摩擦磨损和高温抗氧化性能

邱英南, 刘洪喜, 张晓伟, 陈林, 刘径舟, 蔺健全, 郝轩弘, 王悦怡

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 为提高钛合金的摩擦磨损和高温抗氧化性能, 采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V (TC4) 钛合金表面制备了近等原子比的 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金 (HEA) 涂层。借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 等分析了涂层的物相组成和显微组织; 利用 HDX-1000 维氏硬度仪测试了熔覆层显微硬度; 通过 UMT-3 摩擦磨损试验机和 GSL-1400X 型管式电阻炉分别测试了 HEA 涂层的摩擦磨损性能和高温抗氧化性能。结果表明, HEA 涂层主要由面心立方 (fcc)、体心立方 (bcc) 二元共晶相组成; HEA 涂层最高显微硬度 $HV_{0.2}$ 为 10 990 MPa, 是基体 TC4 的 3.29 倍; 涂层摩擦系数为 0.31, 磨损体积为 $1.79 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$, 分别为基体的 59.62% 和 12.01%; 在 800 °C 恒温下氧化 50 h 后, HEA 涂层的氧化增重为 1.49 mg, 仅为基体的 16.37%。激光熔覆高熵合金 AlCoCrFeMoVTi 涂层能显著改善 Ti6Al4V 钛合金的摩擦磨损和高温抗氧化性能。

关键词: 高熵合金涂层; 激光熔覆; 钛合金; 摩擦磨损; 高温抗氧化性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2883-09

Ti6Al4V (TC4) 钛合金因具有质轻、密度低、比强度和屈强比高、耐蚀性好、可焊接性优良等特点而被广泛用作航空航天、石油化工、汽车船舶等行业中的重要结构材料。然而, 由于钛合金普遍存在着硬度低、摩擦磨损和高温抗氧化性能差等固有不足, 限制了其作为结构材料在复杂服役环境下的进一步大面积推广^[1-3]。

为改善钛合金在复杂服役环境下的使用性能, 近年来钛合金表面改性技术得到了广泛研究。目前有关钛合金的表面改性技术主要有热化学氧化法、电镀、气相沉积、离子注入、化学镀、微弧氧化等。但这些技术普遍存在着涂覆层较薄、抗冲击性能较差、与基体结合强度低、受环境保护制约等问题, 难以使钛合金的综合性能满足实际工况需要^[4-8]。

激光熔覆是一种新型的表面改性技术, 由于其具有快熔快凝、热影响区小、稀释率低、节省材料、熔覆层晶粒细小、无污染等优点, 近年来在 TC4 合金表面改性领域得到了大量应用^[9]。张显等人^[10]通过激光熔覆技术在钛合金表面制备 Ni-Al 涂层, 探究了 Cr 含量对涂层组织的影响, 发现 Cr 的添加有利于激光熔覆涂层中 α -Cr 相的析出和 TiNi/Ni₂AlTi 共晶组织的生成, 能有效降低熔覆层的室温脆性, 提高塑韧性及耐磨性能。谭金花等人^[11]分析了激光扫描速度对钛合金表面

激光熔覆涂层组织和性能的影响, 认为加快激光扫描速度能降低熔覆层磨损量和摩擦系数, 从而提高熔覆层的硬度和耐磨性。

但由于激光熔覆技术存在激冷激热和熔覆层与基材热物性参数不匹配的特点, 使得熔覆层物相复杂, 熔覆层中易出现气孔、裂纹等缺陷。因此, 设计并制备具有物相结构简单, 无气孔和裂纹且综合性能优异的激光熔覆涂层便显得极为迫切。

传统的合金设计主要以 1 种或 2 种元素为主, 添加少量其他合金元素改善合金性能。叶均蔚教授在研究非晶合金的基础上, 突破传统合金设计思想, 首次提出等摩尔多组元合金设计理念, 并将其定义为高熵合金。高熵合金一般为不少于 5 种的金属元素按照等摩尔比或近似等摩尔比进行合金化而成, 具有高强度、高硬度、耐磨耐蚀等优异性能^[12]。研究表明, 高熵合金体系存在高的混合熵和低的吉布斯自由能, 在凝固过程中, 倾向于形成简单面心立方 (fcc) 或体心立方 (bcc) 固溶体结构, 而不是多种复杂的金属间化合物^[13,14], 在热力学上具有高熵效应, 结构上具有晶格畸变效应, 动力学上具有迟滞扩散效应, 性能上具有鸡尾酒效应^[15,16]。

鉴于此, 设计并采用激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面制备 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层, 研究熔覆

收稿日期: 2020-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (11674134, 61963021)

作者简介: 邱英南, 男, 1996 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: diyngnan@stu.kust.edu.cn

层的组织结构、微观形貌、显微硬度、耐磨性以及高温抗氧化性能，以期为提高钛合金表面摩擦磨损和高温抗氧化性能提供理论基础和新的技术途径。

1 实验

1.1 涂层选择依据

高熵合金成分设计一般应选择混合焓值高，电负性相近，原子半径相差较小的合金元素，以促进合金形成固溶体。通常从高熵合金热力学、动力学以及合金性能等方面来进行综合考虑。在 CoCrFe 系高熵合金基础上加入 Al、Ti、Mo、V 元素。Al 会使晶体结构由胞状晶向树枝晶转变，使涂层耐磨性增加；Ti 的原子半径较大，可增加晶格畸变，有利于形成 bcc 晶格；Mo 具有较大晶格畸变和固溶强化作用；V 会使合金组织明显细化，强度、硬度得到改善^[17, 18]。选择 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金的理论依据如式 (1) 至式 (7) 所示。

系统吉布斯自由能：

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

系统混合焓和混合熵：

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}} C_i C_j \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (3)$$

在式 (1) ~ (3) 中， T 为绝对温度， ΔG_{mix} 为系统 Gibbs 自由能， ΔH_{mix} 为系统混合焓； ΔS_{mix} 为系统混合熵，

$\Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}}$ 为合金中任两元素 A 和 B 的液态混合焓； C_i 和 C_j 分别表示第 i 种组元（成分）和第 j 种组元原子分数（物质的量比）； n 为合金中总组元数目， R 为气体常数。

合金体系的原子半径差：

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

合金体系的价电子浓度：

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n C_i (\text{VEC})_i \quad (5)$$

合金体系的电负性差：

$$\Delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(x_i - \sum_{i=1}^n C_i x_i\right)^2} \quad (6)$$

在式 (4) ~ (6) 中， δ 为原子半径差， r_i 为每个元素的原子半径，VEC 为系统价电子浓度， $(\text{VEC})_i$ 为第 i 个元素的价电子浓度， Δx 为系统电负性差， x_i 为第 i 个元素

的电负性。

高熵合金特征参数：

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (7)$$

在式 (7) 中， T_m 为合金体系的理论熔点， Ω 为高熵合金体系特征参数。

不同参数计算结果如表 1 所示。依文献[19, 20]，可判定出 AlCoCrFeMoVTi 涂层体系符合高熵合金设计原则。

1.2 实验材料和工艺

实验用 TC4 双相钛合金基材试样的尺寸为 52 mm×10 mm×4 mm。用 200#、400#砂纸打磨试样（较粗砂纸可降低对激光的反射），去除表面的油渍及氧化层。用乙醇超声波清洗，烘干后放在 70 °C 干燥箱中干燥 1 h。将纯度为 99.9% 的 Al、Co、Cr、Fe、Mo、V、Ti 粉按照等摩尔配比称量好后置于球磨机中进行球磨，球磨转速为 45 r min⁻¹，球料比 15:1，球磨时间 3 h。将球磨均匀的粉末按质量分数为 96% 的合金粉末与 4% 的无水乙醇混合，直至合金粉末粘稠，将合金粉末均匀预置在 TC4 钛合金基体表面。预置层尺寸为 52 mm×4 mm×1 mm。

采用 GS-TFL-6000 型 6 kW 横流多模 CO₂ 激光器进行熔覆，光斑直径 3.5 mm，熔覆过程中通入氩气作为保护气体，气流量为 20 L min⁻¹，激光功率 3.7 kW，扫描速度 350 mm min⁻¹。

1.3 表征手段

采用 D/MAX-3BX 型 X 射线衍射仪 (Cu 阴极靶，K α 线波长 0.154 06 nm) 分析熔覆层表面的物相结构。管压 40 kV，管流 15 mA，衍射角范围 20°~90°，扫描速率 10° min⁻¹，扫描步长 0.02°，连续扫描模式。利用 SM-5310 型扫描电镜 (SEM) 及其自带 Phoenix+OIM 能谱仪 (EDS) 分析涂层截面物相组织、微观形貌和化学组成。通过 HDX-1000 型维氏显微硬度仪测试熔覆层显微硬度，载荷约 2 N，持续时间 15 s。借助美国 CETR 公司产的 UMT-3 摩擦试验机测试涂层摩擦磨损性能。摩擦方式为线性往复运动，载荷 25 N，摩擦时间 20 min。涂层高温抗氧化性能通过 GSL-1400X 型管式电阻炉测定。循环氧化，恒温氧化温度 800 °C，氧化时长 50 h，每隔 5 h 测量涂层试样的氧化增重，并绘制氧化动力学曲线。

表 1 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金体系的相关参数

Table 1 Relative parameters of AlCoCrFeMoVTi HEA system

$\Delta S_{\text{mix}}/$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{mix}}/$ kJ mol ⁻¹	δ	Ω	VEC	Δx
16.21	-7.69	5.89	3.53	5.86	0.147

2 结果与分析

2.1 涂层 XRD 物相分析

图 1 是激光熔覆 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的 XRD 图谱。可计算出图 1 中 fcc 所标记 3 个衍射峰的 $\sin^2\theta$ 比值为 3.00:4.15:8.64 (近似为 3:4:8); bcc 所标记 3 个衍射峰 $\sin^2\theta$ 比值为 2.00:3.97:5.98 (近似为 2:4:6)。根据点阵消光规律, XRD 谱线中不同衍射角处 $\sin^2\theta$ 比值为 2:4:6:8:10:… 和 3:4:8:11:12:… 时, 合金晶体结构分别为体心 (bcc) 和面心 (fcc) 立方结构。因此, 图 1 中 bcc 标记的衍射峰物相应为 bcc 结构, fcc 标记的衍射峰物相应为 fcc 结构。AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层则为 fcc+bcc 的混合组织。由于高熵效应, 涂层中物相数量只有 2 个, 这是因为对于七元合金体系, 金属间化合物的熵小于其混合熵, 系统电负性差降低, 金属间脆性化合物生长受到抑制, 从而使高熵合金涂层形成简单的 fcc 和 bcc 结构^[21-24]。XRD 图谱中最强峰具有简单 bcc 结构, 通过与现有标准 PDF 卡片进行比对, 发现其强度和位置与 Co、Cr、Fe 的衍射峰相似, 这就说明 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层在激光熔覆过程中形成了以 (Co、Cr、Fe) 相为基的固溶体。

涂层 XRD 衍射峰较宽, 这是因为在较高激光功率和较低扫描速度的共同作用下, 熔池凝固后出现不均匀胀缩, 产生残余应力, 使原子间发生晶格畸变所致。同时由于扫描速度较慢, 激光束在材料表面作用时间较长, 也会使晶粒产生细化。晶粒细小会导致衍射峰宽化。表 2 是根据谢乐公式计算所得到的图 1 中衍射峰相应数据。

2.2 涂层显微组织分析

图 2 是 AlCoCrFeMoVTi 涂层的显微组织。由图 2a 可以看出, 涂层质量良好, 与基体呈冶金结合。涂

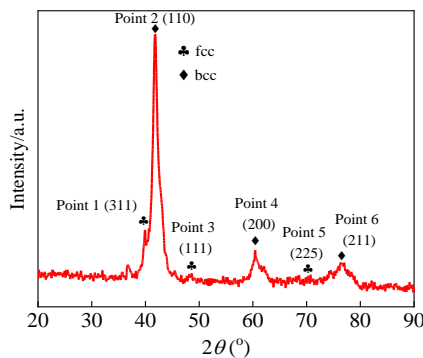


图 1 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of AlCoCrFeMoVTi HEA coating

表 2 图 1 中不同位置点的衍射峰数据

Table 2 Diffraction peak data of different points in Fig.1

Point	Phase	$2\theta/(\circ)$	$\sin 2\theta$	$hkl(\text{fcc})$	$hkl(\text{bcc})$
1	fcc	40.079	0.117	(311)	-
2	bcc	41.825	0.127	-	(110)
3	fcc	47.427	1.162	(111)	-
4	bcc	60.327	0.252	-	(200)
5	fcc	70.943	0.337	(225)	-
6	bcc	76.082	0.38	-	(211)

层主要由等轴晶 (equiaxed crystal)、树枝晶 (dendrite)、柱状晶 (columnar crystal) 以及晶间组织 (intergranular structure) 组成。图 2b 为熔覆区与结合区交界处的微观组织。在激光束作用下, 由于涂层的快速升温 and 冷却, 凝固速率增加, 熔覆区温度梯度降低, 在固-液界面前沿的过冷度增加, 因而这个区域有利于形核, 形成分布均匀的柱状枝晶且垂直于基体。图 2c 为熔覆区下半部分的局部放大微观形貌, 结合区部位有一些微小的气孔, 这是因为 Al 在高温下气化, 在快速凝固过程中未能及时排除而产生。结合区晶体类型多为等轴树枝晶, 且大多数的二次枝晶臂近乎垂直于一次枝晶臂。

图 2d 为熔覆区上半部分显微形貌。可见晶粒为花瓣状等轴晶和少量类枝晶组织。图 3 为图 2d 放大后显微组织形貌及对应的 EDS 元素面扫描。花瓣状等轴晶中的主要组成元素为 Mo, 黑色类枝晶组织 (black structure) 中富含 Ti, Co 主要存在于晶间组织, Cr 在花瓣状等轴晶及晶间组织中含量较高, Al、Fe、V 3 种元素的分布较为均匀。由于涂层中各主元的熔点差异较大, Mo、V 元素熔点较高, 优先结晶形成 bcc 相。Ti 的原子半径比其他元素 (Mo、V、Al) 大, 故熔入 bcc 中的 Ti 使得晶格不稳定, 产生较大的晶格畸变, 在凝固过程中被排斥, 所以 Ti 在 bcc 相的固溶度较小。

2.3 涂层显微硬度

图 4 为显微硬度测试打点示意图和涂层的显微硬度变化曲线。可以看出, 涂层硬度曲线分为熔覆区、热影响区、基体 3 部分, 由于结合区较窄, 故未在图 4b 中显示。熔覆涂层表面的显微硬度 $HV_{0.2}$ 值较高, 随后小幅度降低, 基本在 9500~10 990 MPa 范围内波动, 在热影响区突降到基体硬度。高熵合金涂层的显微硬度 $HV_{0.2}$ 最高达到了 10 990 MPa, 基体为 3340 MPa, 是基体 TC4 的 3.29 倍。这是由于各元素的原子半径不同, 使得固溶体内存在晶格畸变, 涂层中 bcc 相结构的晶格畸变更严重, 其固溶强化效果更为显著, 使得涂层具有较高硬度。此外, 高能激光束的激热激冷使得晶粒结构变得细小且致密, 晶粒细化也会提高涂层的显微硬度。

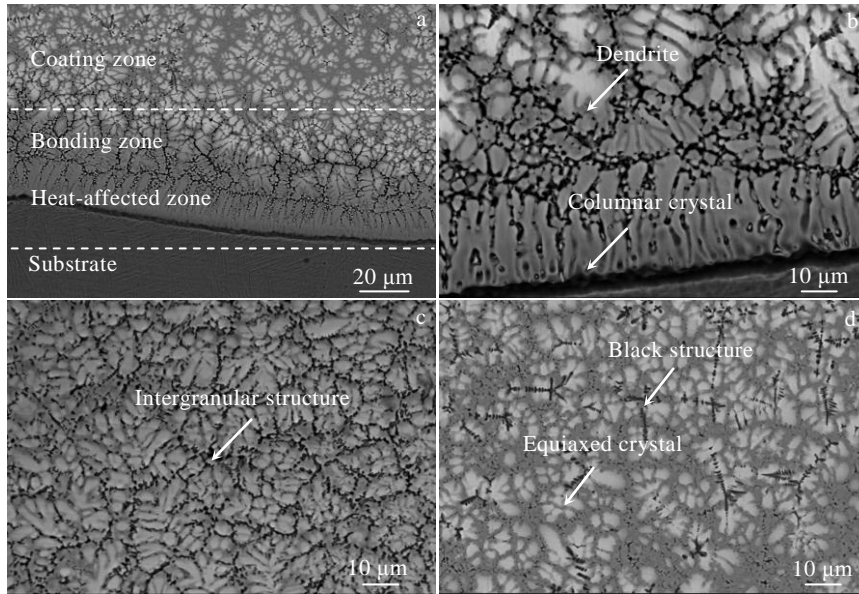


图 2 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的显微形貌

Fig.2 Microstructures of AlCoCrFeMoVTi HEA coating: (a) coating zone-bonding zone-heat affected zone-substrate, (b) affected zone showing columnar crystal, (c) bonding zone showing dendrite, and (d) coating zone showing equiaxed crystal

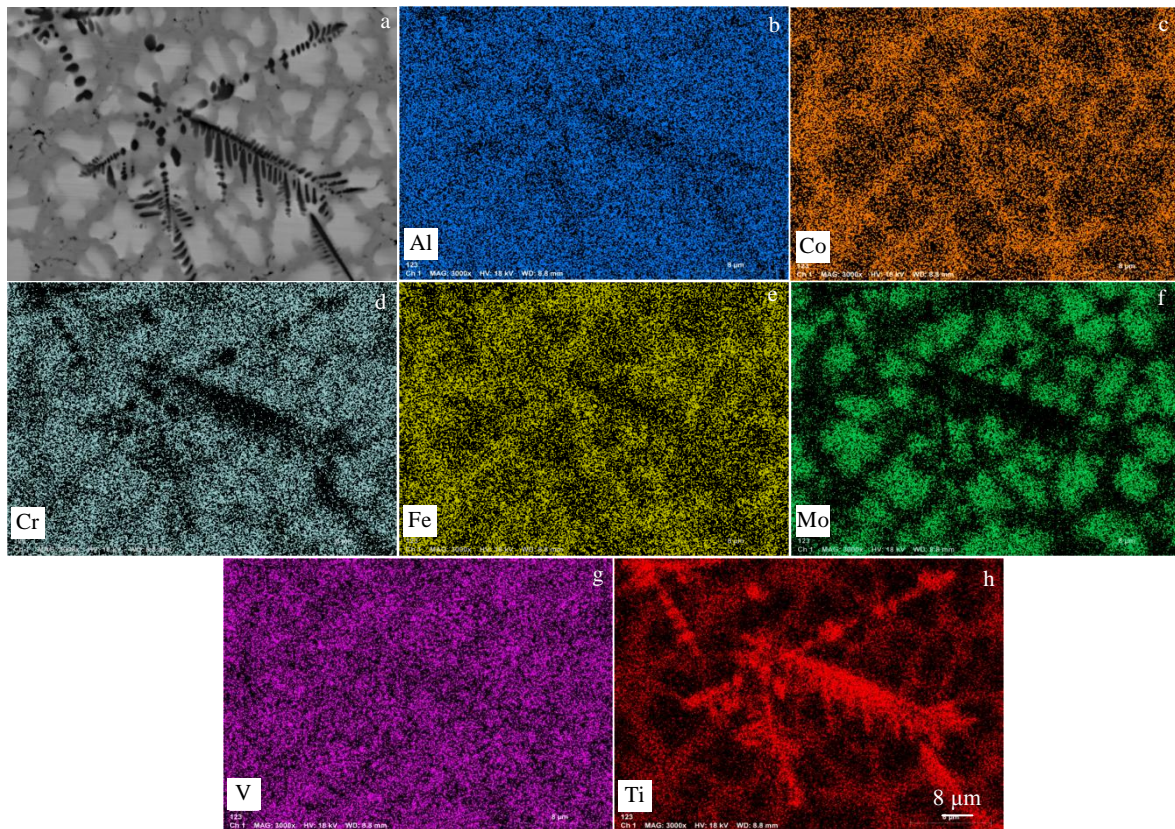


图 3 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层微观组织形貌及其 EDS 元素面扫描

Fig.3 Microstructure (a) and EDS element mappings of Al (b), Co (c), Cr (d), Fe (e), Mo (f), V (g), and Ti (h) for AlCoCrFeMoVTi HEA coating

2.4 涂层的摩擦磨损性能

图 5 为 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体 TC4 钛合金的摩擦系数曲线。摩擦磨损实验初期, 试样的摩擦系数陡然上升, 随着时间的延长而趋于稳定。采用 3 次摩擦磨损实验求平均值的方法得出在 25 N 载荷、线性往复摩擦 20 min 情况下, 平滑状态时基体 TC4 钛合金的摩擦系数平均值为 0.52、AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的摩擦系数平均值为 0.31。即相同条件下, 涂层摩擦系数仅为钛合金基体的 59.62%。由此可以看出, 高熵合金熔覆层明显提高了基体 TC4 钛合金的摩擦性能。

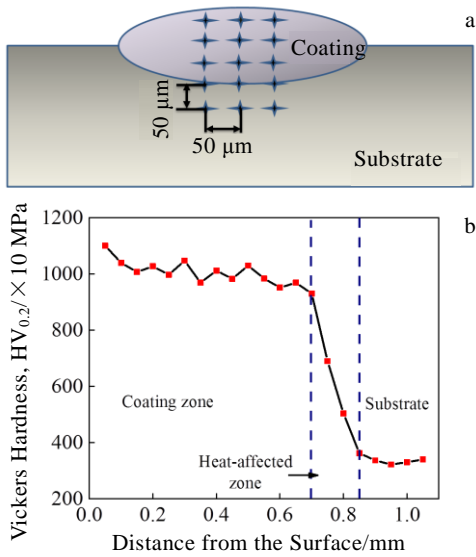


图 4 显微硬度打点示意图和 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的横截面显微硬度分布

Fig.4 Microhardness marking intention (a) and microhardness distribution (b) of cross section of AlCoCrFeMoVTi coating

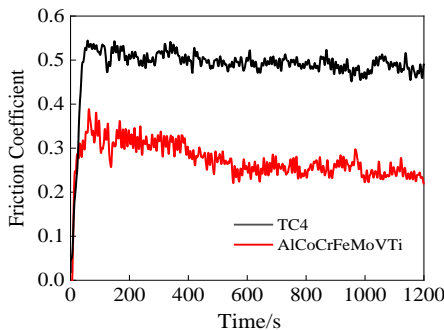


图 5 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体 TC4 的摩擦系数
Fig.5 Friction coefficient of AlCoCrFeMoVTi HEA coating and TC4 substrate

表 3 列出了高熵合金涂层和钛合金基体的相关磨损数据。可以看出, AlCoCrFeMoVTi 涂层的耐磨性较基体 TC4 钛合金有明显提高。相同条件下, 涂层的磨损体积为 $1.79 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$, 基体 TC4 为 $14.91 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$, 涂层耐磨性是基体 TC4 的 12.01%。这主要是因为合金粉末中含有易氧化的 Al 元素, 在高速摩擦过程中产生的热量导致合金表面迅速被氧化、形成 Al_2O_3 黏着在摩擦副表面, 起到了润滑作用, 从而提高了合金涂层的摩擦磨损性能^[25]。V 元素增大了晶格畸变程度, 提高了涂层表面硬度, 增大了摩擦表面的塑性变形抗力, 进而有效提高了熔覆涂层的耐磨性能。在较高激光功率和较低扫描速度的共同作用下, 合金粉末熔化充分, 凝固过程中过冷度较大, 晶体形核快, 晶粒细化程度高, 故耐磨性和硬度较高。根据上面 XRD 物相分析, AlCoCrFeMoVTi 涂层显微结构中产生了较多 bcc 固溶体, 这也会使涂层的耐磨性得到一定程度改善 (一般认为 bcc 结构较 fcc 结构耐磨)。此外, 根据 Archard 关系^[26]可知, 材料耐磨性通常会随着硬度的增加而提高, 故钛合金表面高硬度高熵合金 AlCoCrFeMoVTi 涂层的存在也是其耐磨性得以提高的主要原因之一。

图 6 是 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体的磨损轨迹曲线。图 7 是其相应的磨损三维形貌。基体 TC4 钛合金的磨损形貌为锯齿状, 这是因为其硬度较低, 摩擦过程中产生碎屑, 存在粘滑现象, 从而使基体表面发生了严重塑性变形, 出现平行于滑动方向的犁沟, 因而磨损形貌不规则^[27]。

图 8 是磨损后 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体的微观表面形貌。可以看出, TC4 钛合金基体表面划痕严重, 有明显磨损痕迹, 金属磨屑聚集在犁沟处。EDS 能谱显示颗粒状磨屑成分由 Al、Ti 组成。这是因为在摩擦磨损过程中, 硬度低的 TC4 在摩擦副往复作用下发生疲劳脱落, 且 Al_2O_3 摩擦球长时间的往复摩擦也会脱落少量磨屑, 其磨损机理主要为磨粒磨损和疲劳磨损。高熵合金涂层的磨痕较浅, 表面较为光滑, 有少量金属颗粒脱落。由 EDS 能谱分析可知, 颗粒

表 3 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体 TC4 的摩擦磨损数据

Table 3 Friction and wear experimental data of AlCoCrFe-MoVTi HEA coating and TC4 titanium alloy substrate

Material	Friction coefficient	Wear volume/ $\times 10^{-4} \text{ mm}^3$
TC4 alloy	0.52	14.91
HEA coating	0.31	1.79

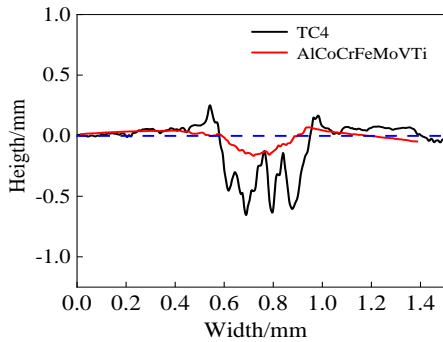


图 6 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体 TC4 的磨损轨迹剖面图

Fig.6 Profile of wear track for AlCoCrFeMoVTi HEA coating and TC4 titanium alloy substrate

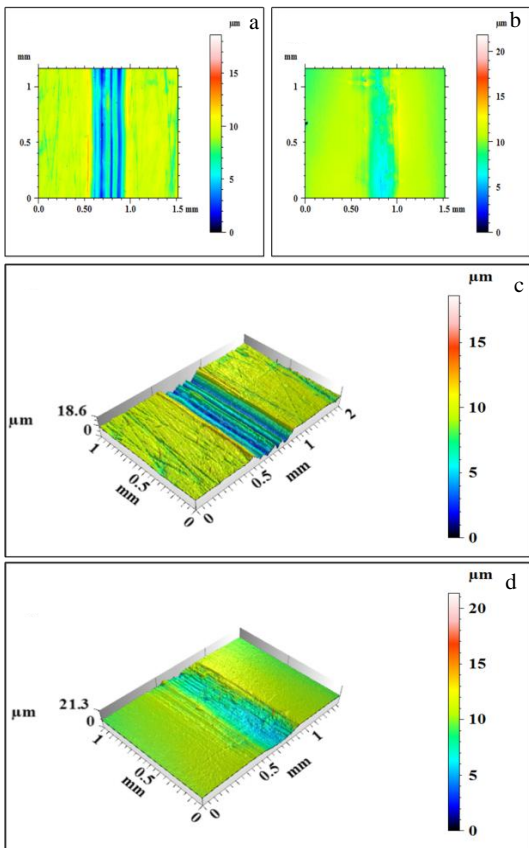


图 7 基体 TC4 与 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的磨损三维形貌

Fig.7 Three dimensional wear morphologies of TC4 substrate (a, c) and AlCoCrFeMoVTi HEA coating (b, d)

成分主要由 Al、Cr、Fe 和 Ti 等组成。由于摩擦生热产生了大量 Al、Fe、Cr 和 Ti 的氧化物，这些氧化物伴随着摩擦副的运动，在共晶组织处受到阻挡作用而停留，并产生堆积，其磨损过程以粘着磨损为主。

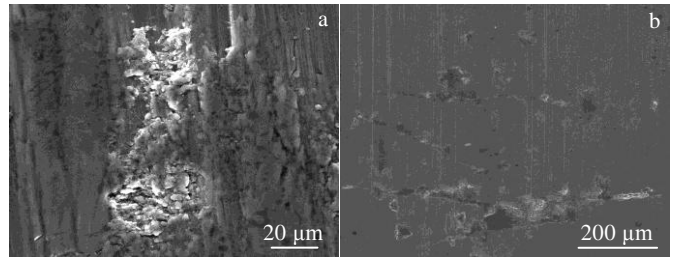


图 8 基体 TC4 与 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的磨损表面形貌

Fig.8 Surface wear track morphologies of TC4 substrate (a) and AlCoCrFeMoVTi HEA coating (b)

2.5 高温抗氧化行为

图 9 为高熵合金涂层与基体在恒温 800 °C 大气环境下循环氧化的动力学曲线。可以看出，在氧化初期，涂层与基体的氧化增重速率较快，氧化曲线较为陡峭，在氧化 10 h 后，氧化曲线趋于平稳。在 800 °C 恒温下循环氧化 50 h 后，AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层增重 1.49 mg，基体 TC4 钛合金增重 9.1 mg。相同条件下，涂层的氧化增重量仅为基体的 16.37%。

涂层和基体单位面积的氧化增重 $\Delta m/S$ 随氧化时间 t 的变化规律可用下式表示：

$$\Delta m / S = kt^n \tag{8}$$

式中， n 为指数， k 为反应速率常数。对式 (8) 两边取自然对数，得到：

$$\ln(\Delta m / S) = \ln k + n \ln t \tag{9}$$

通过最小二乘法将实验数据拟合，得到相应的 k 值和 n 值，结果如表 4 所示。可看出，基体的 n 值为 0.967， k 为 0.754。表明 TC4 钛合金的氧化动力学曲线呈近似线性规律，其氧化反应速率较高；涂层 n 值为 0.376， k 为 0.211，其氧化动力学曲线基本呈抛物线变化规律，且氧化反应速率较低。由此可见，在 800 °C 大气环境下，高熵合金涂层的抗氧化性相对于基体 TC4 有明显提高。

图 10 是循环氧化后 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体表面的 XRD 图谱。可以看出，在大气环境下 800 °C 循环氧化后，基体表面主要由 TiO_2 、 Al_2O_3 和 $TiVO_4$ 3 种物相形成。其中， TiO_2 的峰值较强， Al_2O_3 的峰值相对较弱，还有少量 $TiVO_4$ 相。涂层表面主要由 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化物组成。这是因为在氧化初期，涂层表面的 Al、Cr 与氧的反应速度快，产生了 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 等氧化物，使涂层增重较快。

图 11 是 800 °C 恒温循环氧化后，AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体的表面显微形貌。从图 11a 可以

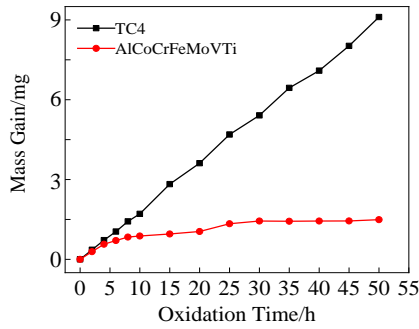


图 9 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体 TC4 在 800 °C 大气环境下的氧化动力学曲线

Fig.9 Oxidation kinetics curves of AlCoCrFeMoVTi HEA coating and TC4 titanium alloy at 800 °C in atmosphere

表 4 基体 TC4 和涂层在 800 °C 大气环境下的氧化动力学参数

Table 4 Oxidation kinetic parameters of TC4 titanium alloy and HEA coating at 800 °C in atmosphere

Material	Reaction rate constant, <i>k</i>	Index, <i>n</i>
TC4 alloy	0.754	0.967
HEA Coating	0.211	0.376

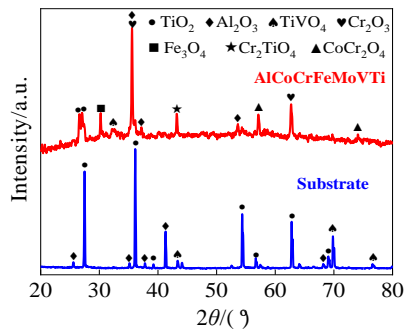


图 10 800 °C 循环氧化后 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层与基体 TC4 表面的 XRD 图谱

Fig.10 Surface XRD patterns of AlCoCrFeMoVTi HEA coating and TC4 titanium alloy substrate after 800 °C cyclic oxidation

看出, TC4 钛合金已发生了严重氧化, 表面为较疏松的氧化物颗粒, 其氧化皮具有热脆性, 部分氧化物已从 TC4 表面脱落。这是因为 TC4 钛合金表面形成了以 TiO₂ 为主的氧化膜, 伴有少量 Al₂O₃ 氧化物形核和生长, TiO₂ 较厚导致氧化物封锁位错, 在氧化膜下形成变形区, 从而产生裂纹, 在钛合金表面破裂剥落^[28]。

图 12 为 800 °C 高温循环氧化后 AlCoCrFeMoVTi 高

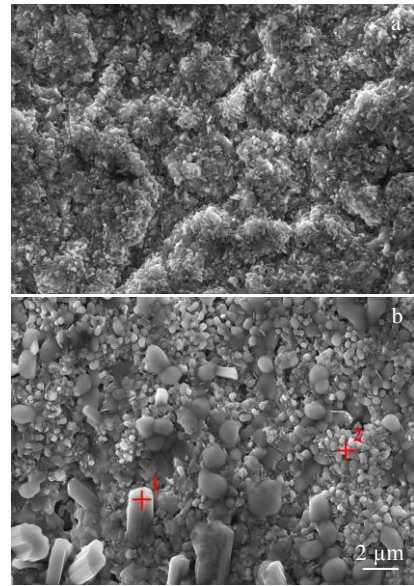


图 11 800 °C 循环氧化后基体 TC4 表面与 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层表面的显微形貌

Fig.11 Surface morphologies of TC4 substrate (a) and AlCoCrFeMoVTi HEA coating (b) after 800 °C cyclic oxidation

熵合金涂层横截面显微形貌。可看出, 涂层表面有一层致密氧化薄膜, 与基体紧密结合, 没有出现裂纹或脱落, 而熔覆层下方基体 TC4 的氧化皮部分翘起甚至脱落。

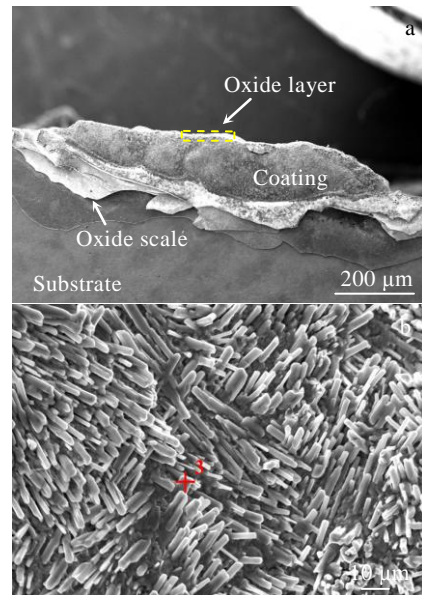


图 12 氧化后 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层截面和氧化层形貌

Fig.12 Cross section (a) and oxide layer (b) morphologies of HEA coating after oxidation

材料表面氧化膜的连续性与完整性是影响离子扩散的主要因素，可用氧化物的体积与形成该氧化物消耗的金属体积之比(Pilling Bedworth ratio, 简称 PBR) 作为判断氧化膜完整性的一个重要判据。

对于纯金属，其 PBR 值的计算公式为^[29]：

$$PBR = \frac{v_{ox}}{v_m} \quad (10)$$

式中， v_{ox} 为金属表面形成氧化膜的体积， v_m 为金属原子的体积。

根据文献[29]，PBR 值在 1~2 之间时，表面氧化膜中产生一定程度压应力，膜比较致密，抗氧化性强。 Al_2O_3 的 PBR 值为 1.28， Cr_2O_3 的 PBR 值为 2.02，这有利于在涂层表面形成连续致密氧化膜。结合图 9 分

析可知，致密的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化膜隔离了氧气，故 10 h 后的熔覆层增重变得缓慢。高温下，熔覆层表面产生的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 氧化膜能牢固粘附在涂层表面，使涂层有良好的高温抗氧化性能。

将熔覆层截面放大倍数后，可以看到氧化膜为条状组织，结合图11b可知，熔覆层表面主要为球状及少量块状组织。表5给出了图11b和12b中不同位置的EDS分析结果。可以看出，图11b中较大块状组织主要为Ti的氧化物，球状组织中含有大量Cr (24.31 mol%)，图12b中条状组织富集Al。由此可以判断，涂层表面氧化膜主要含有 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ，还有少量 TiO_2 、 Fe_3O_4 等氧化物。 Al_2O_3 氧化膜均匀且致密，能有效阻止氧的扩散，从而提高涂层的高温抗氧化性能^[30]。

表 5 图 11b 和 12b 中不同位置的 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of different positions in Fig.11b and Fig.12b (mol%)

Position	O	Al	Co	Cr	Fe	Mo	V	Ti
Position 1 in Fig.11b	26.41	3.76	11.52	14.68	14.75	6.78	0.84	21.26
Position 2 in Fig.11b	21.25	19.24	4.98	24.31	7.59	11.19	-	10.94
Position 3 in Fig.12b	18.99	25.44	8.08	19.46	9.93	4.90	5.46	7.74

3 结 论

1) 采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了近等摩尔比的 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层。熔覆层质量良好，表面无裂纹，气孔率低，与基材呈现良好的冶金结合。高熵合金涂层中主要含有 fcc 和 bcc 等固溶体结构，熔覆区由树枝晶、等轴晶及柱状晶组成。

2) 激光熔覆 AlCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层的最高显微硬度 $HV_{0.2}$ 达到 10 990 MPa，是钛合金基体的 3.29 倍。熔覆层摩擦系数为 0.31，是基体的 59.62%；熔覆层磨损量为 $1.79 \times 10^{-4} mm^3$ ，仅为基体的 12.01%。磨损后的涂层表面较为光滑，磨痕较浅，磨损机制以粘着磨损为主。

3) 高熵合金 AlCoCrFeMoVTi 涂层在 800 °C 恒温下循环氧化 50 h 后的氧化增重为 1.49 mg，仅为基体的 16.37%。高温循环氧化后，熔覆层表面形成致密的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 等氧化膜，使得其高温抗氧化性较基体有较大提高。激光熔覆高熵合金 AlCoCrFeMoVTi 涂层能显著改善钛合金的摩擦磨损和高温抗氧化性能。

参考文献 References

[1] Zhao Yongqing(赵永庆), Xi Zhengping(奚正平), Qu henglei(曲恒磊). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2003, 23(S1): 215

[2] Yao Yali(姚亚丽), Zhang Youfeng(张有凤), Ren Jiangwei(任江伟) *et al. Journal of Material Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2018, 39(12): 91

[3] Lu Shisheng(路世盛), Zhou Jiansong(周健松), Wang Lingqian(王凌倩) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(11): 82

[4] Yang Shengqiang(杨胜强), Li Yonggang(李永刚), Li Wenhui(李文辉). *Aviation Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2017, 18(13): 28

[5] Zhang Xiaowei(张晓伟), Liu Hongxi(刘洪喜), Jiang Yehua(蒋业华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 178

[6] Li Fuquan(李福泉), Gao Zhenzeng(高振增), Li Liqun(李俐群) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 177

[7] Tsai M H, Yeh J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107

[8] Guo S, Liu C T. *Progress in Natural Science: Materials InterNational*[J], 2011, 21: 433

[9] Liu Jiaqi(刘家奇), Song Minglei(宋明磊), Chen Chuanzhong(陈传忠) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2019, 44(5): 87

[10] Zhang Xian(张显), Hu Ji(胡记), Sui Xinmeng(隋欣梦) *et al. Surface Technology*(表面工程)[J], 2020, 4(1): 311

[11] Tan Jinhua(谭金花), Sun Ronglu(孙荣禄), Niu Wei(牛伟) *et*

- al. Materials Reports*(材料学报)[J], 2020, 34(12): 12 094
- [12] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [13] Shi Y, Yang B, Xie X *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 119: 33
- [14] Poulia A, Georgatis E, Lekatou A *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 57: 50
- [15] Soare V, Burada M, Constantin I *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 358: 533
- [16] Gao Xujie(高绪杰), Guo Nana(郭娜娜), Zhu Guangming(朱光明) *et al. Surface Technology*(表面工程)[J], 2019, 48(6): 107
- [17] Takelciu A, Inole A. *Materials Transactions, JIM*[J] 2000, 41(11): 1372
- [18] Yang X, Zhuang Y. *Materials Chemistry & Physics*[J], 2012, 132(2-3): 233
- [19] Chen Yongxing(陈永星), Zhu Sheng(朱 胜), Wang Xiaoming(王晓明) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2017, 45(11): 129
- [20] Akira T, Akihisa I. *Material Transaction*[J], 2005, 46(12): 12
- [21] Peng Zhen(彭 振), Du Wendong(杜文栋), Liu Ning(刘 宁) *et al. Journal of Jiangsu University of Science and Technology*(江苏科技大学学报)[J] 2017, 31 (1): 35
- [22] Wang Y, Ma S, Chen X *et al. Acta Metallurgica Sinica, English Letters*[J], 2013, 26(3): 277
- [23] Tong C, Chen Y, Yeh J *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(4): 881
- [24] Sha Minghong(沙明红), Zhang Li(张 丽), Zhang Junwei(张峻巍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1237
- [25] Wu J M, Lin S J, Yeh J W *et al. Wear*[J], 2006, 261(5-6): 513
- [26] Archard J F. *Journal of Applied Physics*[J], 1953, 24(8): 981
- [27] Wu Ganggang(吴刚刚), Wang Xuanguo(汪选国), Zeng Xian(曾 鲜) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2019, 44(12): 1
- [28] Zhao Yongqing(赵永庆), Qu Henglei(曲恒磊), Zhu Kangying(朱康英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(1): 35
- [29] Pilling N B, Bedworth R E. *Journal of Institute of Metals*[J], 1923, 29: 529
- [30] Xu Jiangning(徐江宁), Liu Xiubo(刘秀波), Qiao Shijie(乔世杰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(1): 46

Friction and Wear Behavior and High-temperature Oxidation Resistance of Laser Cladding AlCoCrFeMoVTi High-entropy Alloy Coating on Titanium Alloy Surface

Di Yingnan, Liu Hongxi, Zhang Xiaowei, Chen Lin, Liu Jingzhou, Lin Jianquan, Hao Xuanhong, Wang Yueyi
(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to improve the friction wear behavior and high-temperature oxidation resistance of titanium alloy, AlCoCrFeMoVTi high-entropy alloy (HEA) coatings were prepared by laser cladding technique on Ti6Al4V titanium alloy (TC4) surface. The phase composition and microstructure of AlCoCrFeMoVTi HEA coatings were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The microhardness of coatings was measured by HDX-1000 Vickers hardness tester. The wear resistance and high-temperature oxidation resistance of coating were tested by UMT-3 friction tester and GSL-1400X tubular resistance furnace. The result shows that the AlCoCrFeMoVTi HEA coatings are mainly composed of face centered cubic (fcc) structures and body centered cubic (bcc) structures binary eutectic phase. The maximum microhardness $HV_{0.2}$ of the coating is 10 990 MPa, which is 3.29 times of TC4 titanium alloy substrate. The friction coefficient of the coating is 0.31, and the wear volume is $1.79 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$, respectively 59.62% and 12.01% of the substrate. After oxidation at 800 °C for 50 h, the oxidation mass of the coating is 1.49 mg, which is only 16.37% of the substrate. Laser cladding AlCoCrFeMoVTi HEA coatings can improve the friction wear behavior and high-temperature oxidation resistance of Ti6Al4V titanium alloy significantly.

Key words: HEA coating; laser cladding; titanium alloy; friction and wear behavior; high-temperature oxidation resistance

Correspondent: Liu Hongxi, Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65193689, E-mail: piiihuhx@sina.com