

# 内生氧化铝颗粒增强高熵复合涂层的制备 及其减摩性能的研究

唐秋逸, 纪秀林, 段峻, 王辉, 张映桃

(河海大学 机电工程学院, 江苏 常州 213022)

**摘 要:** **目的** 研究铝含量对内生氧化铝颗粒增强高熵复合涂层的组织结构及其摩擦学性能的影响。**方法** 在激光熔覆过程中, 利用铝热反应将金属氧化物还原, 并沉积在 Q235 钢表面, 制备内生  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷颗粒增强的  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层。通过 XRD、SEM、EDS、XPS、RAMAN 及摩擦磨损测试等检测方法, 研究高熵复合涂层的组织结构及其摩擦学性能。**结果** 涂层中含有大量弥散分布的纳米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷颗粒。随着 Al 含量的增加, 高熵复合涂层逐渐由 FCC 与 BCC 共存的形式转变为单相 BCC 的显微组织。同时, 载荷为 10 N 时, 高熵复合涂层的摩擦系数和磨损率均随着 Al 含量的上升而下降。 $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$  具有最低的平均滑动摩擦系数 (0.15) 和最低的磨损率 ( $1.01 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ), 分别为 Q235 钢基体的 1/4 和 1/38。当  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  系涂层中, 当  $x$  增加至 2 时, 磨痕表面的逐层剥落现象消失。涂层的主要磨损形式由氧化磨损和疲劳磨损转变为轻微的磨粒磨损。载荷为 20 N 时,  $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$  涂层的平均摩擦系数上升至 0.325。**结论** 增加复合涂层中 Al 元素的含量可以稳定 BCC 相, 并细化组织。同时, 过量 Al 元素有抑制 Fe 元素氧化、降低摩擦表面  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量、提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含量的作用, 从而显著降低复合涂层的摩擦系数, 并提高其减摩和耐磨性能。

**关键词:** 高熵复合涂层;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 耐磨性; 摩擦磨损

**中图分类号:** TG132; TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0218-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.022

## Research on Preparation of High-entropy Composite Coating Reinforced by Endogenous Alumina Particles and Its Anti-friction Performance

TANG Qiu-yi, JI Xiu-lin, DUAN Jun, WANG Hui, ZHANG Ying-tao

(College of Mechanical & Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, China)

**ABSTRACT:** This paper is to study the effect of Al content on the microstructure and tribology performance of high-entropy composite coating reinforced by endogenous alumina particles. In the process of laser cladding, metal oxides were reduced and

收稿日期: 2021-01-26; 修订日期: 2021-03-17

Received: 2021-01-26; Revised: 2021-03-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51875169, 51475140)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51875169, 51475140)

作者简介: 唐秋逸 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高熵合金涂层。

Biography: TANG Qiu-yi (1996—), Male, Master, Research focus: high entropy alloy coating.

通讯作者: 纪秀林 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要从事表面技术与摩擦学方面的研究。

Corresponding author: JI Xiu-lin (1975—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface technology and tribology.

引文格式: 唐秋逸, 纪秀林, 段峻, 等. 内生氧化铝颗粒增强高熵复合涂层的制备及其减摩性能的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 218-225.

TANG Qiu-yi, JI Xiu-lin, DUAN Jun, et al. Research on preparation of high-entropy composite coating reinforced by endogenous alumina particles and its anti-friction performance[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 218-225.

deposited on the surface of Q235 steel by thermite reaction to prepare  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) high-entropy composite coating reinforced by endogenous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic particles. XRD, SEM, EDS, XPS, RAMAN, friction test and other experimental methods were used to study the microstructure and tribology performance of the high-entropy composite coatings. The results show that there are dispersed nano-sized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic particles in the coating. With the increase of Al content, the microstructure of the high-entropy composite coating gradually changes from FCC and BCC coexistence to BCC single phase. At the same time, the friction coefficient and wear rate of the high-entropy composite coating under 10 N load decreased with the increase of Al content.  $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$  has the lowest friction coefficient (0.15) and the lowest wear rate ( $1.01 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ), which are 1/4 and 1/38 of the base Q235 steel respectively. When  $x$  in  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  coating increases to 2, the peeling phenomenon of the wear scar surface disappears. The main wear form of the coating changes from oxidative wear and fatigue wear to slight abrasive wear. The average friction coefficient of  $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$  coating increased to 0.325 under a load of 20 N. Increasing the Al element in the composite coating can stabilize the BCC phase and refine the structure. At the same time, excessive Al element can inhibit Fe element oxidation and increase the content of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on the surface of the wear scar, thereby significantly reducing the friction coefficient of the composite coating and improving its friction reduction and wear resistance.

**KEY WORDS:** high-entropy composite coating;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; wear resistance; friction

由于高熵合金的原料中常常含有贵金属元素,且制备尺寸有限,使得高熵合金块体材料在实际工程应用中受到制约。随着加工技术的发展,多种表面加工技术被应用于高熵合金涂层的制备。其中,激光熔覆因其快热快凝的特点,能使涂层与基体之间呈冶金结合<sup>[1-3]</sup>,既保留了高熵合金优异的物理性能,也显著降低了高熵合金的使用成本。所以,使用激光熔覆技术在廉价基体材料上制备的高熵合金涂层,具有广阔的应用前景。大量的研究表明,高熵合金涂层具有优异的耐磨性能<sup>[4]</sup>。例如,  $\text{NiCrAlCoMo}$  的耐磨性能高于 AISI1050 钢<sup>[5]</sup>;  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  ( $x=0.5, 1, 1.5, 2$ ) 的耐磨性能是 Q235 钢的 3 倍以上<sup>[6]</sup>;  $\text{Al}_3\text{CrFeCoNiCu}$  的耐磨性能约为轴承钢的 4 倍<sup>[7]</sup>等。同时,化学成分的改变对高熵合金涂层耐磨性能的影响也得到了广泛的关注。Ji 等<sup>[7]</sup>采用放电等离子烧结技术在碳钢基板上制备了  $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$  高熵合金涂层,发现涂层的磨损质量损失随着 Al 含量的增加而降低。在所有的成分中,  $\text{Al}_3\text{CrFeCoNiCu}$  具有最低的质量损失,  $\text{Al}_2\text{CrFeCoNiCu}$  具有最低的滑动摩擦系数。有学者在高熵合金涂层中引入了第二相强化,发现涂层的耐磨性能得到明显提升。张琪等<sup>[8]</sup>采用激光熔覆技术在 Q235 钢表面制备了  $\text{FeCoCrNiB}$  涂层,并分别加入质量分数为 5%、10%、20% 的 WC。随着 WC 含量的增加,涂层的质量损失减少,当涂层中 WC 的质量分数为 20% 时,其质量损失是未添加 WC 涂层的质量损失的 1/7。在引入第二相强化时,除了直接添加陶瓷颗粒外,还有一种通过内生化学反应生成硬质相的方法,可使第二相颗粒与涂层获得更好的结合能力<sup>[9]</sup>。陈国进等<sup>[10]</sup>采用激光熔覆技术在 Q235 钢板上制备了  $\text{FeCoCrNiB}_x$  ( $x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$ ) 高熵合金涂层。随着 B 含量的增加,原位生成硼化物,使该涂层的耐磨性逐渐提高。肖海波等<sup>[11]</sup>将混合好的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co、Ni、Al 粉末在氩气氛围的反应炉中进行

铝热反应,去除因密度较小上浮至合金表面形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  杂质层,得到  $\text{CoCrFeMnNi}$  高熵合金块体材料。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  是一种硬度高、耐磨好的材料,若能将反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为第二相保留在高熵合金内,有望提升其耐磨性能。为此,本工作在激光熔覆过程中,利用 Al 粉末还原过渡族金属元素的氧化物,在 Q235 钢表面制备了内生  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷颗粒增强的  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层,并研究 Al 含量的变化对其摩擦学性能的影响。

## 1 试验

将纯度超过 98%、粒度为 100~200 目的 Al、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  金属及金属氧化物粉末按表 1 的比例进行配料。采用 ND7 型行星式球磨机混合粉末。球磨罐和磨球的材质为氧化铝,磨球直径为 5~20 mm,球磨时间为 24 h。基体选用 Q235 钢板,打磨平整后,进行喷砂处理(砂粒粒径约 50~200 目)。将混合粉末调成糊状后,涂覆在基体表面,该预铺粉的黏结剂为 4.5% (质量分数,下同) 的聚乙烯醇水溶液,预铺粉涂层的厚度约为 200  $\mu\text{m}$ 。涂覆样品放在 DZF-6050 型真空干燥箱中,干燥 3 h,设定干燥温度为 60  $^{\circ}\text{C}$ 。试验所用激光器为 GD-ECYW300 型脉冲式光纤激光器,加工参数为:光斑直径 0.6 mm,峰值功率 3.8 kW,频率 18 Hz,脉宽 3 ms,加工速率 180 mm/min,搭接率 50%。行走路径为多道直线,加工过程中,使用氩气进行保护。喷砂、敷粉、激光熔覆工序重复 6 次,得到逐层制备(共 6 层)内生  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷颗粒的  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层,如图 1 所示,分别记为 Al0、Al0.3、Al1、Al1.5、Al2。激光熔覆后,将试样切割成 10 mm×10 mm×10 mm 和 20 mm×10 mm×10 mm 的块状,以便进行电化学检测和摩擦学测试。

表 1 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵合金粉末的化学成分Tab.1 Chemical composition of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy powder

Sample	<i>x</i>	Al	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al0	0	25.10	19.31	17.68	18.60	19.31
Al0.3	0.3	25.80	19.13	17.51	18.43	19.13
Al1	1	27.38	18.72	17.14	18.04	18.72
Al1.5	1.5	28.47	18.44	16.88	17.77	18.44
Al2	2	29.53	18.17	16.63	17.51	18.17

wt. %

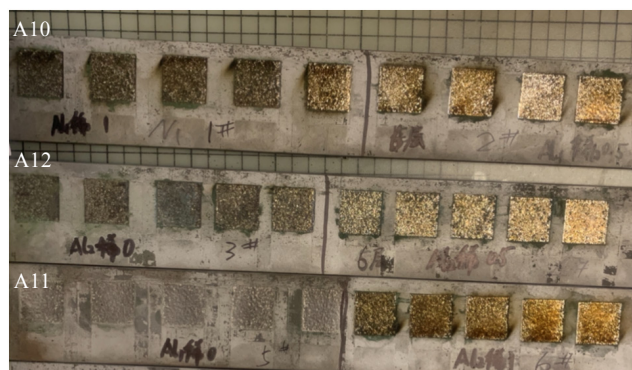


图 1 预置粉末法制备激光熔覆涂层

Fig.1 Preparation of laser cladding coating by pre-set powder method

采用 GX71 型奥林巴斯金相显微镜及 JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察高熵合金的组织形貌,并用其附带的能谱仪测试合金的微区成分。采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析合金涂层的相组成,条件为: Cu 靶,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描角度 30°~95°,扫描速度 4 (°)/min。维氏硬度测试选用 TUKON2100 显微/维氏硬度计,试验过程中,加载为 0.196 N,保压 10 s,测 7 组数据,取平均值作为最后结果。布氏硬度测试选用 HB-3000D 型布氏硬度计,试验力为 1.839 kN,压头直径为 500 mm,保压 12 s。通过 XPS 来研究磨痕表面的分子结构和原子价态信息,所用设备为 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪。拉曼光谱是基于拉曼散射效应来研究分子结构的

分析方法,本试验选用 Horiba LabRAM HR Evolution 高分辨拉曼光谱仪对磨痕进行拉曼测试,激光波长为 532 nm。

摩擦学测试在自制的往复式摩擦磨损试验机上进行。对磨材料为直径 6 mm 的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷球。采用以下测试参数:滑动速度为 1000 mm/min,摩擦载荷为 10 N,行程长度为 10 mm,总滑动距离为 240 m,环境为空气。采用测力计持续记录摩擦力来获得摩擦系数。通过表面粗糙度仪测定磨痕的横截面轮廓来获得磨损率,并利用软件计算多次测量的磨痕的平均横截面积,最后计算单位载荷和摩擦距离的磨损体积,得到涂层的体积磨损率  $\delta$ ,如公式(1)所示。

$$\delta = V / (F \cdot S) \quad (1)$$

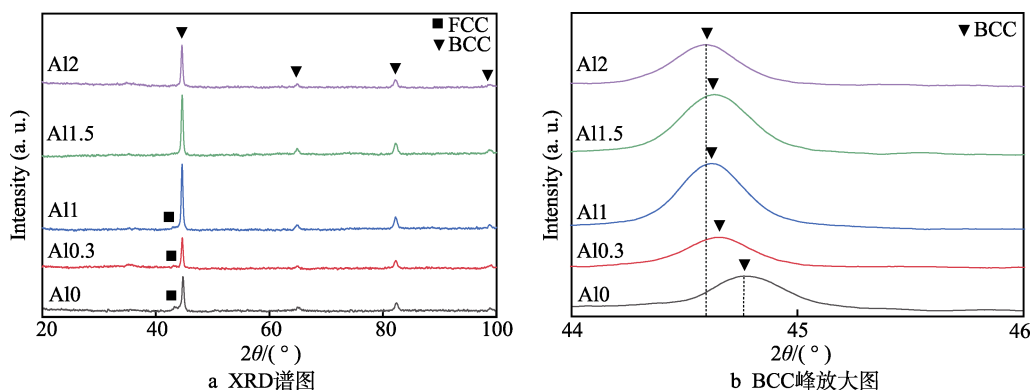
式中:  $V$  为磨损体积,  $F$  为载荷,  $S$  为摩擦距离。

## 2 结果与分析

### 2.1 高熵复合涂层的组织结构

图 2a 是 Al0、Al0.3、Al1、Al1.5、Al2 的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,Al0、Al0.3 和 Al1 涂层主要由 BCC 相和少量 FCC 相组成。随着 Al 含量的上升,FCC 相的峰逐渐减弱。在 Al1.5 和 Al2 中,FCC 相的衍射峰完全消失,涂层由单一的 BCC 相组成。这表明 Al 元素的增加促使 FCC 相向 BCC 相转变。这是由于,合金中较多的合金元素带来更高的混合熵,自由能不足以反应形成复杂的金属间化合物。而相比 Fe、Co、Cr、Ni 元素,Al 元素具有更大的原子半径,从而引起较大的晶格畸变,形成了 BCC 相<sup>[12]</sup>。从图 2b 也可以看出,随着 Al 含量的增加,BCC 的峰向  $2\theta$  角减小的方向发生偏移<sup>[13]</sup>,说明 Al 的添加使晶格常数增大,撑大了晶面间距,晶格畸变增加。

图 3 为 Al2 涂层的微观组织形貌及其中颗粒相的 EDS 分析结果。可以观察到,在涂层中存在一些纳米级的颗粒。对该颗粒进行能谱分析发现,其主要组成元素为 Al 和 O 元素,并且元素含量的物质的量之比近似为 2:3。这证实该纳米颗粒即为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒。

图 2 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵复合涂层的物相组成Fig.2 XRD spectra (a) and FCC enlarged drawing (b) of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) high-entropy composite coatings



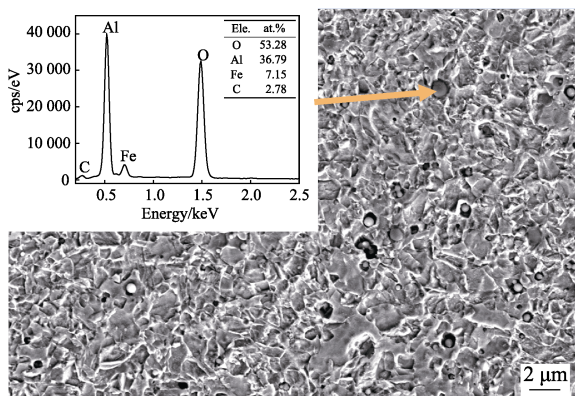


图 3  $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$  高熵复合涂层的组织形貌和能谱分析图  
Fig.3 Microstructure and energy spectrum analysis diagram of  $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$  high-entropy composite coating

图 4 为  $\text{Al}_0$ 、 $\text{Al}_1$ 、 $\text{Al}_2$  涂层显微组织结构的扫描电子显微形貌。从图 4 中可以看出,  $\text{Al}_0$ 、 $\text{Al}_1$ 、 $\text{Al}_2$  的显微组织均为典型的树枝状晶 (DR) 和晶间组织 (ID)。

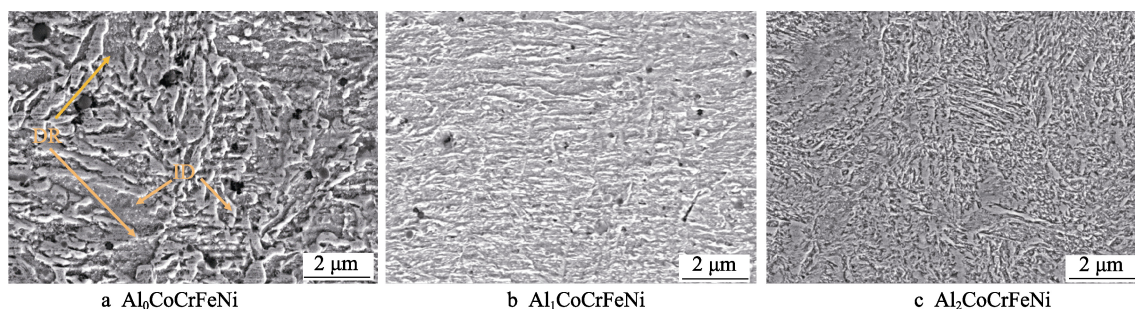


图 4  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 1, 2$ ) 高熵复合涂层的组织形貌  
Fig.4 Microstructure of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 1, 2$ ) high-entropy composite coatings

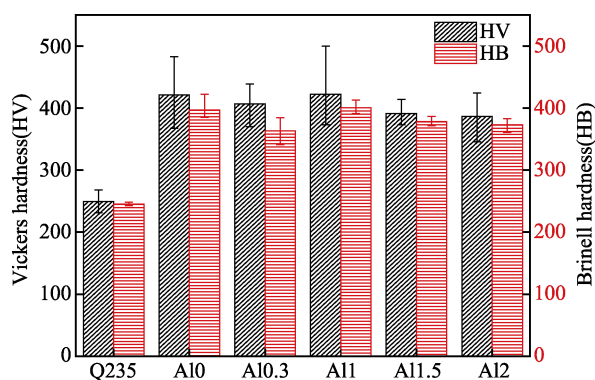


图 5  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层的硬度  
Fig.5 Hardness diagram of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) high-entropy composite coatings

## 2.3 高熵复合涂层的摩擦学性能

图 6 为高熵复合涂层的摩擦系数曲线。高熵复合涂层的滑动摩擦系数均低于 Q235 基体。同时, 随着 Al 含量的上升, 高熵复合涂层的摩擦系数逐渐下降,  $\text{Al}_2$  的摩擦系数最小, 约为 0.15。值得注意的是, 在摩擦前半程中,  $\text{Al}_{1.5}$  的摩擦系数表现出一个较低的状态, 而在某一时刻摩擦系数突然上升, 并保持较高

值得注意的是,  $\text{Al}_0$  的组织比较粗大, 而  $\text{Al}_2$  的组织结构明显得到细化。这可能是由于 Al 元素含量的增加, 提高了铝热反应的几率, 促进了高熵合金的形核数量, 阻碍了晶粒的粗化<sup>[14]</sup>, 从而使组织细化。

## 2.2 高熵复合涂层的硬度

图 5 是  $\text{Al}_0$ 、 $\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{Al}_1$ 、 $\text{Al}_{1.5}$ 、 $\text{Al}_2$  涂层以及 Q235 基体的维氏和布氏硬度曲线。可以发现, 相较于基体, 各成分涂层的硬度都明显提高。但各成分之间的硬度没有表现出明显的差异, 而且相同成分的涂层的硬度也有较大的波动。最高的硬度可达 510HV, 而最低的硬度仅为 370HV。这主要是由于激光熔覆的圆形实心光斑能量呈高斯分布, 其特点是中心能量大, 边缘能量小, 在激光熔覆过程中, 可能造成熔覆层中间过烧而边缘熔化不足<sup>[15]</sup>。而且组织形貌与激光路径一致, 涂层表现出一定的不均匀性。此外,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的分布也会影响涂层局部区域的硬度。

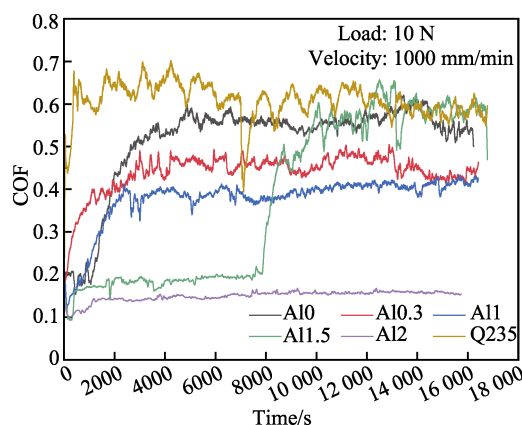


图 6  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层的摩擦系数曲线  
Fig.6 Friction coefficient curves of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) high-entropy composite coatings

的摩擦系数。而在 12 000 次往复摩擦过程中,  $\text{Al}_2$  的摩擦系数均保持较低的水平。在摩擦过程中, 因摩擦热的产生, 涂层表面受到氧化, 可形成具有一定润滑作用的氧化保护膜。在摩擦过程的前期,  $\text{Al}_{1.5}$  因该氧化膜的存在也表现出较低的摩擦系数。但在摩擦过程的后期, 可能由于 Al 含量的不足导致该氧化膜发



生变化,并在剪切力作用下发生剥落。氧化膜的破裂剥落是摩擦系数升高的主要原因之一。由于氧化膜剥落,润滑作用减弱,并在之后的摩擦过程中始终保持着高摩擦系数。为证实这一推测,下文对磨痕表面进行了进一步的表征与分析。

图7为10 N载荷下高熵复合涂层的摩擦系数和磨损率。从图7中可以看到,高熵复合涂层的耐磨性能相较于基体有很大的提升,且随着Al含量的增加,涂层的耐磨性能进一步提高。在Al2处表现出最佳的耐磨性能,其摩擦系数为Q235的1/4,磨损率约为Q235的1/38。观察图4的组织可知,Al含量的增加可以细化晶粒。随着晶粒的细化,晶界增多,位错密度升高,当位错滑移至晶界处时,使位错产生纠缠,形成位错塞积,阻碍了位错的继续滑移,增加了高熵

合金涂层的变形抗力。强度和韧性的提高有效地提升了涂层的耐磨性能<sup>[16]</sup>。

从图8a—d可以看出,Al0、Al0.3、Al1、Al1.5的磨痕表面有明显的逐层剥落现象,涂层的主要磨损形式是氧化磨损和疲劳磨损<sup>[17]</sup>。这是由于表面接触应力较大而摩擦力较小,在平行于磨球和涂层相对运动的方向,摩擦层以下的部分萌生裂纹。随着摩擦的进行,一方面,表层最外侧发生氧化,形成氧化膜;另一方面,氧化膜下方的表层内侧薄弱区域萌生裂纹,并产生微裂纹扩展,进而形成与表面垂直或倾斜的分支裂纹。这些裂纹的形成和发展又进一步促进了表层氧化。在图8e中可以看到,在Al2表面没有产生明显的摩擦层,除了熔覆产生的凹坑缺陷外,磨痕表面只有一些轻微划擦的犁沟,涂层的主要磨损形式是轻

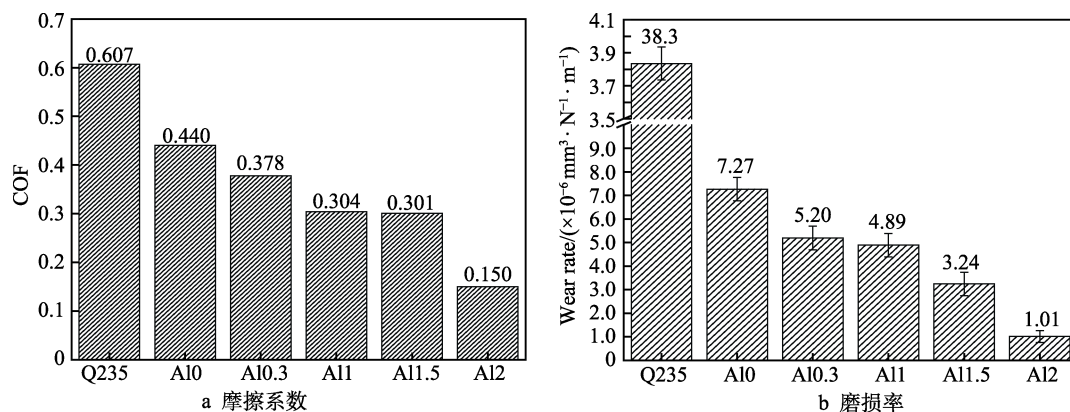


图7  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层的摩擦系数和磨损率

Fig.7 Friction coefficient and wear rate of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) high-entropy composite coatings: a) coefficient of friction; b) wear rate

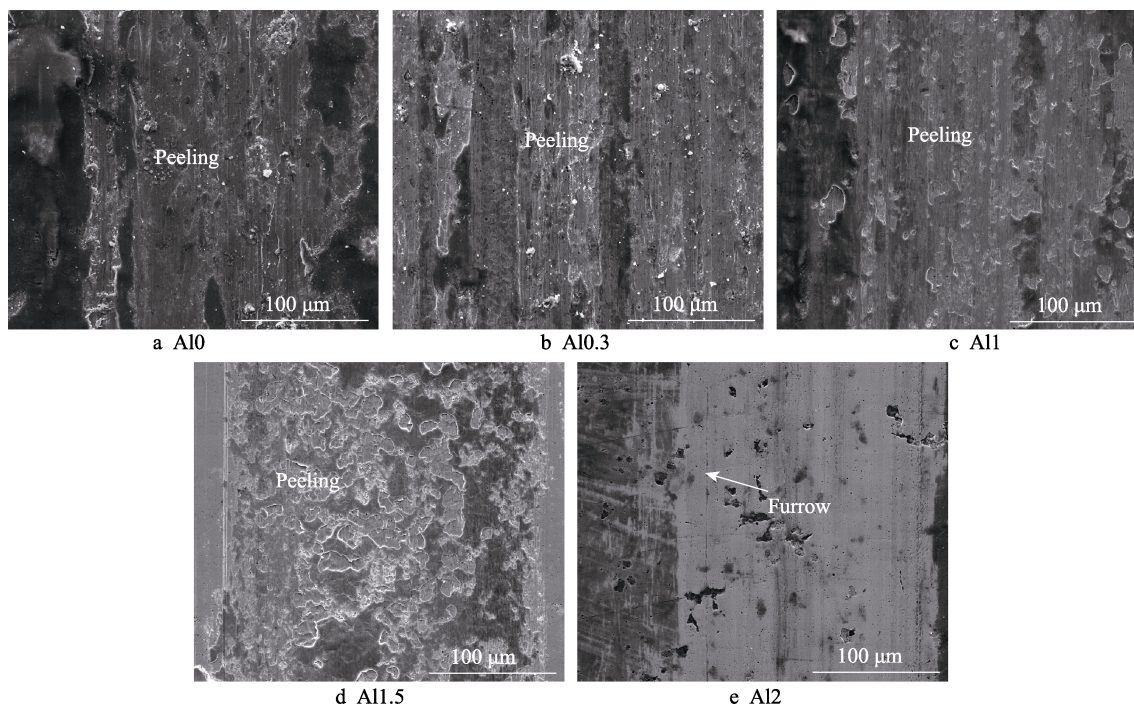


图8  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层的磨痕形貌

Fig.8 Wear scar morphologies of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0, 0.3, 1, 1.5, 2$ ) high-entropy composite coatings

微的磨粒磨损。A12 平滑的磨痕形貌与图 6、图 7 的低摩擦系数相吻合。

为了探究涂层在摩擦过程中生成的氧化膜的成分，利用 X 射线光电子能谱仪（XPS）对 A11、A12 在 10、20 N 载荷下的磨痕表面进行检测。对载荷为 10 N 作用下的 A11、A12 的磨痕表面分析发现，由于基体的稀释作用，涂层中 Fe 元素的含量高于预期，如表 2 所示。因此，Fe 元素在磨损过程中的存在形式对磨损机理也有重要影响。对其中的 Fe 和 O 元素进行了分峰拟合，如图 9 所示。在 530 eV 和 531.1 eV 处，发现 O1s 的特征峰，其中结合能较低的特征峰来自于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 键，较高结合能的特征峰对应 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 O1s<sup>[18]</sup>。对 Fe 元素进行分峰拟合得到的 8 个峰所对应的成分如表 3 所示。结合 O1s 的能谱分析，Fe 元素在磨痕表面主要以 Fe、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形式存在。综合 Fe、O 的分峰拟合结果，可以得出，A11、A12 分别在 10、20 N 的载荷下进行 12 000 次往复磨

损后，磨痕表面发生氧化磨损，其氧化膜的组成均为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。且各磨痕中氧化膜的主要组成均为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，没有发生改变，说明氧化膜占比的变化是影响氧化膜性质的关键因素。对比 A11 和 A12 在 10 N 载荷下磨痕表面的 Fe 元素各峰占比的情况（表 3）可以看到，随着 Al 含量的上升，A12 中 Fe<sup>3+</sup> 的占比相对于 A11 下降，而 Fe<sup>2+</sup> 的占比明显上升。这说明 A12 磨痕表面处 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的含量相较于 A11 大幅上升，相对的，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量下降。

表 2 A11 和 A12 磨痕表面的元素成分  
Tab.2 Elemental composition of A11 and A12 wear scar surface

	wt. %						
	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Zr
A11	26.98	0.54	2.32	54.89	6.51	6.35	2.41
A12	15.89	2.75	2.87	66.80	5.76	5.82	0.10

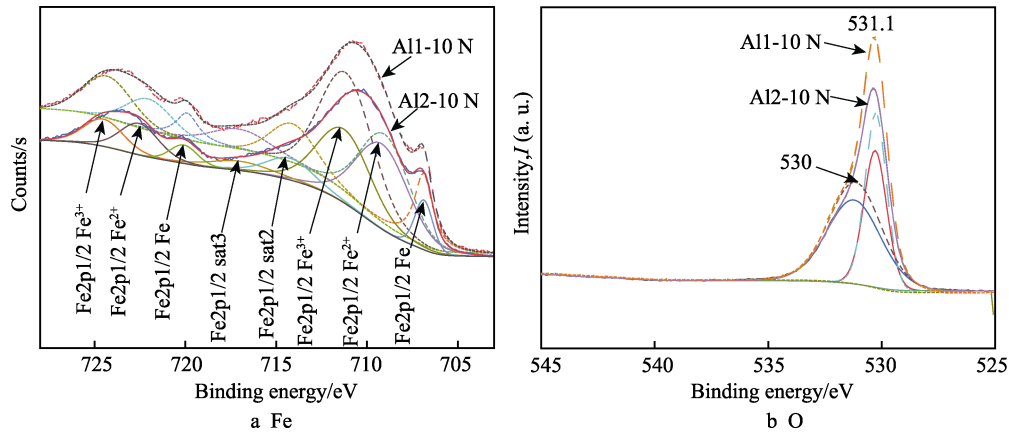


图 9 Al<sub>1</sub>CoCrFeNi 和 Al<sub>2</sub>CoCrFeNi 高熵复合涂层在 10 N 载荷下磨痕的 Fe、O 元素的分峰拟合  
Fig.9 Fe and O peak fitting diagram of Al<sub>1</sub>CoCrFeNi and Al<sub>2</sub>CoCrFeNi high-entropy composite coating under 10 N

表 3 在载荷 10 N 下 A11 和 A12 涂层磨痕中 Fe 元素各峰占比  
Tab.3 Proportion of each peak of Fe element in the worn surfaces of A11 and A12 under 10 N sliding

Composition	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe	sat3	sat2
A11	41.24	28.58	10.82	7.86	11.50
A12	36.16	40.77	7.97	5.48	9.62

为了探究 A11.5 及 A12 产生低摩擦系数的原因，进一步分析磨痕中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的含量变化与摩擦系数的关系。图 10 为 A11 和 A12 在 10、20 N 载荷下磨痕的拉曼图谱，结合参考文献，对拉曼图谱中的峰进行标定，如表 4 所示。在 212、274、385 cm<sup>-1</sup> 处的谱峰分别对应 Al—O 的转动、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Eg(1) 振动模式、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Eg 振动模式，而相应的在 470、650、1289 cm<sup>-1</sup> 处的谱峰对应 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的振动模式。对比 A11 和 A12 的拉曼图谱可以发现，在载荷为 10、20 N 下 A11 的图谱与 A12 在 20 N 载荷下的图谱相似，

图 10 AlCoCrFeNi 和 Al<sub>2</sub>CoCrFeNi 高熵复合涂层磨痕的 Raman 谱图  
Fig.10 Raman spectrums for the wear scars of AlCoCrFeNi and Al<sub>2</sub>CoCrFeNi high-entropy composite coatings

而与 A12 在 10 N 下图谱的主要差异为，对应 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰的平坦化。结合上文摩擦系数的分析可知，涂层在摩擦磨损过程中，由于 Al 元素的氧化能力比 Fe 元素强，Al 的优先氧化抑制了 Fe 元素的氧化，导致摩擦



表 4 拉曼光谱的振动模式  
Tab.4 Vibration modes of Raman spectroscopy

Number	Raman shift/cm <sup>-1</sup>	Vibration mode
1	212	The spin of Al—O <sup>[21]</sup>
2	274	The Eg(1) vibration mode of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>[22]</sup>
3	385	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Eg <sup>[23]</sup>
4	470	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[24]</sup>
5	590	The stretching vibration of Al—O <sup>[25]</sup>
6	650	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[24]</sup>
7	790	The stretching vibration of Al—O <sup>[21]</sup>
8	1289	D band of carbon <sup>[26-27]</sup> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[24]</sup>

层中部分 Fe 元素不能充分氧化成+3 价,而只能氧化成+2 价。进而引起摩擦层中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的占比下降, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的占比上升。另一方面, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 本身具有很好的自润滑作用,作为润滑材料添加剂能很好地降低摩擦系数<sup>[19]</sup>。因此,在 10 N 下, A12 摩擦层中含有相对更多的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,所以在往复摩擦中表现出最低的摩擦系数。同时,随着 Al 元素含量上升,在氧化磨损中有更多的 Al 被氧化, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占比上升,从而提高了摩擦层的硬度,使其磨损率降低,具有更好的耐磨性能<sup>[20]</sup>。在 A11.5 中, Al 元素在摩擦过程的前期可以较好地抑制 Fe 元素的氧化,从而也获得类似 A12 的低摩擦系数。但在长时间的摩擦过程中,合金涂层中大量 Al 元素逐渐被氧化成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Al 含量的匮乏导致抑制 Fe 氧化的能力下降,新生成的摩擦层中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例上升,其摩擦系数也随之增大(图 6)。类似地,含 Al 复合涂层的摩擦系数整体上比钢基体的摩擦系数低,而且随着 Al 含量的增加而逐渐降低(图 6、图 7a)。

为研究载荷对摩擦层的影响,在空气环境下对 A11、A12 分别进行 5、10、20 N 三种载荷下的往复式摩擦测试。A11 在 3 个载荷下均维持较高的摩擦系数, A12 在不同载荷下的摩擦系数如图 11 所示。可以发现,载荷为 5、10 N 时, A12 的摩擦系数很低,平均

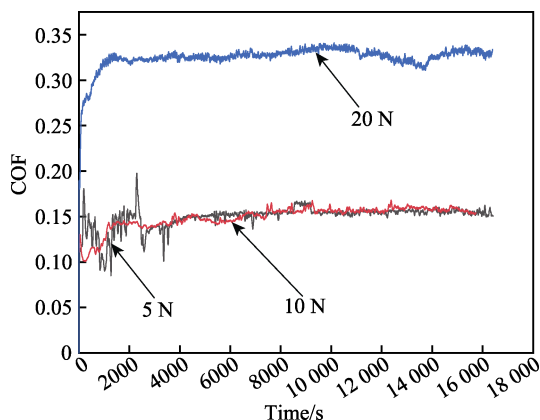


图 11 载荷对 Al<sub>2</sub>CoCrFeNi 高熵复合涂层摩擦系数的影响  
Fig.11 Influence of friction coefficients of Al<sub>2</sub>CoCrFeNi high-entropy composite coatings under different loads

约为 0.15。当载荷增大至 20 N 时,平均摩擦系数增大至 0.325。这可能是由于,大载荷下磨球更容易将氧化膜挤出球-涂层的接触界面,甚至压裂氧化膜。而且大载荷产生更多的摩擦热,也会促进 Fe 元素完全氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这些因素将破坏氧化膜的自润滑作用,导致摩擦系数随之增大。即使如此, A12 在 20 N 载荷下的摩擦系数相比于 A10 和 A10.3 在 10 N 下的摩擦系数更小,表明 Al 元素在大载荷下依然具有一定的抑制 Fe 元素氧化的能力。

### 3 结论

本文采用激光熔覆工艺,借助铝热反应在 Q235 钢表面制备了内生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强的 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi ( $x=0.5, 1, 1.5, 2$ ) 高熵复合涂层。研究了 Al 含量对复合涂层组织结构及摩擦学性能的影响,并得出以下结论:

1) 随着 Al 元素的增加,高熵合金逐渐由 FCC、BCC 共存转变为 BCC 单相的组织结构,同时高熵合金的晶格畸变加剧,晶粒细化。复合涂层中内生的氧化铝陶瓷颗粒分布均匀,大部分颗粒的粒径可达纳米级。

2) 随着 Al 元素含量的增加,复合涂层在 10 N 载荷下的摩擦系数显著降低、磨损率大幅减小。A12 的摩擦系数为基体的 1/4,约为 0.15,同时体积磨损率最小,约为钢基体的 1/38,表现出优异的减摩耐磨性能。

3) A12 的低摩擦系数,主要归因于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的自润滑作用。由于 Al 对 Fe 氧化的抑制作用和对复合涂层的强化作用,随着 Al 含量的增加,具有自润滑作用的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 含量上升,从而提高了涂层的耐磨减摩性能。但在 20 N (大载荷) 时,复合涂层的减摩性能下降。

### 参考文献

- [1] 刘永长,薛玉芳,宋广生,等. 激光熔覆技术的研究现状[J]. 粉末冶金技术, 1998(3): 49-52.  
LIU Yong-chang, XUE Yu-fang, SONG Guang-sheng, et al. Research progress of laser cladding[J]. Powder metallurgy technology, 1998(3): 49-52.
- [2] 张晖,何宜柱,潘冶,等. 激光熔覆 BCC 结构高硬度高断裂韧性高熵合金涂层[C]//中国机械工程学会热处理分会第十次全国热处理大会论文集. 天津: 中国机械工程学会热处理分会, 2011: 676-679.  
ZHANG Hui, HE Yi-zhu, PAN Ye, et al. Laser clad high hardness fracture toughness high entropy alloy coating with BCC structure[C]//CMES. 10<sup>th</sup> national heat treatment conference proceedings. Tianjin: Heat Treatment Branch of Chinese Mechanical Engineering Society, 2011: 676-679.
- [3] 翁子清,董刚,张群莉,等. 退火对激光熔覆 FeCrNiCoMn 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2014,

- 41(3): 65-70.  
WENG Zi-qing, DONG Gang, ZHANG Qun-li, et al. Effects of annealing on microstructure and properties of FeCrNiCoMn high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Chinese journal of lasers, 2014, 41(3): 65-70.
- [4] 彭佳, 颜子博. 多主元高熵合金涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 73-77.  
PENG Jia, YAN Zi-bo. Research progress of multi-principal element high-entropy alloy coatings[J]. Surface technology, 2013, 42(6): 73-77.
- [5] LIN Y C, CHO Y H. Elucidating the microstructural and tribological characteristics of NiCrAlCoCu and NiCrAlCoMo multicomponent alloy clad layers synthesized in situ[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(12): 1694-1701.
- [6] 邱星武, 张云鹏, 刘春阁. 激光熔覆法制备  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  高熵合金涂层的组织与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(5): 735-740.  
QIU Xing-wu, ZHANG Yun-peng, LIU Chun-ge. Microstructure and properties of  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2013, 18(5): 735-740.
- [7] JI Xiu-lin, ALAVI S H, HARIMKAR S P, et al. Sliding wear of spark plasma sintered CrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings: Effect of aluminum addition[J]. Journal of materials engineering and performance, 2018, 27(11): 5815-5822.
- [8] 张琪, 饶湖常, 沈志博, 等. WC 颗粒对激光熔覆 FeCoCrNiB 高熵合金涂层组织结构与耐磨性的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(18): 147-150.  
ZHANG Qi, RAO Hu-chang, SHEN Zhi-bo, et al. Effect of WC particles on microstructure and wear resistance of FeCoCrNiCu high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Hot working technology, 2014, 43(18): 147-150.
- [9] ZHU J M, FU H M, ZHANG H F, et al. Microstructure and compressive properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiC<sub>x</sub> alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509(8): 3476-3480.
- [10] 陈国进, 张冲, 唐群华, 等. 含 B 量对激光熔覆 FeCoCrNiB<sub>x</sub>( $x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$ )高熵合金涂层组织结构与耐磨性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1418-1422.  
CHEN Guo-jin, ZHANG Chong, TANG Qun-hua, et al. Effect of boron addition on the microstructure and wear resistance of FeCoCrNiB<sub>x</sub>( $x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$ ) high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(6): 1418-1422.
- [11] 肖海波, 喇培清, 王小翠, 等. 铝热法制备 CoCrFeMnNi 高熵合金的表征[J]. 热加工工艺, 2018, 47(2): 118-121.  
XIAO Hai-bo, LA Pei-qing, WANG Xiao-cui, et al. Characteristic of CoCrFeMnNi high entropy alloys prepared by aluminothermic reaction[J]. Hot working technology, 2018, 47(2): 118-121.
- [12] 鲍亚运, 纪秀林, 姬翠翠, 等. 激光熔覆 FeCrNiCoCuAl<sub>x</sub>高熵合金涂层的耐腐蚀与抗冲蚀性能[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 141-147.  
BAO Ya-yun, JI Xiu-lin, JI Cui-cui, et al. Corrosion and slurry erosion properties of FeCrNiCoCuAl<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Journal of materials engineering, 2019, 47(11): 141-147.
- [13] XU Jun, CAO Cheng-ming, GU Ping, et al. Microstructures, tensile properties and serrated flow of Al<sub>x</sub>CrMnFeCoNi high entropy alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(3): 746-755.
- [14] 戴吉春. Al 及微量元素对 Mg-Gd(-Y)合金晶粒细化行为、组织及力学性能影响的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.  
DAI Ji-chun. Study on the effects of Al and trace elements on grain refinement behavior, microstructure and mechanical properties of Mg-Gd(-Y) alloys[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [15] 张津超, 石世宏, 龚燕琪, 等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 1-11.  
ZHANG Jin-chao, SHI Shi-hong, GONG Yan-qi, et al. Research progress of laser cladding technology[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 1-11.
- [16] 于洪若, 田雨, 赵岭, 等. 晶粒细化对 ZG04Gr13-Ni5Mo 马氏体不锈钢力学性能的影响[C]//2020 中国铸造活动周论文集. 沈阳: 中国机械工程学会铸造分会, 2020: 4.  
YU Hong-ruo, TIAN Yu, ZHAO Ling, et al. Effect of grain refinement on the mechanical properties of ZG04Gr13Ni5Mo martensitic stainless steel[C]//2020 China Foundry Activity Week Proceedings. Shenyang: Foundry Branch of Chinese Mechanical Engineering Society, 2020: 4.
- [17] 高涵, 魏先顺, 梁丹 p 丹, 等. 超音速火焰喷涂 Fe 基非晶合金涂层材料的摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 55-63.  
GAO Han, WEI Xian-shun, LIANG Dan-dan, et al. Research on friction and wear properties of Fe-based amorphous alloy coating material by supersonic flame spraying[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 55-63.
- [18] 李锐阳, 袁子洲, 康健, 等. Y 元素的添加对 Zr<sub>56</sub>Co<sub>28</sub>Al<sub>16</sub> 非晶合金在模拟体液中耐蚀性能的影响[J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1159-1162.  
LI Rui-yang, YUAN Zi-zhou, KANG Jian, et al. Effects of yttrium additions on corrosion behavior of Zr<sub>56</sub>Co<sub>28</sub>Al<sub>16</sub> bulk metallic glasses in simulated body fluid[J]. Journal of functional materials, 2016, 47(1): 1159-1162.
- [19] 何世权. 纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性复合丁腈橡胶的摩擦、磨损性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.  
HE Shi-quan. Research on performance of fraction and wear of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNBR[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008.