

冷喷涂辅助原位合成 $\text{FeCo}_x\text{CrAlCu}$ 高熵合金涂层组织性能研究

冯力^{1,2}, 王军¹, 王贵平¹, 马凯¹, 安国升^{1,2}, 李文生^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 利用冷喷涂辅助原位合成高熵合金涂层的方法, 在 45# 钢基体表面制备出不同 Co 含量的 $\text{FeCo}_x\text{CrAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金涂层。通过 XRD、SEM、EDS、TEM、显微硬度计、磨料磨损试验机、电化学工作站等设备, 检测分析了 Co 含量的变化对合金涂层相结构、显微组织、硬度、耐磨性及耐腐蚀性的影响。结果表明: 合金涂层是由简单的 fcc+bcc 双相混合结构组成, Co 含量的改变对涂层相结构的影响不大; 随着 Co 含量的增加, 合金涂层中的枝晶数目增加, 并且得到明显粗化, 枝晶内富集 Fe、Cr、Co 元素, 枝晶间富集 Cu 元素, Al 元素均匀分布在涂层中; 随着 Co 含量的增加, 硬度先增加后减小, 在 $x=1$ 时合金涂层硬度达到最大, 其值为 5556 MPa; 合金涂层中最小的摩擦系数为 0.361; 在质量分数为 3.5% NaCl 腐蚀介质中, 合金涂层相比与 45# 钢基体具有较正的自腐蚀电位, 说明涂层耐腐蚀性比基体好。

关键词: 冷喷涂; 原位合成; 高熵合金涂层; 耐磨性; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-3987-08

高熵合金概念是由我国台湾学者叶均蔚^[1]提出, 高熵合金中包含 5 种或 5 种以上的元素, 并且每种元素的原子分数介于 5%~35% 之间。由于高熵合金具有较高的混合熵, 多种元素混合后在其显微组织中往往不会出现大量的金属间化合物, 而是形成较简单的 fcc 或 bcc 结构的固溶体^[2]。相比于传统合金, 高熵合金具有高硬度、高强度、耐磨性、耐腐蚀性等优异的综合性能, 受到人们的广泛研究^[3-5]。目前制备高熵合金的方法有真空熔炼法^[6]、粉末冶金法^[7]等, 但在制备过程中容易产生成分偏析、孔隙、缩孔等缺陷。而制备高熵合金涂层可以避免上述缺陷, 并且能提高基体表面的机械性能。

目前, 制备高熵合金涂层的方法有激光熔覆^[8]、磁控溅射^[9]、电化学沉积^[10]、热喷涂^[11]等方法。其中, Xingwu Qiu^[12]等采用激光熔覆法制备 $\text{Al}_2\text{CrFe-Co}_x\text{CuNiTi}$ 高熵合金涂层, 该涂层主要由 fcc+bcc₁+bcc₂+Laves 相组成。他们发现, 随着涂层中 Co 含量的增加, fcc 相结构增多, bcc 相结构减少, 导致高熵合金涂层的硬度和耐磨性降低。金鑫源^[13]等利用激光熔覆法在 T10 钢表面制备 FeCrTiMoNiCo_x 高熵合金涂层, 熔覆层组织由椭圆形胞状晶和柱状晶

组成, 随着 Co 含量的增加, 高熵合金涂层的硬度(HV)达到最大 7800 MPa, 表面耐磨性增加。吴巨亮^[14]等利用激光熔覆的方法制备 FeCoCrAlCuNiMo_x 高熵合金涂层, 通过研究相转变机制发现合金化相结构由 fcc+bcc 双相固溶体变为 fcc+bcc+hcp 三相共存。随着 Mo 元素的增加, 枝晶内析出块状 Ni_3Mo 和 Co_7Mo_6 相, 并且显微硬度逐渐提高。V. Dolique^[15]等用磁控溅射法制备了 AlCoCrCuFeNi 薄膜, 研究了 AlCoCrCuFeNi 薄膜在 110~810 °C 温度范围内的稳定性, 结果表明, 在 510 °C 以上, 薄膜损伤取决于沉积态高熵合金的晶体结构。V. Soare^[16]等采用恒电位电沉积法制备 AlCrFeMnNi 和 AlCrCuFeMnNi 高熵合金薄膜, 薄膜由致密均匀的颗粒组成, 并且为非晶态。在氩气气氛下对薄膜进行不同温度的退火后, 晶体结构转变为体心立方结构。Jinkun Xiao^[17]采用等离子喷涂技术制备了 FeCoNiCrMn 高熵合金涂层, 研究了喷涂态和退火态涂层对 WC-Co 球的磨损行为。涂层为单一的 fcc 相, 并伴有氧化物的产生, 结果表明提高氢气流量和退火处理可提高耐磨性。通过上述已有报道, 可以发现高熵合金涂层的研究是高熵合金研究领域的热点之一, 高熵合金

收稿日期: 2020-11-09

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFE0111400); 甘肃省重点研究项目(17YF1WA159); 中国博士后科学基金项目(2018-63-200618-34)

作者简介: 冯力, 男, 1981 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: fengli@lut.edu.cn

涂层中元素含量的变化，对涂层的性能有明显的影响。

本实验采用一种新的高熵合金涂层制备方法，不需要制备高熵合金粉末，将金属单质粉末混合后，利用冷喷涂技术将混合粉末预制在基体表面，冷喷涂预制的混合金属粉末和感应重熔的方法相结合得到高熵合金涂层。进而讨论冷喷涂辅助原位合成 $FeCo_xCrAlCu$ 高熵合金涂层中，Co 含量对涂层组织及性能的影响。

1 实验

本实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%）。采用不同 Co 含量的 $FeCo_xCrAlCu(x=0, 0.5, 1, 1.5, 2)$ 涂层需要的原料成分分配比要求，将金属单质粉末机械混合 4 h 后作为冷喷涂预制粉末，冷喷涂预制粉末微观形貌如图 1 所示。图 1 中，Cu、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。通过实验，得到不同金属元素上粉率的比值，按照原子比表征为 $Fe:Co:Cr:Al:Cu=1.5:2:3:1:1$ 。表 1 是设计的喷涂原料粉末质量分数，表 2 是最终制备涂层的金属元素质量分数。基体材料选用 45# 钢，其化学成分为 C 0.42%~0.50%，Si 0.17%~0.37%，Mn 0.50%~0.80%，Cr≤0.25%，Fe 余量，在喷涂之前用丙酮超声清洗基体表面的油污等杂质，然后用喷砂粗化处理基体表面。

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粉末涂层，冷喷涂设备工艺参数见表 3。对混合金属粉末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 15~20 s。

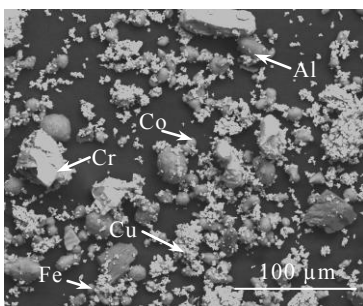


图 1 冷喷涂预制粉末微观形貌

Fig.1 Morphology of cold-sprayed prefabricated powder

表 1 冷喷涂前设计的金属粉末各元素含量

Table 1 Contents of each element of metal powder designed before cold spraying (w/%)

Alloy coating	Fe	Co	Cr	Al	Cu
FeCrAlCu	25.37	0	47.23	8.17	19.24
FeCrAlCuCo _{0.5}	21.52	15.14	40.08	6.93	16.32
FeCrAlCuCo	18.7	26.3	34.81	6.02	14.18
FeCrAlCuCo _{1.5}	16.51	34.87	30.76	5.32	12.54
FeCrAlCuCo ₂	14.8	41.66	27.56	4.77	11.22

采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪（XRD）对冷喷涂混合金属粉末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 10°~90°；采用 Quanta FEG450 场发射扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）以及能谱仪（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；采用 HT-1000 销盘式高温摩擦试验机测试高熵合金涂层的摩擦学性能，涂层样品尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm，对偶件为氧化铝球（Φ6 mm），实验载荷为 7.5 N，速度为 0.25 m/s，测试时间为 20 min，重复 3 次摩擦实验然后求其平均值作为实验结果。使用 HV1000 型显微硬度计测量试样的硬度，选取维氏硬度，施加载荷为 5 N，在试样表面停留时间为 15 s，在试样表面选取 5 个点测量，然后求其平均值。使用 CHI760E 型电化学工作站测试高熵合金涂层在质量分数 3.5%NaCl 腐蚀介质中的耐蚀性，电化学测试采用三电极体系，合金涂层作为工作电极，饱和甘汞电极作为参比电极，铂电极为辅助电极，扫描速度为 1 mV/s，电位扫描范围-1~1 V，最终绘制涂层的动电位极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 冷喷涂 FeCoCrAlCu 涂层微观组织和相组成

图 2 是冷喷涂横截面涂层的微观形貌及 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 0.51%左右。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，并且结合界面存在明显的不平整。在冷喷涂涂层中，涂层的孔隙率、各个粒子之间的结合强度等共同影响着涂层的性能^[18]。从图 2b 的 XRD 图谱中可以看出，在冷喷过程中各个金属粒子均未发生相变，均以金属单相的方式存在。

表 2 最终制备涂层的元素含量

Table 2 Contents of the elements of the final coating (ω/%)

Alloy coating	Fe	Co	Cr	Al	Cu
FeCrAlCu	26.46	0	25.46	14.49	33.6
FeCrAlCuCo _{0.5}	24.09	9.08	23.74	12.22	30.87
FeCrAlCuCo	21.83	18.91	21.11	10.91	27.24
FeCrAlCuCo _{1.5}	18.63	29.02	19.55	8.5	24.31
FeCrAlCuCo ₂	16.25	36.13	17.3	8.5	21.81

表 3 冷喷涂设备工艺参数

Table 3 Process parameters of cold spraying equipment

Item	Parameter
Working gas	Compressed air
Temperature/°C	500
Pressure/MPa	0.7~0.8
Spraying distance/mm	10~20
Spraying speed/m·s ⁻¹	0.4~0.6

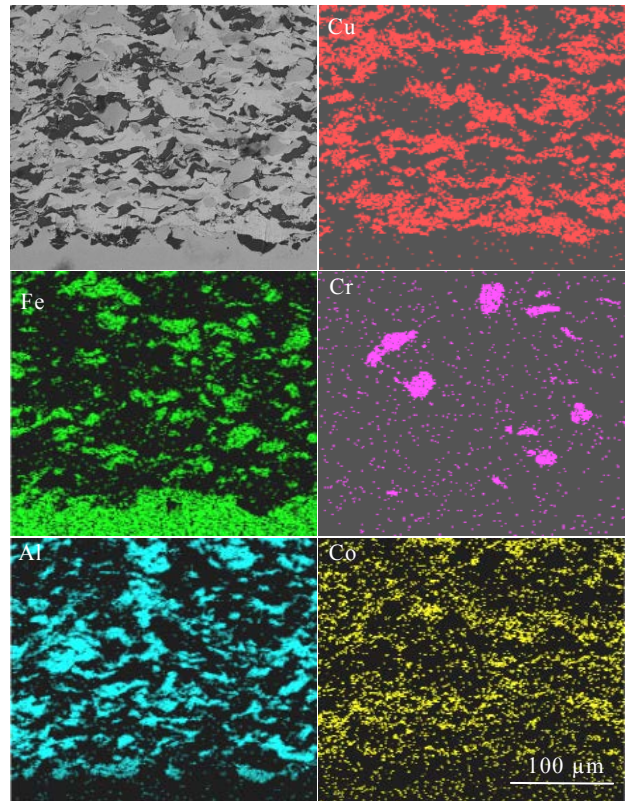


图 3 冷喷涂涂层形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.3 Morphology and EDS element mappings of cold spray coating

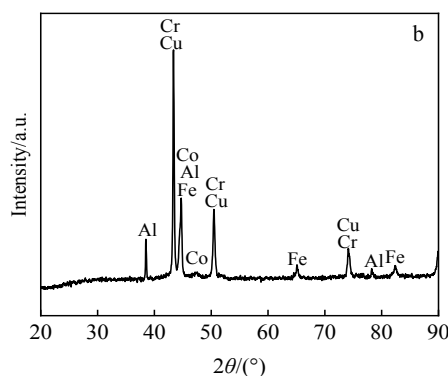
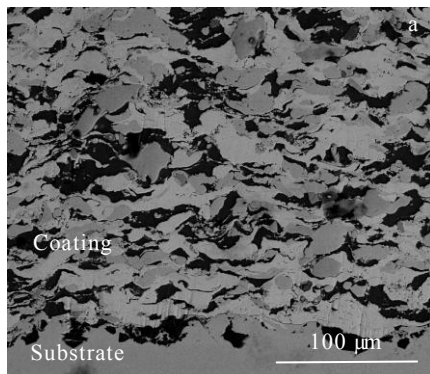


图 2 冷喷涂预制混合粉末涂层横截面形貌及 XRD 图谱

Fig.2 Cross section morphology (a) and XRD pattern (b) of powder coating prefabricated by cold spraying

图 3 是冷喷涂涂层形貌及 EDS 分析结果，从元素分析结果可知，金属粉末颗粒较均匀地分布在涂层中，金属颗粒之间没有明显的元素扩散。因为冷喷涂在喷涂时的温度未达到各个粒子的熔化温度，使得各元素之间扩散较慢，而在喷涂过程中，粒子与粒子、粒子与基体在超音速气流作用下仅发生塑性变形。

2.2 冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层微观组织及相组成

2.2.1 不同 Co 含量对高熵合金涂层相结构的影响

图 4 是不同 Co 含量 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出，FeCo_xCrAlCu 高熵合金的主相均为简单的 fcc 相和 bcc 相的混合结构，当 x=0 时，FeCrAlCu 合金涂层主要以 fcc 相为主，几乎没有 bcc 相的衍射峰。随着 Co 含量的增加，在 x=0.5 时，出现了 bcc 较弱的衍射峰，此时涂层的晶体结构为 fcc 相和少量 bcc 相的混合结构。当 x=1.0 时，合金涂层中出现了 fcc 相和 bcc 相，并且他们的量相当，在 bcc 相结构中出现了 B2 有序相 (AlCo)，由于 B2 有序相中 Al 和 Co 之间有较负的混合焓 (-19 kJ/mol)，相比其他任意 2 种元素的混合焓，Al 和 Co 可以形成更稳定的固溶体，

因此可在重熔过程中形成 B2 (AlCo) 超点阵固体结构。随着 Co 含量进一步增加, bcc 相的衍射峰强度又会降低。由 Jade 6.5 软件和公式 (1) 计算出晶格常数如表 4 所示, 从表中可以看出, Co 含量的增加导致 fcc 相和 bcc 相的晶格常数减小, 这与 Fang^[19]等人的结果相符合。根据 Yang 和 Zhang^[20]定义的热力学参数 Ω 和原子尺寸参数 δ , 能预测高熵合金形成稳定固溶体的条件: 当 $\Omega \geq 1.1$, $\delta \leq 6.6$ 时, 高熵合金涂层易于形成稳定固溶体结构。 Ω 值越大, 形成的固溶体就越稳定, 相关参数公式见 (2) ~ (4)。根据 Guo^[21]提出的价电子浓度对高熵合金相稳定性的影响, 只有当 $6.87 < \text{VEC} < 8$ 时, 高熵合金涂层中易于形成 fcc+bcc 双相固溶体结构。从 XRD 数据与价电子浓度 (VEC) 的计算公式 (5) 可以得出, FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层中, Co 含量在 0~2 之间的相结构都是 fcc+bcc 双相混合结构。这一结论和 Guo^[21]提出的价电子浓度对高熵合金相稳定性理论相吻合。表 5 是 FeCo_xCrAlCu (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) 高熵合金涂层各系列参数值。

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

其中, λ 为 X 射线波长; h, k, l 为晶面指数; θ 为衍射半角; a 为晶格常数。

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (2)$$

式中, T_m 为高熵合金的相变温度; ΔS_{mix} 为合金混合熵; ΔH_{mix} 为合金混合焓, 可表示为

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4 \Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (3)$$

式中, n 为合金主元个数, c_i, c_j 表示合金元素中第 i 、第 j 个主元的原子分数; $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 是根据 Miedema 模型^[22]计算的任意合金元素 i, j 之间的二元混合焓。

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

式中, c_i 表示合金元素中第 i 个主元的原子分数; r_i 为第 i 合金主元的原子半径; \bar{r} 为合金元素的平均原子半径 $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ 。

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

式中, n 为合金主元个数; c_i 表示合金元素中第 i 个主元的原子分数; $(\text{VEC})_i$ 为第 i 主元的价电子数。

2.2.2 不同 Co 含量对高熵合金涂层微观组织的影响

图 5 为不同 Co 含量的 FeCo_xCrAlCu (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) 高熵合金涂层的 SEM 照片。由图 5 可知,

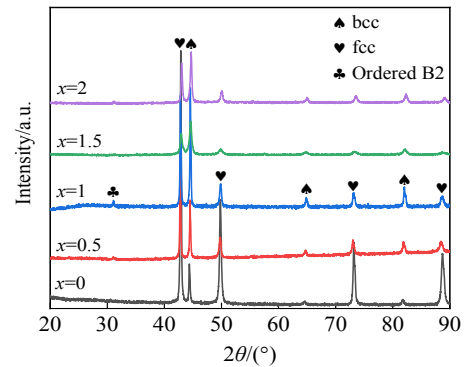


图 4 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of FeCo_xCrAlCu high entropy alloy coating

随着 Co 含量的增加, 灰色的枝晶数目明显增加。当 $x=0$ 时, 形成的枝晶数目较少且晶粒较小, 大多数呈椭球状胞状晶, 如图 5a 所示。当 $x=0.5$ 时, 晶粒数目明显增多, 晶粒粗化, 部分晶粒生长为树枝晶, 且组织较致密, 如图 5b 所示。当 $x=1$ 时, 枝晶数目较多, 晶界清晰, 一部分晶粒仍以胞状生长, 但大多数晶粒继续以树枝晶的生长方式生长, 并且晶粒明显粗化, 如图 5c 所示。当 $x=1.5$ 时, 组织分布较均匀, 晶界较清晰, 灰色相晶粒形状基本呈椭球状, 晶粒形状呈现出椰树状, 如图 5d 所示。当 $x=2$ 时, 组织结构致密, 晶粒生长的长度变短, 宽度增大, 逐渐失去树枝晶生长的形状, 如图 5e 所示。可以看出, 随着 Co 含量的增加, 5 种比例下的高熵合金涂层组织均呈由胞状晶向树枝晶过渡并逐渐粗化的过程。使用 TEM 分析 FeCoCrAlCu 高熵合金涂层中灰色枝晶与枝晶间组织的相结构, 结果表明, 灰色枝晶相为 bcc 结构, 枝晶间的组织为 fcc 结构。图 6 是 FeCoCrAlCu 高熵合金涂层的 TEM 照片, 图 6a, 6b 分别为枝晶间 fcc 相的 TEM 明场像和 SAED

表 4 FeCo_xCrAlCu 高熵合金各相的晶格常数

Table 4 Lattice constants of various phases of FeCo_xCrAlCu high-entropy alloy (nm)

Alloy	fcc phase	bcc phase
FeCrAlCu	3.6544	2.8832
FeCrAlCuCo _{0.5}	3.6613	2.8781
FeCrAlCuCo	3.6542	2.8743
FeCrAlCuCo _{1.5}	3.6499	2.8730
FeCrAlCuCo ₂	3.6399	2.8659

表 5 FeCo_xCrAlCu 高熵合金系列各参数

Table 5 Parameters of FeCo_xCrAlCu high-entropy alloy series

Alloy	Ω	$\delta/\%$	VEC	$\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{mix}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
FeCrAlCu	39.49	5.14	6.98	0.448	11.515
FeCrAlCuCo _{0.5}	42.11	5.03	7.21	-0.48	12.887
FeCrAlCuCo	11.64	5.0	7.37	-1.82	13.344
FeCrAlCuCo _{1.5}	10.13	4.73	7.64	-2.13	13.277
FeCrAlCuCo ₂	6.33	4.80	7.68	-3.34	13.02

花样, [011]晶带轴衍射花样说明晶间 fcc 相孪晶结构。图 6c, 6d 分别为枝晶内 bcc 相的 TEM 明场像和 SAED

花样, 用标准电子衍射花样对比得出晶内 bcc 相的晶带轴为[011], 从 bcc 相的明场像可以看出, 枝晶内为典型的调幅分解结构。图 7 是 FeCo_{0.5}CrAlCu 高熵合金涂层形貌及 EDS 能谱分析, 可以看出, FeCo_{0.5}CrAlCu 涂层分布在枝晶区域, Cu 元素后凝固, 分布在枝晶间, 而且枝晶间和枝晶内的化学成分也极其不均匀, 从而形成枝晶偏析。综上所述, 从 FeCo_xCrAlCu(x=0, 0.5, 1, 1.5, 2)高熵合金涂层的 SEM 照片中可以发现, 随着 Co 元素的增加, 涂层表面组织晶粒数目明显增加, 晶粒先被细化后枝晶臂长度变短, 宽度变宽, 使晶粒产生粗化, 最后呈现出椰树状生长, 这说明 Co 元素的加入, 促进灰色枝晶的生长, 也即促进枝晶内 Fe、Cr、Co 元素的偏聚和枝晶间 Cu 元素的偏聚。

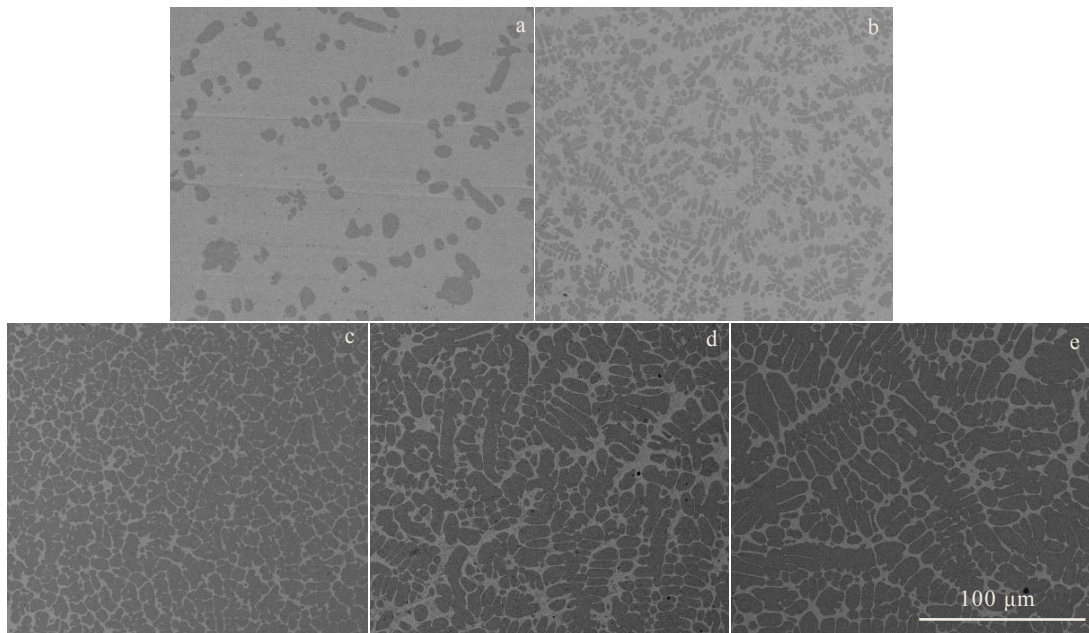


图 5 不同 Co 含量 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of FeCo_xCrAlCu high entropy alloy coatings with different Co contents: (a) x=0, (b) x=0.5, (c) x=1, (d) x=1.5, and (e) x=2

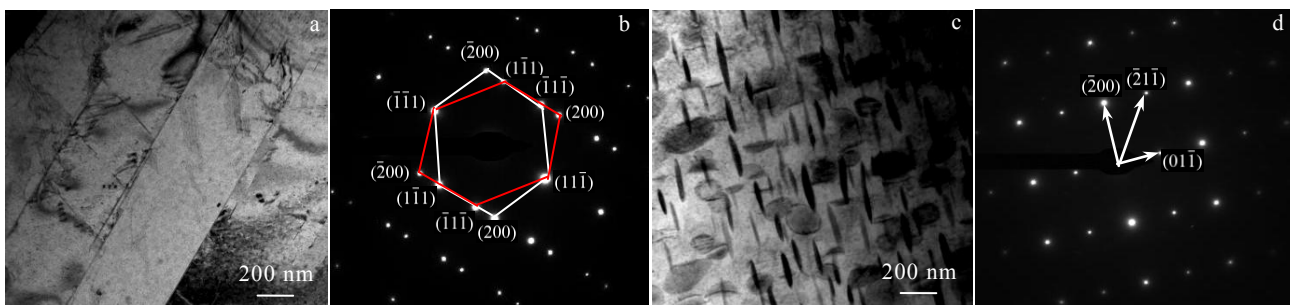


图 6 FeCoCrAlCu 高熵合金涂层枝晶间 fcc 相和枝晶内 bcc 相的 TEM 明场像及对应的 SAED 花样

Fig.6 TEM bright field images (a, c) and corresponding SAED patterns (b, d) of the interdendrite fcc phase (a, b) and bcc phase in dendrite (c, d) of FeCoCrAlCu high entropy alloy

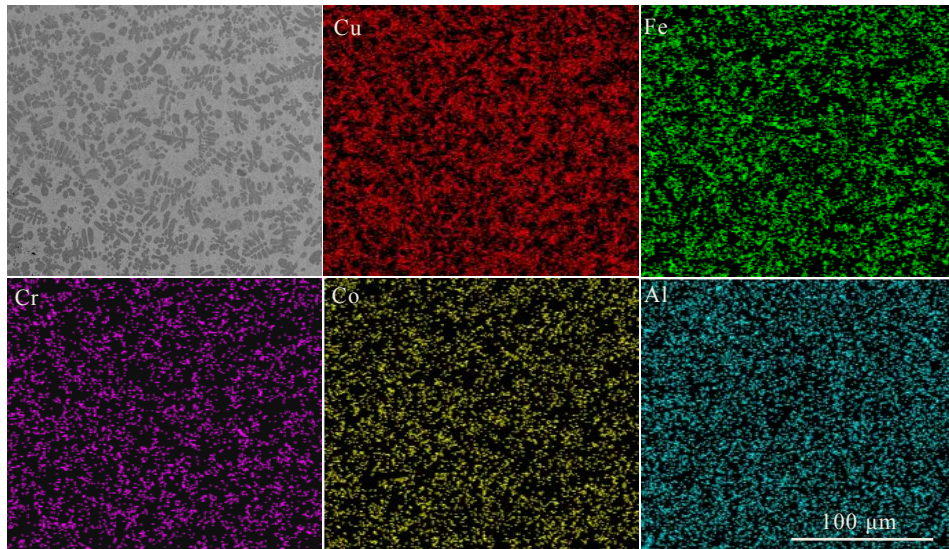


图 7 FeCo_{0.5}CrAlCu 高熵合金涂层形貌及 EDS 元素面扫描
Fig.7 Morphology and EDS element mappings of FeCo_{0.5}CrAlCu high entropy alloy coating

2.3 冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的硬度与耐磨性能

图 8a 是冷喷涂原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的显微硬度，从图中可以发现高熵合金的硬度明显比基体硬度高，最高可达 5556 MPa，约为基体 45#钢的 3 倍，这是多种元素固溶强化的结果。随着 Co 含量的增加，合金表面硬度先增加后减小，结合涂层微观组织形貌特征分析，随着 Co 含量的增加，涂层中 bcc 结构的枝晶数量增加，提高了涂层的硬度；bcc 结构的枝晶生长粗化，导致涂层的硬度降低。图 8b 是基体和 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的摩擦系数曲线，一般情况下，硬度和耐磨性呈正相关，即硬度越高耐磨性就越好，所以硬度也成为耐磨性的重要因素^[23]。由图 8a 显示，FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层具有很高的硬度使得高熵合金涂层具有很好的耐磨性。在 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层系列中，计算得出，FeCo_xCrAlCu 涂层与对磨件 Al₂O₃ 的摩擦系数在 0.361~0.540 之间，而 45#钢与对磨件 Al₂O₃ 的摩擦系数为 0.690，45#钢的摩擦系数远高于涂层的摩擦系数。另外，FeCoCrAlCu 高熵合金涂层的摩擦系数最小为 0.361，这是因为当 Co 含量为 1 时，在 FeCoCrAlCu 高熵合金涂层系列中的混合熵最大，如表 5 所示，所以相结构最稳定。

2.4 冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的耐腐蚀性能

图 9 所示为冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层和 45#钢基体在质量分数 3.5%NaCl 中

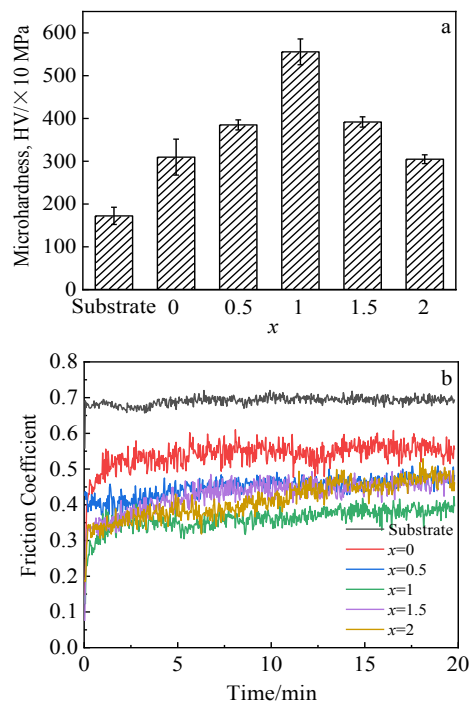


图 8 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层和 45#钢基体的显微硬度和摩擦系数
Fig.8 Microhardness (a) and friction coefficient (b) of FeCo_xCrAlCu high-entropy alloy coating and 45# steel matrix

的极化曲线，对应的电化学参数如表 6 所示。从图中可以看出，冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的自腐蚀电位要比 45#钢基体的自腐蚀电位

高, 腐蚀电流密度要小, 从基体到涂层自腐蚀电位正移了 0.159~0.393 V, 所以涂层的耐腐蚀性比基体更好。在 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层中, $x=0.5$ 时有更正的自腐蚀电位 (E_{corr}), 更小的腐蚀电流密度 (I_{corr}), 表现出更好的耐腐蚀性。随着 Co 含量的加入 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层, 自腐蚀电位越来越负, 腐蚀电流密度越来越大, 导致耐 Cl⁻ 腐蚀越来越差。这是因为 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的微观组织中枝晶主要富集元素为 Fe、Cr、Co, 枝晶间富集元素主要是 Cu, Co 含量的加入促进枝晶生长, 导致枝晶区域越来越多, 富 Fe 的枝晶区域和富 Cu 的晶间区域形成原电池, 并发生电偶腐蚀, 加快了腐蚀速率^[24]。

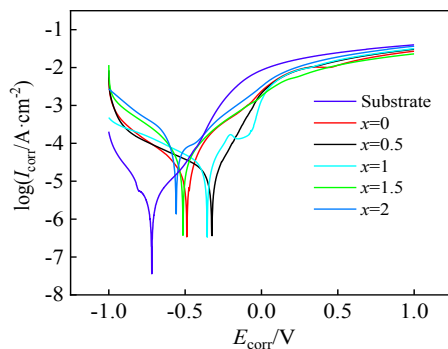


图 9 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层和 45# 钢基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of FeCo_xCrAlCu high entropy alloy coating and 45# steel substrate in 3.5% NaCl solution

表 6 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学参数

Table 6 Electrochemical parameters of FeCo_xCrAlCu high entropy alloy coating in 3.5wt%NaCl solution

Parameter	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\times 10^{-5} A \cdot \text{cm}^{-2}$
Substrate	-0.718	3.413
$x=0$	-0.488	1.688
$x=0.5$	-0.325	1.643
$x=1$	-0.356	2.812
$x=1.5$	-0.514	3.165
$x=2$	-0.559	10.03

3 结 论

1) Co 含量的变化对合金涂层的相结构影响不大, 且都为 fcc+bcc 双相混合结构。随着 Co 含量的增加, 涂层显微组织主要为树枝晶, 并出现成分偏

析现象, 在枝晶间富集 Cu 元素, 枝晶内富集 Fe、Cr、Co 元素, Al 元素富集在整个涂层中。

2) 随着 Co 含量的增加, 冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层的显微硬度先增加后减小, 在 $x=1$ 时, 合金涂层硬度最高, 达到 5556 MPa, 约为 45# 钢基体的 3 倍。合金涂层与 Al₂O₃ 对磨件的摩擦系数范围在 0.361~0.540 之间, 在 $x=1$ 时, 合金涂层与 Al₂O₃ 对磨件的摩擦系数最小, 达到 0.361。

3) 在 3.5% NaCl 腐蚀介质中, 冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu 高熵合金涂层与 45# 钢基体相比具有较正的自腐蚀电位和较小的腐蚀电流密度, 在 $x=0.5$ 时, 涂层自腐蚀电位绝对值和腐蚀电流密度达到最小, 此时合金涂层耐腐蚀性达到最好。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Otto F, Yang Y, Bei H *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(7): 2628
- [3] Qiu Y, Thomas S, Gibson M A *et al. npj Materials Degradation*[J], 2017, 1(1): 1
- [4] Chuang Minghao, Tsai Minghung, Wang Woeiren *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59: 6308
- [5] Fu Zhiqiang, Jiang Lin, Wardini Jenna L *et al. Science Advances*[J], 2018, 10(4): 1
- [6] Hong Lihua(洪丽华), Zhuang Hua(张 华), Wang Qianting(王乾廷) *et al. Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2013, 42(8): 56
- [7] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2012(3): 377
- [8] Ma Mingxing(马明星), Liu Yuanxun(柳沅汛), Gu Yu(谷雨) *et al. Applied Laser(应用激光)*[J], 2010(6): 433
- [9] Hsueh Hwaite, Shen Wanjuan, Tsai Minghung *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(19-20): 4106
- [10] Yao Chenzhong, Zhang Peng, Tong Yexiang *et al. Chemical Research in Chinese Universities*[J], 2010, 26(4): 640
- [11] Ren B, Liu Z X, Li D M *et al. Materials and Corrosion*[J], 2012, 63(9): 828
- [12] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏), Liu Chungu(刘春阁). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2013, 18(5): 735
- [13] Jin Xinyuan(金鑫源), Li Zhongwen(李忠文), Zhang Youfeng

- (张有凤) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(20): 143
- [14] Wu Chenliang(吴臣亮), Zhang Song(张松), Zhang Chunhua(张春华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(7): 797
- [15] Dolique V, Thomann A L, Brault P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(12): 1989
- [16] Soare V, Burada M, Constantin I *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 358: 533
- [17] Xiao Jinkun, Hong Tan, Wu Yuqing *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 385: 1
- [18] Feng Li(冯力), Wang Xiong(王雄), An Guosheng(安国升) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2444
- [19] Fang Wei, Chang Ruobin, Zhang Xin *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 723: 221
- [20] Yang X, Zhang Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132(2-3): 233
- [21] Guo Sheng, Ng Chun, Lu Jian *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 213
- [22] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [23] Shu Delin(束德林). *Mechanical Properties of Engineering Materials*(工程材料力学性能)[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 139
- [24] BaoYayun(鲍亚运), Ji Xiulin(纪秀林), Ji Cuicui(姬翠翠) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(11): 141

Microstructure and Performance of Cold Spray-Assisted In-situ Synthesized FeCo_xCrAlCu High Entropy Alloy Coating

Feng Li^{1,2}, Wang Jun¹, Wang Guiping¹, Ma Kai¹, An Guosheng^{1,2}, Li Wensheng^{1,2}

(1. College of Materials Science and Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The FeCo_xCrAlCu($x=0,0.5,1,1.5,2$) high entropy alloy coating was prepared on the surface of 45[#] steel matrix by cold spray assisted in situ synthesis method. The effects of Co content on phase structure, microstructure, hardness, wear resistance and corrosion resistance of alloy coating were analyzed by XRD, SEM, EDS, TEM, microhardness meter, abrasive wear testing machine, electrochemical workstation and so on. The results show that the alloy coating is composed of simple fcc+bcc two phase mixed structure, and the change of Co content has little influence on the phase structure of the coating. With the increase of Co content, the number of dendrites in the alloy coating increases and the dendrites get coarsening obviously. The microstructure is enriched with Fe, Cr, Co in the dendrites, and Cu is enriched between the dendrites, and Al is evenly distributed in the entire coating. With the increase of Co content, the hardness first increases and then decreases. When $x=1$, the hardness of the alloy coating reaches the maximum value, which is 5556 MPa. The minimum friction coefficient in the alloy coating is 0.361. In 3.5wt% NaCl corrosive medium, the alloy coating has a positive self-corrosion potential compared with the 45[#] steel substrate, indicating that the coating has better corrosion resistance than the substrate.

Key words: cold spraying; in-situ synthesis; high entropy alloy coating; wear resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Li Wensheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: liws@lut.edu.cn