

# 激光熔覆纳米 TiC 增强 AlCoCrFeNi 高熵合金 磨损及腐蚀性能

韩晨阳<sup>1</sup>, 孙耀宁<sup>1</sup>, 徐一飞<sup>1</sup>, 张瑞华<sup>2,3</sup>, 赵芳<sup>4</sup>, 陈玲娜<sup>4</sup>

(1. 新疆大学 机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830047)

(2. 阳江市五金刀剪产业技术研究院, 广东 阳江 529533)

(3. 阳江市高功率激光应用实验室有限公司, 广东 阳江 529533)

(4. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 采用激光熔覆技术在 304 不锈钢表层制备了纳米 TiC 增强 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层, 利用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪等设备系统研究了涂层的组织形貌、相结构及元素分布; 采用显微硬度计、摩擦磨损仪、超景深显微镜和电化学工作站等设备表征了涂层的硬度分布、磨损特性及耐腐蚀性能。结果表明, 类球形纳米级 TiC 与棒状微米级 TiC 沉淀相均匀分布在涂层 bcc (B2) 相基体中。添加 TiC 增强相后, AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的硬度比未添加 TiC 涂层的硬度提升了 15%; 表层磨损率及磨损后表面单位面积粗糙度 ( $R_a$ ) 分别较 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层降低了 42% 和 18%, 涂层中 TiC 增强相的弥散强化作用是涂层硬度、耐磨性提升的主要原因。添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层较未添加 TiC 涂层的自腐蚀电流降低了约 1 个数量级, TiC 增强相使涂层表面形成致密的钝化膜是其耐蚀性能好的主要原因。

**关键词:** AlCoCrFeNi 高熵合金; 微观组织; 耐磨性; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.44

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)02-0607-08

传统金属多以 1 种或 2 种元素占主要成分, 通过向合金中添加微量元素来提升金属部分性能。2004 年 Cantor 等<sup>[1]</sup>首次报道等原子比 CoCrFeMnNi 多主元单相 fcc 固溶体合金, 打破传统合金的制备模式。多主元合金主要以 5 种或 5 种以上元素组成<sup>[2]</sup>, 每种元素含量在 5%~35% 之间, 由于多主元合金具有很高的混合熵 ( $\geq 1.6R$ ,  $R$  表示摩尔气体常数), 熵值大易于形成简单的固溶体结构, Yeh 等<sup>[3]</sup>将其命名为高熵合金。

近年来, 高熵合金相结构的特殊性表现出优异的力学性能受到广泛关注, 已制备并表征多种高熵合金, 部分高熵合金已应用于表面涂层 (隔热或耐磨)<sup>[4]</sup>。高熵合金的制备及其工艺方式会影响其相结构, 并可能伴有纳米晶粒的形成, 进一步影响其性能<sup>[5]</sup>。传统的熔铸法<sup>[6]</sup>是制备高熵合金常用的方法, 然而由于元素间熔点及物化属性差异较大, 在铸造过程中往往会引入残余应力, 产生空隙等缺陷。激光技术在材料加工方面应用广泛, 如机械器件、航空零件、能源部件等<sup>[7]</sup>, 激光的骤热快冷作用也为高熵合金形成

超细的晶体结构, 进而提升力学性能提供可能<sup>[8]</sup>。Niu 等<sup>[9]</sup>通过激光增材制造 AlCoCrFeNi 高熵合金, 合金样品由 bcc/B2 相构成, 铸造法由 bcc/fcc 相构成, 分析发现样品成型过程中快速冷却形成了 Fe-Cr 纳米增强相, 此外涂层显微硬度较铸态法提升了 24%。

AlCoCrFeNi 作为一种研究最广泛的高熵合金, 表现出优异的高温力学性能<sup>[10]</sup>, 其室温下力学性能及耐腐蚀性能并不理想<sup>[4,11]</sup>, 第二相强化也是提升力学性能的主要方式之一, 通常有添加微粒<sup>[12]</sup>或添加元素<sup>[13]</sup>原位生成第二相 2 种方式。李鹏德等<sup>[14]</sup>采用等离子烧结在  $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFe_{1.2}Ni_{1.5}Ti$  高熵合金中引入 C 元素, 研究发现加入 C 元素后在高熵合金中形成稳定无序的固溶体基础上 (该合金主要以 fcc 相组成) 原位生成了弥散分布的细小 TiC 颗粒, 使合金具有优异的力学性能。Guo 等<sup>[15]</sup>通过激光熔覆技术研究了不同比例 TiC 对 CoCrCuFeNiSi<sub>0.2</sub> 高熵合金涂层组织、物相变化、显微硬度及耐磨性的影响, 结果表明质量分数约为 2% TiC/CoCrCuFeNiSi<sub>0.2</sub> 复合涂层的硬度及耐磨性能最优。

收稿日期: 2021-05-10

基金项目: 自治区科技支疆项目计划 (2020E0264); 阳江市科技计划项目 (SDZX2020009, SDZX2019005, SDZX2019038)

作者简介: 韩晨阳, 男, 1997 年生, 硕士生, 新疆大学机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830047, E-mail: 1229648345@qq.com

纳米 TiC 金属陶瓷颗粒形成的纳米增强相对 AlCoCrFeNi 高熵合金的性能影响研究较少,因此本研究通过激光熔覆在 304 不锈钢表面制备 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金复合涂层。从熔覆涂层组织结构及相的角度,来分析纳米 TiC 对高熵合金熔覆涂层硬度、磨损及腐蚀性能的影响。

## 1 实验

基材选用 304 奥氏体不锈钢,尺寸为 150 mm×60 mm×2.5 mm。AlCoCrFeNi 高熵合金粉末粒度为 45~105 μm, TiC 粉末粒度为 480~520 nm,在 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末中添加质量分数为 2%的 TiC 金属陶瓷粉末,采用球磨机将混合粉末球磨 6 h,为避免粉末温度过高,每球磨 2 h 冷却 0.5 h,激光熔覆前为避免熔覆过程中产生裂纹,提高熔覆质量,将 304 不锈钢基材采用真空干燥箱预热 120 °C 后备用。实验设备采用瑞士 ABB 机器人 CFL-2000 光纤激光器,激光功率为 1100 W,扫描速度为 6 mm/s,送粉速度为 15 r/min,搭接率为 33%,送粉气(氩气) 5 L/min,光斑直径为 2.2 mm。熔覆结束后采用线切割将基材按表征要求进行切割截取金相试样,对试样截面采用砂纸打磨抛光,配置王水腐蚀截面 30 s 左右,乙醇清洗备用。

利用 X 射线衍射仪(设备型号为 D/max-2400),扫描角度为  $2\theta=20\sim 100^\circ$ 、扫描速度 5°/min,扫描电镜(设备型号为 ZEISS EVO 18),能谱仪(设备型号为 Oxford-IMax 50)对熔覆层相组成、微观组织、元素分布进行分析。利用华银 HV-1000 A 型显微硬度计(施加压力 100 N,停留时间 15 s)测量涂层的硬度。利用 MS-T3001 型干摩擦滑动磨损试验机进行摩擦磨损实验,摩擦环为直径 6 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球,高熵合金熔覆涂层磨损试样尺寸为  $\Phi 10\text{ mm}\times 3.5\text{ mm}$ ,施加载荷 3 N,磨损次数为  $1.2\times 10^4$  次,摩擦磨损实验过程中,计算机实时记录试样的动态磨损过程,试验重复 3 次取平均值测定室温磨损性能。利用 VHX-6000 超景深显微镜测定磨损表面的面粗糙度、观察磨损形貌。采用 CHI-600E 电化学工作站测试高熵合金涂层抗腐蚀机制(电解质为 3.5 g/L NaCl 溶液)。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 表征

图 1 是 AlCoCrFeNi 熔覆涂层及 AlCoCrFeNi+2%TiC 熔覆涂层的 XRD 图谱。从图 1 中可以观察到 AlCoCrFeNi 涂层由无序 bcc 相和有序 B2 相组成,

涂层 XRD 衍射峰强度低且较宽。AlCoCrFeNi+2%TiC 相比于 AlCoCrFeNi 涂层的 bcc/B2 相衍射峰强度升高,这说明 bcc/B2 相增多,其中 bcc 相增多是由于 Ti 元素相比于其它合金元素的原子半径更大,当 TiC 颗粒熔于合金时,合金的结构会发生很严重的晶格畸变,产生较大的晶格畸变能,bcc 相的增加会减少晶格畸变,降低体系中的能量使合金趋于稳定<sup>[13]</sup>。

值得注意的是低角度区( $2\theta\approx 30^\circ$ )出现了 B2 相衍射峰(Al-Ni 相),B2 相的出现是由于钛元素与钴(-28 kJ/mol)、铁(-17 kJ/mol)、铬(-7 kJ/mol)、铝(-30 kJ/mol)及镍(-35 kJ/mol)原子中的铝和镍之间有较强的负混合焓,亲和力更大,这表明 Ti 元素易于溶解在铝和镍元素中,有助于 B2 相的形成。此外在 AlCoCrFeNi+2%TiC 涂层中检测出 TiC 陶瓷相的存在。

### 2.2 微观组织

图 2 是利用扫描电镜观察到 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金熔覆涂层的组织及元素分布。图 2a 是 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金熔覆涂层整体形貌,涂层与基体结合致密,无裂纹及气孔等缺陷。通过对熔覆层顶部到基体进行能谱测试(图中白色箭头),从图 2b 可以看出涂层中 Al、Co、Cr、Fe、Ni、C、Ti 元素分布均匀,虚线处元素含量开始变化,这是由于熔池底部热量高使基材中的金属元素熔化、元素分布及含量再分配,在此区间内 Fe 元素含量从涂层向基材方向呈现急剧升高,Al、Co、Ni 元素与之相反。由于涂层中 C 和 Ti 元素含量少,虚线处元素波动小整体呈下降趋势,认定虚线处为结合区。图 2c、2d、2e 分别是

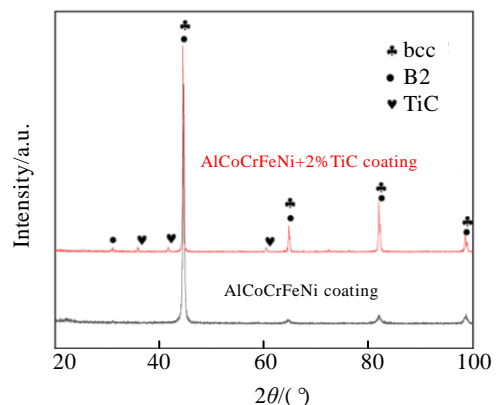


图 1 添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi 高熵合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of AlCoCrCeNi and AlCoCrFeNi with TiC adding high-entropy alloys

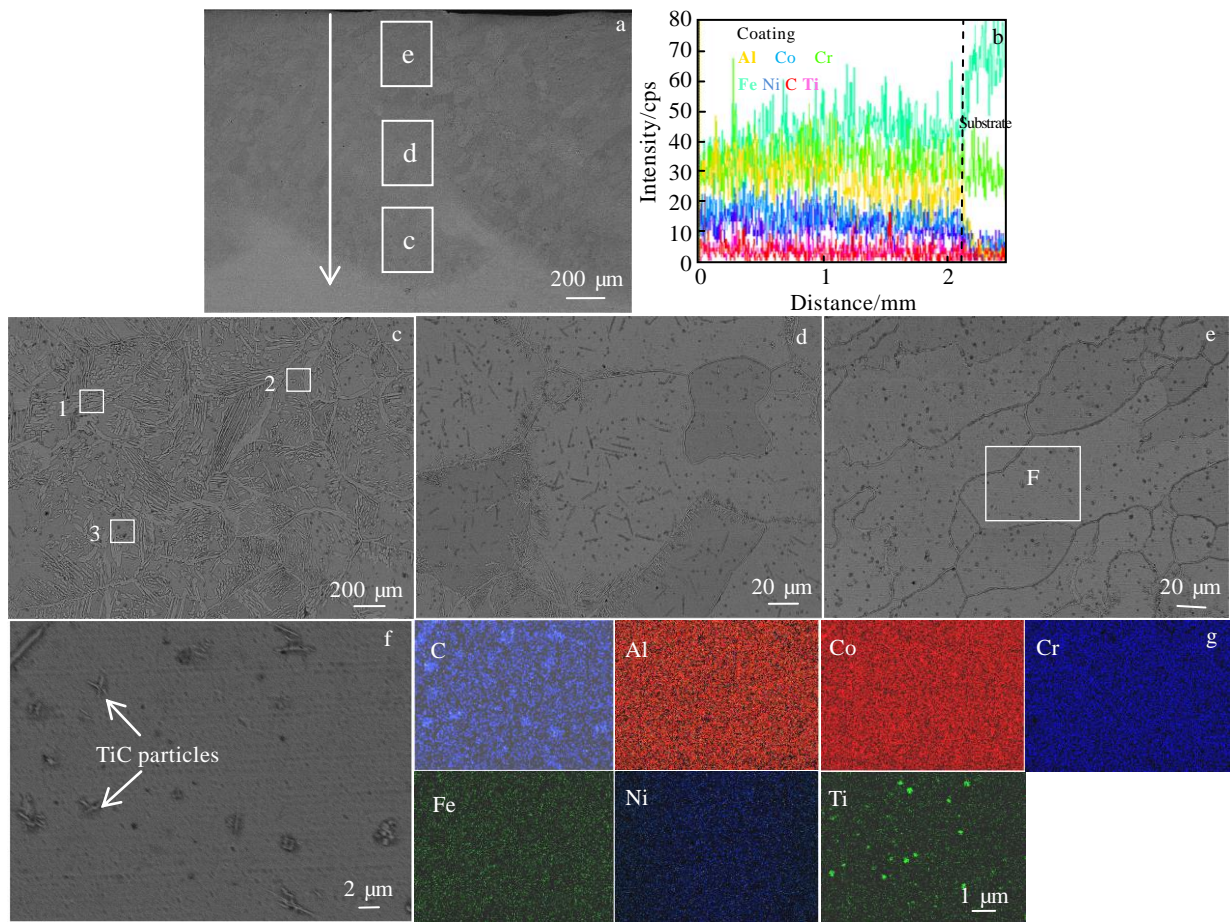


图 2 添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 高熵合金 SEM 组织及 EDS 分析

Fig.2 SEM microstructure and EDS analysis of AlCoCrFeNi high entropy alloy with TiC adding: (a) macro morphology of cladding layer, (b) element distribution of cladding layer, (c) bottom of cladding layer, (d) middle of the cladding layer, (e) top of cladding layer, (f) TiC particles and (g) EDS element mappings of C, Al, Co, Cr, Fe, N, Ti

AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金熔覆涂层底、中、顶部组织，从图 2c 中可以观察到涂层底部形成椭圆形枝晶，树枝晶沿枝晶内壁形核并析出，黑色类球形颗粒均匀分布在枝晶内部。表 1 分别是树枝晶（点 1）、基底（点 2）及类球形颗粒（点 3）元素 EDS 分析结果。通过对点 1 及点 2 的元素分析发现，树枝状晶粒中的 Fe 和 Cr 元素含量较高，基底中的 Al 和 Ni 元素含量较高。2 种元素晶体结构的同一性及小的原子尺寸差异有利于其形成高的溶解度，铝和镍原子的原子半径及晶体结构相似，有利于 B2 相的形成。铁、钴及铬原子的原子半径及晶体结构相似，有利于 bcc 相的形成<sup>[6,8]</sup>。铝和镍元素相对于铝和其他元素的混合焓也更低，元素之间有较强的吸引力，原子之间结合更加致密，此外高熵合金缓慢的原子扩散效应，使其很

难达到平衡，这也为解释其成分偏析提供依据<sup>[13]</sup>。结合 XRD 检测结果可以发现这是一种以富 B2 相为基底，沉淀的树枝状富 bcc 相嵌入其中。点 3 富含 Ti 及 C 元素，初步认为黑色类球形颗粒为 TiC 沉淀相，正温度梯度下，极大的自冷速度以及高温熔池的强烈对流使涂层底部的 TiC 来不及长大就已形核，最终以颗粒状弥散分布在涂层底部。随着凝固的持续进行，涂层中部（图 2d）冷却速度降低，TiC 得以生长粗化最终在枝晶内部形成均匀分布的棒状 TiC（5~15 μm）沉淀相。熔覆过程中粉末在未进入熔池中已经熔融，在进入熔池后更加均质，使得凝固过程中涂层顶部（图 2e）热量快速扩散最终形成以网状枝晶为基底，枝晶内部嵌入类球形 TiC 颗粒晶粒直径为 500~2000 nm 沉淀相<sup>[10]</sup>。熔池结晶过程中合金元素及凝固条件

会对凝固模式产生影响，结晶形态及大小与成分过冷（温度梯度  $G$  和生长速率  $R$ ）有关，其比值对于微观结构有很大的影响，比值小会抑制熔池中成分过冷发生，晶体成核和生长发生在熔池的更多区域，微观结构得到细化和均匀分布。通过能谱分析（图 2f）中可以观察到熔覆涂层顶部在激光的快速凝固条件下 Al、Co、Cr、Fe、Ni、C 均匀分布在涂层中，Ti 元素在沉淀物中富集以类球形和棒状弥散分布在涂层中，此外钛与碳元素的混合焓最低（ $-109 \text{ kJ/mol}$ ）也有利于 TiC 沉淀相的形成。晶格错配度的大小也决定 TiC 沉淀相的形状，当晶格错配度小时易于形成球形颗粒沉淀相，同时也会促进立方纳米级沉淀相的形成，当晶格错配度增加时，TiC 沉淀相会聚结和粗化成棒状，由于弹性各异的不均匀影响，聚集的沉淀相也有可能分裂成纵横比小的立方体沉淀相<sup>[14]</sup>。

### 2.3 涂层硬度

图 3 是 AlCoCrFeNi 高熵合金及 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金熔覆涂层的表面显微硬度，从图 3 中可以观察到 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金涂层表面平均显微硬度  $HV_{0.1}$  为 6700 MPa。AlCoCrFeNi 高熵合金涂层表面平均显微硬度为 5832 MPa。添加 2% 纳米 TiC 高熵合金熔覆涂层的平均硬度数值比未添加 TiC 涂层硬度提升了约 15%。这主要是因为涂层中弥散分布的 TiC 增强相会阻碍位错运动，提升涂层的硬度。

已有文献证实<sup>[13]</sup>Al-Ni 相具有较高的反向畴界能，会提升合金的强度硬度，结合 XRD 图谱可知 Ti 元素促进 B2 相的形成。此外 Ti 元素使涂层晶粒细化，位错发生时需要更多的外部应力来激发位错元，才能实现滑移，因此晶粒细化会提升合金硬度及抗变形能力<sup>[16]</sup>。

### 2.4 涂层磨损特性

图 4 是摩擦磨损原理图及 AlCoCrFeNi、AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金熔覆涂层室温下摩擦系数及磨损微观形貌。图 4a 是摩擦磨损实验原理图，图中标注的观察区域是图 4c、4d、4e、4f 磨损形貌放大分析区域。图 4b 是计算机实时记录涂层表面磨损过程中随着时间变化的摩擦系数曲线，可以观察到 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金涂层的摩擦系数在最初的磨合阶段波动范围很小，磨损 15 min 左右涂层摩擦系数骤降，在此之后摩擦系数趋于周期性稳定波动，经测量涂层的平均摩擦系数为 0.06。AlCoCrFeNi 高熵合金涂层在初始磨合阶段，摩擦系数随着时间快速波动，在 15 min 左右摩擦系数数值略有下降并在此之后呈正弦函数上下跳动，涂层进入稳定磨损阶段直至磨损结束，AlCoCrFeNi 高熵合金的平均摩擦系数为 0.12。AlCoCrFeNi+2%TiC 比 AlCoCrFeNi 高熵

表 1 图 2c 中不同位置点的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of different points marked in Fig.2c (at%)

Point	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Ti	C
1	8.18	15.42	33.57	9.99	12.00	0.51	20.34
2	11.37	12.11	25.82	7.84	14.23	0.92	25.89
3	5.84	13.01	24.06	6.44	8.76	10.56	31.33

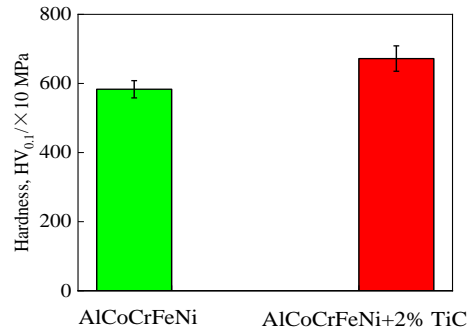


图 3 添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi 高熵合金硬度  
Fig.3 Hardness of AlCoCrFeNi and AlCoCrFeNi with TiC adding high entropy alloys

合金的摩擦系数数值要低，并且摩擦系数的波动范围更小也更趋于稳定，这表明 AlCoCrFeNi+2% TiC 高熵合金的润滑性更好。从表 2 中得出 AlCoCrFeNi+2%TiC 及 AlCoCrFeNi 高熵合金单位面积粗糙度数值分别为 ( $R_a=16.747, 20.343 \mu\text{m}$ )，添加纳米 TiC 涂层磨损表面粗糙度较之前降低了 18%，表明其减磨性更好，这与测量摩擦系数的结果相吻合。

图 4c、4d 分别是 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金涂层表面磨损形貌，从图 4c 可以观察到 AlCoCrFeNi 磨损涂层表面堆积大量磨损产物，涂层表面经摩擦力往复运动，促使合金表面发生严重的塑性变形，形成犁沟特征，可以观察到犁沟附近形成的滑移线，有文献证实这种合金在冷变形过程中，由于其具有相对较低的堆垛层错能，磨损涂层具有这种类型的特征<sup>[17]</sup>。分别对磨损产物（点 1）及犁沟附近（点 2）进行能谱分析，表 3 能谱结果表明磨损产物及犁沟富含氧元素，涂层在磨损过程中发生由粘合层到氧化层的过渡。此外涂层表面的硅元素证明  $\text{Si}_3\text{N}_4$  摩擦环与涂层表面磨损过程中发生了材料转移。

图 4d 的 AlCoCrFeNi+2%TiC 磨损涂层表面有磨料磨损产生的轻微划痕<sup>[10]</sup>，伴随少量的粘合坑和短的犁沟，没有明显的剥落和塑性变形，与 AlCoCrFeNi 磨损表面相比 AlCoCrFeNi+2%TiC 磨损表面磨痕细

而窄，这表明涂层的堆垛层错能更高，硬度也更高。通过对划痕（点 3）及粘合坑（点 4）进行能谱分析，表 3 结果表明涂层磨损表面的氧元素含量很低，与 AlCoCrFeNi 磨损表面氧化层形成机理不同，这里的氧化膜是由磨损过程中对磨屑的挤压和粘附形成的<sup>[3,6]</sup>。此外根据 Orowan 提出的位错旁路或位错剪切机制强化<sup>[18]</sup>，当晶粒粒径小于 20 nm 易引起位错剪切机制。TiC 沉淀物（粒径远大于 20 nm）作为不可变形的第二相粒子易引起位错旁路从而阻碍位错运动，从而使涂层表面产生硬化，此外 TiC 沉淀相形成的固溶强化使晶格畸变增加阻碍涂层的塑性变形，这反过

来对涂层有沉淀强化作用<sup>[19,20]</sup>。

图 4e、4f 分别是 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金磨损涂层的三维形貌图，从图 4e AlCoCrFeNi 高熵合金磨损涂层的三维形貌可以观察到磨损涂层沿横截面方向呈 U 型犁沟，经测量犁沟的最大宽度约有 700 μm，这是由于涂层表面硬度较低，磨损过程中横截面中心处受摩擦力最集中，磨损过程形成磨粒容易压入涂层表面导致涂层表面材料损失和塑性变形。图 4f 是 AlCoCrFeNi+2%TiC 磨损涂层的三维形貌，可以观察到涂层表面只有细微的划痕和短而浅的

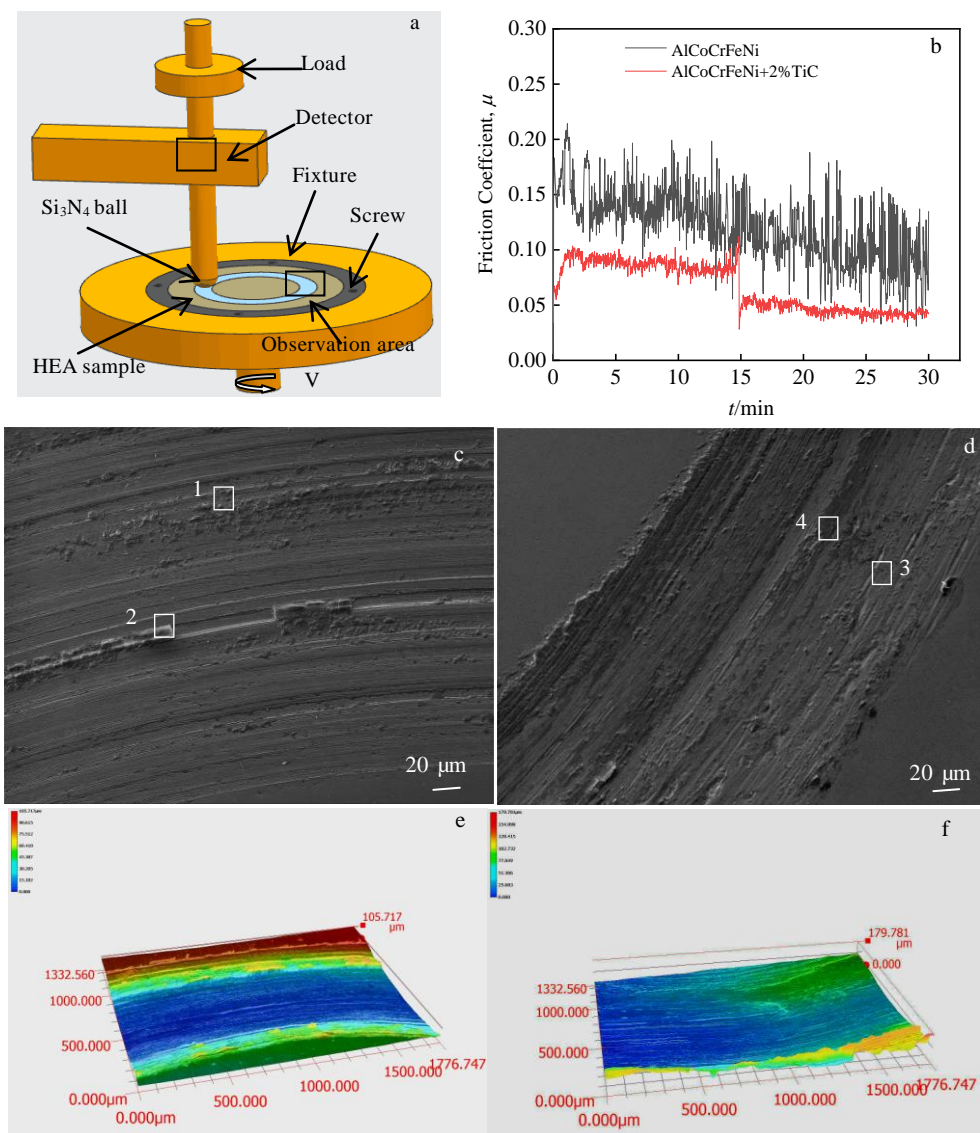


图 4 添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi 高熵合金表层磨损形貌及摩擦系数

Fig.4 Surface wear morphologies and friction coefficient of AlCoCrFeNi and AlCoCrFeNi high-entropy alloy with TiC adding: (a) schematic diagram of friction loss test; (b) coefficient of friction; (c, d) wear morphology of AlCoCrFeNi and AlCoCrFeNi with TiC adding; (e, f) three-dimensional wear morphologies of AlCoCrFeNi and AlCoCrFeNi with TiC adding

表 2 添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi 高熵合金磨损率及表面粗糙度

Table 2 Wear rate and surface roughness of AlCoCrFeNi and AlCoCrFeNi with TiC adding high entropy alloys

Alloy	Original quality/g	Mass after friction/g	Wear rate/ $\times 10^{-5} \text{ mm}^3 (\text{N m})^{-1}$	Roughness per unit area, $R_a/\mu\text{m}$
AlCoCrFeNi	2.74415	2.73514	3.8	20.343
AlCoCrFeNi+2%TiC	2.77237	2.76708	2.2	16.747

表 3 图 4c 和 4d 中不同位置点的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of different points in Fig. 4c and 4d

Point	Al	Cr	Fe	Co	Ni	C	O	Si	Ti
1	4.15	14.14	29.16	9.47	10.90	10.64	20.12	0.59	0.00
2	3.73	9.69	18.41	7.64	8.07	6.77	44.29	0.91	0.00
3	5.87	19.17	28.28	13.66	15.60	8.56	6.86	0.00	2.00
4	5.77	18.03	31.60	15.19	15.29	6.11	7.64	0.00	0.37

犁沟，从能谱结果（表 3）可以发现添加 TiC 的磨损涂层 Al 和 Ni 元素较高，TiC 颗粒有助于 B2 相（Al-Ni）的形成，Al-Ni 沉淀相在室温下会阻止位错滑移使涂层具有较好的抗塑性变形能力，能够抵抗磨料颗粒对涂层表面的损伤。通过计算 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金磨损涂层的磨损率（表 2）分别为  $3.8 \times 10^{-5}$ 、 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 (\text{N m})^{-1}$ 。AlCoCrFeNi+2%TiC 涂层的磨损率较 AlCoCrFeNi 减少了约 42%。综上所述 AlCoCrFeNi+2%TiC 的耐磨性要优于 AlCoCrFeNi。

2.5 涂层的腐蚀特性

图 5 是 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金在 3.5 g/L 的 NaCl 腐蚀过程中形成的极化曲线，从图中可以观察到 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金涂层表面都有钝化区，表明涂层腐蚀过程中表面都发生钝化，添加 TiC 腐蚀涂层的钝化膜与未添加 TiC 腐蚀涂层钝化膜的腐蚀电位范围不同。有相关文献[4,7]提出腐蚀电位是材料热力学腐蚀倾向的特征，其数值越大合金腐蚀倾向越小。腐蚀过程采用 CHI660E 软件进行 Tafel 外推法拟合极化曲线得到表 4 所列标准腐蚀参数。添加 TiC 涂层的 AlCoCrFeNi 高熵合金腐蚀电位略高，腐蚀倾向更小。腐蚀涂层的自腐蚀电流密度反映 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi+2% TiC 涂层均匀腐蚀速率，数值越大材料腐蚀越快，与材料本身的晶粒尺寸、形成的钝化膜、碳化物含量等有关[4]，

添加 TiC 涂层的自腐蚀电流密度与未添加 TiC 涂层的自腐蚀电流密度数值减小约 1 个数量级，添加 TiC 的涂层表现出典型的钝化行为且在局部腐蚀发生后电流很快再次趋于稳定，钝化膜良好的保护使添加 TiC 的涂层腐蚀程度浅，合金腐蚀时涂层中的 Cr、Ti、Al 元素易与氧元素发生反应生成钝化膜，此外涂层中弥散分布的细小 TiC 增强相使合金组织更加均匀致密，进一步加大固溶体中合金的固溶度，有助于形成致密的钝化膜从而提升涂层的耐腐蚀性能。综上所述添加 TiC 的高熵合金涂层表面具有更优的耐腐蚀性。

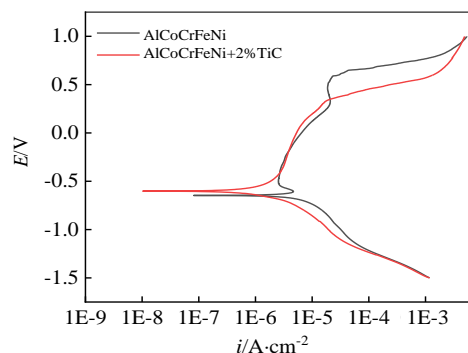


图 5 添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi 高熵合金极化曲线  
Fig.5 Polarization curves of AlCoCrFeNi and AlCoCrFeNi with TiC adding high-entropy alloys

表 4 添加 TiC 的 AlCoCrFeNi 及 AlCoCrFeNi 高熵合金标准腐蚀参数

Table 4 Standard corrosion parameters of AlCoCrFeNi and AlCoCrFeNi with TiC adding high entropy alloys

Alloy	Self-corrosion potential/V	Corrosion current density/A cm <sup>-2</sup>
AlCoCrFeNi	-0.647	9.448×10 <sup>-5</sup>
AlCoCrFeNi+2%TiC	-0.587	8.861×10 <sup>-6</sup>

### 3 结论

1) AlCoCrFeNi+2%TiC 高熵合金涂层检测出 TiC 增强相衍射峰, 相比较 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的 bcc/B2 相衍射峰强度更强, 此外在( $2\theta \approx 30^\circ$ )形成了 B2 相衍射峰, 这表明 TiC 的添加有助于 B2 相的形成。TiC 沉淀相以类球形(纳米级)及棒状(微米级)均匀分布在涂层中。

2) AlCoCrFeNi+2%TiC 比 AlCoCrFeNi 高熵合金的平均显微硬度提高了约 15%。添加 TiC 磨损涂层的润滑性更好, 涂层表面单位面积的粗糙度较 AlCoCrFeNi 涂层降低了 18%, 磨损率较之前减少了 42%。在 3.5 g/L NaCl 溶液的测试结果显示, 添加 TiC 的涂层比未添加 TiC 涂层的自腐蚀电流密度数值减小约 1 个数量级, 涂层具有更好的耐腐蚀特性。

#### 参考文献 References

- [1] Cantor B, Chang I, Knight P *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2004, 375(7): 213
- [2] Cheng K C, Chen J H, Stadler S *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 478(67): 478
- [3] Yeh J W, Chen W K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 5(6): 299
- [4] Tian Q W, Zhang G J, Yin K X *et al. Materials Characterization*[J], 2019, 104(1): 302
- [5] Jiang Suying(蒋淑英), Lin Zhifeng(林志峰), Sun Yongxing(孙永兴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(10): 3191
- [6] Jiang Suying(蒋淑英), Lin Zhifeng(林志峰), Xu Hongming(许红明) *et al. Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属)[J], 2018, 42(12): 273
- [7] Wang R, Zhang K, Davies C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 478(67): 478
- [8] Liu Xiaotao(刘晓涛), Lei Wenbin(雷文斌), Ma Lijuan(马丽娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2201
- [9] Niu P D, Li R D, Yuan T C *et al. Intermetallics*[J], 2019, 104(1): 24
- [10] Shi P Y, Yu Yuan, Xiong N *et al. Tribology International*[J], 2020, 151(11): 470
- [11] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [12] Ma Mingxing(马明星), Wang Zhixini(王志新), Liang Cun(梁存) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(7): 106
- [13] Hou Lili(侯丽丽), Yao Yuhong(要玉宏), Liang Xiaoyu(梁霄羽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 115
- [14] Li Pengde(李鹏德), Wu Youzhi(吴有智), Zhang Aijun(张爱军) *et al. Journal of Tribology*(摩擦学学报)[J], 2017, 37(4): 457
- [15] Guo Y J, Li Ch G, Zeng M *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 242 (2): 122 522
- [16] Lu Yiping(卢一平), Chen Qiush(陈秋实), Dong Yong(董勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 0651
- [17] Middleburgh S C, King D M, Lumpkin G R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 599(6): 179
- [18] Joseph J, Stanford N, Hodgson P D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 726(12): 885
- [19] Zhang L J, Jiang Z K, Zhang M D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769(11): 27
- [20] Lu Ying(陆莹), Li Songxia(李松夏), Qiao Hongchao(乔红超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 841

## Wear and Corrosion Properties of Nano-TiC Reinforced AlCoCrFeNi High Entropy Alloy Prepared by Laser Cladding

Han Chenyang<sup>1</sup>, Sun Yaoning<sup>1</sup>, Xu Yifei<sup>1</sup>, Zhang Ruihua<sup>2,3</sup>, Zhao Fang<sup>4</sup>, Chen Lingna<sup>4</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China)

(2. Yangjiang Hardware Knife and Scissors Industrial Technology Research Institute, Yangjiang 529533, China)

(3. Yangjiang High Power Laser Application Laboratory Co., Ltd, Yangjiang 529533, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Nano-TiC reinforced AlCoCrFeNi high entropy alloy coating was prepared on 304 stainless steel surface by laser cladding technique. The microstructure, phase structure and element distribution of the coating were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction. The hardness distribution, wear characteristics and corrosion resistance of the coatings were characterized by microhardness tester, friction and wear tester, ultra-depth of field microscope and electrochemical workstation. The results show that the quasi-spherical nano-TiC and rod-like micron TiC precipitates are uniformly distributed in the coated bcc (B2) matrix. The hardness of AlCoCrFeNi high entropy alloy coating increases by 15% after the addition of TiC phase compared with that without the addition of TiC. The surface wear rate and surface roughness per unit area ( $R_a$ ) decrease by 42% and 18%, respectively, compared with those of AlCoCrFeNi high entropy alloy coating. The dispersion strengthening effect of TiC reinforcing phase in the coating is the main reason for the improvement of coating hardness and wear resistance. The self-corrosion current of AlCoCrFeNi high entropy alloy coating with TiC is about one order of magnitude lower than that coating of without TiC. The dense passivation film formed on the surface of the coating by TiC reinforcing phase is the main reason for its good corrosion resistance.

**Key words:** AlCoCrFeNi high entropy alloy; microstructure; wear resistance; corrosion resistance

---

Corresponding author: Sun Yaoning, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, P. R. China, E-mail: xj\_syn@126.com