

激光熔覆 FeCrNiTa<sub>x</sub> 共晶中熵合金涂层组织与性能研究

叶馥宇, 杨键, 孙潘杰, 王星宇, 崔承云\*

江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

**摘要** 采用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备了 FeCrNiTa<sub>x</sub> (原子数分数  $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 共晶中熵合金涂层 (EMEACs), 探究了 Ta 元素含量对合金涂层的微观组织、硬度和耐磨性的影响。结果表明: 面心立方 (FCC) 相 FeCrNi 中熵合金涂层 (MEACs) 在加入 Ta 元素后, 引入了硬质 Laves 相, 形成了与 FCC 相交且耦合的原位纳米层状共晶结构。当  $x < 0.4$  时该中熵合金为亚共晶结构, 其微观组织由 FCC 相和共晶组织组成。当  $x = 0.4$  时合金达到共晶点, 存在完全片层共晶组织。当  $x > 0.4$  时合金为过共晶结构, 组织由共晶组织和 Laves 相组成。与基体相比, 所制备的 FeCrNiTa<sub>x</sub> 涂层的硬度值有明显提升, 其中  $x = 0.8$  时合金涂层的维氏硬度值最高, 高达 705.3 HV, 约为不锈钢基体的 3.7 倍。随着维氏硬度的提高, 该合金涂层的耐磨性也得到显著改善, FeCrNiTa<sub>0.8</sub> 合金具有最佳的耐磨性, 磨损形式以黏着磨损和氧化磨损为主。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 中熵合金涂层; 共晶结构; 硬度; 耐磨材料

中图分类号 TN249 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230593

## 1 引言

304 不锈钢具有良好的耐腐蚀性能、抗氧化性能以及出色的塑性<sup>[1]</sup>, 在工业和日常生活中具有广泛的应用<sup>[2]</sup>。然而, 304 不锈钢较低的硬度以及不理想的耐磨性能限制了其应用范围<sup>[3]</sup>。目前, 许多研究通过表面改性技术制造高效率低成本表面涂层, 大大拓宽了不锈钢的应用范围并延长了其使用寿命。激光熔覆 (LC) 作为新型的表面改性技术, 与传统的热喷涂等技术相比, 其制备的合金涂层组织致密性好, 避免了气孔裂纹等缺陷<sup>[4]</sup>。激光熔覆快速成型技术提供了良好的温度梯度, 可以细化组织, 进一步促进涂层性能的改善。此外, 激光熔覆技术还具有稀释率低、工艺灵活性高、环保等优势。因此, 激光熔覆技术在改善不锈钢表面性能方面具有广阔的应用前景<sup>[5]</sup>。

高熵合金 (HEAs) 于 2004 年由 Yeh 等<sup>[6]</sup>提出, 不同于传统合金, 其由 5 种及 5 种以上的主要元素组成。HEAs 的 4 个核心效应, 即高熵效应、鸡尾酒效应、缓慢扩散、晶格畸变, 使其具有出色的性能, 包括高强度、良好的热稳定性、优异的耐腐蚀性等<sup>[7-9]</sup>。随着 HEAs 研究的深入, 研究人员基于 HEAs 设计概念发展出了由 2~4 种主要元素构成的中熵合金 (MEAs), 其构型熵在  $R$  与  $1.5R$  之间 ( $R$  为气体常数)<sup>[10]</sup>。MEAs 解决了 HEAs 过多组元混合导致相组成复杂和性能降低的问题。这些 MEAs 表现出单相固溶体结构 [如面心立方

(FCC) 晶格、体心立方 (BCC) 晶格、六方密排 (HCP) 晶格]<sup>[11]</sup>。Gludovatz 等<sup>[12]</sup>提出的 CoCrNi MEA 具有单一的 FCC 相结构, 室温下其断裂韧性明显高于五元 HEAs, 在低温 (~77 K) 下其抗拉强度提升至 ~1230 MPa。然而, 从试验研究到工程应用仍有一定的距离, 单相固溶体很难在强度和延展性之间达到平衡<sup>[13]</sup>。例如, 单相 BCC 结构合金具有较高的强度和硬度, 但塑性很低<sup>[14]</sup>, 而单相 FCC 结构 MEAs 具有良好的塑性, 但强度很低<sup>[15]</sup>。力学性能研究表明, 软硬相结合的原位纳米尺度层状结构, 即共晶结构, 可以很好地解决这个问题<sup>[16-17]</sup>。这种共晶中熵合金 (EMEAs) 具有高密度的异质界面, 保持了可观的塑性, 同时层状结构均匀的承受应力提高了整体强度<sup>[18-19]</sup>。近几年大量的 EMEAs 不断被开发出来, 如: Fe<sub>2</sub>CrNiNb<sub>0.34</sub> EMEAs 具有优良的力学性能, 其抗压强度最高为 2267 MPa, 断裂应变为 30.8%<sup>[20]</sup>; CoCrNiNb<sub>0.48</sub> EMEA 具有优良的铸造性能, 其纳米硬度和微维氏硬度高达 12.48 GPa 和 725 HV<sup>[21]</sup>; CoCrNiHf<sub>r</sub> EMEAs 屈服强度最高为 (990.5 ± 31.8) MPa, 断裂应变为 15.9%<sup>[22]</sup>。Gao 等<sup>[23]</sup>设计的 FeCrNiTi<sub>r</sub> 合金硬度随 Ti 含量的增加, 从 380 HV 提高到 718 HV, 抗压强度为 1923.5~2475.41 MPa。此外, 共晶合金还具有组织稳定性好、抗高温蠕变能力强、缺陷结构稳定等优点<sup>[24-25]</sup>。

本文针对单相固溶体 CoCrNi MEAs 在实际应用中硬度有限、耐磨性不足等缺点<sup>[13]</sup>, 通过添加并调整

收稿日期: 2023-03-07; 修回日期: 2023-03-29; 录用日期: 2023-05-15; 网络首发日期: 2023-05-25

基金项目: 江苏大学工业中心大学生创新实践基金 (ZXJG2022038)

通信作者: \*ccyy981206@163.com

Ta 含量, 获得了软硬相结合的共晶片层集落, 有效改善了三元 MEAs 的硬度有限、耐磨性不足等问题<sup>[26]</sup>。此外, Co 元素通常被认为是 Co-Cr-Ni 体系的“FCC 相稳定剂”<sup>[27]</sup>, 研究表明 Co 元素的去除不会改变相组成, 但可以提高某些 MEAs 的强度<sup>[28]</sup>。本文利用廉价的 Fe 元素替换昂贵的 Co 元素, 在保持最大构型熵的同时降低了生产成本。对于 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x$  为原子数分数) EMEAs, Ta 元素比 Fe、Cr 和 Ni 元素具有更大的原子半径和更低的混合焓, 大的原子半径有利于形成晶格畸变, 增强合金的强度, 负混合焓有利于析出硬质相 Laves 相, 提高合金的耐磨性能<sup>[23]</sup>。目前, 通过添加合金元素 Ta 来强化 FeCrNi MEAs 的研究鲜有报道。因此, 本文利用激光熔覆快速成型技术, 设计并制备了 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 共晶中熵合金涂层 (EMEACs), 研究了 Ta 含量对 FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEACs 显微组织和耐磨性能的影响。

## 2 试验方法

### 2.1 涂层制备

本文选择 304 不锈钢 (化学成分如表 1 所示) 作为试验基板, 每个基板最初尺寸为 55 mm × 50 mm × 10 mm, 对每个基板进行打磨修整, 并利用超声波仪器清洗 15 min。Fe、Cr、Ni、Ta 为球形单质元素粉末, 粉末粒径为 25~45 μm, 纯度 (质量分数) 大于等于 99.9%。本次试验设计并分析了 5 种不同成分的 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 中熵合金涂层, 利用电子天平精确称量不同成分的粉末, 不同 Ta 原子数分数下的涂层成分

如表 2 所示。通过行星球磨机将不同组分的粉末均匀搅拌 3 h, 物料比 (不锈钢球和粉末原料的质量比) 为 10:1, 其中 FeCrNiTa<sub>0.4</sub> 粉末的微观形貌如图 1 所示。将混合好的粉末与体积分数为 1% 的聚乙烯醇水溶液搅拌成糊状, 并预置在基板上, 每个混合物尺寸为 45.0 mm × 35.0 mm × 1.2 mm, 并在 200 °C 下烘烤 1 h, 使得涂层与基体有良好的兼容性。激光熔覆试验在激光熔覆设备上完成, 其提供了高纯度的氩气以防止氧化。本次试验利用控制变量法, 通过调节激光参数来改善涂层质量。本次试验采取的激光功率为 1400 W, 扫描速率为 8 mm · s<sup>-1</sup>, 光斑直径为 3.6 mm, 搭接率为 35%。

表 1 304 不锈钢的化学成分 (质量分数, %)  
Table 1 Chemical compositions of 304 stainless steel  
(mass fraction, %)

Element	C	Mn	Si	S	Ni	Cr	P	Fe
Value	0.070	1.527	0.477	0.007	8.000	18.020	0.036	Bal.

表 2 FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEACs 的元素成分  
Table 2 Chemical compositions of FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEACs

$x$	Mass fraction / %			
	Fe	Cr	Ni	Ta
0	33.535	31.222	35.243	0
0.2	27.548	25.648	28.952	17.851
0.4	23.374	21.763	24.567	30.295
0.6	20.300	18.900	21.335	39.465
0.8	17.940	16.703	18.855	46.503

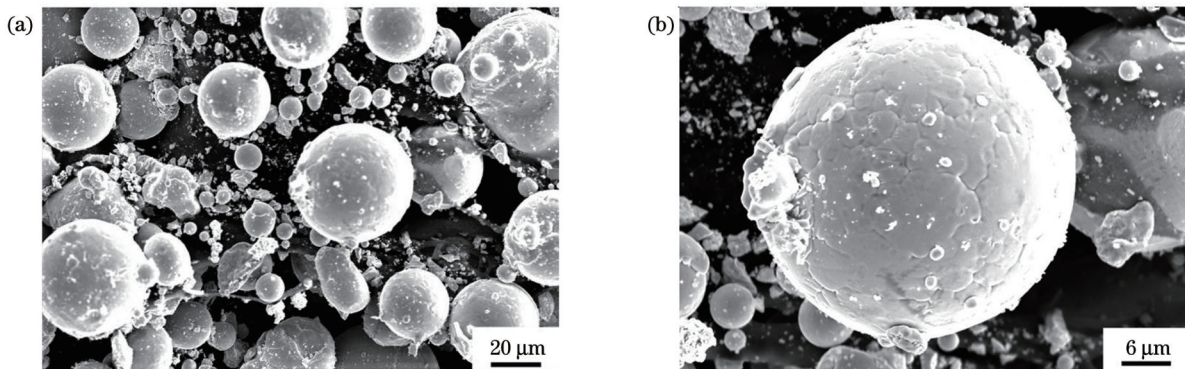


图 1 FeCrNiTa<sub>0.4</sub> 粉末的显微形貌。(a) 粉末群落形貌; (b) 单个颗粒形貌

Fig. 1 Microscopic morphology of FeCrNiTa<sub>0.4</sub> powder. (a) Powder cluster morphology; (b) individual particle morphology

### 2.2 测试方法

激光熔覆完成后, 通过电火花线切割制备标准的尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm 的试样, 之后分别使用 400#、800#、1200#、1500#、2000# 砂纸对试样截面进行打磨, 使用氧化硅抛光液对试样进行抛光处理, 并用超声波仪器清洗 10 min。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析不同 Ta 含量涂层下的晶体结构, 衍射角度为 20°~100°, 衍射速度为 5(°) · min<sup>-1</sup>。使用王水 (HCl 与 HNO<sub>3</sub> 的体积比为 3:1) 蚀刻试样截面, 并利用配备了

X 射线能谱仪的扫描电子显微镜 (SEM) 表征微观结构和化学成分。采用维氏硬度计测量涂层顶部到基体的硬度, 载荷为 2 N, 加载时间为 15 s, 点间距保持 100 μm, 每个位置测量 5 次并计算平均硬度值。采用摩擦磨损试验机测量试样的摩擦系数, 在室温下, 选用直径为 5 mm 的 GCr15 钢球作为摩擦副, 磨损半径为 2 mm, 外加载荷为 5 N, 转速为 560 r · min<sup>-1</sup>, 摩擦时间为 20 min, 摩擦副以圆周运动方式滑动。摩擦磨损前后采用电子天平测量试样的损失质量。

### 3 试验结果与讨论

#### 3.1 XRD 分析

图 2 为  $\text{FeCrNiTa}_x$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的 XRD 图谱。当 Ta 原子数分数为 0 (以下简称为  $\text{Ta}_0$ ) 时, 根据吉布斯自由能可知, 高的混合熵能够有效降低合金体系的自由能, 提高合金的稳定性, 使得合金倾向于形成单相固溶体结构<sup>[7]</sup>。如表 3 所示, Fe、Cr、Ni 混合焓接近于 0, 并且具有相近的原子半径, 因此在 FeCrNi MEAs 中只检测到 FCC 相衍射峰。在加入 Ta 元素后,  $x=0.2$  时出现了新的衍射峰, 对应六方结构  $\text{Ta}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni})_2 \text{C}_{14}$  Laves 相。从表 3 可以看出, Ta 元素具有比 Fe、Cr、Ni 元素更低的混合焓, 表明 Ta 元素容易与它们结合, 但 Ta 元素的原子半径明显大于其他元素, 在大量的 Ta 元素加入 FeCrNi MEAs 后, Ta 会替换其他元素在晶格中的位置, 这势必会引起较大的

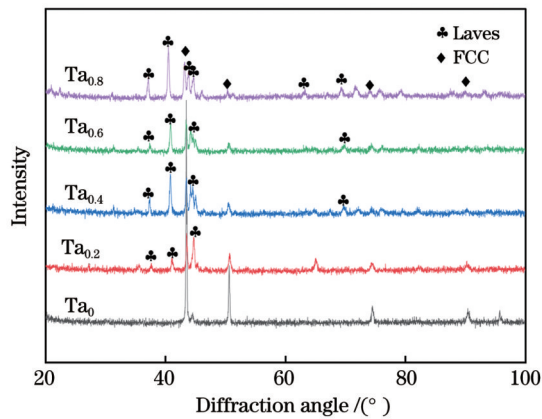


图 2  $\text{FeCrNiTa}_x$  EMEACs 的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{FeCrNiTa}_x$  EMEACs

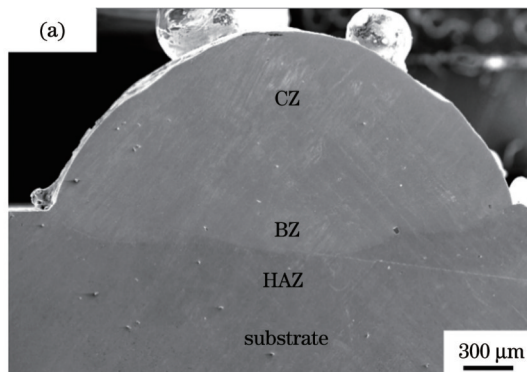


表 3 元素对的混合焓值和原子半径值  
Table 3 Values of mixing enthalpy of element pairs and atomic radius

Element	Atomic radius /nm	Value of mixing enthalpy /( $\text{K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )			
		Fe	Cr	Ni	Ta
Fe	0.124	0	-1	-2	-15
Cr	0.125	-	0	-7	-24
Ni	0.125	-	-	0	-29
Ta	0.143	-	-	-	0

晶格畸变, 造成 FCC 相晶格失稳, 从而形成第二相, 即硬质相 Laves 相。随着 Ta 含量的进一步增加, Laves 相的衍射峰也更加清晰, 同时 FCC 相的衍射峰不断减弱, 表明从  $\text{Ta}_{0.2}$  到  $\text{Ta}_{0.8}$ , Laves 相的体积分数不断增加。并且 Ta 含量的提高使得合金原子之间的尺寸差异不断增加, 加剧了 MEAs 内部的晶格畸变, 也在一定程度上削弱了 FCC 相的衍射峰强度。

#### 3.2 微观结构分析

图 3 给出了激光熔覆制备的 EMEACs 截面的宏观形貌。从图 3(a) 可以看出, 截面具有典型的激光熔覆形貌, 其宽度约为 3 mm、高度约为 1.2 mm, 由熔覆区 (CZ)、结合区 (BZ)、热影响区 (HAZ) 和基体 (substrate) 组成。涂层上方存在球化现象, 这是由于在激光熔覆的快速加热和冷却过程中, 熔化的液体材料在其表面张力和惯性力的作用下形成球形颗粒, 并附着在涂层表面。从图 3(b) 可以看出, 熔覆层和基体之间有清晰的分界线, 该合金呈良好的冶金结合。此外, 涂层表面无明显裂纹和气孔等缺陷。



图 3 合金涂层的截面和结合区微观图。(a) 截面; (b) 结合区

Fig. 3 Micrographs of cross section and bonding zone of alloy coating. (a) Cross section; (b) bonding zone

$\text{FeCrNiTa}_x$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的截面微观结构如图 4 所示。如图 4(a) 所示, 在  $\text{Ta}_{0.2}$  MEAs 中出现了 FCC 相 (暗区) 和 Laves 相 (亮区) 交替生长的微观组织。在涂层凝固过程中, FCC 相首先成核, 此时 FCC 相和液相处于混合状态, 当温度继续降低到共晶温度以下时, Laves 相和 FCC 相耦合成长并交替排列, 形成共晶结构, 最终形成由初生相 FCC 相及 FCC

相和 Laves 相共晶混合物组成的亚共晶组织形貌。如图 4(b) 所示, 随着 Ta 含量的增加, Laves 相明显增多, FCC 相和 Laves 相共同成核生长, 形成了完全片层的共晶组织, 共晶片层间距在  $0.1 \mu\text{m}$  左右。随着 Ta 含量的进一步提高, 初生相由 FCC 相转变为 Laves 相, 在  $\text{Ta}_{0.6}$  中出现了独立的白色块体 [图 4(c)]。由于片层 Laves 相的生长和相邻 Laves 相晶粒的融合, 形成了大

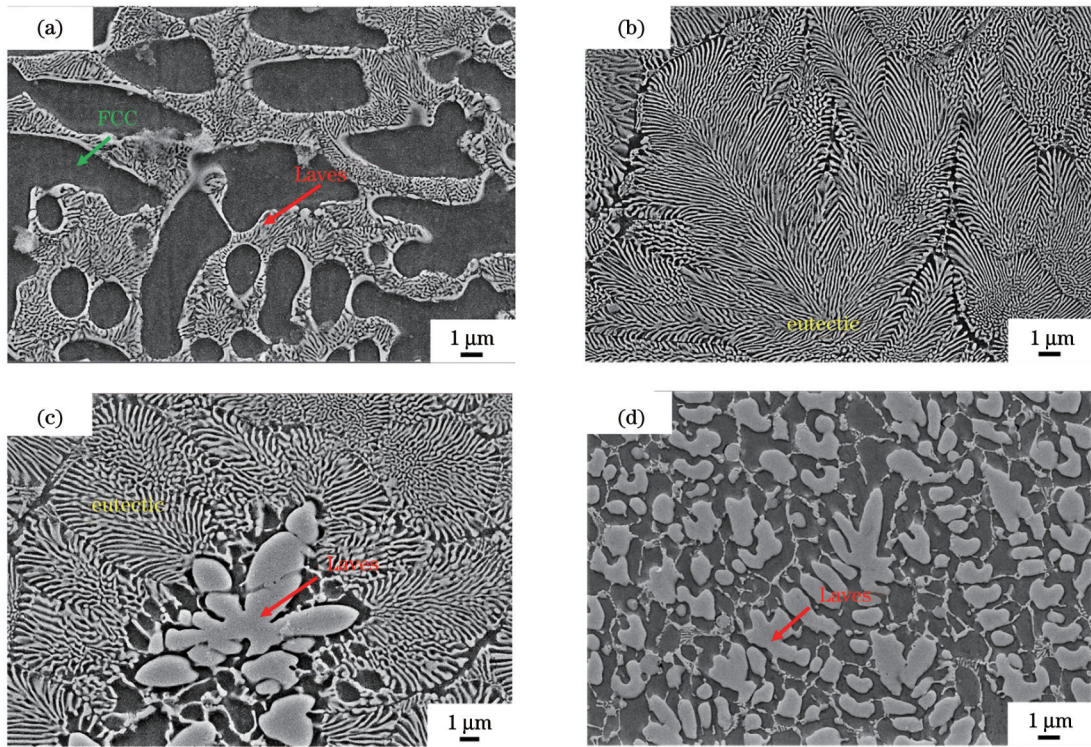


图4 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs的SEM图像。(a) Ta<sub>0.2</sub>; (b) Ta<sub>0.4</sub>; (c) Ta<sub>0.6</sub>; (d) Ta<sub>0.8</sub>  
Fig. 4 SEM images of FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs. (a) Ta<sub>0.2</sub>; (b) Ta<sub>0.4</sub>; (c) Ta<sub>0.6</sub>; (d) Ta<sub>0.8</sub>

块Laves相,该形貌为过共晶组织。如图4(d)所示,随着Ta含量的进一步提高,片层共晶组织已经被大块的Laves相取代,出现了大片的白色块体。综上所述,有:当 $x < 0.4$ 时合金为亚共晶中熵合金,组织由FCC相和共晶组织组成;当 $x = 0.4$ 时合金为完全共晶中熵合金,存在完全片层共晶组织;当 $x > 0.4$ 时合金为过共晶中熵合金,组织由共晶组织和Laves

相组成。

为了分析FeCrNiTa<sub>x</sub>组织的化学元素,采用能谱仪(EDS)对过共晶组织进行表面扫描,扫描结果如图5所示。FCC相中富集了Fe、Cr元素并存在少量的Ta元素,Laves相中富集了Ta元素,Ni元素在FCC相和Laves相中均匀分布。结果表明,Ta元素的加入使得Laves相析出,从而产生了双相的共晶结构。

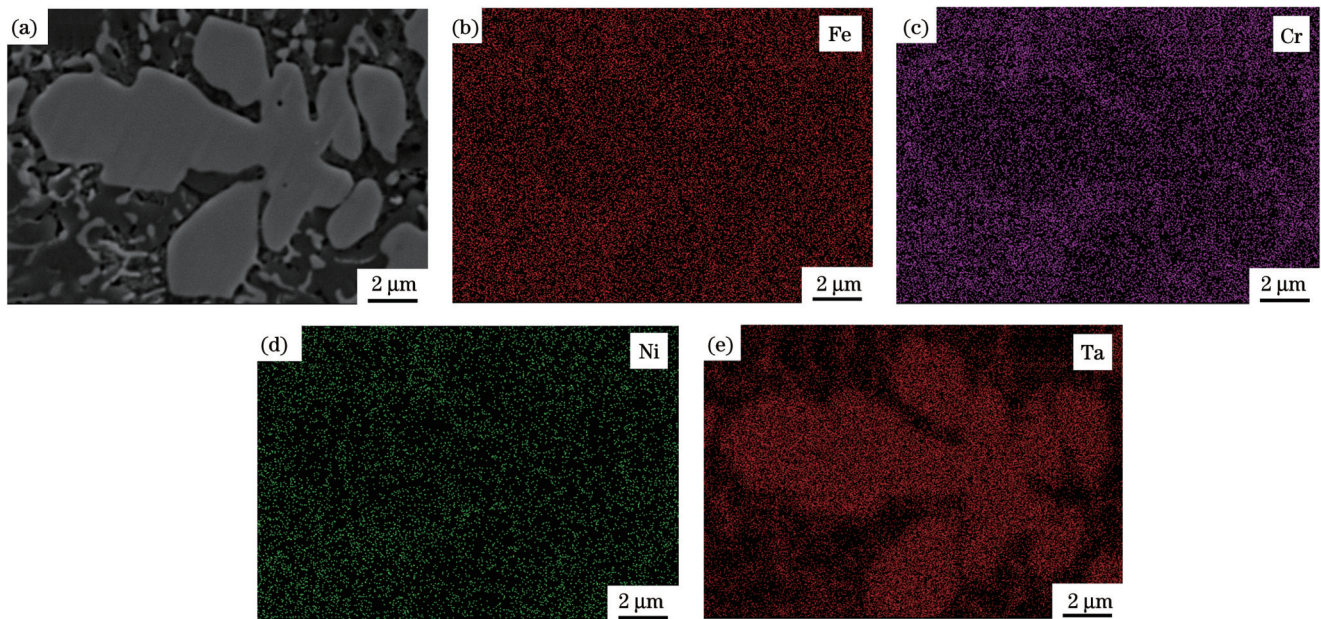


图5 过共晶组织中的元素分布。(a)过共晶组织的图像;(b)Fe元素;(c)Cr元素;(d)Ni元素;(e)Ta元素  
Fig. 5 Distributions of elements in hypereutectic structure. (a) Image of hypereutectic structure; (b) Fe element; (c) Cr element; (d) Ni element; (e) Ta element

如图 6 所示,  $x=0.4$  时熔覆层顶部和底部不同区域的枝晶形貌大不相同, 这是由于激光熔覆过程是快速冷却的非平衡过程, 不同的冷却速率和凝固行为对共晶中合金涂层的微观形貌有显著影响。首先, 在熔覆层顶部形成了细胞状的枝晶结构, 析出的胞状晶数量多, 体积小。这是因为在熔覆层顶部, 冷却速度的增大使得过冷度增加, 进而显著提高了形核速率并细化了特征组织。此外, 细胞状枝晶边界处的白色层比细胞芯内的灰色层更厚。这是由于 Ta 具有较大的原子半径和更低的混合焓, Ta 与其他元素之间的溶解度有限, 在凝固时 Ta 元素会被排斥到固液凝固界面前端, 阻碍枝晶成长, 并在快速冷却下形成胞状枝

晶, 胞状晶边界的共晶含量更高, 层状更厚。在胞状晶凝固过程中, 放出的热量也会减缓冷却速率, 降低过冷度, 使晶粒粗化, 在胞状枝晶边界处形成较厚的白色层。在熔覆层底部则是形成的树叶状枝晶。底部的树叶状枝晶形貌表明涂层热量传导方向是垂直于基体自上而下, 并且熔覆层底部的冷却速率明显低于顶部的冷却速率, 因此枝晶组织粗糙晶粒的尺寸较大。值得注意的是, 在树叶状枝晶的底部存在大块白色沉淀, 这可能是因为 Ta 原子质量较大, 在熔覆过程中, 熔池中的 Ta 元素沉淀在底层, 当熔池快速凝固时, 更多 Ta 元素留在底层并团聚成大块的过共晶组织。

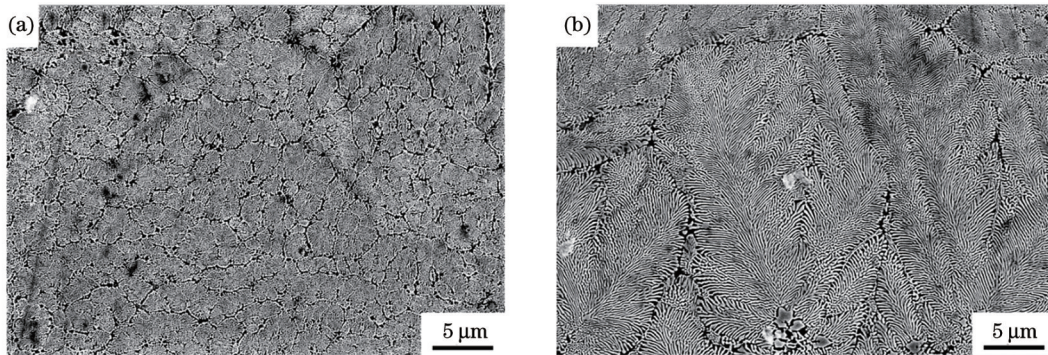


图 6 FeCrNiTa<sub>0.4</sub> EMEACs 截面的微观结构。(a) 顶部微观结构; (b) 底部微结构

Fig. 6 Microstructures of cross section of FeCrNiTa<sub>0.4</sub> EMEACs. (a) Top microstructure; (b) bottom microstructure

### 3.3 硬度分析

FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 截面的硬度值曲线如图 7 所示, 可以看出, 各条硬度曲线总体呈下降趋势, 且 Ta 含量越高其硬度值也相应越高。其中, 在熔覆层阶段, 各曲线趋于平缓, 表明涂层内组织分布平均。FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的平均硬度值分别为 214.2、464.9、492.3、528.3、600.7 HV。  $x=0.8$  时合金硬度值最高, 为 705.3 HV, 约为不锈钢基体硬度值 (190 HV) 的

3.7 倍。由本次试验可以看出, 具有双相结构的 EMEAs 的硬度比 FCC 单相固溶体 FeCrNi MEAs 提高了将近 3 倍, 与 BCC 单相固溶体 NbTaTiZr MEAs ( $\sim 550$  HV)<sup>[29]</sup> 相比也有一定的优势, 这得益于层状共晶结构。与其他 EMEAs 的最高硬度相比, 如 CoNiTi EMEAs ( $\sim 571$  HV)<sup>[30]</sup>、CoCrNiZr EMEAs ( $\sim 410$  HV)<sup>[15]</sup>、Fe<sub>2</sub>CrNiNb EMEAs ( $\sim 450$  HV)<sup>[20]</sup>, 本次设计的合金同样有着不错的硬度优势, 这可能是由于 Ta(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub> Laves 相具有较高的硬度。

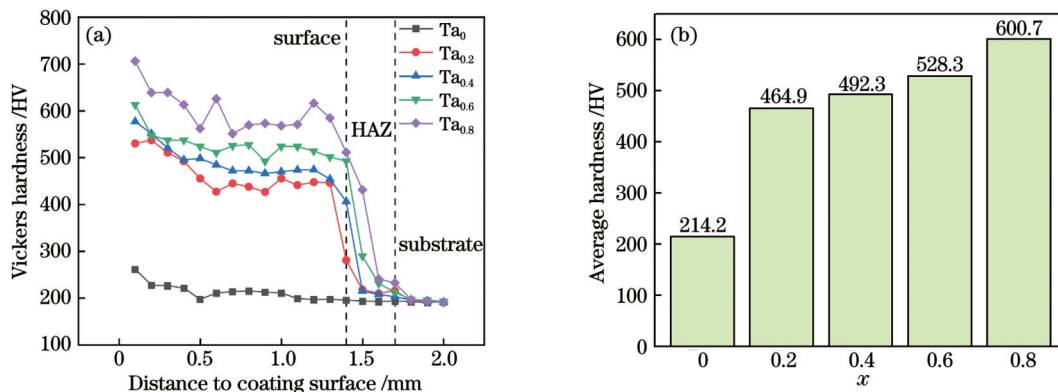


图 7 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的显微硬度曲线和平均硬度。(a) 显微硬度; (b) 平均硬度

Fig. 7 Microhardness curves and average hardness of FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs. (a) Microhardness; (b) average hardness

引入 Ta 元素后, 涂层硬度不断提高的原因如下: 首先, 从涂层截面的微观组织可以看出, 随着 Ta 含量

的提高, 组织形貌从亚共晶结构变为完全共晶结构再转变为过共晶结构, 其中不断析出的 Laves 相为硬质

相,不同于较柔软的 FCC 相,随着 Laves 相体积分数的提高,涂层硬度也显著提高。其次,相较于 Fe、Cr、Ni、Ta 具有更大的原子半径,因此在 FeCrNi MEAs 中加入较大原子半径的 Ta 后,出现晶格畸变,位错运动的阻力增大,滑移难以进行,产生的固溶强化提高了合金的硬度。此外,这种共晶组织所具有的细小、均匀、致密的原位纳米尺度层状结构有利于均匀承受应力,涂层的整体强度提高。最后,激光熔覆技术的快速凝固提供了良好的温度梯度和冷却速率,促使更细小致密的晶粒组织形成,进一步提高了 EMEACs 的硬度。

### 3.4 耐磨性分析

图 8 为 304 不锈钢基体和 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 在摩擦磨损试验中的质量损失,可以看出,质量损失分别为 12.7、8.6、4.9、3.2、2.9、1.8 mg。可见,合金涂层的磨损量明显低于基体,表明其具有较好的耐磨性。

图 9 为 304 不锈钢基体和 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的摩擦系数以及平均摩擦系数。从图 9(a)可以看出,摩擦磨损初期为磨合阶段,曲线波动范围大,在 6 min 后摩擦系数大体趋于平稳,为稳定磨损阶段。图 9(b)表明,304 不锈钢基体和

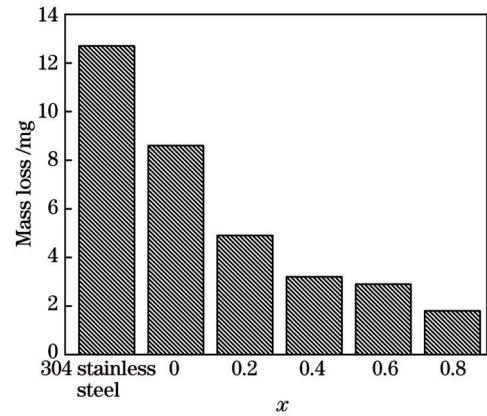


图 8 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 和 304 不锈钢的磨损质量损失

Fig. 8 Wear mass loss of FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs and 304 stainless steel

FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的平均摩擦系数分别为 0.815、0.758、0.651、0.596、0.585、0.555。涂层的摩擦系数明显低于基体,并且随着 Ta 含量的增加,摩擦系数逐渐降低。其中  $x=0.8$  时涂层具有更低的摩擦系数和更小的磨损质量,因此具有更轻微的表面磨损和塑性变形,可以认为  $x=0.8$  时涂层具有更好的耐磨性。

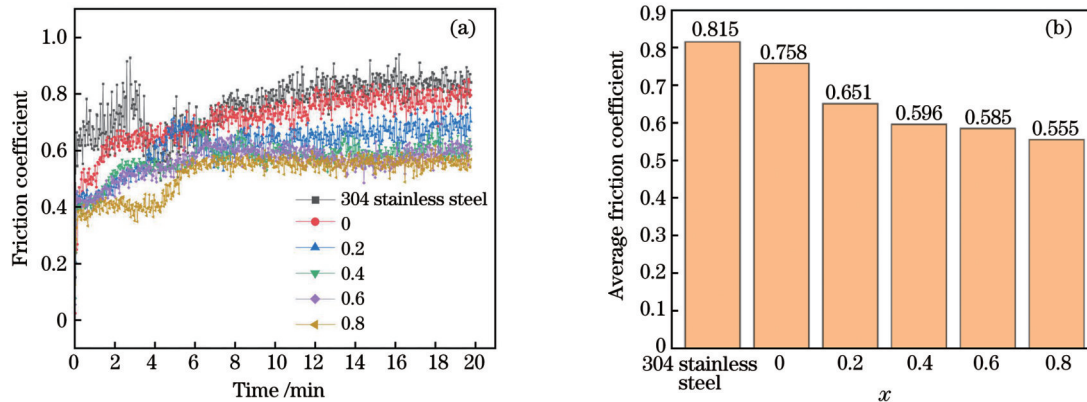


图 9 304 不锈钢与 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的摩擦系数和平均摩擦系数。(a) 摩擦系数;(b) 平均摩擦系数

(a) Friction coefficients; (b) average friction coefficients

图 10 给出了 304 不锈钢和 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs 的摩擦磨损形貌,可以看出,磨痕宽度分别为 733、707、554、698、658、594  $\mu\text{m}$ 。从图 10(b)所示 304 不锈钢基体的磨损形貌可以看出,磨损表面有明显的剥落坑、裂纹、碎屑并出现部分黑色区域,存在明显的塑性变形,磨损较为严重。表 4 的 EDS 结果表明,黑色区域的氧含量较高,说明磨损表面被氧化,氧化物主要来自磨屑和其他黏附部分。在摩擦磨损过程中,304 不锈钢的硬度 (190 HV) 远小于 GCr15 球的硬度 (800 HV 左右),较软的基体无法抵挡硬质材料带来的塑性变形,随着温度的提高,磨损表面形成的氧化层导致材料产生裂纹并剥

落,因此磨损形式为黏着磨损,并伴有氧化磨损。与基体磨损形貌相比,如图 10(d)所示, $x=0$  时涂层磨损表面仍有塑性变形,但剥落程度稍微减轻,沟槽变浅。此外,磨损表面有少量浅沟犁,这可能是由于滑动过程中出现了金属转移和碎屑堆积,因此磨损表面形成划痕,磨损形式为黏着磨损和氧化磨损,并带有磨粒磨损。图 10(f)、(h)、(j) 分别是  $x=0.2, 0.4, 0.6$  时涂层的磨损形貌,表面的沟槽变浅且黏附现象逐渐减弱,整体更加光滑。这是由于添加 Ta 元素后,产生的 Laves 相提高了涂层的硬度,对涂层磨损具有一定的抑制作用。 $x=0.8$  时涂层的磨损形貌如图 10(l) 所示,涂层表面在滑动方向上有着轻

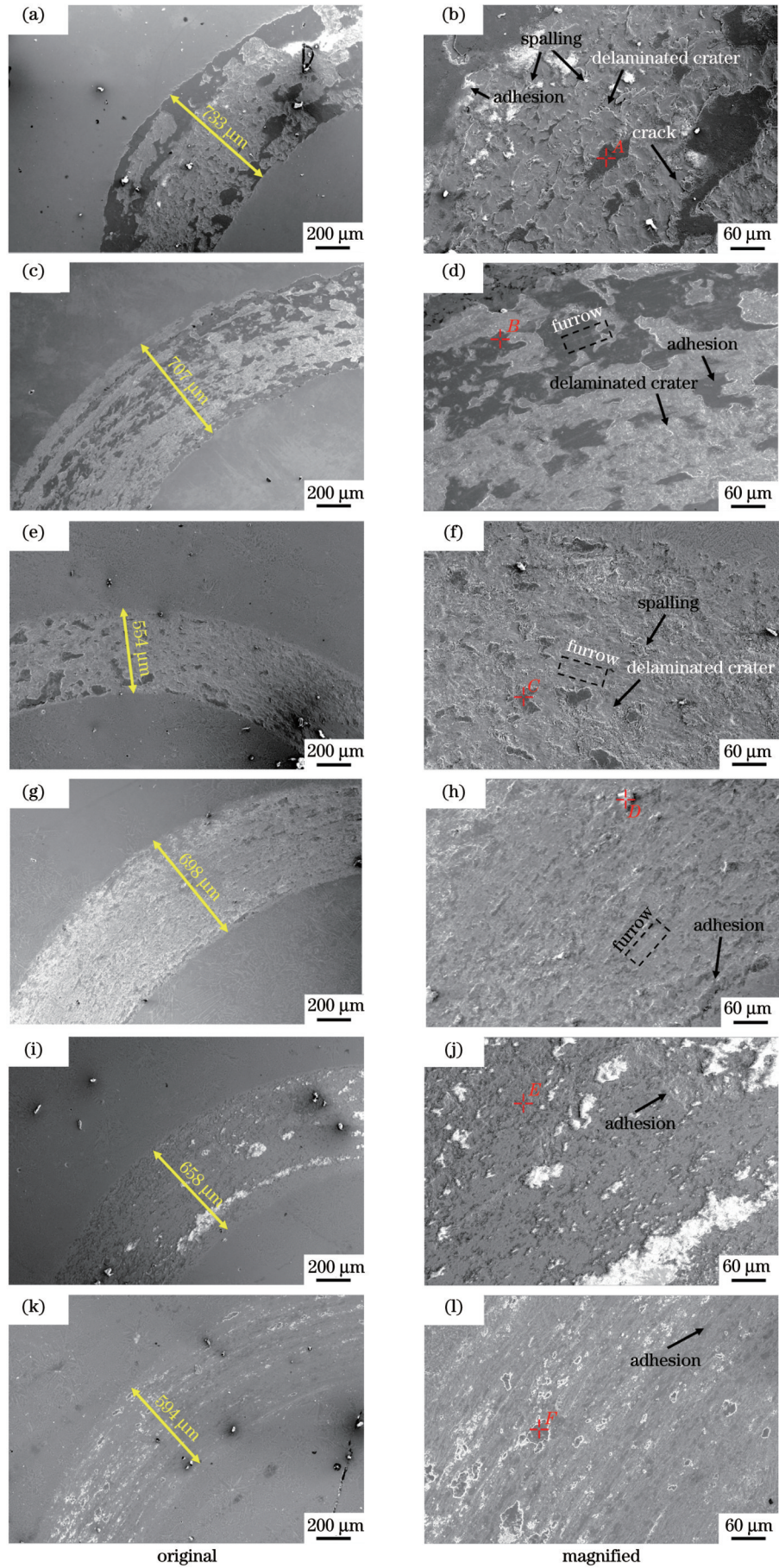


图 10 磨损轨迹形貌。(a)(b) 基体；(c)~(l)  $\text{FeCrNiTa}_x$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs  
 Fig. 10 Wear track morphologies. (a)(b) Substrate; (c)-(l)  $\text{FeCrNiTa}_x$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs

微的磨损,没有发现明显的凹槽,总体上表面更光滑更平整,具有最佳的磨损性能,磨损机制为轻微的黏着磨损和氧化磨损。

根据经典的磨损理论,硬度的增加对于耐磨性的提升具有重要的作用<sup>[31]</sup>,但并不是越高的硬度就有越佳的耐磨性,当硬度达到一定值时,合金具有较大的脆性,磨损反而导致更多的裂纹,造成更严重的剥落。但在本次测试中, $x=0.8$ 时最高硬度对应最佳的耐磨性,这可能是高断裂韧性的 FCC 相和高硬度的 Laves 相耦合的结果,双相的共晶结构对于抵抗裂纹和涂层剥落具有积极的作用,使得  $x=0.8$  时合金具有最低的摩擦系数以及最佳的耐磨性。

表 4 FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEACs 磨损轨迹上不同点的基本成分  
Table 4 Elementary compositions at different points on FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEACs wear tracks

point	Atomic fraction / %					
	Fe	Cr	Ni	Ta	Mn	O
A	45.26	6.83	2.59	-	1.06	44.25
B	18.96	1.43	11.87	-	-	67.74
C	21.78	13.80	7.79	4.93	-	51.71
D	15.62	6.60	3.33	1.36	-	73.09
E	28.60	7.87	3.76	2.72	-	57.06
F	24.12	16.90	9.56	3.64	-	45.77

### 3.5 相形成

目前,已有许多热力学参数被用来预测和验证相的形成与稳定性<sup>[32]</sup>,包括混合熵( $\Delta S_{\text{mix}}$ )、混合焓( $\Delta H_{\text{mix}}$ )、参数熵函数准则( $\Omega$ )、原子尺寸差( $\delta$ )以及价电子浓度( $V_{\text{VEC}}$ ),表达式分别为

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

$$\Delta H_{\text{mix}} = 4 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j, \quad (2)$$

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

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (4)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (5)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (6)$$

$$V_{\text{VEC}} = \sum_{i=1}^n c_i V_{\text{VEC}, i}, \quad (7)$$

式中: $n$ 为元素总个数; $V_{\text{VEC}, i}$ 为第  $i$  个元素的价电子浓度; $R$ 为气体常数,取值  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $c_i$ 为第  $i$  个元素的原子数分数; $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 为第  $i$  个与第  $j$  个元素对的

混合焓; $T_m$ 为熔化温度平均值; $(T_m)_i$ 为第  $i$  个元素的熔化温度,其中 Fe、Cr、Ni、Ta 的熔化温度分别为 1811、2180、1726、3269 K; $r_i$ 为第  $i$  个元素的原子半径; $\bar{r}$ 为平均原子半径。本次研究的各参数如表 5 所示。

表 5 FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEAs 的热力学参数  
Table 5 Thermodynamic parameters of FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEAs

$x$	$\Delta S_{\text{mix}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H_{\text{mix}} / (\text{K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Omega$	$\delta / \%$	$V_{\text{VEC}}$
0	9.13	-4.44	3.92	1.29	8
0.2	10.51	-9.22	2.27	3.54	7.81
0.4	11.07	-12.87	1.78	4.67	7.65
0.6	11.36	-15.68	1.55	5.35	7.50
0.8	11.49	-17.84	1.41	5.81	7.37

随着 Ta 元素的加入, $\Delta S_{\text{mix}}$ 从  $10.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ( $\text{Ta}_{0.2}$ ) 增加到  $11.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ( $\text{Ta}_{0.8}$ ),  $\Delta H_{\text{mix}}$  从  $-9.22 \text{ K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  下降到  $-17.84 \text{ K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Omega$  的值也逐渐降低至 1.41。Huang 等<sup>[16]</sup>指出, $\Delta S_{\text{mix}}$  和  $\Delta H_{\text{mix}}$  对双相共晶结构的形成起到关键作用。在由 5 个及以上元素组成的 HEAs 中,高的混合熵会降低自由能,促进单相固溶体的形成,但该规律可能不适用于由 3~4 个元素组成的 MEAs。试验表明,在 Ta 加入后 Laves 相的体积分数增加,因此  $\Delta H_{\text{mix}}$  可能对共晶结构转变起到更大的作用,较低的  $\Delta H_{\text{mix}}$  将促进 Ta 与其他元素的合金化及双相结构的形成,因此  $\Omega$  的降低有利于共晶形成。

此外, Lu 等<sup>[19]</sup>研究发现,当  $\delta > 3\%$ ,  $6.87 < V_{\text{VEC}} < 8.00$  时合金中容易形成共晶相。本次设计的新型 FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEAs 均满足上述要求。当  $\delta < 3\%$  时合金中形成 FCC 相,随着  $\delta$  的逐步提高, FCC 相的稳定性降低,这是由于较大原子尺寸的 Ta 引起了晶格畸变,其促进了 Laves 相的形成。此外,利用  $V_{\text{VEC}}$  也可以预测相形成的参数。当  $V_{\text{VEC}} > 8$  时, FCC 相稳定,例如单相 FCC 固溶体 CoCrNi MEAs,其  $V_{\text{VEC}} = 8.33$ <sup>[12]</sup>; 当  $V_{\text{VEC}} < 6.87$  时, BCC 相稳定,例如单相 BCC 固溶体 NbTaTiZr MEAs,其  $V_{\text{VEC}} = 4.4$ <sup>[29]</sup>; 在本文  $7.37 < V_{\text{VEC}} < 7.81$  范围内,存在 FCC 和 Laves 两相结构。

## 4 结 论

利用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备了 FeCrNiTa<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) EMEACs, 试验表征了共晶合金 FeCrNiTa<sub>x</sub> 的相组成和微观结构演变,并对其硬度和耐磨性等性能进行了测试。该涂层具有出色的力学性能以及较低的生产成本,有良好的应用前景。具体结论如下:

1) FeCrNi MEAs 只具备单相的 FCC 相,随着 Ta



的加入, Laves 相的含量不断提高, 合金的微观组织从亚共晶结构转变为过共晶结构。其中 FeCrNiTa<sub>0.4</sub> 具有完全共晶结构。

2) 涂层硬度随着 Ta 含量的增加而逐渐提高,  $x=0.8$  时合金硬度值最高, 为 705.3 HV, 约为不锈钢基体的 3.7 倍。这主要归功于合金的析出强化和固溶强化。

3) 涂层具有良好的耐磨性, 磨损机制以黏着磨损和氧化磨损为主。具有高断裂韧性的 FCC 相和具有高强度的 Laves 相的耦合对于抵抗裂纹和涂层剥落起到了积极的作用。

### 参 考 文 献

- [1] Fu Y L, Guo N, Zhou C, et al. Investigation on *in situ* laser cladding coating of the 304 stainless steel in water environment[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 289: 116949.
- [2] Xu P, Lin C X, Zhou C Y, et al. Wear and corrosion resistance of laser cladding AISI 304 stainless steel/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 238: 9-14.
- [3] Liu Y F, Zhuang S G, Liu X B, et al. Microstructure evolution and high-temperature tribological behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> reinforced Ni60 composite coatings on 304 stainless steel by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 420: 127335.
- [4] Jiang H, Han K M, Li D Y, et al. Microstructure and mechanical properties investigation of the CoCrFeNiNb<sub>x</sub> high entropy alloy coatings[J]. Crystals, 2018, 8(11): 409.
- [5] Jiang H, Han K M, Li D Y, et al. Synthesis and characterization of AlCoCrFeNiNb<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings by laser cladding [J]. Crystals, 2019, 9(1): 56.
- [6] Yeh 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.
- [7] Li Z T, Jing C N, Feng Y, et al. Microstructure evolution and properties of laser cladding Nb containing eutectic high entropy alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 110: 105992.
- [8] Zhang Y, Han T F, Xiao M, et al. Microstructure and properties of laser-clad FeNiCoCrTi<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub> high-entropy alloy coating[J]. Materials Science and Technology, 2020, 36(7): 811-818.
- [9] Lin Y C, Liu Y Y. Effects of Co and W on the microstructure and wear behavior of NiCrAlMoTiFeNbX equimolar multicomponent-clad layers[J]. Wear, 2020, 446/447: 203186.
- [10] Choi J W, Kim J T, Park J H, et al. Stress-induced transformation behavior in near-eutectic (AlNi<sub>2/70-x</sub>Co<sub>30</sub>Cr<sub>x</sub> medium entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 891: 161995.
- [11] Chen Z, Xie H B, Yan H L, et al. Towards ultrastrong and ductile medium-entropy alloy through dual-phase ultrafine-grained architecture[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 126: 228-236.
- [12] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10602.
- [13] Zhang Z J, Zhang B S, Zhu S S, et al. Achieving enhanced wear resistance in CoCrNi medium-entropy alloy co-alloyed with multi-elements[J]. Materials Letters, 2022, 313: 131650.
- [14] Liang D S, Wei C X, Ren F Z. Introducing Laves phase strengthening into an ultrafine-grained equiatomic CrFeNi alloy by niobium addition[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 806: 140611.
- [15] Wang Y, Zhang L H, Zhang B, et al. Passivation behavior of CoCrNiZr<sub>x</sub> medium-entropy alloy in the sulfuric acid solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 899: 115693.
- [16] Huang T W, Zhang J C, Zhang J, et al. Effective design of Cr-Co-Ni-Ta eutectic medium entropy alloys with high compressive properties using combined CALPHAD and experimental approaches[J]. Applied Sciences, 2021, 11(13): 6102.
- [17] Zhang H, Tong Y G, Ji X X, et al. Effect of Tantalum content on microstructure and mechanical properties of CoCrNiTa<sub>x</sub> medium entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 847: 143322.
- [18] Xiao Y K, Peng X H, Fu T. A novel high performance eutectic medium-entropy alloy with nanoprecipitates[J]. Vacuum, 2022, 200: 111017.
- [19] Lu Y, Zhang M D, Zhang L J, et al. Cobalt-element-free eutectic medium-entropy alloys with superior mechanical performance and processability[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 801: 140421.
- [20] Song J F, Chai Z S, Zheng J, et al. Design Fe-based eutectic medium-entropy alloys Fe<sub>2</sub>NiCrNb<sub>x</sub>[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34(8): 1103-1108.
- [21] Zhang J C, Huang T W, Shen Z L, et al. Enhanced structural refinement on eutectic medium-entropy alloy CrCoNiNb<sub>0.48</sub> by laser remelting[J]. Materials Letters, 2021, 304: 130710.
- [22] Du Y, Pei X H, Tang Z W, et al. Mechanical and tribological performance of CoCrNiHf<sub>x</sub> eutectic medium-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 90: 194-204.
- [23] Gao S, Kong T, Zhang M, et al. Effects of titanium addition on microstructure and mechanical properties of CrFeNiTi<sub>x</sub> ( $x=0.2-0.6$ ) compositionally complex alloys[J]. Journal of Materials Research, 2019, 34(5): 819-828.
- [24] Xiang K, Chai L J, Zhang C Q, et al. Investigation of microstructure and wear resistance of laser-clad CoCrNiTi and CrFeNiTi medium-entropy alloy coatings on Ti sheet[J]. Optics & Laser Technology, 2022, 145: 107518.
- [25] Liu Y L, Zhang F, Huang Z Y, et al. Mechanical and dry sliding tribological properties of CoCrNiNb<sub>x</sub> medium-entropy alloys at room temperature[J]. Tribology International, 2021, 163: 107160.
- [26] Ding Z Y, He Q F, Wang Q, et al. Superb strength and high plasticity in laves phase rich eutectic medium-entropy-alloy nanocomposites[J]. International Journal of Plasticity, 2018, 106: 57-72.
- [27] Zhu Z G, Ma K H, Yang X, et al. Annealing effect on the phase stability and mechanical properties of (FeNiCrMn)<sub>(100-x)</sub>Co<sub>x</sub> high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 2945-2950.
- [28] Dong Y, Gao X X, Lu Y P, et al. A multi-component AlCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> alloy with excellent mechanical properties[J]. Materials Letters, 2016, 169: 62-64.
- [29] Guan H T, Chai L J, Wang Y Y, et al. Microstructure and hardness of NbTiZr and NbTaTiZr refractory medium-entropy alloy coatings on Zr alloy by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2021, 549: 149338.
- [30] Xiang K, Chai L J, Wang Y Y, et al. Microstructural characteristics and hardness of CoNiTi medium-entropy alloy coating on pure Ti substrate prepared by pulsed laser cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156704.
- [31] Wen X, Cui X F, Jin G, et al. *In-situ* synthesis of nano-lamellar Ni<sub>1.5</sub>CrCoFe<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.1</sub>Nb<sub>x</sub> eutectic high-entropy alloy coatings by laser cladding: alloy design and microstructure evolution[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126728.
- [32] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.

# Investigation on Microstructure and Properties of Laser-Cladding FeCrNiTa<sub>x</sub> Eutectic Medium-Entropy Alloy Coating

Ye Fuyu, Yang Jian, Sun Panjie, Wang Xingyu, Cui Chengyun\*

School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China

## Abstract

**Objective** To improve the relatively low hardness and unsatisfactory wear resistance of 304 stainless steel, corresponding surface coatings with high hardness and wear resistance are prepared in this study using the laser cladding surface modification technology. Accordingly, the service life of 304 stainless steel is extended. Medium-entropy alloys (MEAs) are derived from high-entropy alloys (HEAs) and primarily comprise three to four major elements. Compared with traditional alloys, MEAs have unique phase structures and excellent mechanical properties. Based on the design concept of HEAs with unequal atomic and eutectic structures, Ta is incorporated into FeCrNi MEAs and its content is adjusted to realize FeCrNiTa<sub>x</sub> eutectic medium-entropy alloy coatings (EMEACs). Using this *in-situ* nanoscale laminate structure which combines both soft and hard phases, the overall strength and wear resistance of the alloy are greatly improved, while considerable plasticity is maintained, achieving a balance between strength and plasticity. In addition, the rapid laser cladding solidification technology is beneficial for refining the characteristic structure and improving the mechanical properties of the coating.

**Methods** In this study, five FeCrNiTa<sub>x</sub> (atomic fraction  $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, \text{ and } 0.8$ ) alloy coatings with varying Ta contents are designed as research samples. The 304 stainless steel is chosen as the substrate for laser cladding. Elemental powders with different components are uniformly mixed and preplaced on a polished substrate using a planetary ball mill. The coatings are prepared using a laser cladding device with the laser power of 1400 W, scanning speed of 8 mm/s, spot diameter of 3.6 mm, and overlap rate of 35%. The crystal structures of the coatings with different Ta contents are analyzed using X-ray diffractometer (XRD), and their microstructures and chemical compositions are characterized via scanning electron microscope (SEM). Subsequently, the Vickers hardness values of the coatings from the cladding layer to the substrate are measured using a Vickers hardness tester and the change curves are recorded. Finally, a friction and wear tester is employed to measure the friction coefficients of the coatings, and an electronic balance is used to measure the mass loss. The wear morphologies and elemental compositions of the coatings are then characterized using SEM and XRD.

**Results and Discussions** From the XRD patterns, only the face center cubic (FCC) phase diffraction peak is detected for the FeCrNi MEAs. After the addition of Ta, the Laves phase corresponding to the hexagonal structure appears when  $x=0.2$ , and the respective diffraction peak becomes clearer with increasing Ta content. Meanwhile, the FCC phase diffraction peak continuously weakens, indicating that the volume fraction of the Laves phase increases from  $x=0.2$  to  $x=0.8$  (Fig. 2). A clear boundary line between the coating and substrate is observed in the cross section of the laser-melted alloy coating (Fig. 3), indicating good metallurgical bonding of the alloy. Moreover, the microstructure of the coating cross section (Fig. 4) shows that the primary phase is the FCC phase when  $x=0.2$ , accompanied by a small amount of the Laves phase, which is a typical hypoeutectic structure. With increasing Ta content ( $x=0.4$ ), the Laves phase increases significantly and a completely layered eutectic structure forms. When the Ta content further increases, the primary phase also changes from the FCC phase to the Laves phase, and large Laves phase blocks precipitate in the structure, forming a peritectic structure. From the hardness measurement results of the coatings (Fig. 7), the corresponding curves generally show a downward stepwise distribution, and the higher the Ta content, the higher the hardness value. The alloy with  $x=0.2$  exhibits the highest hardness value of 705.3 HV, approximately 3.7 times that (190 HV) of the 304 stainless steel substrate. In addition, the improvement in hardness significantly influences the wear resistance (Fig. 9). The wear surface of the substrate exhibits obvious plastic deformation and severe adhesive wear. After the addition of Ta, the wear of the coating decreases. The coating with  $x=0.8$  is generally smoother and flatter with the best wear performance, and the wear mechanism is slight adhesive and oxidative wear.

**Conclusions** In this study, FeCrNiTa<sub>x</sub> EMEACs with different Ta contents are successfully prepared on the surface of 304 stainless steel using the laser-cladding technology. The coating exhibits good metallurgical bonding with the substrate and no obvious defects appear on the surface. The microstructural analysis shows that an increase in the Ta content results in the transition of the coating structure from the sub-eutectic to fully eutectic, and finally to super-eutectic structure. In addition, the coating hardness gradually increases with increasing Ta content, and the hardness value of 705.3 HV is the highest when  $x=0.8$ , which is approximately 3.7 times that of the 304 stainless steel substrate. The solid-solution strengthening and precipitation strengthening caused by the addition of Ta are important factors in improving the coating hardness. Regarding the wear resistance of the coating, the Laves phase generated by the addition of Ta has an inhibitory effect on the coating wear, and the friction coefficient is the lowest and the wear resistance is the best when  $x=0.8$ . The wear mechanisms mainly include adhesive and oxidative wear.

**Key words** laser technique; laser cladding; medium-entropy alloy coating; eutectic structure; hardness; wear-resistant material