

分类号: TG146.21
密 级: 不公开

学校代码: 10363
学 号: 2210220113

FeCoCrNiCu 基真空钎涂层制备工艺及组织 性能研究

Study on The Preparation Process and Microstructure Properties of FeCoCrNiCu-based Vacuum Brazing Coatings

学生姓名: _____ 丁慕晗

指导教师: _____ 王刚

专 业: _____ 材料与化工

研究方向: _____ 金属材料工程

论文答辩日期: 2024 年 5 月 30 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

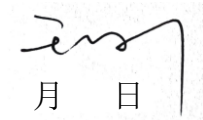
不保密 ☐。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日



FeCoCrNiCu 基真空钎涂层制备工艺及组织性能研究

摘要

真空钎涂作为一种新型涂层技术,适用于复杂形状的基材表面,且涂层厚度可控、能实现局部涂覆,该工艺通过冶金反应为钎涂层与基材的连接提供了更高的结合强度。同时,通过提升零部件表面硬度和耐磨性,能够有效延长机械设备在高负载、高摩擦和恶劣环境下的服役周期,从而增强了经济性和实用性。本工作首次将 FeCoCrNiCu 作为钎料,按照一定比例与 Cu、BNi7 和 WC 粉末相混合,在 1140~1180℃、20~100min 的工艺范围内,利用真空钎焊技术在 304 不锈钢表面制备了 FeCoCrNiCu 基高熵耐磨钎涂层。

研究表明,FeCoCrNiCu 钎涂层主要由 FCC 高熵相、富 Cu 析出相两种典型显微结构组成。不同保温时间和温度下,FeCoCrNiCu 钎涂层的组织种类均未出现明显变化,且在 1160℃、60 min 条件下获得最高的剪切强度。在 1160℃条件下,随着保温时间的增加,钎涂层孔隙率从 7.57%持续下降至 3.60%;剪切强度呈先上升后下降的趋势,60 min 时达到最高 116.28 MPa。在 60 min 保温条件下,随钎焊温度的增加,钎涂层由于高熵合金的缓慢扩散效应,孔隙率未发生明显变化。剪切强度呈先上升后下降趋势,在 1160℃时达到最高。

进一步,通过在 FeCoCrNiCu 高熵合金中添加 Cu 或 BNi7,研究了不同添加量的 Cu 或 BNi7 对涂层组织形貌及力学性能的影响。结果表明,添加 Cu 或 BNi7 的 FeCoCrNiCu 钎涂层能够有效提高耐磨性和结合强度。随着 Cu 添加量的增加,FeCoCrNiCu 钎涂层孔隙率持续降低,当添加量超过 12.5 wt.%时,Cu 对涂层孔隙率的稀释效果减弱。剪切强度随 Cu 添加量的增加呈先上升后下降的趋势,当添加量为 12.5 wt.%时,达到最高的 181.63 MPa。随着 BNi7 添加量的增加,

FeCoCrNiCu 钎涂层孔隙率呈先下降后上升，剪切强度呈先上升后下降的趋势。BNi7 添加量为 12.5 wt.%时，孔隙率达到最低的 1.20%，剪切强度达到最高的 331.57 MPa。添加 12.5 wt.%的 Cu 或 BNi7 的 FeCoCrNiCu 涂层都具有良好的致密度和优异的结合强度。对比 FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 涂层的耐磨强度发现，BNi7-FeCoCrNiCu 的磨损量最少，但是摩擦系数最高，这是由于涂层内 M_2P 硬质相产生所导致。而 Cu-FeCoCrNiCu 磨损形成的沟犁较少，摩擦系数最低，磨损量相对 FeCoCrNiCu 较少。

此外，在 Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层中引入 WC 硬质颗粒能够进一步提高钎涂层耐磨性。研究结果显示，Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层中，随着 WC 添加量从 20 wt.%增加至 40 wt.%，涂层磨痕宽度逐渐减小、孔隙率不断增加，WC 表面反应层 M_3C_2 变薄且内部开始向 W_2C 转变。BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层中，随着 WC 添加量的增加，磨痕宽度和孔隙率变化趋势与 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层相同。当 WC 添加量为 20、30 wt.%时，WC 颗粒发生完全溶解生成 M_3C_2 和 Cr_7C_3 ，当 WC 添加量上升至 40 wt.%, 涂层内出现少量 W_2C 。随着 WC 添加量的增加，两种钎涂层的磨痕宽度逐渐减小，耐磨性均不断提高，这归因于 WC 颗粒的高硬度和涂层内生成强化相的共同作用。

关键词：真空钎涂；高熵合金；显微组织；耐磨性能；剪切强度

Study on The Preparation Process and Microstructure Properties of FeCoCrNiCu-based Vacuum Brazing Coatings

ABSTRACT

Vacuum brazing coating, as a novel coating technology, is applicable for the surfaces of substrates with complex shapes, and the coating thickness can be controlled and localized coating can be realized. The process provides a higher bonding strength between the brazing layer and the substrate through metallurgical reactions. Additionally, by improving the surface hardness and abrasion resistance of the components, it effectively extends the service life of machinery and equipment under high loads, high friction, and harsh environments, thus enhancing the economy and practicability. FeCoCrNiCu, as a typical high-entropy alloy with an FCC (face-centered cubic) structure, has attracted much attention in the field of brazing and surface engineering due to its unique high-temperature, corrosion, and wear resistance properties. In the field of brazing, FeCoCrNiCu has made notable progress as a brazing material in high-temperature brazing, joining of ceramic and metal dissimilar materials, and encapsulation research. In the realm of surface engineering, FeCoCrNiCu, used as a coating material, has achieved a series of results in the preparation of high-temperature protective coatings and hard protective layers through thermal spraying and laser cladding. This paper presents the first instance of combining vacuum brazing technology with FeCoCrNiCu high-entropy alloy, producing a FeCoCrNiCu-based wear-resistant brazing coating on the surface of 304 stainless steel.

The study shows that the FeCoCrNiCu brazing coating mainly consists of two

typical microstructures, namely, FCC high-entropy phase and Cu-rich precipitation phase. The microstructure types of FeCoCrNiCu braze coatings did not show significant changes at different holding times and temperatures, and the highest shear strength was obtained at 1160°C for 60 min. The porosity of the brazing coating decreased from 7.57% to 3.60% with the increase of holding time at 1160°C, and the shear strength showed a tendency of increasing and then decreasing, reaching a maximum of 116.28 MPa at 60 min. The porosity of the brazing coating did not change significantly with the increase of the brazing temperature at 60 min due to the slow diffusion effect of the high-entropy alloy. The shear strength showed an increasing and then decreasing trend, and reached the maximum at 1160°C.

By adding Cu or BNi7 to the FeCoCrNiCu high-entropy alloy, the effects of different amounts of Cu or BNi7 on the coating's microstructure and mechanical properties were examined. The results indicated that the FeCoCrNiCu brazing coating with added Cu or BNi7 could effectively improve wear resistance and bond strength. As the Cu content increased, the porosity of the FeCoCrNiCu brazing coating continuously decreased, and when the addition exceeded 12.5 wt.%, the dilution effect of Cu on the coating's porosity weakened. The shear strength first increased and then decreased with the addition of Cu, reaching a maximum of 181.63 MPa at 12.5 wt.%. With increasing BNi7 content, the porosity of the FeCoCrNiCu brazing coating first decreased and then increased, while the shear strength showed a similar trend, peaking at 331.57 MPa with 12.5 wt.% BNi7, where the porosity reached its lowest at 1.20%. The FeCoCrNiCu coating with 12.5 wt.% Cu or BNi7 both exhibited good density and excellent bond strength. Comparing the wear resistance of FeCoCrNiCu, Cu-FeCoCrNiCu, and BNi7-FeCoCrNiCu coatings revealed that the BNi7-FeCoCrNiCu coating had the least wear, but the highest friction coefficient, due to the formation of M₂P hard phases within the coating. Meanwhile, the Cu-FeCoCrNiCu coating showed fewer wear grooves and the lowest friction coefficient, with less wear compared to the FeCoCrNiCu coating.

Introducing WC (tungsten carbide) hard particles into the Cu- FeCoCrNiCu and BNi7-fecocnicu brazing coatings can further enhance the wear resistance of the coatings. The study found that in the Cu- FeCoCrNiCu brazing coating, as the WC content increased from 20 wt.% to 40 wt.%, the width of the wear track gradually decreased, and the porosity increased. The surface reaction layer of WC, M_3C_2 , became thinner, and internally began to transition to W_2C . In the bni7-fecocnicu brazing coating, the trends in wear track width and porosity were similar to those in the Cu- FeCoCrNiCu coating. With WC contents of 20 and 30 wt.%, the WC particles fully dissolved to form M_3C_2 and Cr_7C_3 , while at 40 wt.% WC, a small amount of W_2C appeared in the coating. In summary, as the WC content increased, the wear track width in both types of brazing coatings gradually decreased, and the wear resistance continuously improved. This enhancement is attributed to the hardening phase formed within the coating due to the high hardness of the WC particles.

Key Words: Vacuum brazing; High entropy alloy; Microstructure; Abrasion resistance; Shear strength

目 录

摘要.....	IV
Abstract.....	VI
第一章 绪论	1
1.1 课题背景及意义.....	1
1.2. 常见涂层制备技术.....	2
1.2.1 沉积法.....	2
1.2.2 喷涂法.....	4
1.2.3 熔覆法.....	6
1.2.4 钎涂技术.....	7
1.3 钎涂层研究现状.....	9
1.3.1 镍基钎涂层.....	9
1.3.2 铜基钎涂层.....	10
1.2.3 铁基钎涂层.....	11
1.2.4 银基钎涂层.....	11
1.4 高熵涂层研究现状.....	12
1.3.1 高熵涂层简述.....	12
1.3.2 高熵合金研究现状.....	13
1.5 本文研究内容.....	15
第二章 试验材料及分析方法	16
2.1 试验材料.....	16
2.1.1 基板材料.....	16
2.1.2 钎涂材料.....	16
2.2 真空钎涂工艺.....	18
2.2.1 真空钎焊炉.....	18
2.2.2 钎涂工艺及钎涂流程.....	18
2.3 微观组织分析与力学性能测试.....	19
2.3.1 微观组织分析.....	19

2.3.2 力学性能测试.....	19
第三章 FeCoCrNiCu 钎涂层组织及性能研究.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 FeCoCrNiCu 钎涂层典型组织形貌	21
3.3 FeCoCrNiCu 钎涂层形成机理	23
3.4 保温时间对 FeCoCrNiCu 钎涂层微观形貌及力学性能的影响	24
3.5 钎焊温度对 FeCoCrNiCu 钎涂层微观形貌及力学性能的影响	28
3.6 小结.....	31
第四章 Cu 或 BNi7 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层形貌与力学性能的影响	32
4.1 引言.....	32
4.2 Cu-FeCoCrNiCu 与 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层典型组织形貌.....	32
4.2.1 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌分析.....	32
4.2.2 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌分析	35
4.3 Cu 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层形貌及力学性能的影响.....	38
4.4 BNi7 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层形貌及力学性能的影响.....	40
4.5 FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu、BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层磨损形貌及性能对比分析.....	41
4.6 小结.....	45
第五章 WC 对 FeCoCrNiCu 基钎涂层形貌及力学性能的影响	46
5.1 引言.....	46
5.2 WC-Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的组织形貌及力学性能	46
5.2.1 WC-Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌分析	46
5.2.2 WC-Cu-FeCoCrNiCu 磨损形貌及性能分析	50
5.3 WC-BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的组织及力学性能	52
5.3.1 WC- BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌分析	52
5.3.2 WC-BNi7-FeCoCrNiCu 磨损形貌及性能分析	55
5.4 小结.....	56
结论.....	58

参考文献.....	60
攻读硕士学位期间发表的学位论文目录.....	70
致谢.....	71

第1章 绪论

1.1 课题背景及意义

随着工程环境不断地发展和变化,对材料的稳定性和经济性提出了更高的要求。在农业和矿山机械领域,机械部件经常面临极端恶劣的工作环境,如高温、高压、强腐蚀等,因此零部件需要具备更出色的性能。研究数据显示,约 70%的机械零部件失效是由磨损失效所引起^[1],而每年金属材料因磨损所造成的经济损失高达五万亿元^[2]。为了应对这一挑战,开发高性能的耐磨涂层成为了研究的热点。耐磨涂层可以显著提高材料的硬度、耐磨性、抗腐蚀性和耐高温性能。涂层的制备技术主要包括气相沉积、溅射、电化学沉积和喷涂。这些工艺能够提升材料的服役周期、机械稳定性和功能性。然而,这些技术存在高成本、复杂工艺、结合力不足或污染环境等缺点。因此,选择合适的涂层制备技术和涂层材料,对提高机械的经济性和实用性都有着极大意义。

近年来,工程机械领域对更厚、更坚硬、更耐磨的复合涂层的需求显著增加。钎涂技术通过冶金结合,为与基材的连接提供了更高的结合强度,能够有效防止涂层剥落。该工艺适用于复杂形状的基材表面,且能实现局部涂覆,从而增强了经济性和实用性。目前,钎涂技术的研究主要集中于钎料的组分、硬质颗粒的种类、含量及粒度等。其中钎料具有连结硬质颗粒和承受载荷的作用,而硬质颗粒起到抵抗摩擦副切削的作用^[3]。因此,选择合适的钎料是确保钎涂层具有良好结合强度和性能的关键。高熵合金因其高强度和耐腐蚀性,在多个领域显示出巨大潜力,尤其是在航空航天、汽车制造、核能和化工等领域。在航空航天领域,高熵合金可以制造轻质高强度零部件,提高航空器性能和燃油效率。在能源领域,高熵合金可用于制造燃气涡轮、核反应堆结构等耐高温设备。尽管高熵合金在众多领域呈现出极具前景的应用,但其研究与应用仍面临一些挑战。高熵合金的设计和制备是目前研究的重点。此外,对于高熵合金复杂结构和性能机理的探究也至关重要。 FeCoCrNiCu 作为一种典型 FCC 结构的高熵合金,因其独特的耐高温、耐腐蚀和耐磨损性能而备受关注,尤其在钎焊和表面工程领域^[4]。在钎焊领域中, FeCoCrNiCu 作为钎料在高温钎焊、陶瓷与金属异种材料的连接、封装等

研究中都取得了显著进展。同时, FeCoCrNiCu 在表面工程领域的应用也受到了极大的关注, 并在高温防护涂层、硬质保护层等领域取得了一系列成果^[5]。

本工作中, 采用 FeCoCrNiCu 高熵合金作为钎料, 在 304 不锈钢表面制备了 WC 复合高熵耐磨钎涂层。通过分别向 FeCoCrNiCu 中添加 Cu、BNi7 组成复合钎料, 解决了由于高熵合金的缓慢扩散效应, 导致涂层致密度不足的问题。重点研究了钎涂工艺和 Cu、BNi7 添加量对 FeCoCrNiCu 涂层组织形貌及力学性能的影响。同时, 通过在 Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 添加不同比例的 WC 从而增强钎涂层耐磨性能不足的问题。研究了 WC 的添加量对复合钎涂层组织及力学性能的影响。本工作对于利用钎涂技术制备高熵复合钎涂层具有一定的指导意义。

1.2. 常见涂层制备技术

气相沉积、热喷涂和熔覆是制备涂层的三种主要工艺。气相沉积技术主要包括化学气相沉积 (CVD) 和物理气相沉积 (PVD), 利用气态前驱体在基材表面形成薄膜或涂层。CVD 过程中, 化学反应生成的固态物质沉积在加热的基材表面, 而 PVD 则通过物理方法 (如蒸发或溅射) 将材料从溅射源转移到基材表面。热喷涂技术通过将粉末状或丝状喷涂材料加热到熔融或半熔融状态, 然后用高速气流喷射到基材上, 形成涂层。这种方法适用于各种材料, 如金属、陶瓷和塑料, 并能够产生厚度从几微米到几毫米的涂层。熔覆工艺则涉及将覆盖材料直接加热至熔融状态, 并将其涂覆到基材上, 常用于修复或增加部件的表面性能, 如耐磨性、耐腐蚀性和耐热性。

1.2.1 沉积法

磁控溅射和电化学沉积是气相沉积法制备涂层的主要手段。磁控溅射利用可控气态等离子体中的高能离子轰击靶材表面, 经真空环境传输后的原子沉积到基材上, 形成薄膜。膜层可能同时具有面心立方 (FCC) 相和非晶固溶体结构, 表现为柱状或外延结构, 或仅存在其中一种。膜厚可达 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$, 强度为 7.9~10 GPa。Oladijo 等^[6]分别在不同的溅射时间 (30、60、90 min)、基片温度 (室温、100℃、200℃) 和射频功率 (100、150、200 W) 下, 采用射频磁控溅射法在不锈钢基材上制备了 CrCoCuFeNi 高熵合金薄膜。使用原子力显微镜 (AFM) 获得

了薄膜的纳米级微观组织形貌，如图 1-1。结果显示了薄膜的平均表面粗糙度、界面宽度、分形和多分形特征。结果表明，在综合考虑其他因素的情况下，平均表面粗糙度和界面宽度随着沉积时间的延长而减小。Liao 等^[7]采用磁控溅射法制备了纳米结构的 RHEA W-Nb-Mo-Ta-V-O 薄膜，如图 1-2 所示。结果表明，沉积薄膜具有非常精细的纳米晶体结构，具有典型的体心立方（BCC）固溶相。薄膜在 400°C 下氧化 2 小时后，晶粒大小没有明显变化，RHEA 薄膜表现出特定的结构和相稳定性。当氧化温度升高到 500°C 时，结晶尺寸从 5.588 nm 增加到 6.549 nm。更具体地说，当温度达到 600°C 时，RHEA 膜完全氧化。沉积薄膜的纳米硬度和弹性模量分别为 8.58 ± 0.85 GPa 和 148.02 ± 7.48 GPa，在 500°C 氧化 2 小时后迅速降至 4.58 ± 0.32 GPa 和 96.6 ± 4.47 GPa。

电化学沉积是利用电弧的热能将目标材料蒸发到基材表面从而沉积薄膜。其制备的膜层厚度可从 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ ，硬度范围为 300~750 HV。Fateme 等^[8]采用电化学沉积法合成的 CoCrFeMnNi HEA 涂层，研究了电位变化对涂层的微观结构和腐蚀特性的影响。结果表明，所有样品都显示出单面心立方体结构。涂层表面均匀无裂纹。在 CPP 测试中，所有合金都表现出相似的钝化和负滞后过程。不过，5 V 试样的 Epi 值低于 6 V 试样，而且所有试样对点蚀都不敏感。CPP 测试结果表明，5 V 样品的腐蚀电流密度为 $0.0525 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，是涂层样品的最低腐蚀速率，使基底的耐腐蚀性提高了约 44 倍。EIS 测试结果表明，在 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液中，与铜基材和类似合金样品相比，涂层在提高耐腐蚀性方面表现出色，保护效率约为 90%。这些高熵合金涂层适用于需要更高抗腐蚀性的工程应用领域。V. Soare 等^[9]采用恒电位电沉积制备了 AlCrFeMnNi 和 AlCrCuFeMnNi 镍高熵合金薄膜，并对沉积物的微观结构进行了研究。研究结果显示，薄膜是基于 DMF（N,N-二甲基甲酰胺）-CH₃CN（乙腈）有机化合物的电解液中共同沉积的。EDS 表明，所有五种或六种元素都成功地进行了共沉积。SEM 分析表明，薄膜由紧凑均匀的颗粒组成，颗粒大小在 500 nm 到 $4 \mu\text{m}$ 之间。XRD 表明沉积的薄膜是无定形的。在惰性氩气环境下，薄膜在不同温度下退火后，XRD 显示出体心立方（BCC）结构。通过划痕测试法测定 AlCrCuFeMnNi 合金在基底上的附着力值较高。

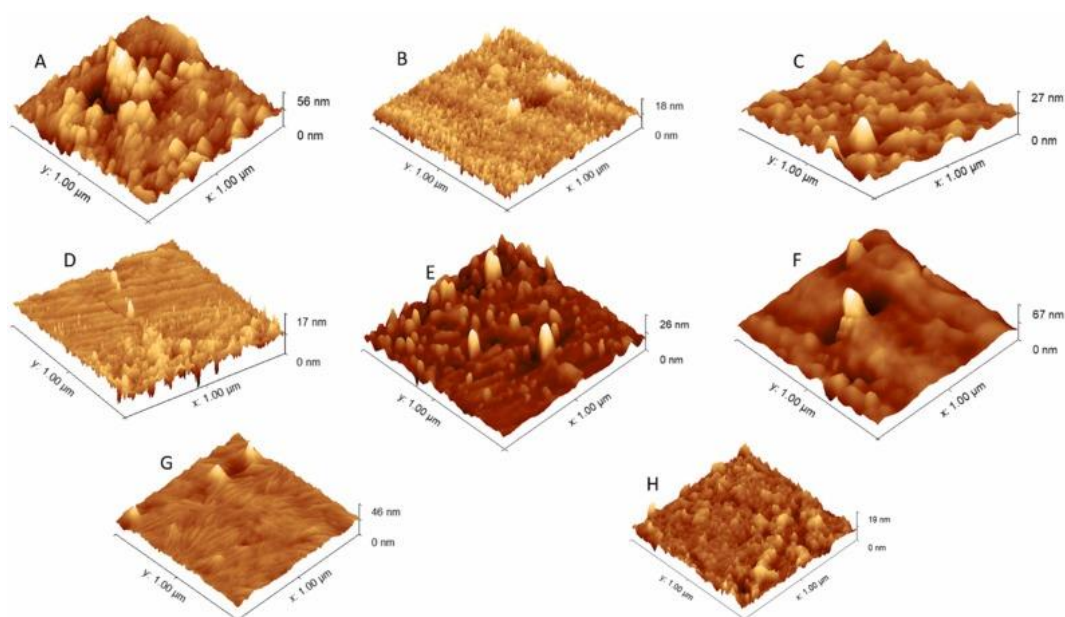


图 1-1 CrCoCuFeNi 高熵薄膜的原子力显微镜 (AFM) 图像^[6]

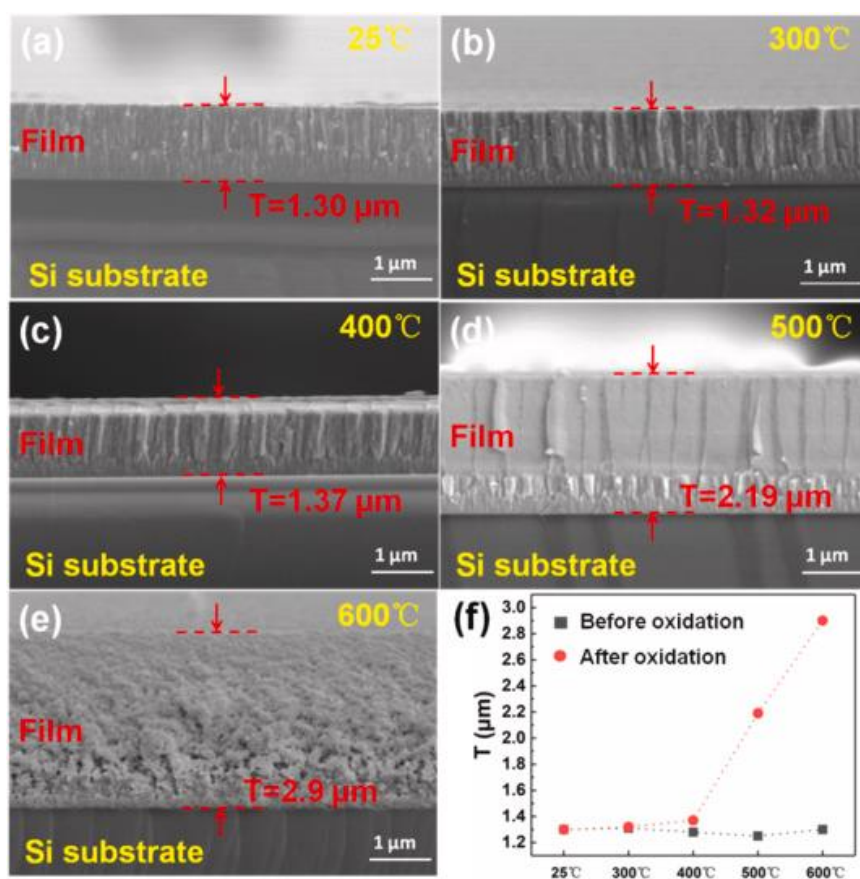


图 1-2 W-Nb-Mo-Ta-V-O RHEA 薄膜在不同温度下氧化后的横截面图^[7]:

(a) 25°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 薄膜厚度的变化

1.2.2 喷涂法

热喷涂是将熔融状态的粉末材料, 通过高速气流喷射在零件表面上, 然后冷

却形成涂层的一种金属表面加工方法。该工艺主要分为超音速火焰喷涂（HVOF）、大气等离子喷涂（APS）等。

超音速火焰喷涂利用氢或丙烷等气体碳氢燃料经过燃烧产生高速射流，将粉末或颗粒以极高的流速喷射到基材表面形成涂层。涂层厚度可达到 $100\sim 500\ \mu\text{m}$ ，硬度为 $700\sim 800\ \text{HV}$ ，主要用于制作金属涂层。陈等^[10]采用超音速火焰喷涂技术在马氏体不锈钢表面制备了 WC-12Co 硬质合金涂层。研究表明，随着离子温度和喷射速度增加，孔隙率降低，从而使得涂层断裂韧性和结合强度增加。

大气等离子喷涂是利用直流电加速的大气等离子电弧，将粉末或颗粒加热到熔融或半熔融状态，然后高速向基材表面喷涂，从而形成附着牢固的表面层的方法。涂层厚度可达到 $275\sim 570\ \mu\text{m}$ ，硬度为 $310\sim 850\ \text{HV}$ 。安等^[11]分别采用爆炸喷涂和大气等离子喷涂在镍基高温合金表面制备了 NiCoCrAlY 涂层，并通过 Al_2O_3 溶胶在喷涂试样表面制备薄膜。研究结果显示， Al_2O_3 薄膜阻碍氧气向陶瓷层渗透从而降低涂层氧化速率，如图 1-3 所示。郑等^[12]采用大气等离子喷涂工艺制备了纳米结构 Yb_2SiO_5 涂层，如图 1-4 所示。结果显示，大气等离子喷涂所制备纳米结构的 Yb_2SiO_5 涂层的孔隙率和在基材上流动性和润湿性都明显优于传统的 Yb_2SiO_5 涂层。

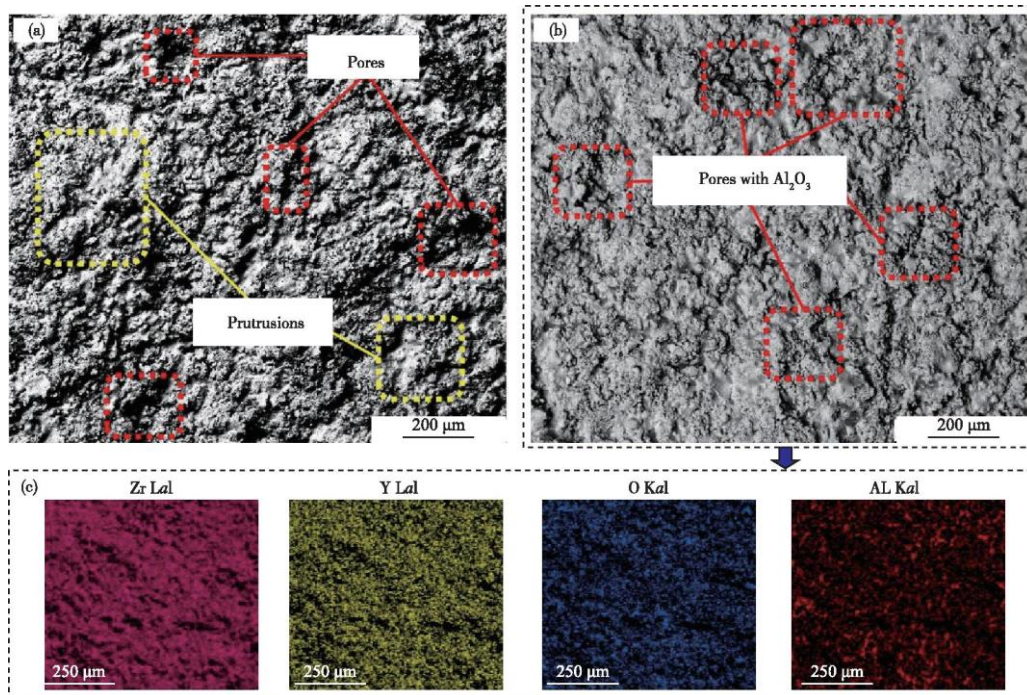


图 1-3 氧化前 YSZ 与 A-YSZ 表面形貌^[11];

(a) YSZ; (b) A-YSZ; (c) A-YSZ 的 EDS

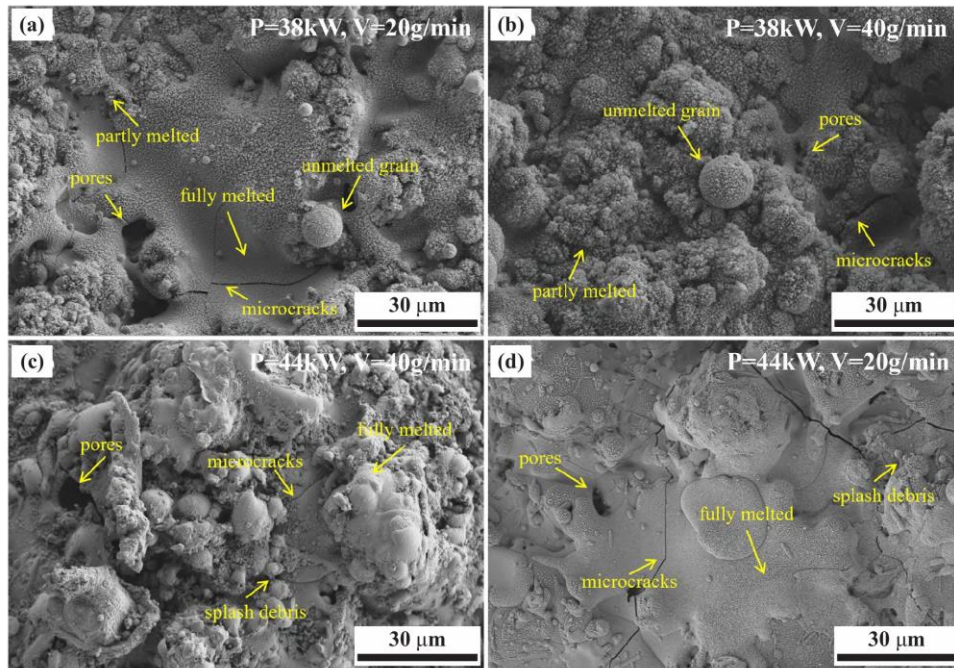


图 1-4 不同喷涂参数制备的纳米结构 Yb_2SiO_5 涂层表面 SEM 图^[12]:

- (a) $P=38\text{ kW}$, $V=20\text{ g/min}$; (b) $P=38\text{ kW}$, $V=40\text{ g/min}$; (c) $P=44\text{ kW}$, $V=40\text{ g/min}$;
(d) $P=44\text{ kW}$, $V=20\text{ g/min}$

1.2.3 熔覆法

激光熔覆^[13,14]、和等离子熔覆^[15,16]是制造熔覆高熵涂层的两种常用方法。激光熔覆是“利用高能密度的激光束将熔覆材料与基材表面一起熔凝，并在基层表面形成冶金结合的涂层制备方法”。涂层厚度为 $200\text{ }\mu\text{m}\sim 1.5\text{ mm}$ ，硬度范围为 $345\sim 1100\text{ HV}$ 。Zhang 等^[13]采用激光熔覆技术在 304 不锈钢上制备了 AlCoCrFeNiSi HEA 涂层，如图 1-5 所示。实验结果表明，涂层具有单一的体心立方 (BCC) 相结构 (Fe-Cr)。Si 元素溶解到铁铬固溶体中，导致严重的晶格畸变。涂层的位错密度高达 $1.07\times 10^{14}\text{ m}^{-2}$ 。因此，在固溶强化和位错强化的作用下，HEA 涂层的显微硬度 ($630.36\text{ HV}_{0.3}$) 显著提高。涂层表现出优异的耐磨性，能够有效避免了磨料磨损。涂层的磨损机理主要是氧化磨损和轻微的附着磨损。涂层在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性优于 304 不锈钢。Liu 等^[14]采用激光熔覆法制备了 $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.8}$ 涂层，并对涂层在不同温度下热处理后的显微组织演变和耐磨性进行了综合研究。研究表明，涂层由 BCC-FeCr 固溶体基体、 AlNi 的 B2 沉淀相和原位 TiC 粒子相组成。其微观结构在 700°C 以下保持稳定。在 900°C 热处理后可观察到 AlNi 沉淀的粗化行为，在 1200°C 热处理后沉淀物出现奥氏熟

化 (Ostwald Ripening) 现象。耐磨性与涂层的微观结构演变之间存在密切关系, 即析出物的粗化与熟化会导致耐磨性下降。涂层在 1200°C 热处理后耐磨性明显下降。沉积涂层的体积磨损率为 1.36×10^{-6} , 而在 700°C、900°C 和 1200°C 热处理后涂层的体积磨损率分别为 1.64×10^{-6} 、 1.96×10^{-6} 和 6.96×10^{-6} , 如图 1-6 所示。

等离子熔覆法即采用氩气转移型等离子弧为热源, 采用合金粉末作为填料的一种表面熔覆技术。涂层厚度范围为 1 mm~2.5 mm, 硬度范围为 485~730 HV。Ning 等^[15]采用等离子熔覆法制备了 X wt.%TiC-FeCoNiCr 复合高熵合金涂层, 研究了不同质量分数的 TiC 陶瓷颗粒对 HEA 涂层的相组成、显微组织演变、硬度和耐磨性能的影响。结果表明, FeCoNiCr 涂层由单一的 FCC 相组成, 而 TiC-FeCoNiCr 涂层则由 FCC、TiC 和碳化物相组成, 如图 1-7 所示。TiC-FeCoNiCr 涂层的维氏硬度随添加的 TiC 陶瓷颗粒而增加, 当添加的 TiC 粉末质量分数为 15 wt.% 时, 硬度从 150 HV 提高到 365 HV。硬度最高的涂层的质量损失最小为 1.8×10^{-6} , 仅为 FeCoNiCr 涂层的 11%。然而, 磨损后表面会出现裂纹。当涂层中的 TiC 含量为 10 wt.% 时, 磨损颗粒的数量相对减少, 但表面未出现任何微裂纹。TiC-FeCoNiCr 涂层的磨损机理为粘着磨损和磨料磨损。Xie 等^[16]采用等离子熔覆技术在 35CrMo 钢表面制备了 AlCoCrFeNi_{2.1}YHf 高熵合金涂层, 并对其显微组织、显微硬度和耐腐蚀性能进行了研究。结果表明, 涂层由柱状、树枝状和等轴晶粒组成, 晶粒由富含 Fe、Cr 和 Co 元素的 FCC 相组成, 晶粒中主要分布着富含 Al 和 Ni 元素的 B2 相。在涂层中, 各元素的分布相对均匀, 向基体的扩散不明显, 涂层在热影响区的显微硬度高于基体, 同时耐腐蚀性也明显优于基体。

1.2.4 钎涂技术

钎涂技术主要包括真空钎涂^[17,18]、感应钎涂^[19,20]、激光钎涂^[21,22]、氩弧钎涂^[23]、火焰钎涂^[24], 其中真空钎涂作为一种新型涂层技术, 适用于复杂形状的基材表面, 且涂层厚度可控、能实现局部涂覆而备受关注。该工艺通过在真空钎焊炉中, 钎料粉体在基材上加热至反应温度, 并保温一段时间以促进钎料与基材的充分反应, 钎料不仅能够良好浸润基材表面, 还能与基材表面或者硬质颗粒表面发生相互扩散反应, 形成结合良好的涂层。与气相沉积、热喷涂或熔覆法相比, 真空钎涂所形成的耐磨涂层与基材之间大多为冶金结合, 具有更高的连接强度, 并且由于整体均匀加热, 不会产生应力集中, 从而使得真空钎涂成为制备金属基复

合耐磨涂层的首选方法。此外，钎涂法的工艺精度高，涂层通常只需要少量的后续加工即可达到使用要求。

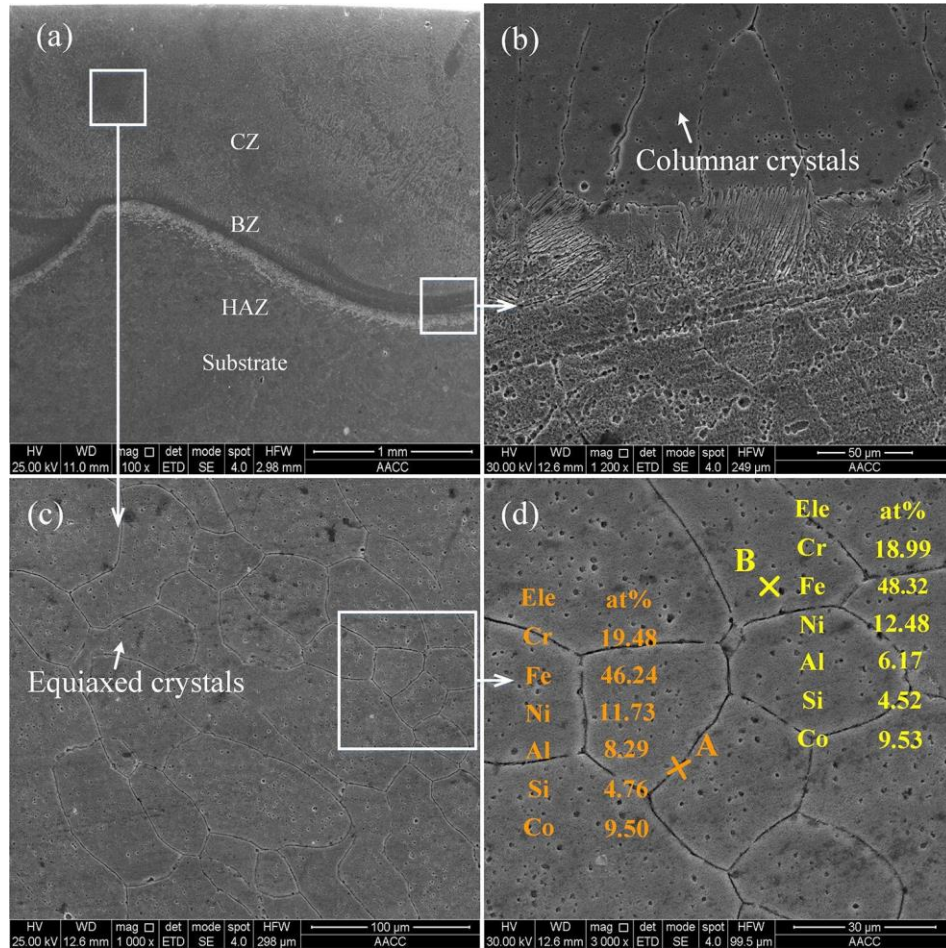


图 1-5 AlCoCrFeNiSi HEA 涂层横截面的微观结构形态^[13]:

(a) 宏观形貌, (b) 结合区, (c) 熔覆层, (d) 熔覆层的高倍扫描电镜显微照片

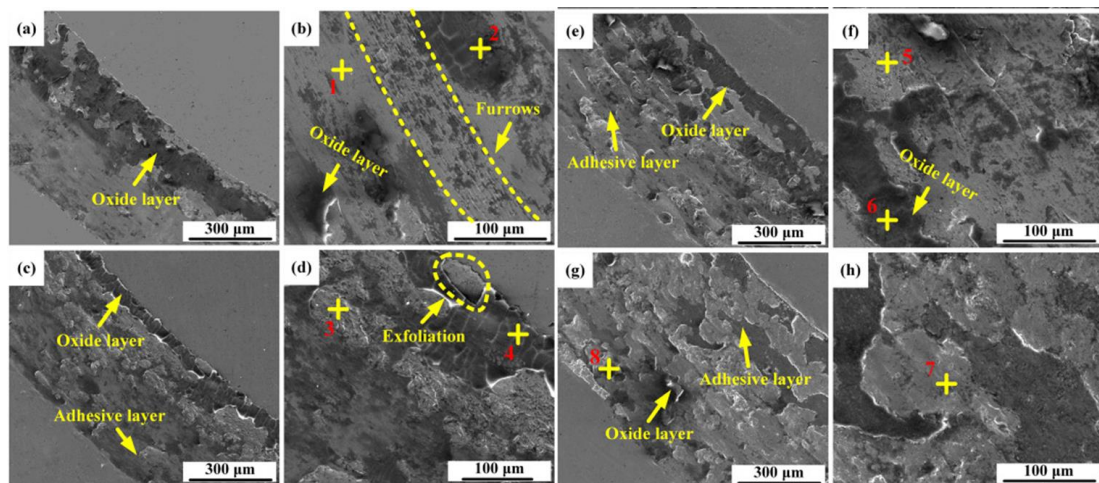


图 1-6 磨损区域的扫描电镜图像^[14]:

(a, b) HT0; (c, d) HT700; (e, f) HT900; (g, h) HT1200。

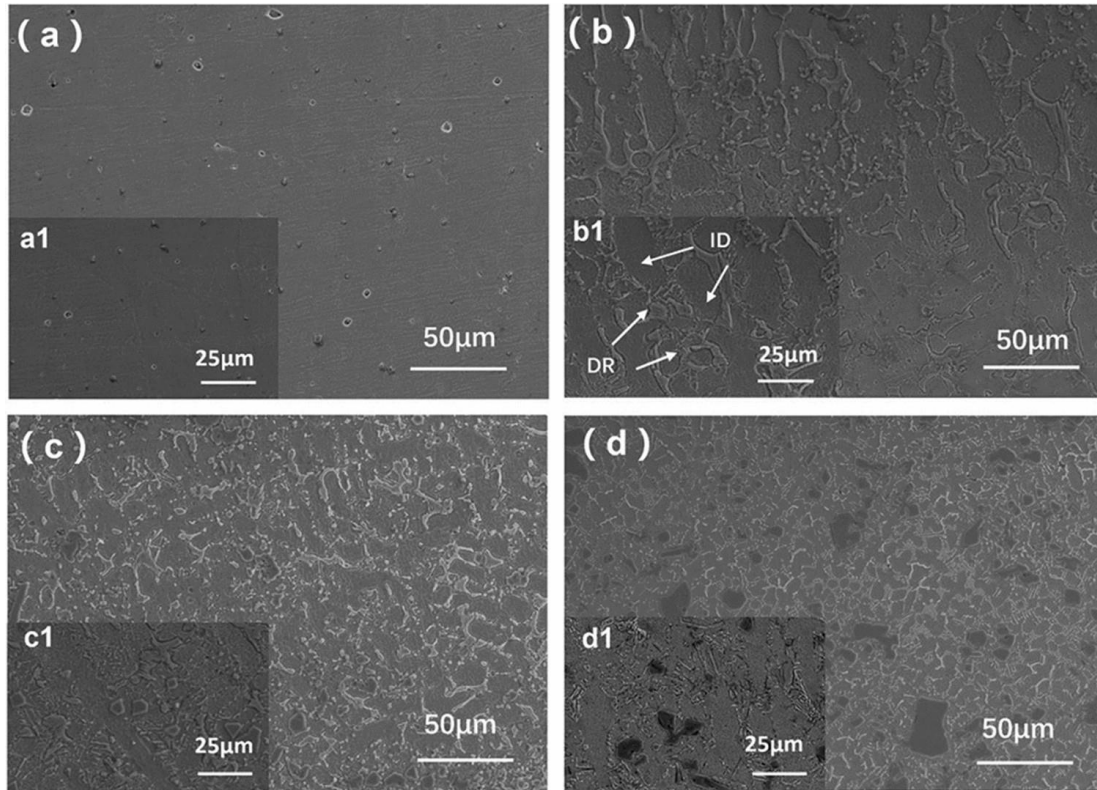


图 1-7 FeCoNiCr+x(TiC) HEA 涂层横截面的微观结构^[15];

(a) FeCoNiCr HEA 涂层, (b) FeCoNiCr -5 wt.% TiC HEA 涂层, (c) FeCoNiCr -10 wt.% TiC HEA 涂层, (d) FeCoNiCr -15 wt.% TiC HEA 涂层

1.3 钎涂层研究现状

1.3.1 镍基钎涂层

镍基钎料作为高温环境下焊接应用最多的一种钎料,具有硬度高、耐磨性好,良好抗耐腐蚀性能等特点。周等^[25]利用火焰钎涂技术制备了 WC-Ni 基复合涂层。研究表明,当 WC 粒径增大时,会使得钎料与硬质颗粒之间的扩散反应减弱。当 WC 的粒径在 18~23 μm 之间时,WC 颗粒的界面会产生 Ni-W 组织,呈现长条状结构。而当 WC 的粒径在 250~380 μm 范围时,可显著提高复合涂层的耐磨性。适量 Co 元素的加入能够显著降低 Ni-WC 复合涂层的孔隙率,从而提升涂层的硬度和耐磨性能^[26]。而 P 元素的引入促进了 WC 颗粒与 Ni 基钎料之间的相互扩散,导致 WC 颗粒表面形成脆性化合物,复合涂层内部会产生大量的缺陷,从而引起涂层硬度和耐磨性的降低^[24]。侯等^[27]在低碳钢表面制备了 B₄C-Ni 基复合涂层,研究了不同质量分数的 B₄C 增强相对复合涂层硬度和耐磨性的影响。研究表明,随着 B₄C 添加量的增高,涂层的硬度和耐磨性均出先上升后下降

趋势,其中当 B_4C 添加量为 2 wt.% 的复合涂层的力学性能最优,说明适量添加硬质相可有效提高硬度及耐磨性。陈等^[28]利用熔钎焊技术在 304 不锈钢表面制备了 WC-Ni 熔覆涂层。研究了 WC 在钎层中分布情况对涂层耐磨性的影响。研究表明,WC 在钎涂过程中发生沉积,因此涂层底部的耐磨强度要高于顶部,并且当 WC 添加量为 40 wt.% 时,其在涂层内分布均匀,力学性能最优。谭等^[29]研究了钎焊温度对 WC-Ni 基涂层耐磨性的影响。研究发现,钎焊温度过低无法驱动钎料的扩散,而钎焊温度过高会在 WC 颗粒周围形成 Cr_7C_3 等脆性碳化物,从而导致涂层结合能力下降。当钎焊温度为 $1080^{\circ}C$ 时所制备的复合涂层力学性能最优。高志廷^[30]分别利用 BNi2 和 BNi7 钎料在切削刀具上钎涂 WC 硬质颗粒,研究了钎料在不同 WC 质量百分比的条件下的铺展面积。研究结果表明,随着 WC 质量百分比的增加,两种钎料的铺展面积均发生减小,但在各质量百分比下,BNi7 的铺展面积均大于 BNi2。

1.3.2 铜基钎涂层

铜基钎料通常添加镍 (Ni)、锌 (Sn)、锰 (Mn) 和钴 (Co) 等元素提高钎料在基材表面的流动性和润湿性,从而增强钎涂层的结合强度和耐磨性。

潘等^[31]利用真空钎涂技术在 45 钢表面制备了 WC-Cu 基复合涂层,研究表明,涂层与基体实现了良好的冶金结合,剪切强度高达 130 MPa。在 $2000^{\circ}C$ 钎焊温度条件下,涂层的平均硬度 HRB 为 89,说明涂层具有良好的热稳定服役性能。齐等^[32]研究了 WC 的粒径和添加量对 CuZnNi 复合涂层的组织形貌及力学性能的影响,如图 1-8。研究表明,WC-Cu 基复合涂层能有效提升 Q235 钢表层耐磨性能。涂层耐磨性随着的 WC 添加量增加而提升,孔隙率约为 3.42%。任等^[33]利用高频感应钎涂技术在 45 钢表面制备了 WC-Cu 基仿生非光滑耐磨复合涂层,Cu 基钎料由纯 Cu 粉末、硼酸、硼砂混合物组成。研究表明,涂层中 WC 颗粒的加入显著增强了基材表面的耐磨性。徐^[34]利用感应钎涂在 45 钢表面制备了 WC-Cu 基耐磨复合涂层,试验结果表明,软性材料与硬质颗粒交替形成的涂层,具有典型的非光滑效应。因此,所制备的涂层致密度高、与基材冶金结合良好,且涂层耐磨性能优异。

1.2.3 铁基钎涂层

铁基钎料成本低，且常用基体的主要元素为 Fe，因此可以与基体可以得到良好的冶金结合。钛铁 (Ti-Fe)、铬铁 (Cr-Fe)、硼铁 (B-Fe) 等铁基钎料被用来制备 WC-Fe、TiC-Fe 等复合钎涂层。

裴等^[35,36]分别以 Ti、FeTi、Fe、胶体石墨和 Cr_3C_2 为钎料，利用真空钎涂技术在低碳钢上制备了 WC-Fe 基复合涂层。涂层制备成本低廉，并与钢基材发生了良好的冶金结合，涂层形貌也更为致密^[37]。李等^[38]采用电弧钎涂技术在 Q235 钢表面制备了 Fe 基涂层，研究结果显示，涂层拥有良好致密度的涂层，涂层显微硬度 $\text{HV}_{0.1}$ 超过 500，约是钢基体的 3 倍，这主要是 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 相中的引起的固溶强化以及析出的 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 高硬度相沉淀强化的作用。

胡等^[39]采用采用高频感应熔覆技术在 Q235 低碳钢上制备了不同质量分数的硼酐-Fe 基耐磨涂层。研究结果表明，涂层发生了良好冶金结合，且由大量析出固溶体和共晶组织组成。硼酐的添加有效提升了涂层的硬度，当硼酐的添加量为 1 wt.% 时，涂层显微硬度 $\text{HV}_{0.2}$ 高达 1000。Zhou^[40]等认为随着 WC 颗粒在涂层内占比增加，WC-Fe 复合涂层的磨损量呈先减小然后增大的趋势，但相较于高铬铸铁依然有良好表现，说明 WC 对复合涂层耐磨性有着显著提升。此外，通过将含有 Mo、Fe、Cr、MoB 和 FeB 的钎料粉均匀分散在金属基材表面，形成了具有复合硼化物组织的界面，从而进一步增强了涂层的耐磨性。

1.2.4 银基钎涂层

银基钎料主要由 Ag 和 Cu 固溶体组成共晶合金，因其拥有较低的熔点和良好的润湿性，在钎涂领域得到了广泛应用^[41]。陈等^[42]利用真空钎焊技术在紫铜表面上制备(WC-10Ni)-AgCuTi 包覆涂层，研究表明，随钎焊温度升高或保温时间增加，界面层厚度增大，当钎焊温度 900°C 时，保温时间 30 min 时，剪切强度达到最大值为 130.7 MPa。吕^[43]采用 AgCu 基钎料和真空钎涂技术实现 CVD 金刚石厚膜与硬质合金的连接。研究结果表明，金刚石膜与钎料生成了 TiC 膜，Ti 与金刚石表面 C 原子通过钉轧作用实现了牢固的连接。卢等^[44]利用真空钎涂技术在 45 钢上制备了 c-BN-AgCuTiSn 仿生耐磨复合涂层。研究结果表明，Ag 基钎料能够良好地润湿 c-BN 硬质合金颗粒表面，在钎焊温度为 950°C 、保温 20 min

的条件下,银基钎料与 c-BN 颗粒以及基体之间可以实现良好的扩散反应,仿生耐磨复合涂层拥有良好的微观形貌和均匀的 c-BN 颗粒分布。尽管银基钎涂层具有优异的性能,但由于其含有较高比例的贵金属银(Ag),涂层的成本相对较高,这在一定程度上限制了其在技术经济性方面的应用范围。

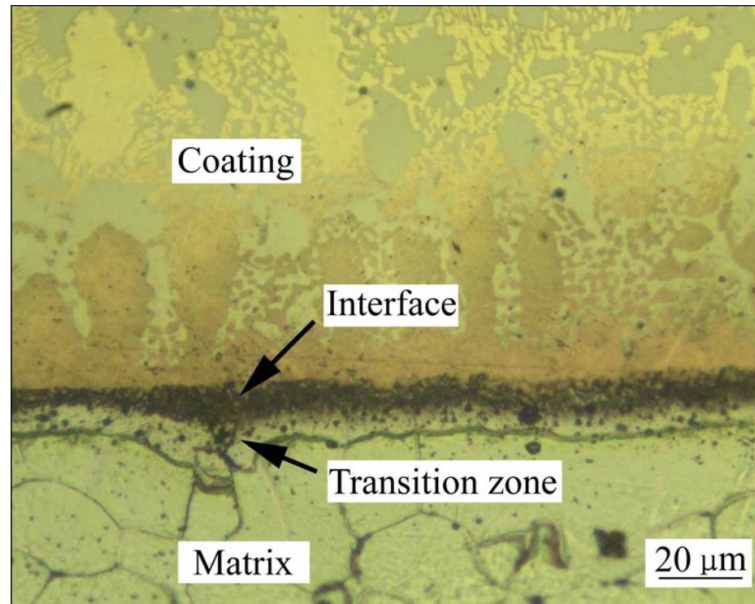


图 1-8 CuZnNi 复合钎涂层的界面组织结构^[32]

1.4 高熵涂层研究现状

高熵合金(High-Entropy Alloys)在材料科学领域的关注逐年提升。与传统金属合金不同,高熵合金以其非凡的组成和结构特点脱颖而出,为材料领域带来了新的可能性和创新。2004 年,叶等^[45]首次提出了高熵合金的概念,将多种元素接近等量混合制备合金,设计的范围为各元素比例在 5 at.%~35 at.%之间。与传统合金不同,高熵合金通常由五种或及以上的元素组成,这些元素以近似的摩尔比例混合,使晶体结构中的原子分布更加均匀。相较于有序结构的传统合金中,高熵合金的微观结构异常复杂,从而导致了高熵效应。高熵合金有四个核心效应^[45]即:1)热力学-高熵效应,2)动力学-迟滞扩散效应,3)结构上-晶格畸变效应,4)性能上-鸡尾酒效应。

1.3.1 高熵涂层简述

高熵涂层(High-Entropy Coating, HEC)由于优异的力学和摩擦学性能得到了广泛的关注,例如高强度和高硬度^[46,47]、良好的温抗氧化性^[48-52]、抗耐腐蚀性

[53-56]、高温耐磨性^[57-63]。因此，高熵涂层则被提出作为减轻高温摩擦问题的解决方案。

(1) 高熵合金涂层：高熵金属涂层包括基于过渡金属的高熵涂层（含有如 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Ti 和 V 的元素）和耐火高熵涂层（含有具有高熔化温度的元素，如 Cr、Hf、Mo、Nb、Ta、Ti、V、W 和 Zr）^[64]。耐火高熵涂层的设计目的是防止基底材料高温氧化、磨损、磨损和腐蚀^[65]。

(2) 高熵陶瓷涂层：高熵陶瓷是一种陶瓷材料，其中多种金属元素以接近相等的原子比例占据金属位置，而一种非金属元素（如 C、B、O）占据阴离子位置。这些成分仍处于具有高熵效应的固溶体状态。因此高熵陶瓷涂层具有出色的表面特性，如高硬度、热稳定性、耐腐蚀性和低扩散性，在硬质保护涂层和扩散阻碍层方面具有巨大潜力。

(3) 高熵复合涂层，其中高熵合金作为粘合剂，硬质陶瓷作为增强体。硬质陶瓷增强物（例如，TiN，NbC，TiC，WC）^[66-68]具有较高的熔点和硬度，优异的耐磨性和化学稳定性，以及高熵合金钎料有良好的冶金结合，所制备的高熵复合涂层能够以进一步提高表面性能。

1.3.2 高熵合金研究现状

涂层工艺的选择对获得优异性能的高熵涂层起着至关重要的作用。Li 等^[69]采用 APS 和 HVOF 喷涂技术制造的 FeCoCrNiMo_{0.2} 涂层的磨损性能，如图 1-9。APS 和 HVOF 涂层都主要由 FCC 固溶组织和少量氧化物组成，这些氧化物被鉴定为 Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和一些具有尖晶石结构的 AB₂O₄（其中 A=Fe, Co, Ni, B=Fe, Cr）二元氧化物的混合物。APS 涂层和 HVOF 涂层的平均显微硬度分别为 356.4 HV_{0.2} 和 390.9 HV_{0.2}。结果表明，由于高熵效应，这些氧化物在具有相同相结构的情况下也具有较大的固溶度。APS 涂层的体积磨损率约为 3.9×10^{-5} ，显著低于 HVOF 涂层的 4.8×10^{-5} 和基材的 5.4×10^{-5} 。磨损过程中 APS 涂层的体积损失主要是由于磨损表面氧化膜的破裂所致，而 HVOF 涂层的磨损机制主要是轻度磨粒磨损。

Xiao 等^[70]研究了在不同 H₂ 流速下，等离子喷涂制备的 FeCoNiCrMn 涂层的磨损行为。研究表明，喷涂涂层为 FCC 固溶体，含有一定量的氧化物。高温退火起到烧结的作用，并促进了喷涂材料与基体的冶金结合。相对于单一喷涂涂层，

经过退火处理的涂层表现出较低的摩擦系数和低磨损率。提高 H_2 流量和退火处理提高了片层间的结合强度和氧化物，从而增加耐磨性。相比之下，Patel 等^[71]通过 HVOF 和退火热处理开发了 CrMnFeCoNi 涂层。研究结果显示，喷涂和退火的 HEA 涂层均由主要的 FCC 固溶体相和少量氧化物形成，如图 1-10 所示。Wang 等^[72]研究了等离子熔覆 CoCrFeMnNi 和 $(CoCrFeMnNi)_{85}Ti_{15}$ 涂层的高温摩擦磨损性能。CoCrFeMnNi 高熵合金涂层仅由 FCC 固溶体组成，而 $(CoCrFeMnNi)_{85}Ti_{15}$ 涂层由 FCC 和 BCC 固溶体以及金属间 σ 相组成。 $(CoCrFeMnNi)_{85}Ti_{15}$ 涂层在 $400^\circ C$ 时具有最优的高温耐磨性。两种 HEC 的耐磨性在低于 $400^\circ C$ 的温度下随磨损温度增加而增加，在高于 $400^\circ C$ 的温度下随磨损温度降低。

Lobel 等^[73]研究了 AlCoCrFeNiTi_{0.5} 涂层在高温 ($>800^\circ C$) 下的磨损行为。研究结果显示，涂层由两个主要的 BCC 相组成。在往复条件下，随着温度的升高，耐磨性降低，当温度大于 $800^\circ C$ 时，耐磨性显著提高。此外，随着温度的升高，摩擦系数略有降低。与相同合金的粉末冶金生产的材料相比，涂层小于 $500^\circ C$ 时，金属涂层的磨粒磨损以及松散氧化物的形成。随着温度的升高，表面的增加的含量被氧化物覆盖。当大于 $800^\circ C$ 的高温，会形成致密的氧化层。凹槽表明了磨料磨损行为和对底层材料的保护，从而产生高耐磨性。组织分析揭示了在最高测试温度 ($900^\circ C$) 下形成的附加相，证明了 AlCoCrFeNiTi_{0.5} 涂层适用于高温应用。

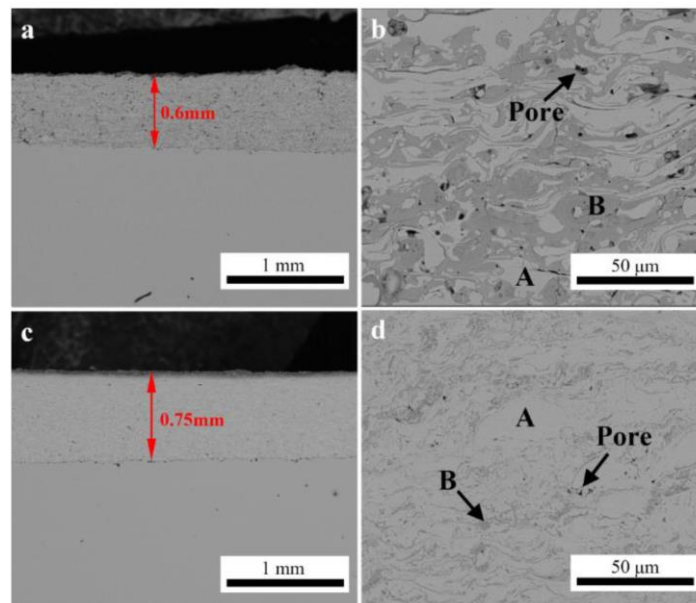


图 1-9 空气等离子喷涂 (APS) 涂层和高速纯氧喷涂 (HVOF) 涂层在低倍和高倍下的横截面扫描电子显微镜 (SEM) 图像^[69]。

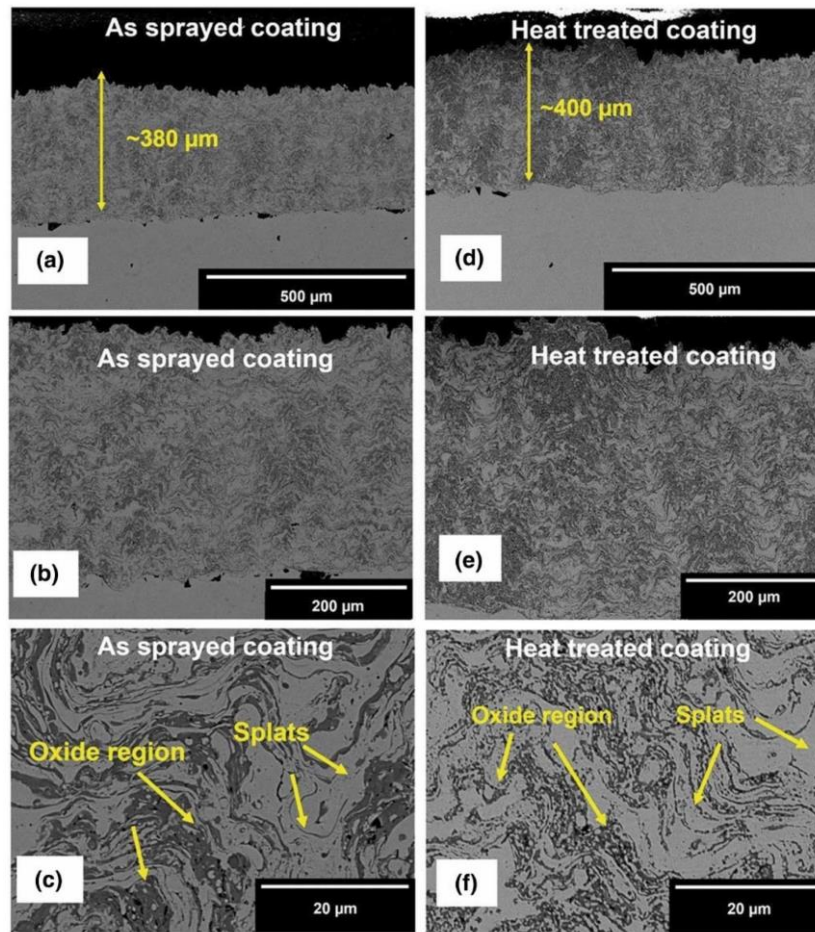


图 1-10 喷涂 (a-c) 和热处理 (d-f) 涂层的横截面微观结构图像^[71]

1.5 本文研究内容

本文采用真空钎涂技术在 304 不锈钢上制备了 FeCoCrNiCu 基钎涂层, 研究了涂层的组织形貌和力学性能。主要分为以下 3 个部分:

(1) 采用不同保温时间和温度制备了 FeCoCrNiCu 钎涂层, 针对 FeCoCrNiCu 高熵合金的组织形貌进行表征。研究钎涂工艺对钎涂层微观组织形貌及力学性能的影响, 并阐明了涂层形成机理。

(2) 通过分别将 Cu、BNi7 与 FeCoCrNiCu 合金粉末进行混合形成复合钎料。研究不同添加量的 Cu 或 BNi7 对 FeCoCrNiCu 涂层微观组织形貌及力学性能的影响。

(3) 在 Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层中引入 WC 硬质颗粒进一步提高钎涂层耐磨性。研究不同添加量的 WC 对 FeCoCrNiCu 基钎涂层的微观组织形貌及耐磨性能的影响。

第2章 试验材料及分析方法

2.1 试验材料

2.1.1 基板材料

选用 304 不锈钢作为基材，元素成分主要如表 2-1 所示。不锈钢基板具体尺寸为"250mm×250mm×100mm"，并在其表面加工出"200mm×200mm×40mm"矩形凹槽。钎涂试验前对基材表面进行预处理，为去除样品表面切铣痕迹和杂质，依用 400~2000 目的 SiC 砂纸将基材表面打磨抛光，并将抛光过的基材放入无水乙醇中超声清洗 10 min，随后置于烘干箱中烘干 50 min。

表 2-1 304 不锈钢基材元素成分（质量分数 wt.%）

元素	Fe	Cr	Ni	Mn	Si
质量百分比/wt.%	余量	17.5~19.5%	8~10.5%	≤2%	≤1%

2.1.2 钎涂材料

钎料作为涂层中硬质颗粒与基材的“胶水”，其润湿性和表面流动性影响着钎涂层成型质量。钎料的扩散反应不仅控制着涂层的显微组织形貌，还影响着钎料、钢基体及硬质颗粒之间的焊接强度。本文采用 FeCoCrNiCu 高熵合金作为钎料，摩尔比为 1:1:1:1:1 的球形粉末，粉末粒径为 90~270 目，如图 2-1a。采用 Cu 粉末和 BNi7 合金粉末作为添加剂，粒径为 200~400 目，如图 2-1b、c 所示。BNi7 焊料由 Ni、Cr、P 元素组成，其中 P 元素沿晶界扩散能力较弱，不会产生晶间腐蚀等缺陷，并且 BNi7 焊料的熔点低、流动性极好。而 Cu 焊料具有良好的流动性，并且 Cu 与 Ni 元素可生成无限固溶体，降低高熵涂层的脆硬性，提高钎涂层的强度。

选用 WC 粉末作为硬质增强颗粒，如图 2-1d。WC 作为一种增强相，具有高的硬度，在合金涂层中加入一定量的 WC 有利于进一步提高合金的整体性能。FeCoCrNiCu 高熵合金和 BNi7 合金粉末化学成分如表 2-2 所示。

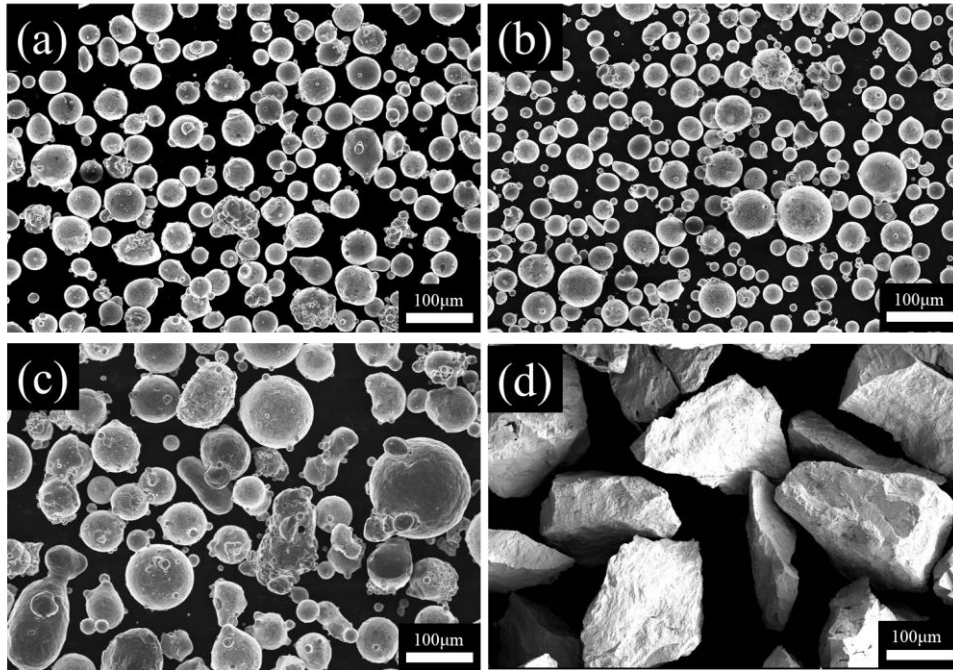


图 2-1 试验粉末显微形貌：
(a) FeCoCrNiCu, (b) BNi7, (c) Cu, (d) WC

表 2-2 试验粉末元素百分比 (wt.%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	P
FeCoCrNiCu	19.32	20.39	20.31	17.99	21.99	—
BNi7	—	—	Bal	13.0~15.0	—	9.7~10.5

所有粉末需要在试验前放入真空干燥箱中进行干燥去除粉末中的水分。干燥箱温度设置为 60℃ 并保温 120 min。为了分析不同比例的 BNi7 或 Cu 对 FeCoCrNiCu 高熵合金涂层影响，将 FeCoCrNiCu 粉末与 BNi7、Cu 粉末分别按照 5 wt.%、10 wt.%、12.5 wt.%、15 wt.% 质量比例混合形成复合钎料 BNi7-FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu。为了分析 WC 硬质颗粒对于复合高熵涂层的影响，将 BNi7-FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu 分别与 WC、按照 20 wt.%、30 wt.%、40 wt.% 比例进行混合。粉末混合放置于机械混粉器中进行 60 min 混合，以保证复合钎料粉末与硬质颗粒充分均匀混合。

2.2 真空钎涂工艺

2.2.1 真空钎焊炉

本研究采用真空钎涂工艺在 304 不锈钢表面制备耐磨涂层。真空钎焊炉采用上海钜晶 JVLF211 型真空钎焊炉,如图 2-2 所示。设备可以提供最高 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的极限真空度和 $20 \times 20 \times 25 \text{ cm}^3$ 的最大装炉体积,其工作温度范围为 $500^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 。

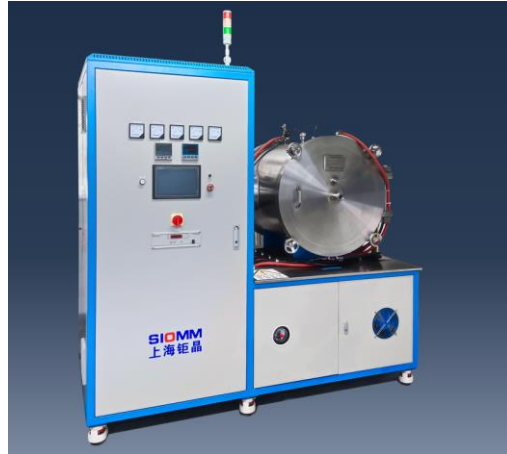


图 2-2 真空钎焊炉

2.2.2 钎涂工艺及钎涂流程

钎涂工艺参数设置钎焊温度和保温时间两个变量。由已知文献可知 FeCoCrNiCu 钎焊温度为 1100°C 左右^[74]。由于高熵合金球形粉末在基板上堆积,钎涂时可能需要更高的试验温度和更长的保温时间,因此为了钎涂过程中高熵合金焊料在基板中充分扩散并与基材发生良好的连接,试验将对钎涂工艺分别设定钎焊温度为 1140°C 、 1160°C 、 1180°C ,保温时间为 20 min、60 min、100 min。钎涂试验前,在真空钎焊炉控制面板设置加热程序,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至目标温度并且保温相应时间,保温程序结束后,炉腔以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 500°C ,然后随炉冷却至室温,工艺示意如图 2-3 所示。在设定好工艺程序后,开启钎焊炉冷却水系统,待冷却水系统运行平稳前,将钎料将钎涂试样装配后置于坩埚中放入钎焊炉内并关闭锁紧舱门,开启机械泵和扩散泵对炉舱进行抽真空处理,待舱内真空度到达 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时打开加热开关,在加热过程中真空度持续保持在 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。当加热程序结束后,等待炉内温度低于 70°C 时,打开舱门取出样品。

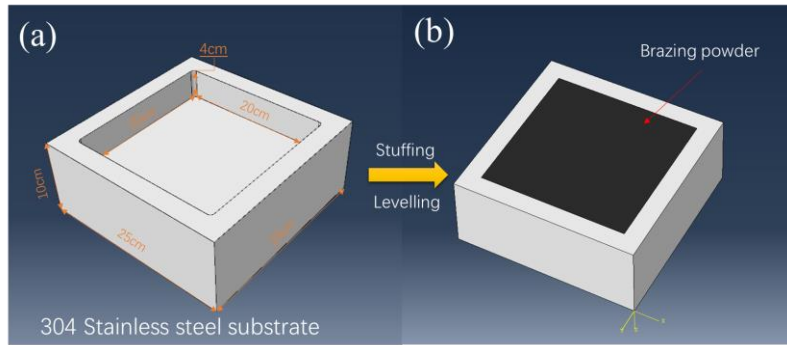


图 2-3 真空钎涂工艺示意图

2.3 微观组织分析与力学性能测试

本试验对所用的 304 不锈钢基材、合金钎料粉末、硬质颗粒以及钎涂层分别采用扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）、X 射线能谱仪（EDS）、X 射线衍射分析（XRD）进行材料组织分析及表征。利用万用力学测试机、摩擦磨损试验机、显微硬度测试仪对高熵钎涂层与不锈钢基材的结合强度、耐磨性、硬度测试。

2.3.1 微观组织分析

为了便于观察高熵钎涂层的金相显微组织，采用电火花线切割机将样品分切成“4mm×4mm×8mm”的块体，随后依次用 240~2000 目的 SiC 砂纸打磨基材表面，再依次分别用 2.5 μm 、1 μm 、0.25 μm 的金刚石抛光剂对其进行抛光处理。打磨抛光后，将试样放置于装有无水乙醇的烧杯中并超声清洗 20 min 并吹干。

采用扫描电子显微镜（SEM）的背散射模式（BES）观察打磨抛光好的钎涂层截面微观组织形貌和二次电子模式（SE）涂层的磨损形貌和断口形貌。结合 SEM 的 X 射线能谱仪（EDS）对涂层截面和磨损涂层中各个物相进行元素含量分析。采用透射电子显微镜（TEM）结合选区电子衍射（SAED）观察和标定涂层中特征反应产物的显微形貌。

2.3.2 力学性能测试

采用万用力学试验机对涂层接头进行的结合强度测试。剪切试验示意图如 2-4 所示。将涂层样品的不锈钢侧放入剪切模具的预留孔中，然后对 FeCoCrNiCu 涂层侧施加以 5 N/S 增加的剪切力，每组选取 5 个剪切试样，所得到的剪切力通

过计算得到剪切强度并取其平均值。

剪切强度的计算公式为：

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2-1)$$

式中 τ ——剪切强度 (MPa)， F ——剪切力 (N)， A ——剪切面积 (mm^2)

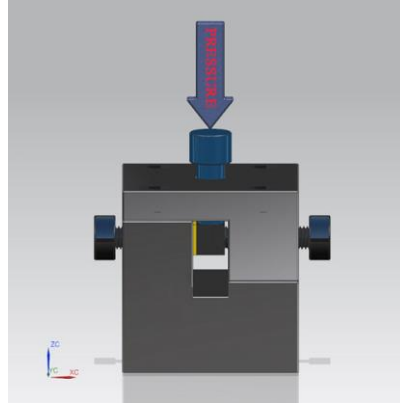


图 2-4 剪切试验示意图

采用维氏显微硬度计测试钎涂层的显微硬度，载荷选取 20 N、保压 15 s。在涂层截面等距一列加载 3 个点并等宽在截面处取 5 列，最终将所测试的 15 个点的硬度值取平均值来减少误差。

采用摩擦磨损试验机进行室温干摩擦磨损试验，耐磨性测试样品尺寸为“20mm×20mm×10mm”。试验加载的载荷为 60 N、磨损半径为 6 mm、转速为 100 rpm、试验进行 30 min，摩擦副选择 $\Phi 6$ mm 的 SiN 陶瓷球。在磨损试验后，根据扫描电子显微镜对磨痕形貌进行观察判断磨损机制并采用三维轮廓测试仪进行测量涂层磨痕宽度及深度。根据磨痕宽度及深度计算涂层磨损体积，从而判断涂层的耐磨性能。磨损体积由公式计算得出，公式如下：

$$V = A \cdot S = 2A\pi r; \quad (2-2)$$

$$A = \frac{1}{2}\theta R^2 - \frac{1}{2}L(R - H); \quad (2-3)$$

$$\theta = 2 \cos\left(1 - \frac{H}{R}\right); \quad (2-4)$$

$$R = (L^2 + 4H^2)/8H. \quad (2-5)$$

其中 V ——磨损体积 (mm^3)， A ——磨损横截面积 (mm^2)， S ——磨损环周长 (mm)， r ——磨损环半径 (mm)， L ——弦长 (mm)， R ——弓形圆半径， θ ——圆心角 ($^\circ$)。

第3章 FeCoCrNiCu 钎涂层组织及性能研究

3.1 引言

FeCoCrNiCu 作为一种典型 FCC 结构的高熵合金,具有良好的热稳定性及力学性能,在表面技术领域有着巨大的潜力。本章采用真空钎涂技术在不同保温时间和钎焊温度下在 304 不锈钢上制备 FeCoCrNiCu 钎涂层。研究了 FeCoCrNiCu 钎涂层典型组织形貌及其形成机理,并分别分析了不同钎焊温度和保温时间对 FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌及力学性能的影响规律。

3.2 FeCoCrNiCu 钎涂层典型组织形貌

图 3-1 为 1160℃、保温时间 60 min 下的 FeCoCrNiCu 钎涂层典型微观组织。从图 3-1a 可见,涂层与基材的接头主要分为两个区域: I 区为由 FeCoCrNiCu 高熵合金构成的涂层, II 区为 304 不锈钢基材。其中, I 区主要由点 1 的等轴状组织、点 2 的白色组织和点 3 的孔洞构成。在图 3-1b 的局部放大图中,可观察到 I 区域和 II 区域形成了连续且完整的扩散层,未发现明显的衬度差异。这表明 FeCoCrNiCu 与 304 不锈钢之间几乎未发现金属间化合物,扩散层厚度约为 10~30 μm 。

为了确定钎涂层内各个组织的成分和元素分布情况,对 FeCoCrNiCu 钎涂层进行 EDS 能谱分析。如图 3-2 所示, Fe 元素在基材中含量高于涂层,而 Co 与 Ni 的分布情况恰好相反,且 Ni 元素在基材中含量要略多于 Co,由于 Cr 元素在 FeCoCrNiCu 和 304 不锈钢中的元素占比相近(分别为 20 at.%和 18 at.%)呈均匀分布, Cu 元素在 FeCoCrNiCu 钎涂层中形成了随机分布的富集相。表 3-1 为图 3-1 的 EDS 各点扫描结果。点 1 由等比例的 Fe、Co、Cr、Ni 元素和少量的 Cu 元素组成的等轴高熵相,点 2 主要由 Cu 元素与少量的 Ni 元素构成的富 Cu 相。定量分析表明, FeCoCrNiCu 晶体 Cu 元素含量约为 10.91 wt.%,其他元素较为均衡,而富 Cu 相内的 Cu 元素含量为 91.1 wt.%, Ni 为 4.82 wt.%。这表明在 FeCoCrNiCu 扩散过程中, Cu 元素从 FeCoCrNiCu 内析出,形成了富 Cu 相,其中大部分为纯 Cu 固溶体,少部分的 Ni 与 Cu 形成了置换固溶体^[75]。同时,由于 FeCoCrNiCu 的缓慢扩散效应,涂层内部存在一些因 FeCoCrNiCu 扩散不足而形

成的随机分布孔洞。这些孔洞可能源于原始界面的不平整，以及在保温与降温过程中由于合金塑性变形和原子迁移不足而未能完全消除的缺陷所导致^[76]。

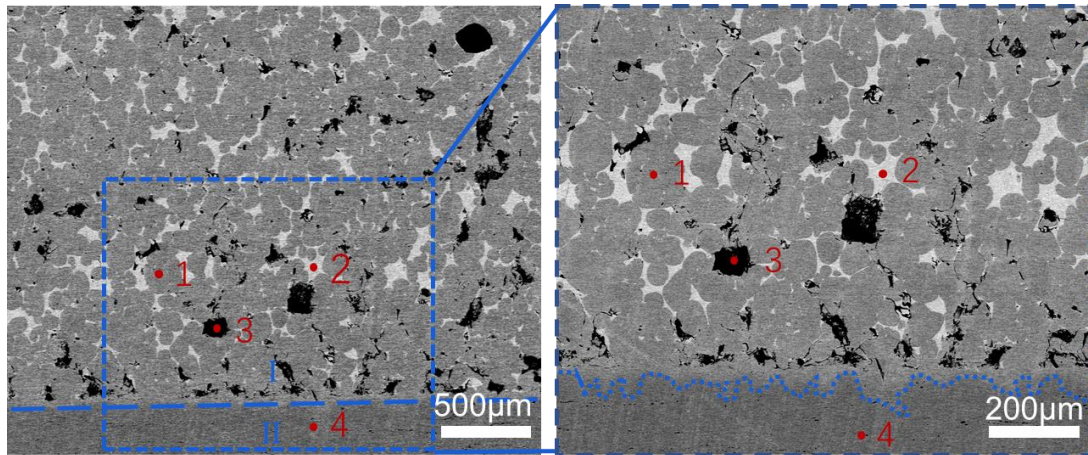


图 3-1 FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌

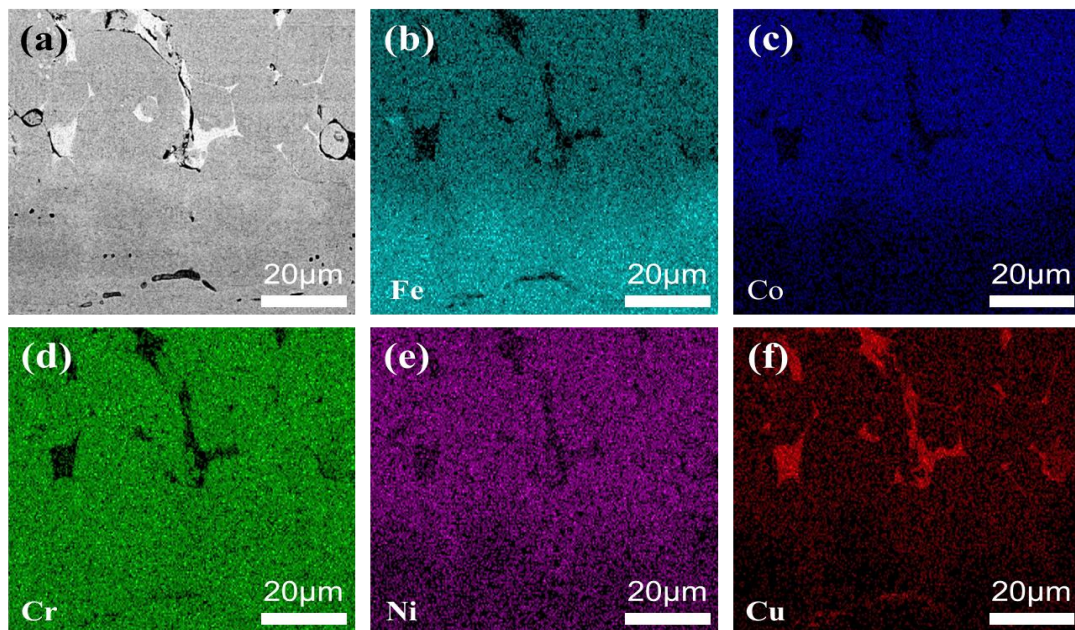


图 3-2 FeCoCrNiCu 钎涂层 EDS 面扫描：
(a) 涂层 SEM, (b) Fe, (c) Co, (d) Cr, (e) Ni, (f) Cu。

表 3-1 图 3-1 的 EDS 扫描结果 (at. %)

Spectrum	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	
1	21.73	25.46	20.52	21.38	10.91	FeCoCrNiCu
2	0.54	1.84	1.69	4.82	91.10	Cu(s,s)
3	20.85	22.85	20.60	20.02	15.68	孔隙
4	20.19	70.25	0	6.79	1.39	304 不锈钢

3.3 FeCoCrNiCu 钎涂层形成机理

为了更清晰地揭示 FeCoCrNiCu 对 304 不锈钢基材涂层连接的形成机理,建立了涂层的组织演变机理示意图,如图 3-3 所示。FeCoCrNiCu 钎涂层形成主要包括 2 个步骤: 1) FeCoCrNiCu 的扩散; 2) Cu 元素的偏析。

图 3-3a 显示 FeCoCrNiCu 球形粉末颗粒通过点接触堆叠的截面,形成三维互连的开放结构。图 3-3b、c 为 FeCoCrNiCu 扩散反应的局部放大图。反应 1 为在钎焊过程中,当温度升至反应温度时,相邻的 FeCoCrNiCu 粉末颗粒从接触点开始相互扩散,逐渐形成颈状结构。随着反应的进行,颈状结构增大,而在扩散不足的区域则形成了孔隙^[77]。反应 2 为 FeCoCrNiCu 与 304 不锈钢基材的扩散反应,结合 EDS 结果发现,FeCoCrNiCu 涂层侧的 Co、Cu 和 Ni 元素浓度高,而 304 不锈钢一侧 Fe 元素浓度高,两侧的 Cr 元素浓度接近。因此,FeCoCrNiCu 扩散路径主要由 Co、Cu 和 Ni 向着 304 不锈钢一侧扩散,而 Fe 元素则向着 FeCoCrNiCu 涂层一侧扩散,两者以扩散形成固溶组织的方式进行连接^[78]。从而 FeCoCrNiCu 与 304 不锈钢形成了连续且完整的扩散层,提供了涂层与基材之间良好的连接。

反应 3 显示,Cu 元素并未与 FeCoCrNiCu 中的其他元素发生明显的相互扩散,而是沿着 FeCoCrNiCu 球形颗粒的表面进行析出和扩散。对于 Cu 元素在的析出反应,已经有许多学者对其进行的研究。S Thangaraju^[79]等认为,当温度高于 800℃时,FeCoCrNiCu 会分解为两个 FCC 相,一个是贫铜的高熵相,另一个是富 Cu 相。由于 Cu 元素与其他元素的二元混合焓为正,而 Co、Fe、Ni、Cr 元素之间的混合焓为负,导致 Cu 元素在 FeCoCrNiCu 晶体中并不稳定,因此被排斥在晶体外形成偏析。另一方面,RICE 等^[80]则认为,FeCoCrNiCu 为 FCC 结构,在晶格节点上随机排列着 Cu、Co、Cr、Fe、Ni。FeCoCrNiCu 中金属原子的扩散是按照空位扩散机制进行的。根据“适配空位 (adaptable vacancies)”原则,由于 Cu 离子的半径最大,形成的空位可以容纳 Fe、Co、Cr、Ni 等各元素原子进行扩散。但其他离子形成的空位并不适合 Cu 原子的扩散。因此,在 FeCoCrNiCu 中,Cu 原子的晶格扩散只能依靠 Cu 离子形成的空位,而这些空位较少,导致 Cu 原子在 FeCoCrNiCu 晶体内扩散受限。这种情况下,Cu 元素会倾向于发生偏析,形成富 Cu 相^[81]。

随着保温时间的延长, FeCoCrNiCu 组织内的 Cu 含量明显降低, 而 Co、Cr、Fe、Ni 元素比例升高, 导致涂层中存在大量的高密度缠结位错, 尤其集中在晶界处, 这些位错组织阻碍了 FeCoCrNiCu 间元素扩散, “扩散通道”的阻塞导致许多 FeCoCrNiCu 间无法相互连接。因此, 某些空位既没有富 Cu 相的填补, 又因为位错而阻碍高熵相间的扩散, 导致了涂层中形成了孔隙^[78]。

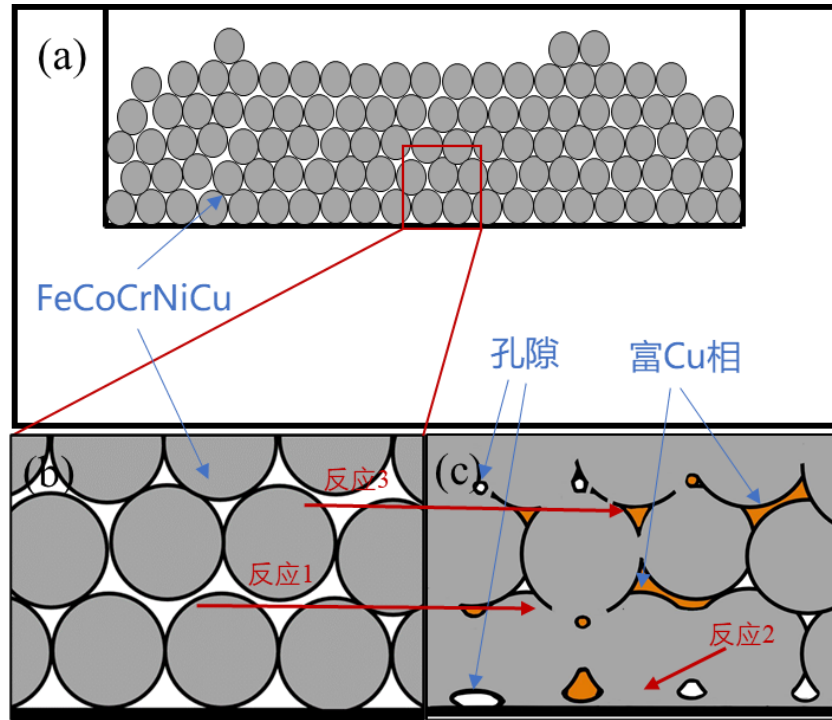


图 3-3 FeCoCrNiCu 钎涂层形成机理

3.4 保温时间对 FeCoCrNiCu 钎涂层微观形貌及力学性能的影响

图 3-4 显示了在 1160℃ 下, 保温时间分别为 20、60、100 min 的 FeCoCrNiCu 钎涂层 XRD 图谱。随着保温时间的增加, 在 FeCoCrNiCu 的 FCC 相左侧出现逐渐增高的富 Cu 相 FCC 衍射峰, 表明保温时间对 Cu 元素析出量有着显著的调控作用^[82]。从图中可以看出, 在不同保温时间下, FeCoCrNiCu 晶体结构未发生明显变化, 表明在热处理过程中 FeCoCrNiCu 表现出良好的热稳定性, 维持了其 FCC 结构^[83,84]。

图 3-5a、b、c 显示了在 1160℃ 下, 不同保温 (20 min、60 min、100 min) 的 FeCoCrNiCu 钎涂层截面的显微组织。不同保温时间下的涂层均可识别出三个明显的特征区域, 而特征相的种类没有发生明显变化。但随着保温时间的增加,

涂层中各相的体积分数和形状均发生了显著变化。图 3-5a 中，涂层中孔隙呈现长条状，并靠近与基材的结合处分布；图 3-5b 中，孔隙变小并逐渐远离结合处，且白色相开始增加。图 3-5c 中，白色组织已几乎完全占据孔隙的位置，孔隙大量减少。因此，随着保温时间的增加，白色组织逐渐增多，孔隙逐渐减少。

图 3-6 显示了不同保温时间下涂层的剪切强度和孔隙率。随着保温时间的增加，孔隙率逐渐降低，分别为 20 min 时的 7.57%，60 min 时的 5.72%，100 min 时的 3.60%。随着保温时间的增加，剪切强度呈现先上升后下降的趋势，60 min 时达到最高值 116.28 MPa，20 min 与 100 min 下的剪切强度分别为 78.58 MPa、98.24 MPa。值得注意的是，FeCoCrNiCu 钎涂层的剪切强度并未随孔隙率降低而呈现单一上升趋势。这一变化趋势的具体原因需要进一步研究和解释。

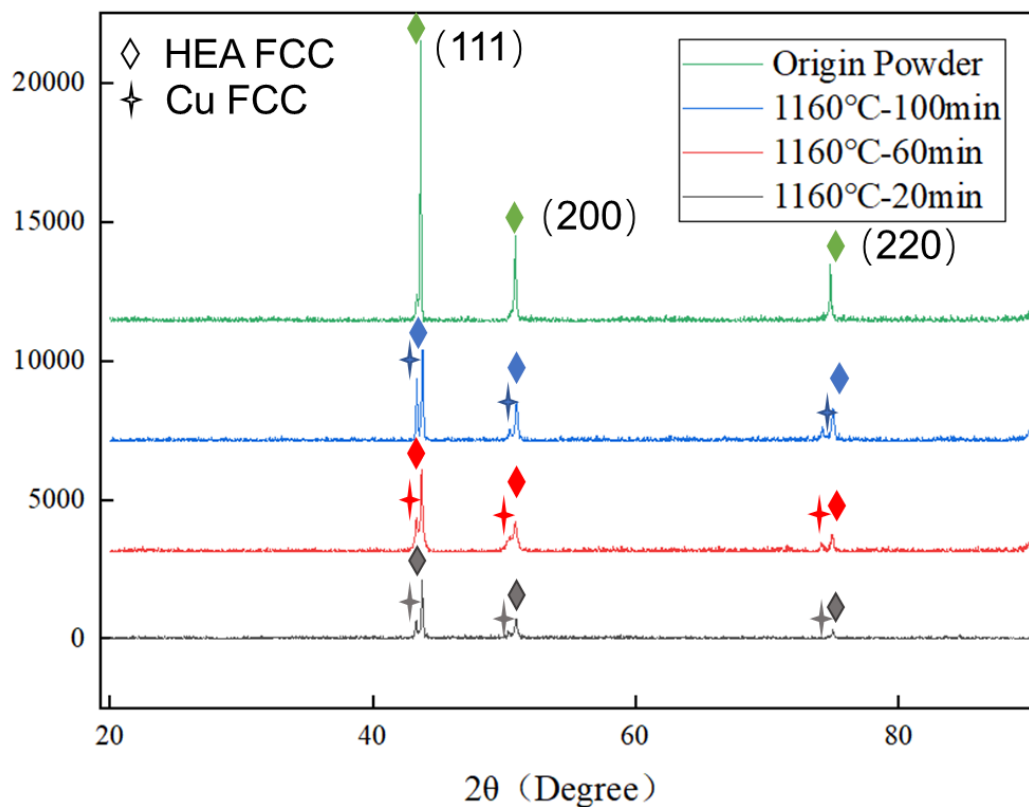


图 3-4 不同保温时间的 FeCoCrNiCu 钎涂层 XRD

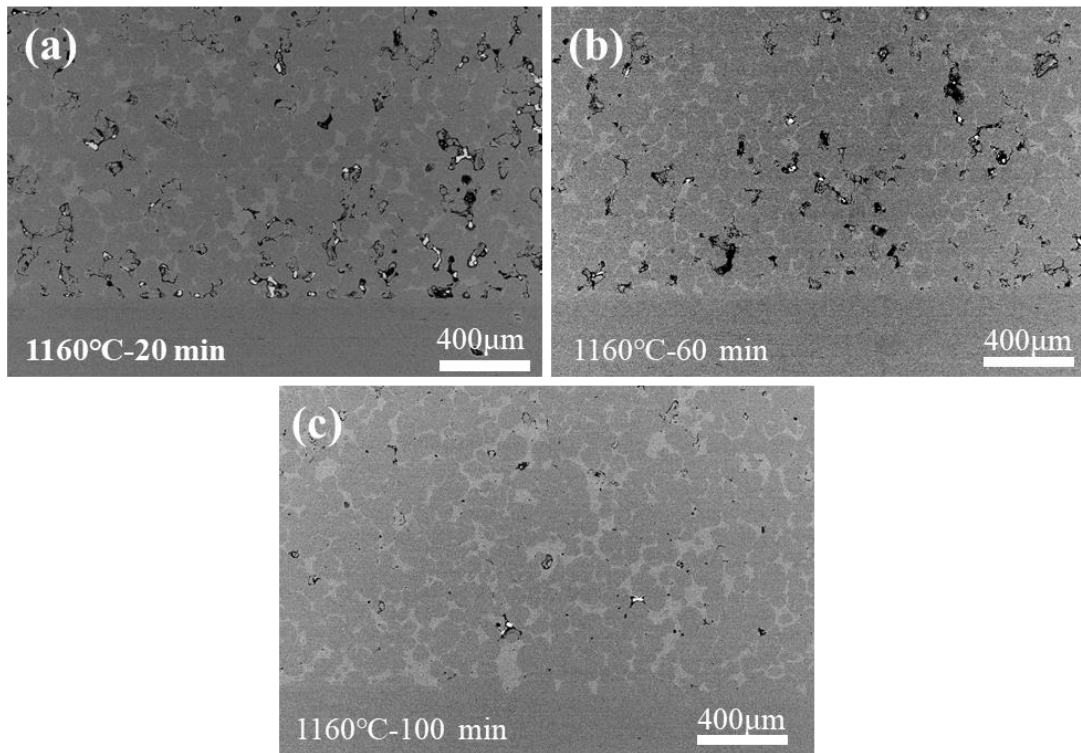


图 3-5 不同保温时间的 FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌：
(a) 1160°C-20 min, (b) 1160°C-60 min, (c) 1160°C 100 min

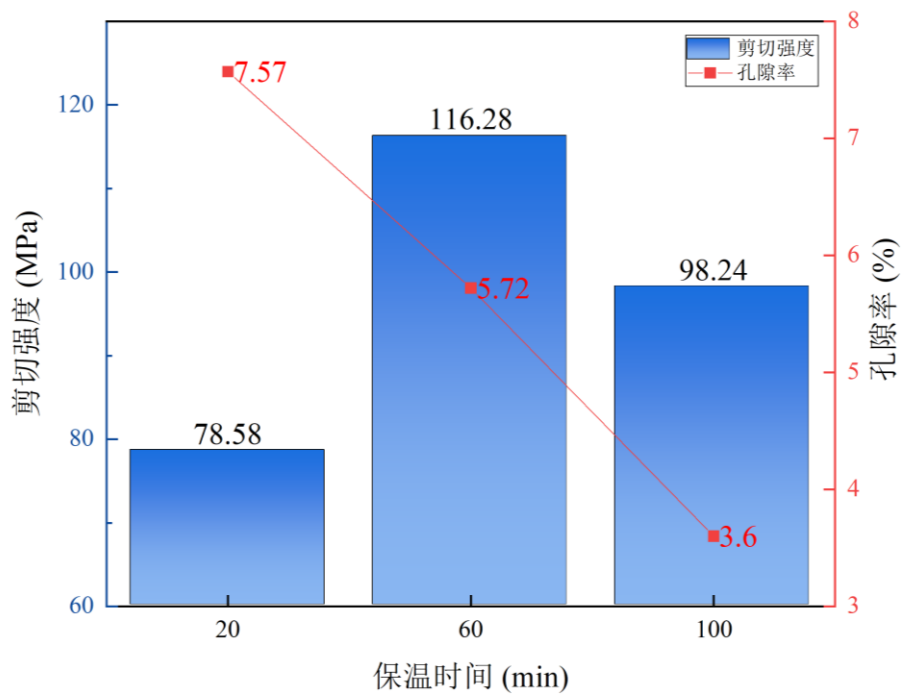


图 3-6 不同保温时间下的涂层剪切强度和孔隙率

为了探究钎涂层致密度提升而剪切强度下降的原因,对剪切断口形貌进行分析。图 3-7 为不同保温时间 (20 min、60 min、100 min) 下 FeCoCrNiCu 钎涂层的断口显微形貌。在图 3-7a 中,断口形貌呈现了大量完整的球形颗粒,因此推断涂层几乎未在 FeCoCrNiCu 上发生断裂,并且断口上存在大量孔隙。由 3-7b 中可以看到,球形颗粒上出现少量的韧窝,推测由析出的 Cu 相断裂所产生。这说明在 20 min 保温时间下,FeCoCrNiCu 未发生良好扩散和相互连结,界面处的富 Cu 相的质量分数相对数小,未形成连续的组织,剪切应力可以快速沿着缺陷传播。应力传播至 Cu 相时发生韧性断裂产生韧窝。因此,该保温时间下的 FeCoCrNiCu 钎涂层剪切强度低。其主要由于涂层内存在大量的孔隙,FeCoCrNiCu 无法发挥黏结相的作用。图 3-7c 中显示,断口形貌中同时存在了产生滑移带的球形颗粒和韧窝。因此,推断断裂同时在 FeCoCrNiCu 相和富 Cu 相上发生。从 3-7d 中可以看到断口韧窝增加,表面 Cu 在间隙中的析出量增加,并且承担了一定的载荷。这说明在 60 min 保温时间下,FeCoCrNiCu 相互扩散形成连接,且 Cu 在空位析出形成了完整的相并填补了孔隙。剪切应力优先沿着少量的孔隙传播,当遇到 FeCoCrNiCu 相或富 Cu 相时发生塑性变形后断裂,产生滑移带或韧窝。因此,相较于 20 min 保温时,FeCoCrNiCu 组织能够提供良好的抗剪能力,导致钎涂层强度显著提高。同时由于 Cu 的析出量增加,涂层相对致密,减少了应力沿着孔隙传播途径。图 3-7e 中,断口形貌中滑移带和韧窝消失,取而代之的是沿晶断裂。从 3-7f 中可以看到大量的晶粒存在断口上。沿晶脆性断裂往往与晶界上的第二相沉淀、杂质元素偏析以及环境和高温作用密切相关。由于在 100 min 保温时间下,Cu 在 FeCoCrNiCu 界面处大量析出,剪切应力更多地沿着软质的 Cu 相传播,并在界面处发生沿晶断裂。因此在该保温时间下,涂层致密度上升而剪切强度下降是由于 Cu 的过度析出,导致应力持续的在 Cu 相和 FeCoCrNiCu 的界面间传播。

在 60 min 保温条件下,FeCoCrNiCu 钎涂层中 FeCoCrNiCu 相和 Cu 相同时承受载荷,而在 100 min 时,Cu 的过度析出导致应力沿着界面传播,而 FeCoCrNiCu 和 Cu 相无法通过塑性变形吸收剪切应力。这导致 FeCoCrNiCu 钎涂层孔隙率降低而剪切强度却降低的主要原因^[85]。

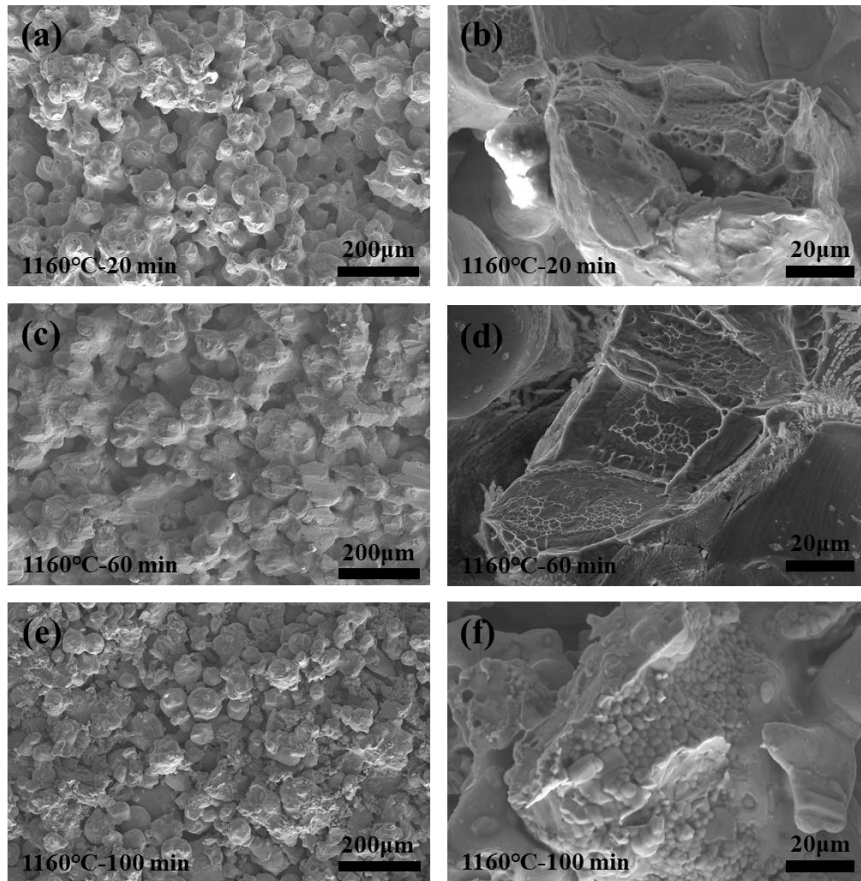


图 3-7 不同保温时间的 FeCoCrNiCu 钎涂层断口形貌
(a、c、e) 200×放大, (b、d、f) 2000×放大

3.5 钎焊温度对 FeCoCrNiCu 钎涂层微观形貌及力学性能的影响

图 3-8a、b、c 显示了在 60 min 保温条件下, 不同温度下 (1140℃、1160℃、1180℃) 的 FeCoCrNiCu 钎涂层截面的显微组织。可以发现, 钎焊温度对涂层组织影响有限。随着钎焊温度的增加, 涂层中没有发生特征相的转变, 且白色相也未发生明显增加。图 3-8a 中, 孔隙体积较小, 且在结合处出现了连续长条状缺陷。图 b 中, 涂层与基材连接良好, 存在随机分布且大小不一的孔隙。图 c 中, 孔隙的形式发生转变, 从原来的洞状变成了围绕着组织的间隙。

图 3-9 显示了不同试验温度下涂层的剪切强度和孔隙率。其中孔隙率分别为 1140℃时为 6.17%, 1160℃时为 5.72%, 1180℃时为 5.98%。在保温 60 min 下, 随着钎焊温度的增加, 孔隙率没有发生明显变化, 而剪切强度呈现先上升后下降的趋势。在试验温度 1160℃时达到最高值 116.28 MPa, 在 1140℃与 1180℃试验温度下剪切强度分别为 89.93 MPa、106.56 MPa。表明在不同钎涂温度下的涂层

剪切强度主要通过影响孔隙率从而影响剪切强度。

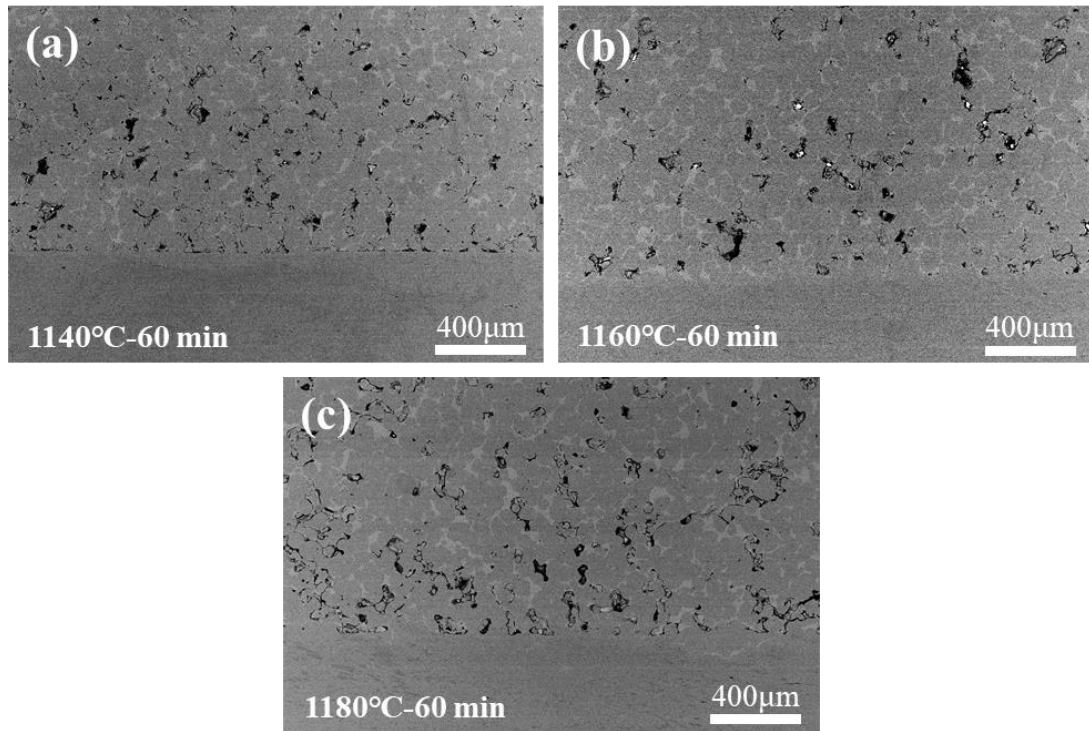


图 3-8 不同温度下的 FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌
(a) 1140°C-60 min, (b) 1160°C-60 min, (c) 1180°C 60 min

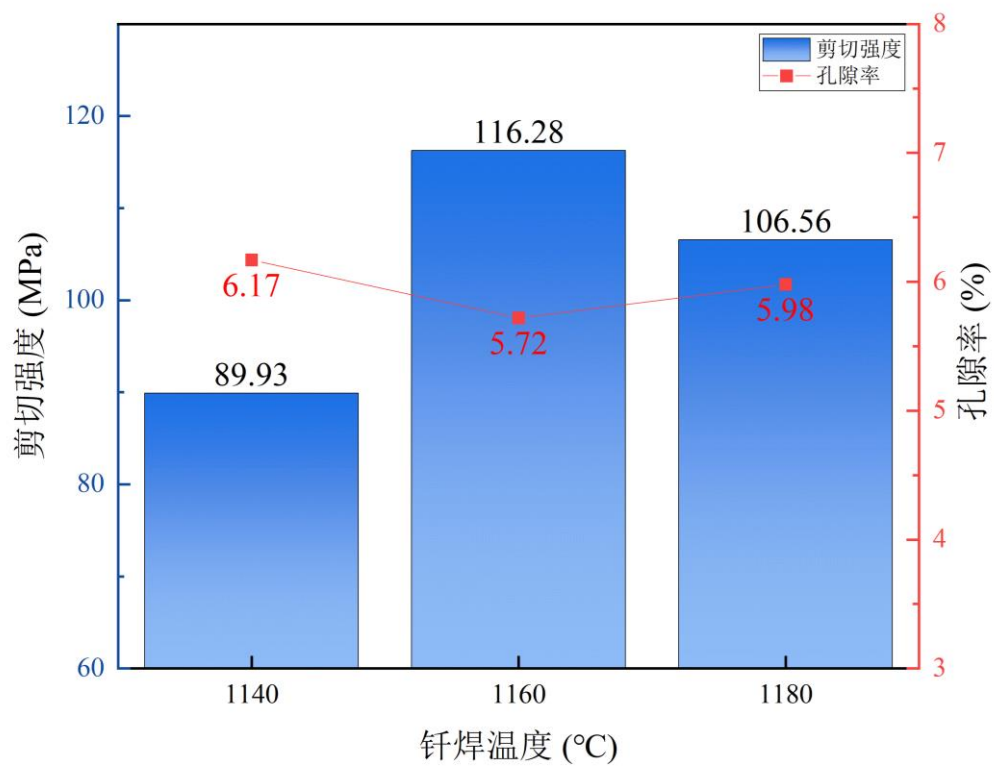


图 3-9 不同温度下的涂层剪切强度及孔隙率

图 3-10 为不同试验温度（1140℃、1160℃、1180℃）的 FeCoCrNiCu 钎涂层的断口显微形貌。从图 3-10a 中可以看到，断口存在大量球形颗粒，部分球形颗粒间进行了相互连接，且在表面产生了少量的 Cu 组织。从 3-10b 中可以发现断口呈现了少量韧窝，可以判断其主要发生韧性断裂。这说明在 1140℃ 下，FeCoCrNiCu 钎涂层内剪切应力主要由少量的 FeCoCrNiCu 连接颈和析出的粘连 Cu 相承受，因此大部分应力可以沿着孔隙传播，因此剪切强度较低。图 3-10c、d 在保温时间对 FeCoCrNiCu 钎涂层失效中已经分析，此处不再赘述。图 3-10e 中显示，断口存在大量的滑移带，FeCoCrNiCu 之间相互连接良好。从 3-10f 中可以看到韧窝减少，并主要分布在断裂的末端，且能发现少量的解理台，推测该断口仍主要发生韧性断裂。这说明在 1180℃ 下，FeCoCrNiCu 钎涂层的剪切应力几乎只由相互连接的 FeCoCrNiCu 相承受，更高的温度使得高熵合金获得了更大的驱动力。然而该温度下涂层剪切强度略微下降可能被认为受到更大热残余应力的影响，还需要进一步的研究。

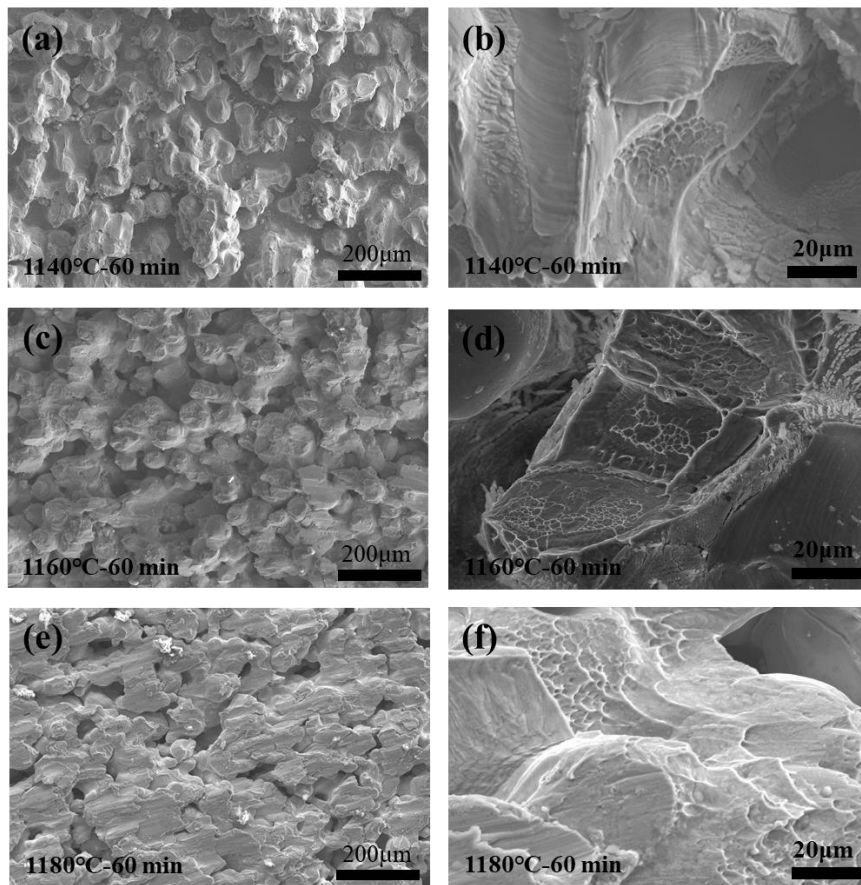


图 3-10 不同温度下 FeCoCrNiCu 钎涂层的断口形貌
(a、c、e) 200×放大，(b、d、f) 2000×放大

从上述分析可知保温时间对涂层形貌影响大于钎焊温度。更长的保温时间可使得更多的 Cu 析出，从而填补孔隙。然而 Cu 的析出某种程度上可能导致 FeCoCrNiCu 相脆性增加，涂层抗剪能力下降。在可焊的钎焊温度范围内，温度对 FeCoCrNiCu 涂层的影响相对有限，高的温度可以带来良好扩散驱动力，然而也会带来更大的热残余应力。因此选择一个合适的钎涂工艺对形成良好的涂层形貌有着至关重要的作用^[86]。

3.6 小结

本章利用真空钎涂技术在 304 不锈钢表面制备了 FeCoCrNiCu 钎涂层。研究了保温时间和钎焊温度对涂层组织形貌和力学性能的影响，得到以下结论：

（1）随着保温时间的增加，孔隙率持续的降低，各保温时间下的孔隙率分别为 7.57%、5.72%、3.60%。剪切强度呈现先上升后下降的趋势，分别为 78.58MPa、116.28 MPa、98.24 MPa。

（2）随着钎焊温度的增加，孔隙率先上升后下降，但变化幅度较小，各钎焊温度下的孔隙率分别为 6.17%、5.72%、5.98%。剪切强度呈现先上升后下降的趋势，分别为 89.93 MPa、116.28 MPa、106.56 MPa。

（3）FeCoCrNiCu 钎涂层主要由贫 Cu 的高熵相和富 Cu 相构成，且涂层中存在随机分布的孔隙。富 Cu 相的形成主要是由于 FeCoCrNiCu 高熵合金的 Cu 原子在界面处析出所导致，而随机分布的孔隙是由于 FeCoCrNiCu 扩散缓慢且 Cu 析出不足。

第4章 Cu 或 BNi7 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层形貌与力学性能的影响

4.1 引言

前文研究可知，在 1160℃、保温时间 60 min 下制备的 FeCoCrNiCu 钎涂层仍存在 5.72% 的孔隙率。尽管 Cu 的析出可以一定程度上降低孔隙率，但过度析出会导致涂层的涂力学性能的下降。若在 FeCoCrNiCu 中额外添加适量的 Cu，有望在填补涂层孔隙的同时抑制 Cu 元素析出，维持 FeCoCrNiCu 的高熵效应。此外，BNi7 作为传统钎料，具有优良的焊接性能，将其引入 FeCoCrNiCu 钎涂层，有望进一步降低涂层孔隙率、提升涂层力学性能。因此，本章研究不同添加量的 Cu 或 BNi7 对 FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌和力学性能的影响。

4.2 Cu-FeCoCrNiCu 与 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层典型组织形貌

为了探究 Cu 与 BNi7 对 FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌的影响，分别以 12.5 wt.%Cu-FeCoCrNiCu 与 12.5 wt.%BNi7-FeCoCrNiCu（下称 Cu-FeCoCrNiCu 与 BNi7-FeCoCrNiCu）为钎涂层典型组织形貌进行分析。

图 4-1 为 FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu、BNi7-FeCoCrNiCu 的 XRD，图中显示 Cu-FeCoCrNiCu 相较 FeCoCrNiCu 钎涂层没有发生明显的物相转变，但 FeCoCrNiCu 的 FCC 相特征峰减弱，Cu 的 FCC 相特征峰值增高。BNi7-FeCoCrNiCu 则出现的新的相，通过 PDF 卡片对比该物相为 HCP 相。

4.2.1 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌分析

为了分析 Cu 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层显微组织的影响，以添加 12.5 wt.% Cu 的 FeCoCrNiCu 钎涂层界面为典型分析。图 4-2 为 Cu-FeCoCrNiCu 的 EDS 面扫描，可以发现 Cu 元素形成完整且连续的组织，高熵相主要由 Fe、Co、Cr、Ni 组成，有少部分 Ni 进入 Cu 相中形成 (Cu, Ni) 固溶体。图 4-3 为 Cu-FeCoCrNiCu 的显微组织形貌，经过 EDS 点扫描分析（结果如表 4-1），点 1 黑色相为 FeCoCrNiCu、点 2 为富 Cu 相和点 3 的气泡状 Cu 相。气泡状 Cu 相是由于两个

相邻的 FeCoCrNiCu 球形颗粒，随着保温时间的增加相互扩散并连接，而原本在 FeCoCrNiCu 球形边界未被及时排出的 Cu 呈气泡状被高熵相包裹，由于气泡状 Cu 相与 FeCoCrNiCu 相存在巨大的固溶差，Fe、Co、Cr、Ni 对 Cu 相置换反应形成该组织，因此气泡 Cu 相的 Fe、Co、Cr、Ni 元素含量要高于富 Cu^[87]。

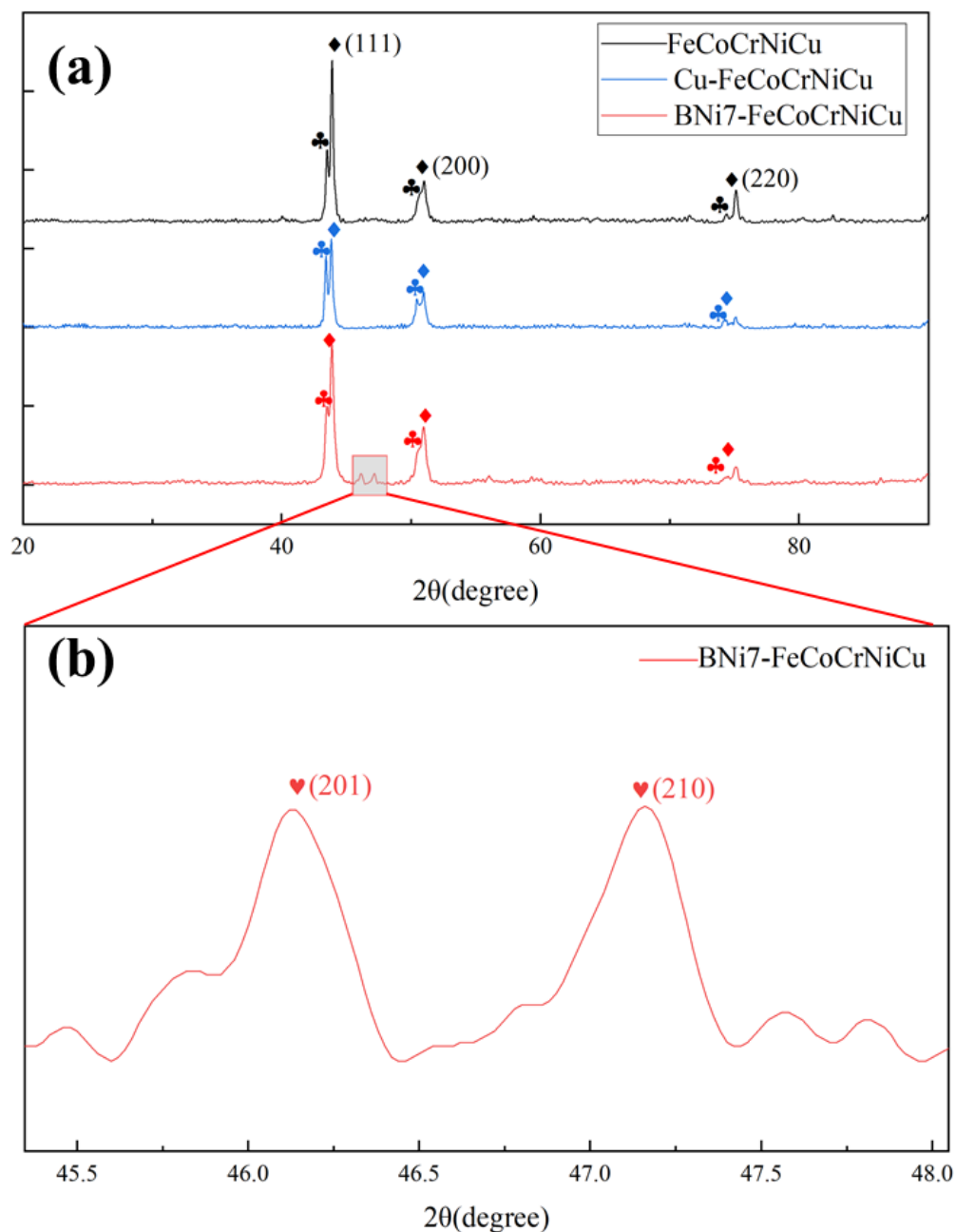


图 4-1 (a) FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层 XRD, (b) BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层 XRD 局部放大

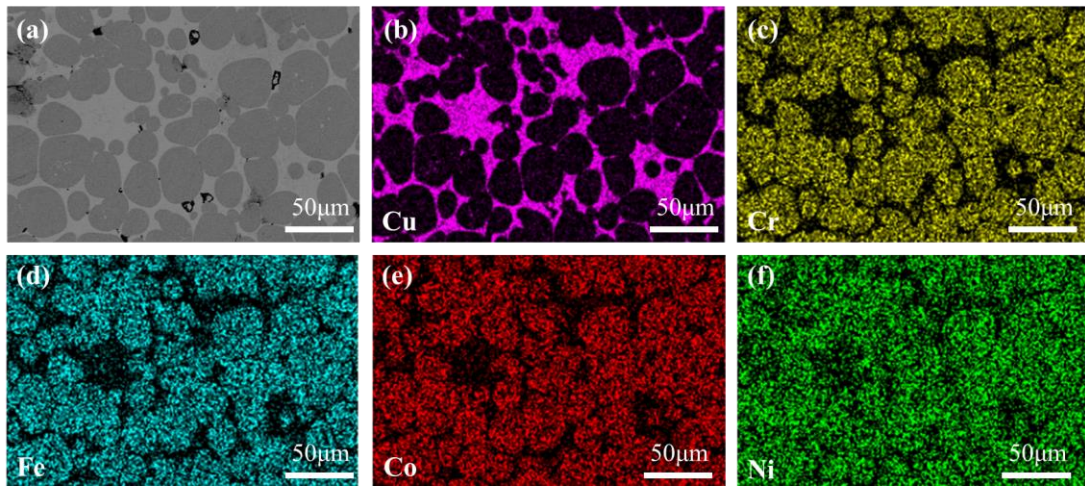


图 4-2 Cu-FeCoCrNiCu EDS 面扫描：
(a) SEM, (b) Cu, (c) Cr, (d) Fe, (e) Co, (f) Ni

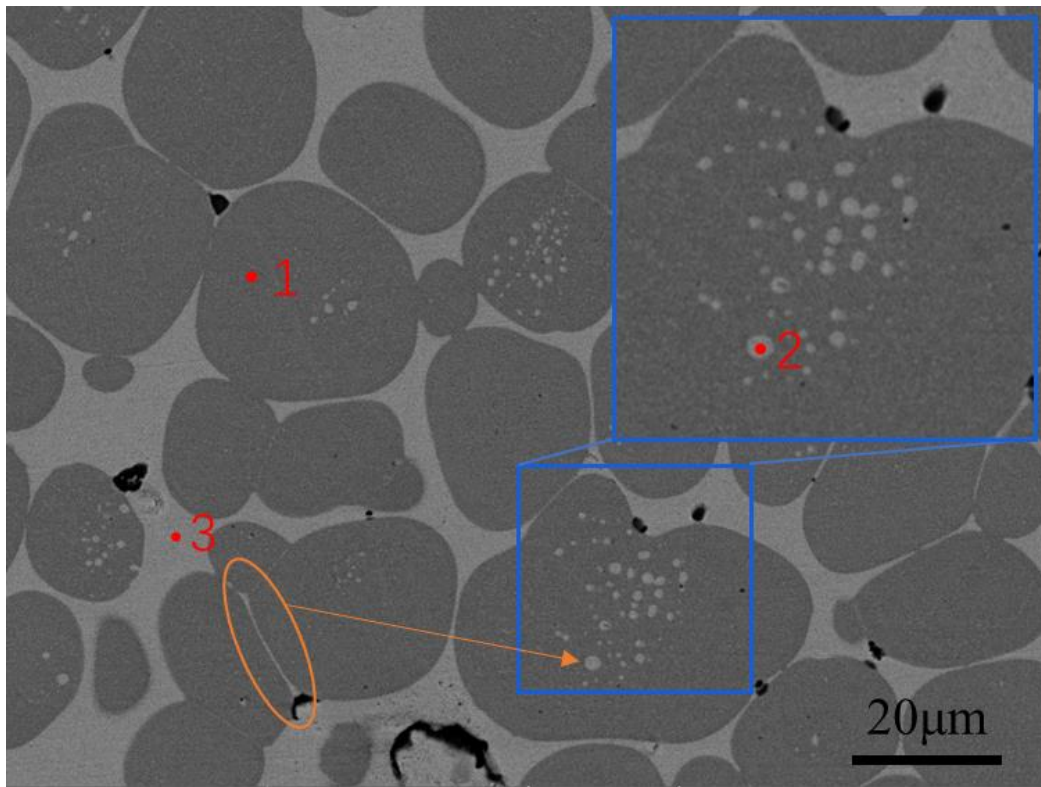


图 4-3 Cu-FeCoCrNiCu 的显微组织

表 4-1 图 4-3EDS 点扫描结果 (at. %)

Spectrum	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	
1	23.8	23.77	23.45	20.99	7.99	FeCoCrNiCu
2	6.04	5.96	6.03	8.11	73.86	富 Cu 相
3	1.52	2.21	2.66	5.55	88.06	气泡状 Cu 相

4.2.2 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层显微形貌分析

为了分析 BNi7 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层组织的影响,以添加量为 12.5 wt.%的 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层界面为典型分析。图 4-4a 和 b 为 1000 倍与 2000 倍的显微形貌图,相比于 FeCoCrNiCu 和 Cu-FeCoCrNiCu, BNi7-FeCoCrNiCu 出现的新的枝状组织,结合 EDS 面扫(如图 4-5)发现枝状组织主要由 P 元素、Cr 元素构成。为了进一步分析 BNi7-FeCoCrNiCu 中各个物相的成分,对其进行 EDS 点扫分析。元素比例如表 4-2 所示,其中点 3 为富 Cu 相;点 1、2、6 为 FeCoCrNiCu 相;点 4、5、6 为金属磷化物。值得注意的是尽管点 1、2、6 均是 FeCoCrNiCu 相,但是 FeCoCrNiCu 的 Cu 含量有着明显的差异,靠近金属磷化物附近的 FeCoCrNiCu 中的 Cu 含量更高,其原因 FeCoCrNiCu 中的 Cu 原本应该在界面析出,而填入的 BNi7-FeCoCrNiCu 优先占据了 FeCoCrNiCu 粉末颗粒间的空位从而抑制了该区域的 Cu 元素向外析出。点 4、5、6 显示,各金属元素与 P 元素的比例为 Fe:Ni:Co:Cr:P 为 1:2:2:3:3,而 (Fe+Co+Cr+Ni):P=2:1,因此可以推断出该金属磷化物为 M_2P (M 为 Fe、Co、Cr、Ni)。^[88,89]

为了分析 BNi7-FeCoCrNiCu 晶界间形成的枝状金属磷化物 M_2P 的具体物质,利用透射电子显微镜(TEM)对其进行分析,如图 4-6 所示, M_2P 呈针状正交结构,从其衍射斑点计算分析得,该物质应该为六方晶系,对比 Fe、Co、Cr、Ni 之间可以生成的六方晶系金属磷化物对比可得该 M_2P 物质的组成有 Ni_2P 、 Fe_2P 、Cr-Ni-P、Co-Ni-P、Fe-Ni-P。^[90,91]

图 4-7 为 BNi7-FeCoCrNiCu 元素扩散机理,由于 FeCoCrNiCu 与 BNi7 中 Fe、Co、Ni 三种元素的浓度差,Fe、Co 元素是向着 BNi7 的方向扩散从而与 P 元素结合,在孔隙处形成了 M_2P ;而 Ni 元素则向 FeCoCrNiCu 中扩散,占据了原本 Fe、Co 以及 Cu 的晶格空位,形成了富 Ni 的 FeCoCrNiCu 相。

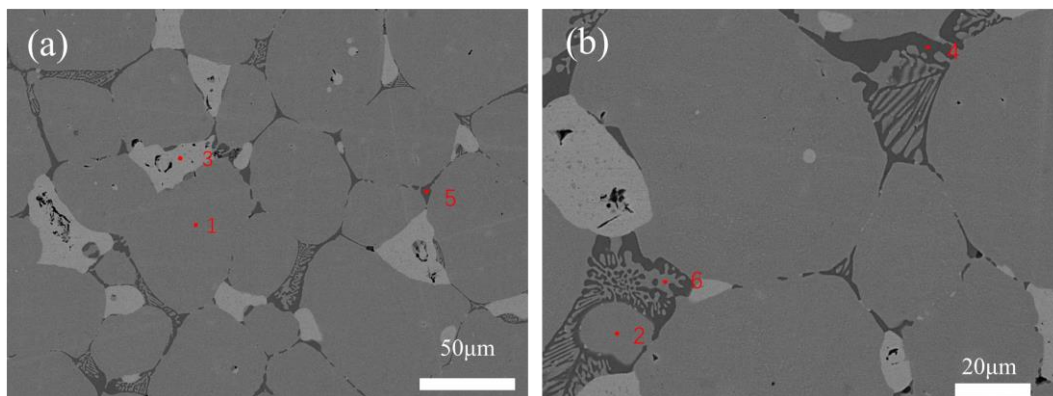


图 4-4 BNi7-FeCoCrNiCu 涂层 BSE 形貌：
(a) 1000×放大，(b) 2000×放大

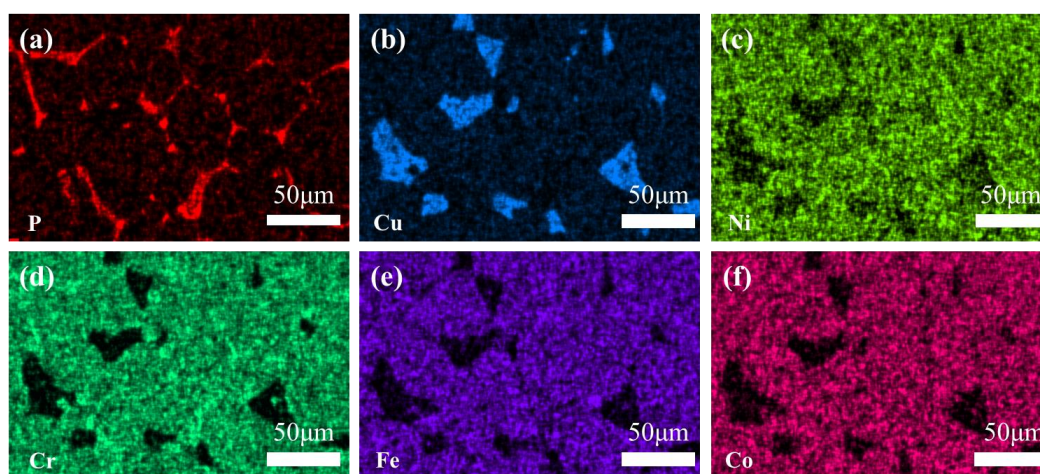


图 4-5 BNi7-FeCoCrNiCu 的 EDS 面扫描：
(a) P, (b) Cu, (c) Ni, (d) Cr, (e) Fe, (f) Co

表 4-2 图 4-4EDS 点扫描结果 (at.%)

Spectrum	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	P	
1	20.90	21.11	19.97	27.72	8.99	1.30	FeCoCrNiCu
2	19.13	19.52	16.38	27.05	14.10	3.83	FeCoCrNiCu
3	1.18	2.80	1.83	9.55	84.64	-	富 Cu
4	30.24	9.26	15.49	14.01	-	31.00	M ₂ P
5	33.34	7.12	14.79	12.33	-	32.42	M ₂ P
6	21.07	16.56	15.43	25.30	15.67	5.97	FeCoCrNiCu

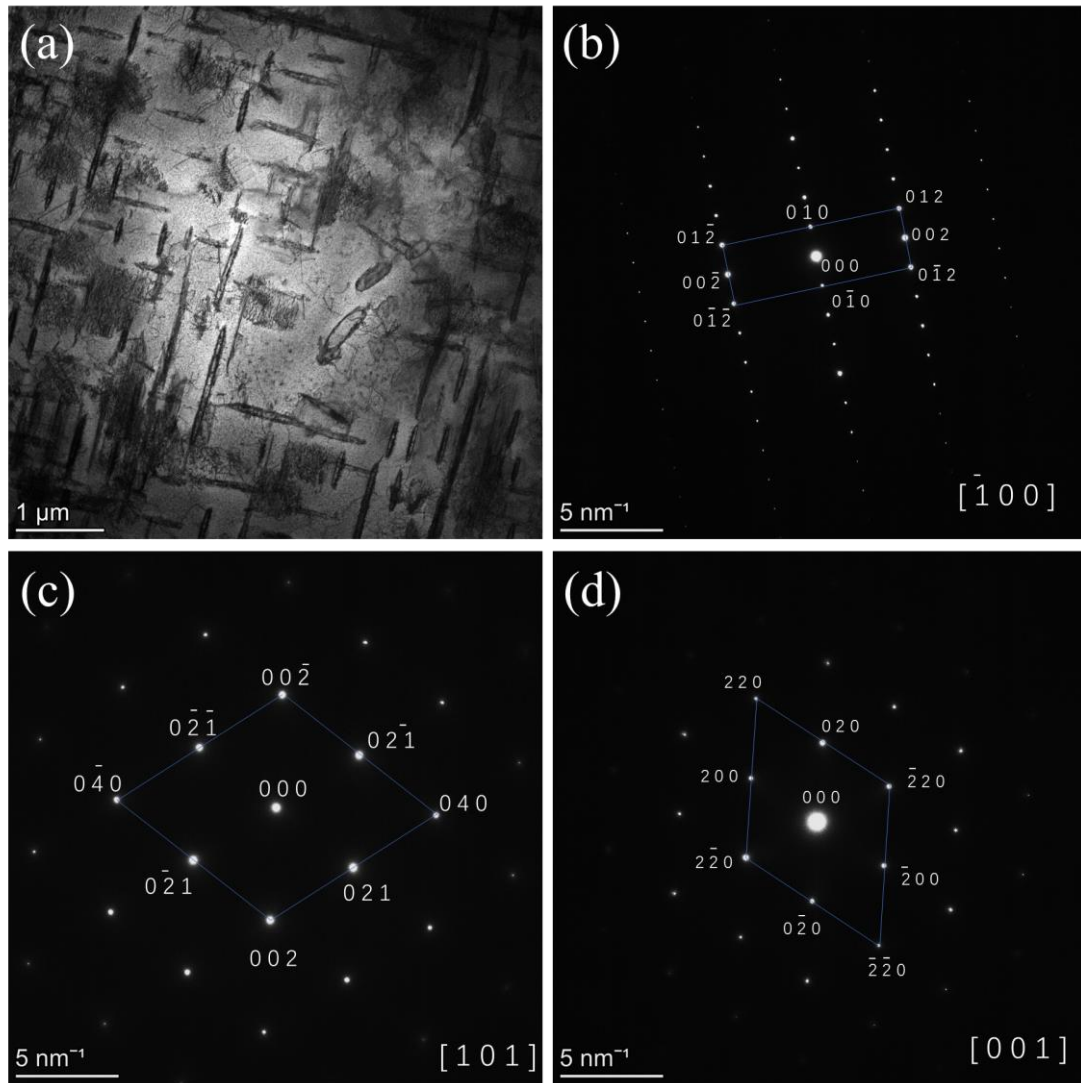


图 4-6 M_2P 的 TEM 形貌及衍射斑点
(a) M_2P 明场相, (b) $[-100]$ 晶向, (c) $[101]$ 晶向, (d) $[001]$ 晶向

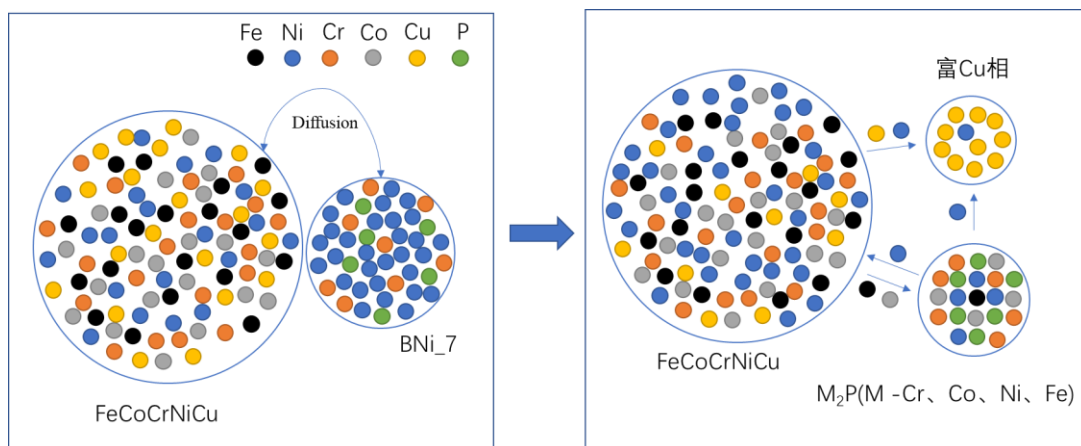


图 4-7 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层元素扩散机理

表 4-3 FeCoCrNiCu 可能产生的 M2P 物质晶体结构

	Crystal system	Lattice parameters			
		A	b	c	γ
Cr ₂ P	orthorhombic	6.843Å	6.843Å	6.843Å	83.484°
Ni ₂ P	hexagonal	5.873Å	5.873Å	3.349Å	120.000°
Fe ₂ P	hexagonal	5.811Å	5.811Å	3.431Å	120.000°
Co ₂ P	orthorhombic	3.510Å	5.519Å	6.591Å	90.000°
Cr-Ni-P	hexagonal	5.782Å	5.782Å	3.553Å	120.000°
Co-Ni-P	hexagonal	5.799Å	5.799Å	3.333Å	120.000°
Fe-Ni-P	hexagonal	5.766Å	5.766Å	3.418Å	120.000°
Cr-Fe-P	orthorhombic	3.534Å	5.754Å	6.556Å	90.000°
Co-Fe-P	orthorhombic	3.527Å	5.712Å	6.525Å	90.000°

4.3 Cu 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层形貌及力学性能的影响

图 4-8 为添加不同比例的 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层显微组织。结果显示，随着添加 Cu 比例的增加，涂层并未出现明显的相变。涂层与 304 不锈钢基材之间结合良好，且 FeCoCrNiCu 粉末颗粒在 304 不锈钢基材上的润湿角明显变小，涂层的表面自由能增加^[92]。这可能是由于 Cu 的熔点较低（1083.4℃），新加入的 Cu 在加热过程中优先融化形成熔池。在熔池中，FeCoCrNiCu 颗粒的运动自由度增加，颗粒间摩擦力减小，从而使 FeCoCrNiCu 能够沿着势能较低的空间重新堆叠。这种重新堆叠减少了空间孔隙的产生，并增加了 FeCoCrNiCu 颗粒之间（及与基材之间）的接触比面积，从而促进了其相互扩散。因此，Cu 的掺入不仅降低了孔隙率，还增强了 FeCoCrNiCu 的扩散动力。Cu 的加入改善了涂层的扩散行为，并且在界面形成过程中发挥了重要作用。通过减少孔隙率和增强 FeCoCrNiCu 颗粒间的扩散，Cu 的掺入可能为钎涂层的结合提供更强的机械支撑和稳定性。

图 4-9 显示了不同 Cu 添加量对 FeCoCrNiCu 钎涂层孔隙率及结合强度的影响。随着 Cu 添加量的增加，Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的孔隙率逐渐降低，这是由于大量的 Cu 在空位生长形成第二相。而但当 Cu 比例超过 12.5 wt.%后，降低趋势减缓，表明 Cu 对孔隙的稀释效果减弱。涂层的结合强度随着 Cu 比例的增加呈先上升后下降的趋势，当 Cu 添加达到 12.5 wt.%时，结合强度达到最高值 181.63

MPa。当添加量从 0 wt.% 增至 12.5 wt.% 时，结合强度的上升主要归因于孔隙率的降低。而当添加量超过 12.5 wt.% 时，结合强度略有下降。这可能是因为 Cu 在孔隙间形成大量连续的富 Cu 相，导致应力一直沿着软质的 Cu 析出相传播，从而降低了涂层的强度。对于 FeCoCrNiCu 钎涂层，在降低孔隙率的同时，可能存在大量的纯 Cu 固溶体增加了涂层软化的倾向，从而影响了涂层的整体强度^[93,94]。

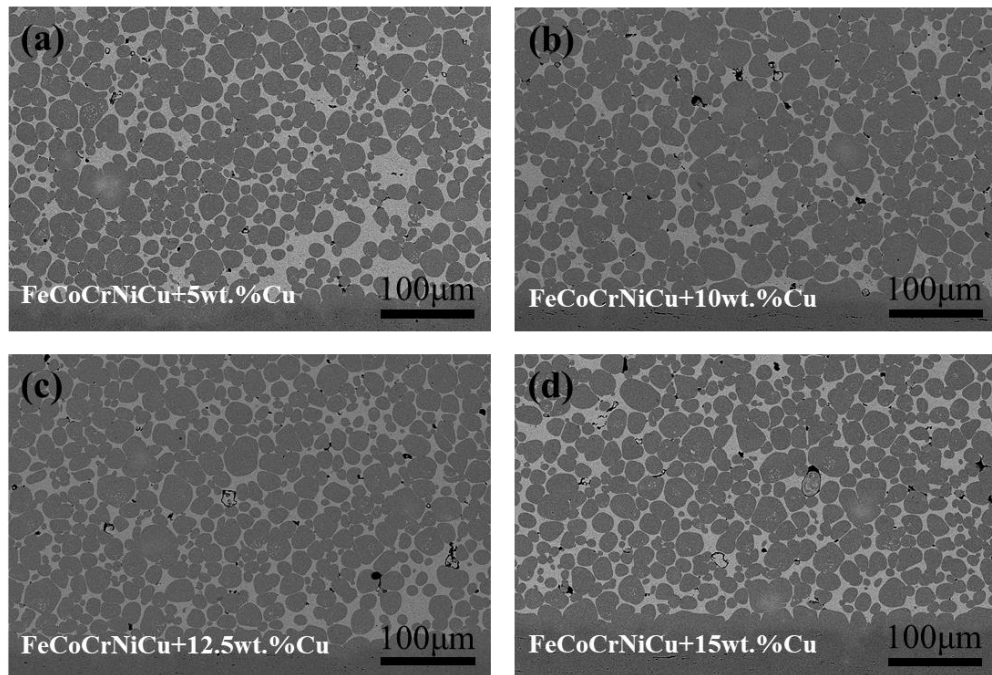


图 4-8 Cu-FeCoCrNiCu 涂层显微形貌：

(a) 5 wt.% Cu, (b) 10 wt.% Cu, (c) 12.5 wt.% Cu, (d) 15 wt.% iCu

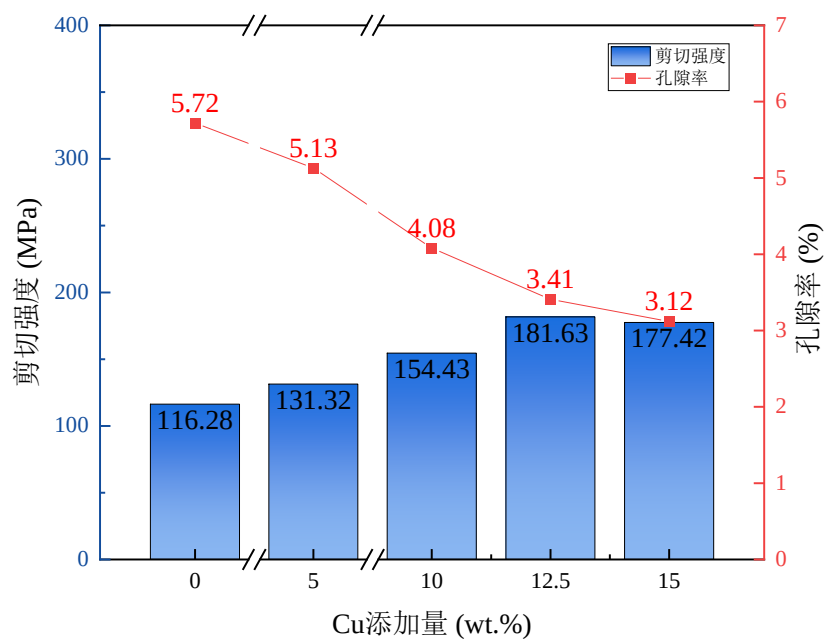


图 4-9 Cu 的添加量对 FeCoCrNiCu 钎涂层剪切强度及孔隙率影响

4.4 BNi7 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层形貌及力学性能的影响

图 4-10 显示了这些不同 BNi7 比例的 FeCoCrNiCu 钎涂层的显微组织形貌。结果表明, BNi7 的加入产生了新的相 (M_2P), 随 BNi7 比例的增加, M_2P 的质量分数也增多。 M_2P 呈枝状组织, 并沿着 FeCoCrNiCu 球形颗粒扩散。值得注意的是, 随着 M_2P 的增加, 析出的富 Cu 相呈减少的趋势, 这表明 BNi7 的掺入抑制了 Cu 的析出。这可能是因为 BNi7 优先占据了孔隙的空位, 形成了 M_2P 并包裹了 FeCoCrNiCu。由于 BNi7 主要由 Cr、Ni 和 P 元素组成, 尽管 Cu 与 P 的二元混合焓为负, 但 P 原子通常位于密排结构的间隙中, 这使得 P 难以脱嵌。此外, 由于 Cu 离子的半径大于 Cr 和 Ni, 因此 Cu 难以与 BNi7 中的 P 形成 P-Cu 化合物。这导致 Cu 原子在 FeCoCrNiCu 与 BNi7 两侧的扩散取向性相同, 从而抑制了 Cu 向界面的析出。这种抑制作用可能是由 BNi7 合金微观结构的特殊性决定的, 影响了 Cu 元素在 FeCoCrNiCu 钎涂层中的分布和行为。与掺入 Cu 相同的是, FeCoCrNiCu 的扩散动力也随着 BNi7 的增加而增强, BNi7 熔点为 890°C , 更强的驱动力使得 FeCoCrNiCu 更容易相互连接形成更大的等轴状组织。

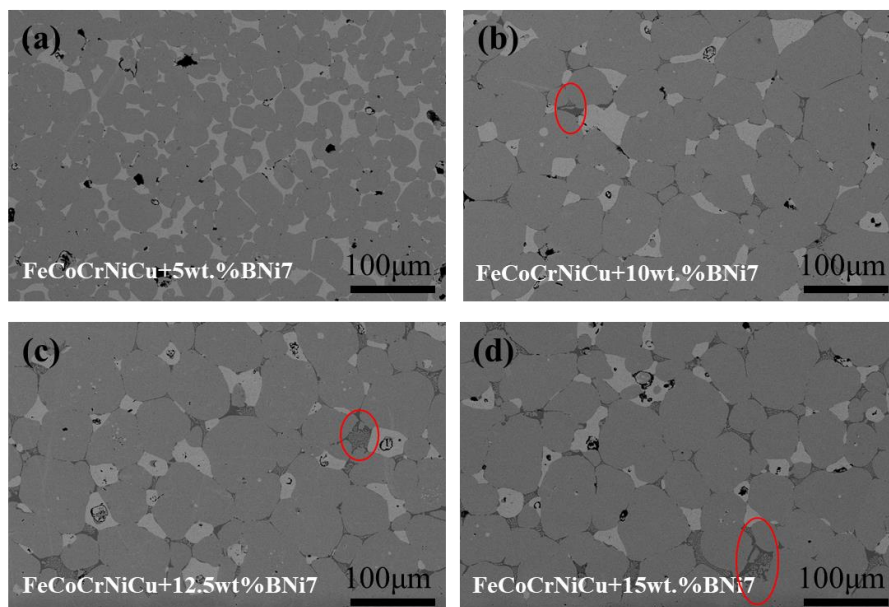


图 4-10 BNi7-FeCoCrNiCu 涂层显微形貌:

(a) 5 wt.%BNi7, (b) 10 wt.%BNi7, (c) 12.5 wt.%BNi7, (d) 15 wt.%BNi7

图 4-11 显示了 BNi7 添加量对 FeCoCrNiCu 钎涂层孔隙率及剪切强度的影响。随着 BNi7 添加量增加,孔隙率呈现先下降后上升的趋势,当添加量达到 12.5 wt.%时,孔隙率达到最低值 1.20%。孔隙率的减少归因于 BNi7 在 FeCoCrNiCu 界面间的扩散和 Cu 析出的共同作用。然而,当添加量达到 15 wt.%时,孔隙率出现上升的趋势,可能是由于 BNi7 过度抑制了 Cu 的析出,导致涂层中孔隙未被完全填补。涂层的结合强度随着 BNi7 添加量的增加呈现先上升后下降的趋势,添加 12.5 wt.%时达到最高值 331.57 MPa。涂层的结合强度与孔隙率呈反比关系,表明孔隙率对涂层结合强度有显著影响。

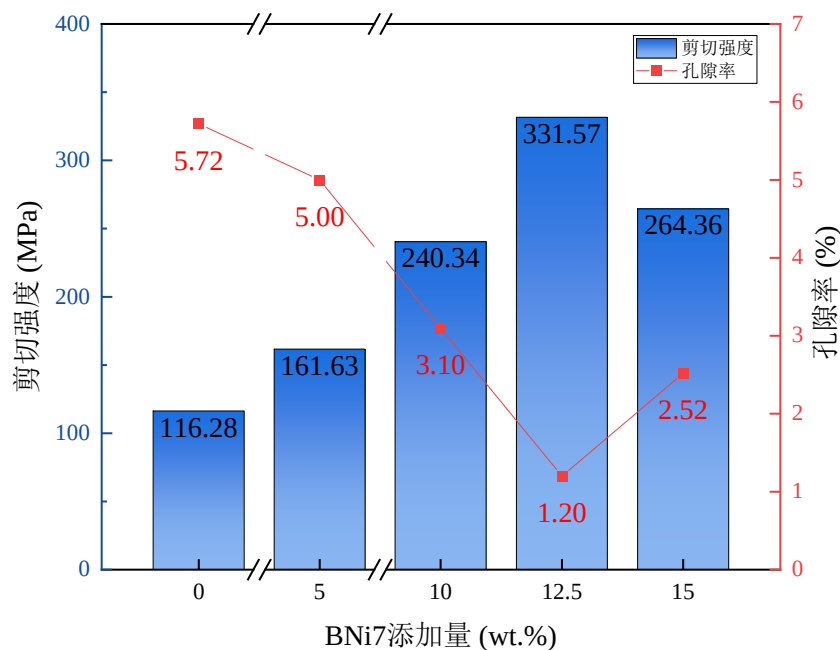


图 4-11 BNi7 的添加对 FeCoCrNiCu 钎涂层的孔隙率及剪切强度影响

4.5 FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu、BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层磨损形貌及性能对比分析

在钎焊过程中,FeCoCrNiCu 与 BNi7 生成物质晶体包括 FeCoCrNiCu 的 FCC 相、富 Cu 的 FCC 相、和 $M_{23}P_{14}$ 的 HCP 相。HCP 结构相的嵌入 FeCoCrNiCu 晶界使得涂层的滑移减少,其密度更高,从而提高了涂层的强度和硬度。此外,HCP 结构的热膨胀系数更低,提供了更好的热稳定性和抗热震性。相比之下,Cu-FeCoCrNiCu 在孔隙间形成的富 Cu 相导致涂层整体的塑性和抗剪能力下降,因此过多的 Cu 掺入 FeCoCrNiCu 中会降低其可靠性。

图 4-12a、b、c 分别为 FeCoCrNiCu、BNi7-FeCoCrNiCu 和 Cu-FeCoCrNiCu 涂层在室温干滑动摩擦条件下的摩擦系数曲线。如图 4-12d 为三个摩擦曲线迭代后得到的平滑曲线。结果表明, FeCoCrNiCu 与 Cu-FeCoCrNiCu 涂层的摩擦系数均在一定时间后趋于稳定, 且两者之间的摩擦系数相差不明显。相比之下, BNi7-FeCoCrNiCu 涂层的摩擦系数随着磨损时间的延长有了上升的趋势, 并明显高于其他两种涂层。这种趋势的差异可能源于 FeCoCrNiCu 和 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层表面缺乏硬质相, 而 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层中形成的 M_2P 物相则具有较高的硬度, 尽管硬度有助于抵抗磨损, 但 M_2P 物相的脆性特性可能导致摩擦系数的增加, 因为在摩擦过程中更容易形成颗粒状磨损物, 进而增加了摩擦表面的不规则性。

图 4-13 显示了 FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层在摩擦磨损试验后不同倍数下的显微形貌, 其中图 4-13a、b、c 为 FeCoCrNiCu 钎涂层, 图 4-13d、e、f 为 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层, 图 4-13g、h、i 为 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层。对比不同涂层的磨损形貌差异, 涂层的表面均能够观察到明显沿滑动方向平行的犁沟, 为典型的沿滑动方向发生了磨粒磨损的迹象。除了磨粒磨损外, 还存在黏着磨损, 这是摩擦副之间由于剪切断裂而出现局部塑性变形, 导致部分材料在粘着点处脱落并附着在磨损表面上。在 FeCoCrNiCu 钎涂层 (图 4.15a) 中, 磨痕宽度最大, 主要由犁沟组成。磨痕形貌上的犁沟状划痕主要是由于摩擦副切削致密度较低的涂层产生 FeCoCrNiCu 脱落组织所导致。图 4-13b 可以看到, 磨损方向与犁沟条纹平行, 高熵涂层颗粒在磨损过程中被压入试样表面, 并随着摩擦速度方向推进, 对试样表面进行切削、剪切等行为, 形成沟壑。在 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层 (图 4-13e) 中, 犁沟相对较浅。由于 Cu 的软质特性, 磨损过程中 Cu 相被挤压, 使得磨损表面变得光滑, 减少了切削和剥落, 从而降低了涂层的磨损。相比图 4-13b, 图 4-13e 的磨痕深度更浅, 这是由于 Cu 含量的增加和均匀分布, 使涂层结构变得更加致密。同时, 提升了涂层的延展性、加工硬化率和弹性恢复力, 主要磨损机制为塑性变形和轻微的磨粒磨损^[95]。

在 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层 (图 4-13h) 与图 4-13 b 和 e 相比, 其磨痕最浅, 但是犁沟最深, 磨损表面较为粗糙。在磨损过程中, 由于硬质相 M_2P 的脱落, 形成的磨屑颗粒被摩擦副推动, 形成犁沟并嵌入未磨损的涂层中, 逐渐增加

磨痕表面的硬度，减少黏着磨损，使得磨损主要以磨粒磨损为主^[96]。

图 4-14 显示了各涂层的结合强度和磨损量的柱状图对比。数据显示，FeCoCrNiCu 钎涂层的结合强度为 116.29 MPa，而 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的结合强度略有增加至 181.63 MPa。相比之下，BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的结合强度高达 331.57 MPa，相比纯 FeCoCrNiCu 钎涂层提高了约 285%。在磨损量方面，FeCoCrNiCu、Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 的磨损量分别为 3.65 mm^3 、 2.9 mm^3 和 2.57 mm^3 ，其中 BNi7-FeCoCrNiCu 表现了最佳的耐磨性能。

综上所述，无论从硬度、结合强度还是磨损量来看，BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的性能均优于其他两种 FeCoCrNiCu 钎涂层。BNi7 的引入显著提升了涂层的结合强度和耐磨性能。这种提升可能归因于 BNi7 添加涂层中形成的硬质相，它提高了涂层的整体机械强度，从而提高了其耐磨性能。

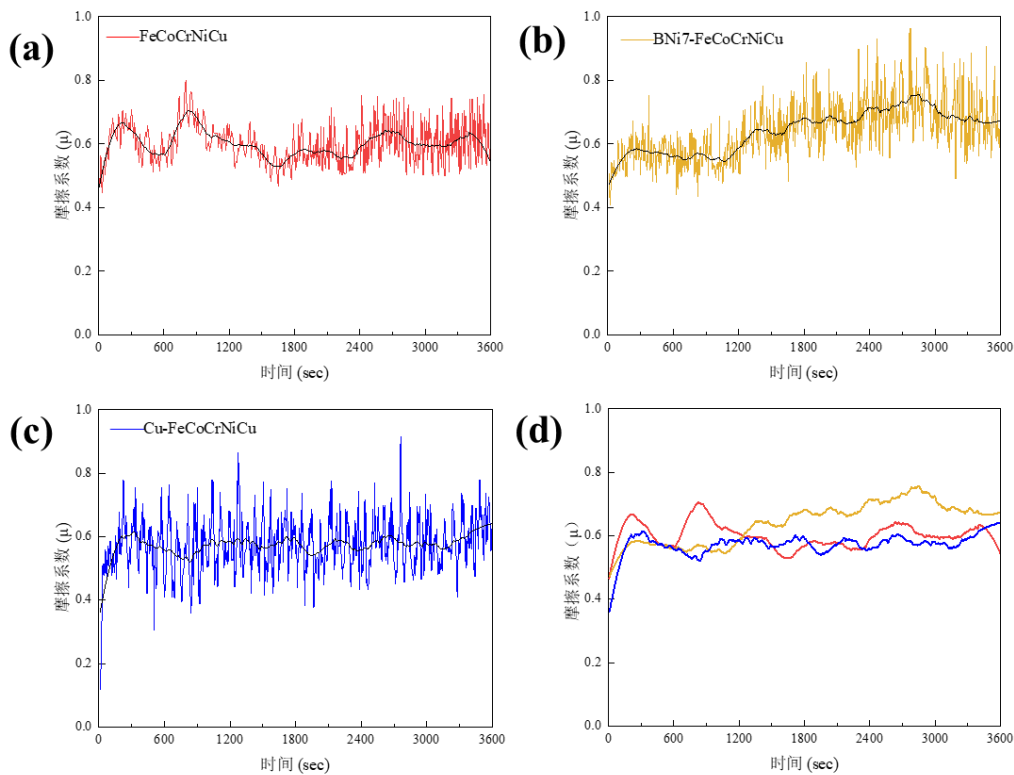


图 4-12 摩擦系数曲线

(a) FeCoCrNiCu, (b) Cu-FeCoCrNiCu, (c) BNi7-FeCoCrNiCu, (d) 迭代平滑摩擦曲线

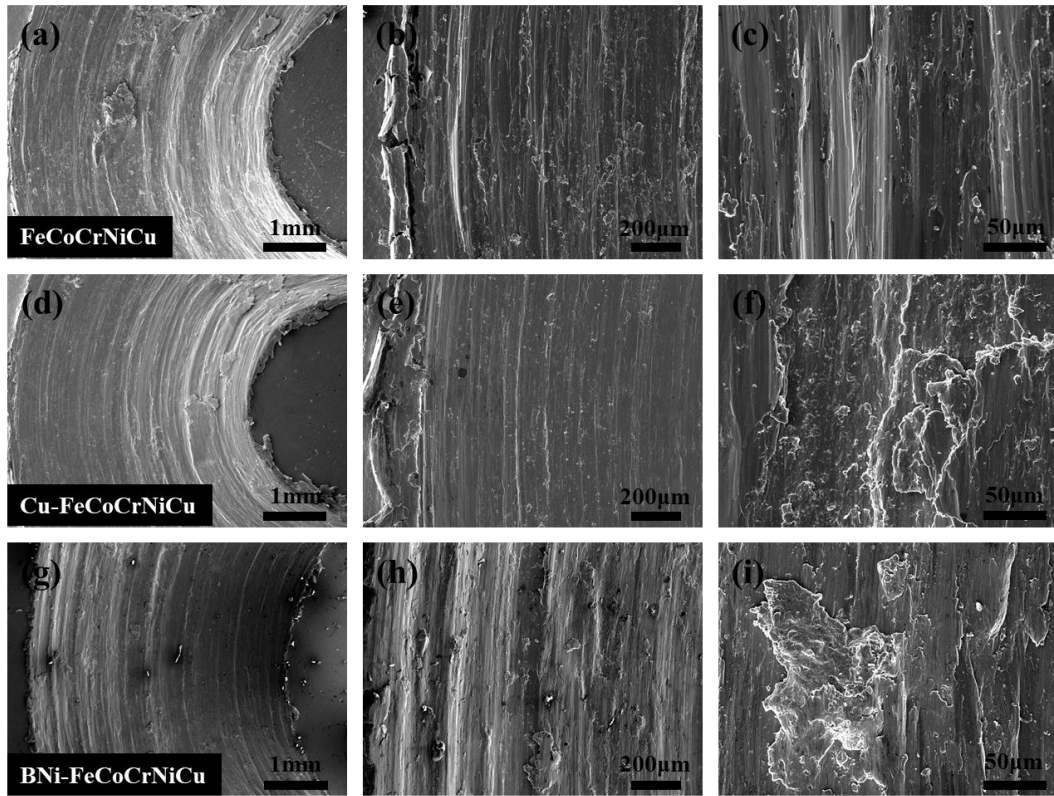


图 4-13 磨损环环貌及其局部放大图:

(a、b、c) FeCoCrNiCu, (d、e、f) Cu-FeCoCrNiCu, (g、h、i) BNi7-FeCoCrNiCu

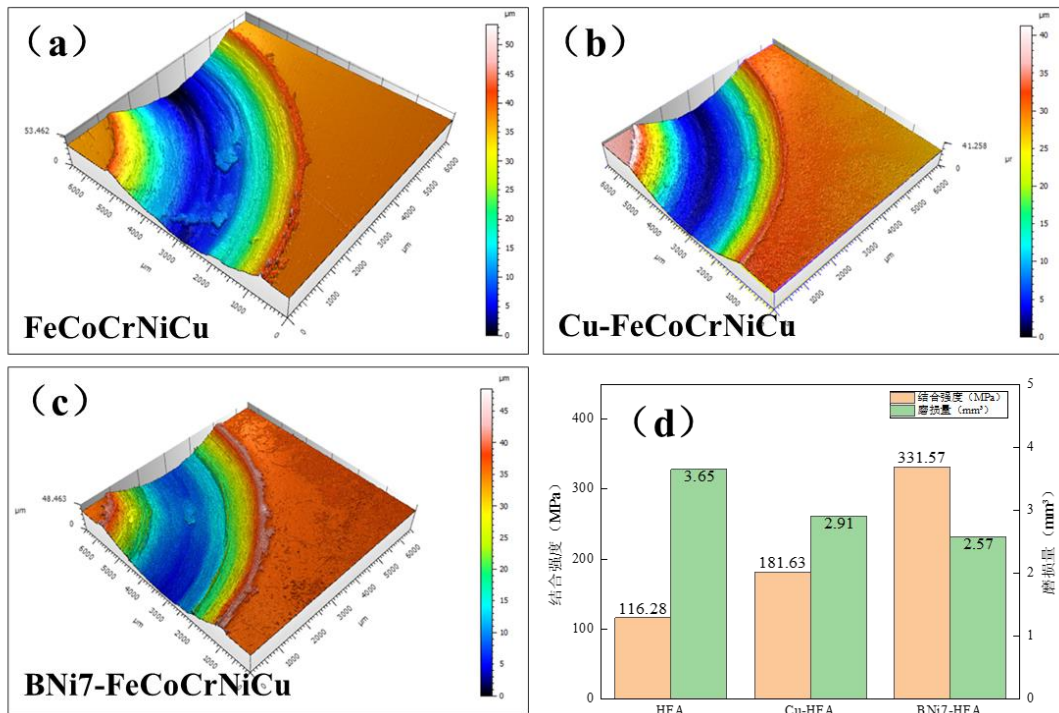


图 4-14 磨损形貌三维重构、磨损量与剪切强度:

(a) FeCoCrNiCu, (b) Cu-FeCoCrNiCu, (c) BNi7-FeCoCrNiCu

4.6 小结

本章通过在 FeCoCrNiCu 钎料中添加不同质量分数的 Cu、BNi7 对 FeCoCrNiCu 钎涂层进行优化，重点研究了 Cu、BNi7 对 FeCoCrNiCu 钎涂层的微观组织形貌及力学性能的影响，得到如下结论：

（1）随着 Cu 在 FeCoCrNiCu 中质量分数的增加，孔隙率呈持续下降趋势，并在达到 12.5 wt.%时对孔隙稀释能力下降。剪切强度在 12.5 wt.%时达到最高的 181.63 MPa。

（2）随着 BNi7 在 FeCoCrNiCu 中质量分数的增加，孔隙率呈先下降后上升的趋势，并在 12.5 wt.%达到最低的 1.20%。剪切强度在 12.5 wt.%时达到最高的 331.57 MPa。

（3）Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的剪切强度分别较 FeCoCrNiCu 钎涂层上升了 56.2%和 185.15%，相对应的磨损量减少约 20.55%和 29.59%。

第5章 WC 对 FeCoCrNiCu 基钎涂层形貌及力学性能的影响

5.1 引言

上文研究表明, Cu 与 BNi7 对降低 FeCoCrNiCu 钎涂层的孔隙率有着显著的作用, 其中添加量为 12.5 wt.% 的 Cu-FeCoCrNiCu 与 BNi7-FeCoCrNiCu 获得最优的力学性能。为了进一步提升涂层耐磨性能, 引入 WC 硬质颗粒作为增强相制备 FeCoCrNiCu 基复合钎涂层。本章将探究不同 WC 的添加量对 Cu-FeCoCrNiCu 与 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的显微组织及力学性能的影响。

5.2 WC-Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的组织形貌及力学性能

5.2.1 WC-Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌分析

图 5-1 为在 1160℃ 保温 60 min 的工艺下, 不同 WC 添加量(0 wt.%、20 wt.%、30 wt.%、40 wt.%) 的复合 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌。随着 WC 添加量的增加, 涂层内白色不规则组织增加, 可以初步推测白色组织为 WC。当添加量为 20 wt.% 时, 涂层与基材连接完整, 致密度良好, 未出现广泛分布的孔隙。随着添加量增加至 30 wt.% 时, 涂层内的孔隙发生了明显的增多, 但涂层与基材的扩散层仍完整且良好。而添加量 40 wt.% 与 30 wt.% 的涂层组织形貌差异不大。

图 5-2a、b 分别为 Cu-FeCoCrNiCu+20%WC 和 Cu-FeCoCrNiCu+40%WC 钎涂层的局部放大图。从图中显示, 涂层中的 WC 颗粒被 FeCoCrNiCu 组织包裹并发生了扩散反应, 且 WC 表面形成了一层浅灰色过度层组织。而值得注意的是, 当添加量增加至 40 wt.%, WC 颗粒内部出现絮状组织, 且灰色过度层组织变薄。表 5-1 为图 5-2 的 EDS 选区点扫描结果。点 1 主要由 W 和 C 原子比约 1:1 的组成, 可判断其为 WC 硬质颗粒; 点 2 和点 6 为 Cr、Co、Fe、Cu、W 和 C 组成的化合物; 点 3 为 FeCoCrNiCu 相; 点 4 为富 Cu 相; 点 5 主要由 W 和 C 组成, 然而其原子比例从点 1 的 1:1 转变呈约 1:2, 表明 WC 内部发生了相的转变。

图 5-3 为不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 复合钎涂层 XRD 图谱。从图中可以看到, 在未添加 WC 时, FeCoCrNiCu 钎涂层呈单一的 FCC 相。当 WC 添加量达到 20 wt.% 和 30 wt.% 时, 在 XRD 图谱中出现 WC 和 M_3C_2 (其中 M 为

W, Cr, Co, Fe, Ni) 的衍射峰。这表明 WC 与 FeCoCrNiCu 发生扩散反应, C 原子与 FeCoCrNiCu 中的各金属原子形成了同系金属碳化物 M_3C_2 。随着 WC 的添加量到达 40 wt.% 时, 出现了 W_2C 的特征峰。

众所周知, 在高温下, WC 颗粒容易分解并溶解到金属基质中, 如式 (5-1) 和 (5-2)。此外, 由于 Cr、Ni 等金属原子对 C 的亲和力高于 W 对 C, FeCoCrNiCu 主动从 WC 颗粒中窃取碳, 形成吉布斯自由能较低的金属碳化物。与 C 原子相比, W 原子的扩散系数较低, 因此 W 元素的扩散控制了 WC 高熵颗粒的大小^[97]。在 W 元素向高熵合金扩散的过程中, 高熵合金中的元素成分需要向后扩散。由于高能区中溶质原子种类繁多, 跃迁到空位前后原子的能量不同。如果一个原子在低能量时跳进晶格矩阵, 它将被捕获且很难再跳出来。这种延迟扩散效应导致 W 原子的扩散需要克服更大的能垒, 变得极其缓慢^[98]。而 C 由于其原子半径较小, 则可以自由在晶格中跃迁, 因此, C 原子优先与 FeCoCrNiCu 中的各金属反应, 形成了 M_3C_2 。WC 内部的 C 原子随即往外层移动, 内层的 WC 在脱碳后向 W_2C 进行转变^[99]。



为了更清晰地揭示 WC 添加量对 FeCoCrNiCu 钎涂层组织的形成机理, 建立了涂层的组织演变机理示意图, 如图 5-4 所示。图中显示, 由于 WC 拥有良好的润湿性, 促进了 FeCoCrNiCu 之间的互扩散反应, 形成了连续的固溶组织包裹在 WC 周围。而在 WC 表面, FeCoCrNiCu 与 WC 发生反应形成了 M_3C_2 的过渡层组织。当 WC 量增多时, M_3C_2 过渡层变薄, 而 WC 内部生成 W_2C ^[100]。

这一现象主要是由于, FeCoCrNiCu 与 WC 的反应和 WC 向 W_2C 的转变存在竞争关系, 且前者的优先级更高。当 WC 添加量较少时, WC 经过两次脱碳后可以充分与 FeCoCrNiCu 反应形成 M_3C_2 , 因此其过渡层更厚。然而当 WC 增多时, 每个 WC 能反应的 FeCoCrNiCu 数量减少, 当 WC 竞争中, W 的反应能力达到饱和时, 内部的 WC 一次脱碳转变成 W_2C 。同时, 随着 WC 含量的增加, W 和 C 元素析出增多。一方面, 析出的 W 和 C 将溶解在涂层中, 促进涂层组织的细化, 导致固溶强化和细晶强化; 而另一方面, 过多的碳化物会导致涂层韧性下降, 引起更多的缺陷。

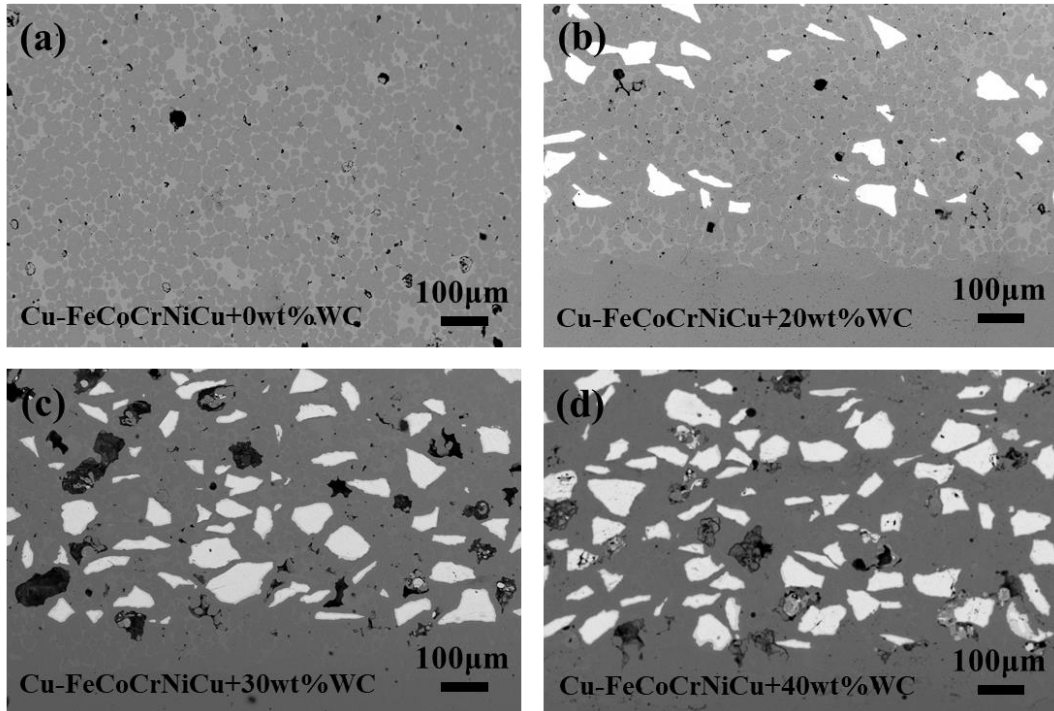


图 5-1 不同添加量 WC 的 Cu-FeCoCrNiCu 的显微形貌：
(a) 0 wt.% (b) 20 wt.% (c) 30 wt.% (d) 40 wt.%

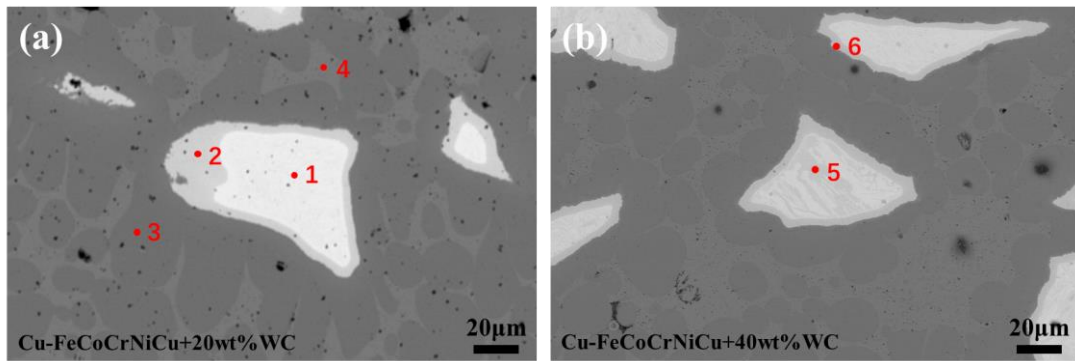


图 5-2 不同添加量 WC 的 Cu-FeCoCrNiCu 显微形貌的局部放大图：
(a) 20 wt.%, (b) 40 wt.%

表 5-1 图 5-2 EDS 点扫描结果 (at. %)

Spectrum	C	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	W	
1	47.39	2.22	7.01	0.30	0.46	0.42	42.21	WC
2	36.54	13.22	8.21	8.46	7.73	0.57	25.79	M ₃ C ₂
3	-	16.60	28.86	21.34	27.37	5.88	-	FeCoCrNiCu
4	-	-	-	2.26	9.71	87.79	0.24	富 Cu 相
5	62.59	2.86	1.96	1.26	1.09	0.21	30.01	W ₂ C
6	20.28	14.20	13.08	17.77	8.02	0.13	26.52	M ₃ C ₂

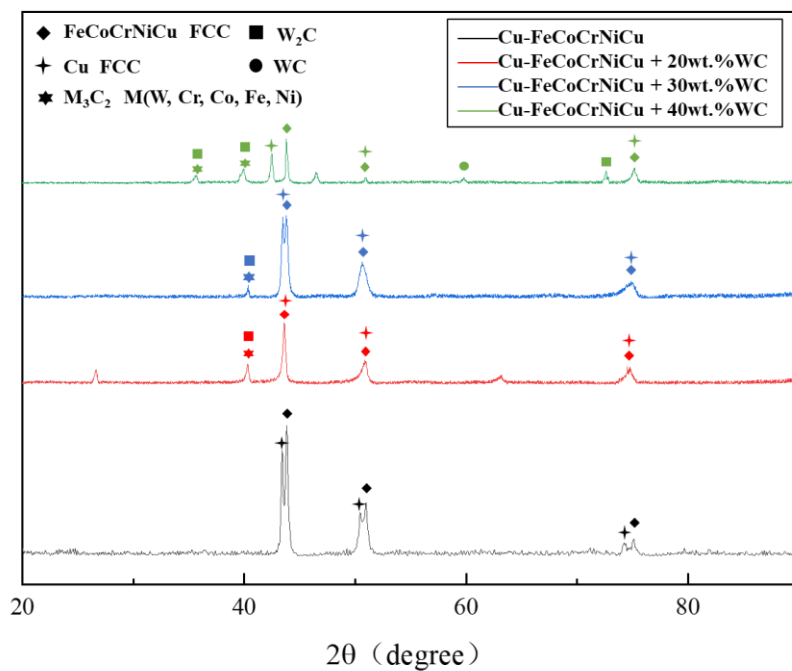


图 5-3 不同 WC 添加量的复合 FeCoCrNiCu 钎涂层 XRD 图谱

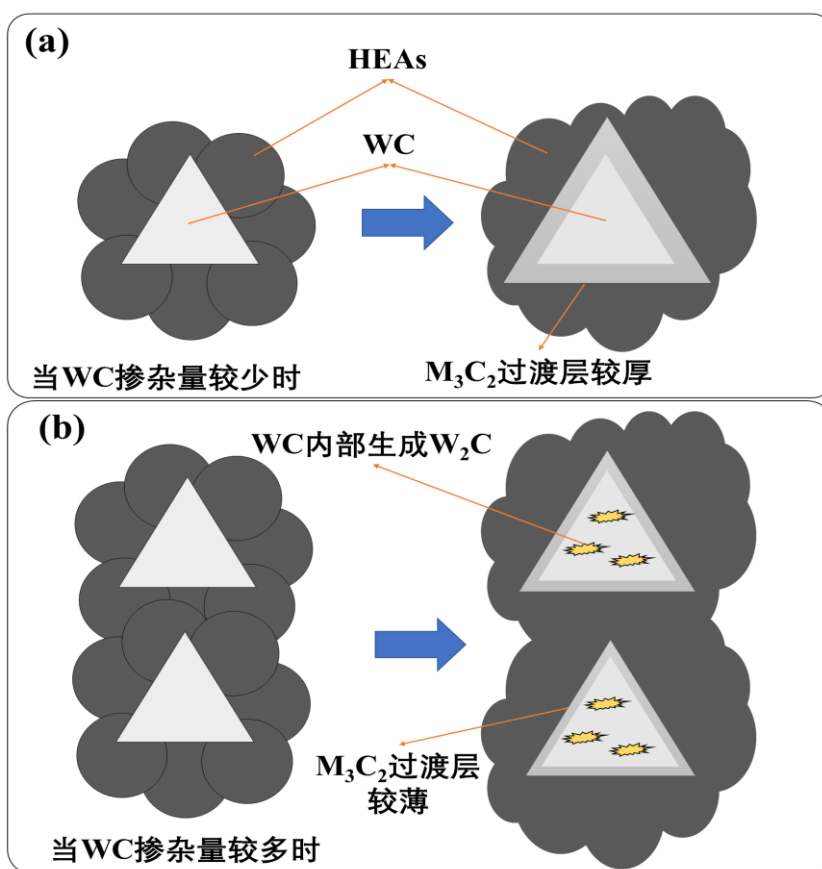


图 5-4 WC-Cu-FeCoCrNiCu 的反应机理

5.2.2 WC-Cu-FeCoCrNiCu 磨损形貌及性能分析

图 5-5 为不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨痕形貌,其中 5-5a、b、c 为三维重构形貌, d、e、f 为对应的磨痕微观形貌。从三维重构形貌中可以发现各涂层磨痕宽度分别约为 $750\text{ }\mu\text{m}$ 、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 、 $400\text{ }\mu\text{m}$ 。而从显微形貌可以看到,摩擦副脱落的主要承载区域宽度约为 $110\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。结果表明,相同的摩擦条件下,添加 20 wt.%的涂层磨痕宽度最大。WC 的加入降低了涂层的磨损宽度,意味着涂层的耐磨性得到了提高。图 5-5d 中, Cu-FeCoCrNiCu+20%WC 的磨痕表面出现了大量磨屑,磨痕表面几乎看不见犁沟,表明发生了黏着磨损。这主要是因为磨球的硬表面在局部高接触应力的作用下引起软材料表面的塑性变形,高速磨削过程中产生的摩擦温升和接触表面原子间的短程相互作用力使两者强烈粘附^[101,102]。当添加量达到 30 wt.%时,未熔的 WC 颗粒与外部 WC 颗粒在磨球的压力下被轻微破碎,但没有发生整体剥落。这表明在干滑动摩擦磨损实验中,所施加的 WC 颗粒在正应力和剪应力作用下能够很好地承载和传递载荷。当添加量达到 40 wt.%时,其表面耐磨性能高于摩擦副,因此涂层的磨痕大量减小,几乎看不见磨屑。

随着 WC 含量的增加,涂层的磨损程度不断降低,这是由于 WC 颗粒对涂层的强化作用,且 WC 含量越高,强化效果越明显。其强化效果主要归因于以下两个方面:(1) WC 颗粒的高硬度和强支撑性通过抵抗外部硬物的渗透来保护周围的基体,涂层的塑性变形和磨损程度降低,耐磨性显著提高。大尺寸的 WC 颗粒被深埋,从而可以将载荷转移到更大的界面区域和更深的基质中,以承受更大的载荷,从而阻碍涂层材料的进一步犁削和变形;(2) 涂层内原位生成的 W_2C 和 Cr_3C_2 强化相能够阻止显微切削,进一步提高涂层的耐磨性^[103]。

图 5-6 显示了不同 WC 添加量的复合涂层在同保持时间和载力下的摩擦系数曲线。图 5-6a、b、c 可以观察到,所有样品的摩擦过程中均存在摩擦和稳定磨损阶段。磨痕表面磨屑的周期性积累和去除是摩擦系数曲线波动的主要原因。从图 5-6d 中的平滑曲线可以看到各涂层摩擦系数分别约为 0.5、0.2、0.4。随着添加量的增加,摩擦系数呈现先下降又上升的趋势。这主要是由于,随着 WC 的增加,涂层表面的耐磨性增加,抵抗摩擦副的能力提升,因此摩擦系数有效降低。而当 WC 的添加量过多时,涂层表面存在着大量的 WC 颗粒,其会在磨损过程

中对摩擦副造成大量的反向力，因此摩擦系数又随即提升。因此适量的 WC 有利于涂层摩擦系数的降低，过量的 WC 反而会产生负面的效应。

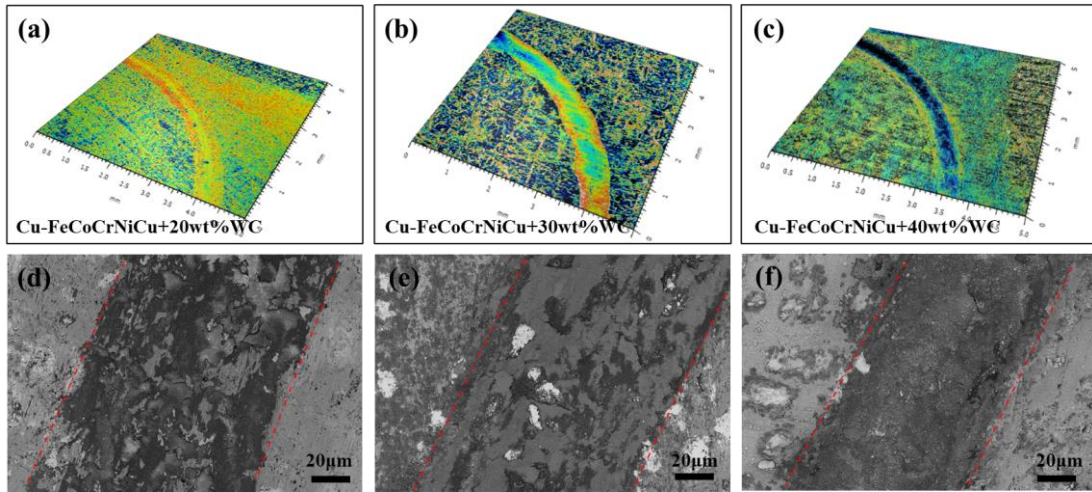
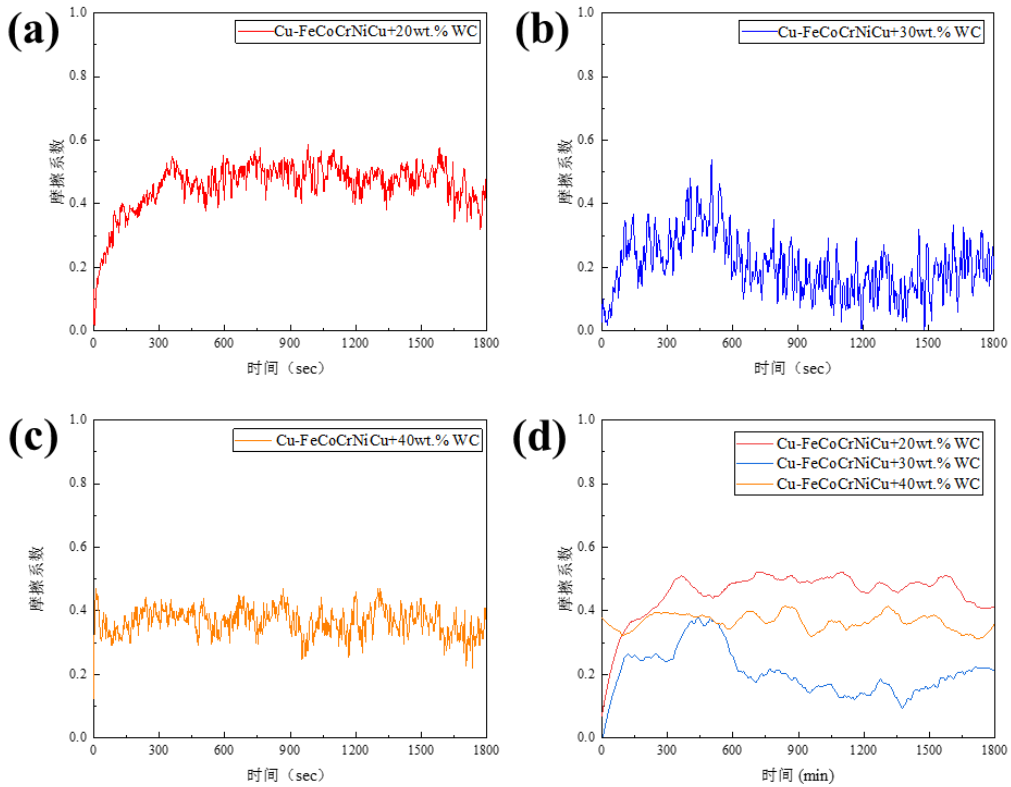


图 5-5 不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨痕三维重构及显微形貌：
(a、d) 20 wt.%, (b、e) 30 wt.%, (c、f) 40 wt.%



5-6 不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 摩擦磨损曲线：
(a) 20 wt.%, (b) 30 wt.%, (c) 40 wt.% (d) 迭代平滑曲线

5.3 WC-BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的组织及力学性能

5.3.1 WC- BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌分析

图 5-7 为 1160℃ 保温 60min 的条件下,不同 WC 添加量(0 wt.%、20 wt.%、30 wt.%、40 wt.%)下的复合 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层组织形貌。随着 WC 掺入量的增加,涂层内白色碎片状组织增加,可以初步判断为该组织为 WC 反应后的组织。当添加量为 20 wt.%时,涂层与基材连接完整,致密度良好,未出现明显的孔隙。随着添加量增加至 30 wt.%时,涂层内出现少量的孔隙,但涂层与基材的扩散层仍完整且良好。当添加量达到 40 wt.%时,涂层内孔隙率大量增加,且出现连续断裂层。陶瓷-金属复合涂层易开裂的根本原因是,由于陶瓷相和高熵合金的热物理性能通常存在很大差异(特别在热膨胀系数和熔点方面),而钎焊涂层中存在大量的残余应力。值得注意的是,与 Cu-FeCoCrNiCu 复合钎涂层不同,所有 BNi7-FeCoCrNiCu 复合钎涂层内的 WC 均被完全溶解,并失去原本不规则颗粒状,转变为碎片状组织。

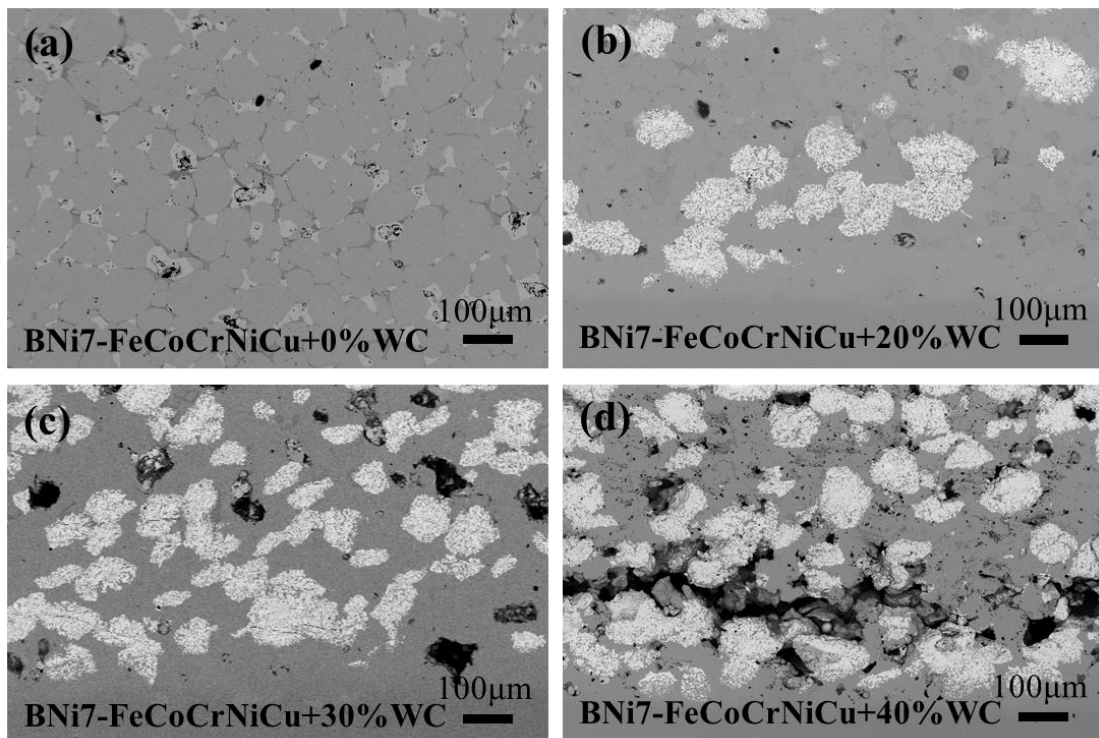


图 5-7 不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 复合钎涂层显微形貌:

(a) 0 wt.%, (b) 20 wt.%, (c) 30 wt.%, (d) 40 wt.%

图 5-8 为 BNi7-FeCoCrNiCu+20 wt.%WC 和 BNi7-FeCoCrNiCu+40 wt.%WC

钎涂层的局部放大图。从图 5-8a 中可以看到，涂层内在被完全溶解的 WC 颗粒附近出现了新相。在图 5-8b 中，涂层中 WC 附近的新相消失，而 WC 内部出现了未被完全溶解的 WC。表 5-2 为图 5-8 的 EDS 选区点扫描结果。点 1 为 M_3C_2 ，说明 WC 在 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层中全部发生二次脱碳，完全与 FeCoCrNiCu 反应；点 2 为 WC 与高熵合金的结合界面处形成了 Cr-C 化合物的新相。点 1 和点 2 的现象可能与 BNi7 中含有大量的 Ni 与 Cr 元素有关。点 3、点 4、点 5 分别为 FeCoCrNiCu 相、富 Cu 相、 M_2P ；点 6 为 W_2C 。

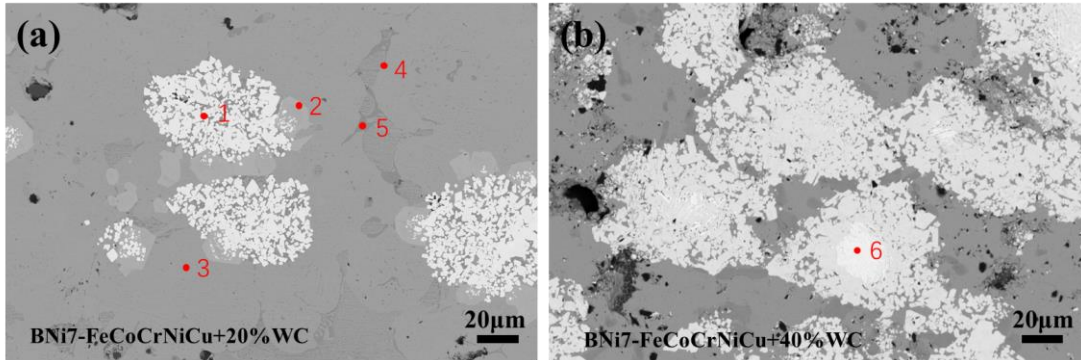
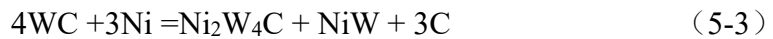


图 5-8 复合钎涂层显微形貌局部放大图：(a) 20 wt.%+BNi7-FeCoCrNiCu，(b) 40 wt.%+BNi7-FeCoCrNiCu

图 5-9 为不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 复合钎涂层 XRD 图谱。BNi7-FeCoCrNiCu+20 wt.%WC 复合钎涂层中并未出现 WC 的特征峰，说明涂层中的 WC 几乎完全溶解转变成 W_2C 。随着 WC 添加量的增加， W_2C 和 M_3C_2 的特征峰增多。然而在 XRD 中没有出现点 2 处 Cr-C 化合物的特征峰。为了分析点 Cr-C 化合物的构成，利用透射电子显微镜 (TEM) 对其进行分析。如图 5-10a、b 为该物质不同方向的衍射斑点，通过计算分析判断该物质为 M_7C_3 的产生是由于其吉布斯自由能仅为 -230.1 kJ/mol，相较于其他碳化物更低。而这种反应则在 BNi7 的催化作用下更易进行，其化学反应可表示为：



为了对下面现象进一步解释：

(1) WC 在 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层中完全溶解，随着添加量的增加，出现不完全溶解。

(2) Cr_7C_3 随着 WC 添加量的增加，先出现后消失。

从涂层的显微形貌中可以发现，与 Cu-FeCoCrNiCu 复合钎涂层 WC 仅在表面发生部分溶解形成 M_3C_2 不同，BNi7-FeCoCrNiCu 复合钎涂层中，WC 发生了完全溶解。当 WC 含量增加到 20 wt.% 时，C 和 W 原子优先参与固溶体反应生成 M_3C_2 ，当固溶体达到饱和后，析出 Cr_7C_3 相。当 WC 含量继续增加到 40 wt.% 时，大量的 W 和 C 原子作为溶质原子无法完全溶解在复合涂层中，导致涂层中出现 W_2C 相，同时由于 M_3C_2 也无法达到固溶饱和状态，因此 Cr_7C_3 相随之消失^[104]。

表 5-2 图 5-6 EDS 点扫描 (at. %)

Spot	P	Cr	C	Fe	Co	Ni	Cu	W	
1	0.38	11.57	45.68	6.13	10.81	7.44	-	17.99	M_3C_2
2	0.31	64.67	23.79	5.20	4.33	1.05	0.14	0.69	Cr_7C_3
3	0.38	11.22	-	21.21	20.60	38.23	6.74	1.62	FeCoCrNiCu
4	-	-	-	-	4.35	19.942	76.11	0.14	Cu(s,s)
5	23.40	24.54	-	4.48	34.17	22.96	-	-	M_2P
6	1.69	0.11	61.08	-	-	0.60	0.49	31.52	W_2C

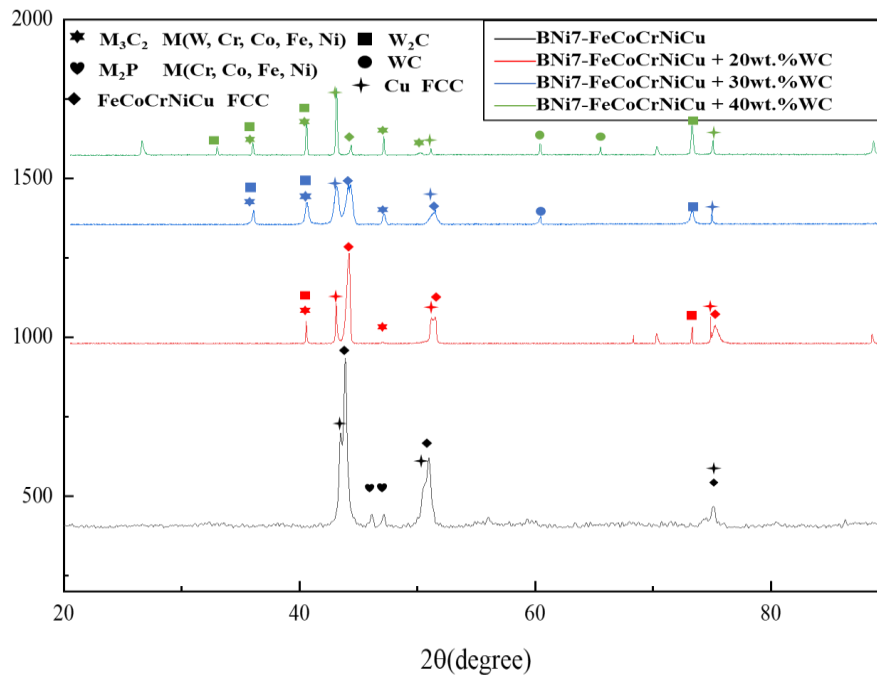


图 5-9 不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 复合钎涂层的 XRD 图谱

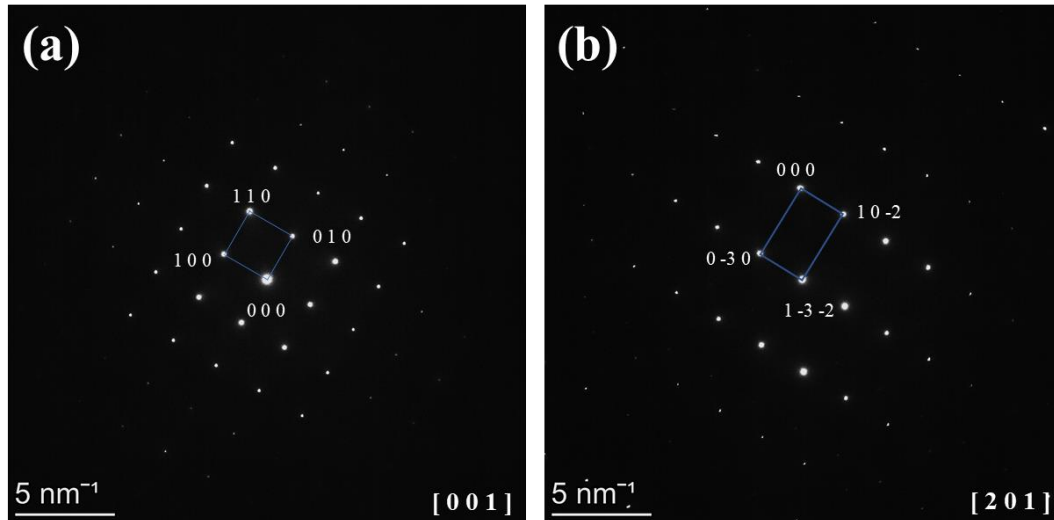


图 5-10 Cr_7C_3 的衍射斑点：(a) $[001]$ 晶向，(b) $[201]$ 晶向

5.3.2 WC-BNi7-FeCoCrNiCu 磨损形貌及性能分析

图 5-11 为不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨损形貌，其中 5-11a、b、c 为三维重构形貌，d、e、f 为对应的磨损微观形貌。从三维重构形貌中可以发现各涂层磨损宽度分别约为 $600\ \mu\text{m}$ 、 $550\ \mu\text{m}$ 、 $300\ \mu\text{m}$ 。而从显微形貌可以看到，摩擦副脱落的主要承载区域宽度约为 $110\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ 、 $80\ \mu\text{m}$ 。从图中可以发现，随着 WC 添加量的增加，BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨损宽度减小，表明 WC 的加入有效地提高了 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的耐磨性，减少了涂层的材料转移。从 5-11d、e 中可以看出，由于 WC 添加量较低，磨损中出现了大量的磨屑，同时大块碎屑被摩擦副压入磨损轨道，这是因为在摩擦过程中剪切力和法相载荷超过了 M_3C_2 的承载极限。而 5-11f 中，磨损宽度明显减小。表明随着 WC 含量的增加，涂层对塑性变形的阻力增强，因此碎屑大量减少。

图 5-12 为不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的摩擦系数曲线。图 5-12d 为平滑后的曲线，对比后可以发现，三个涂层的摩擦系数均约为 0.2，差异不大。这种现象是由于，涂层内的 WC 被全部溶解，产生了大量的金属碳化物，这些原位生成的碳化物在涂层内弥散分布，导致涂层的抵抗剪切力和法相载荷的能力更均匀，因此其摩擦系数普遍偏低。

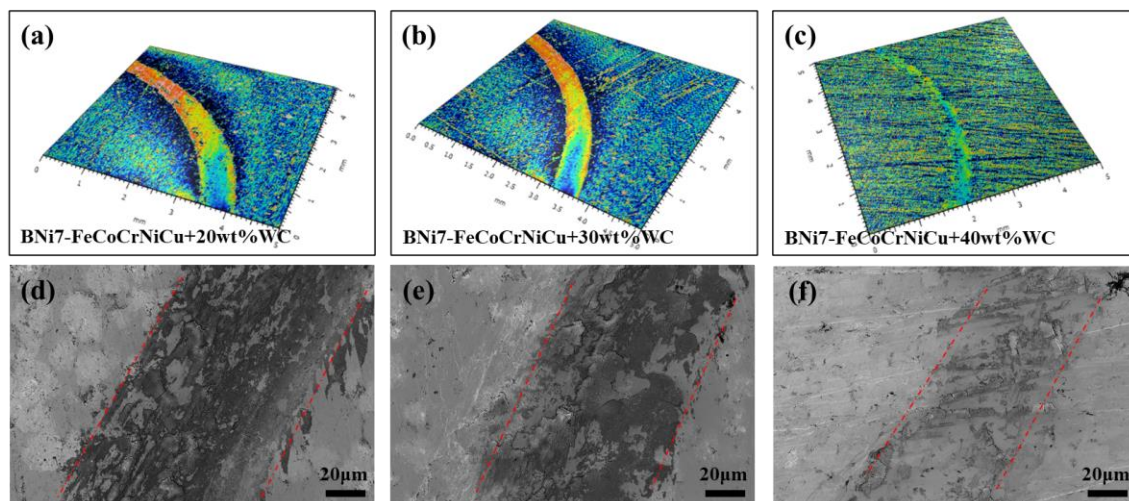


图 5-11 不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨痕形貌：
(a、d) 20 wt.%, (b、e) 30 wt.%, (c、f) 40 wt.%

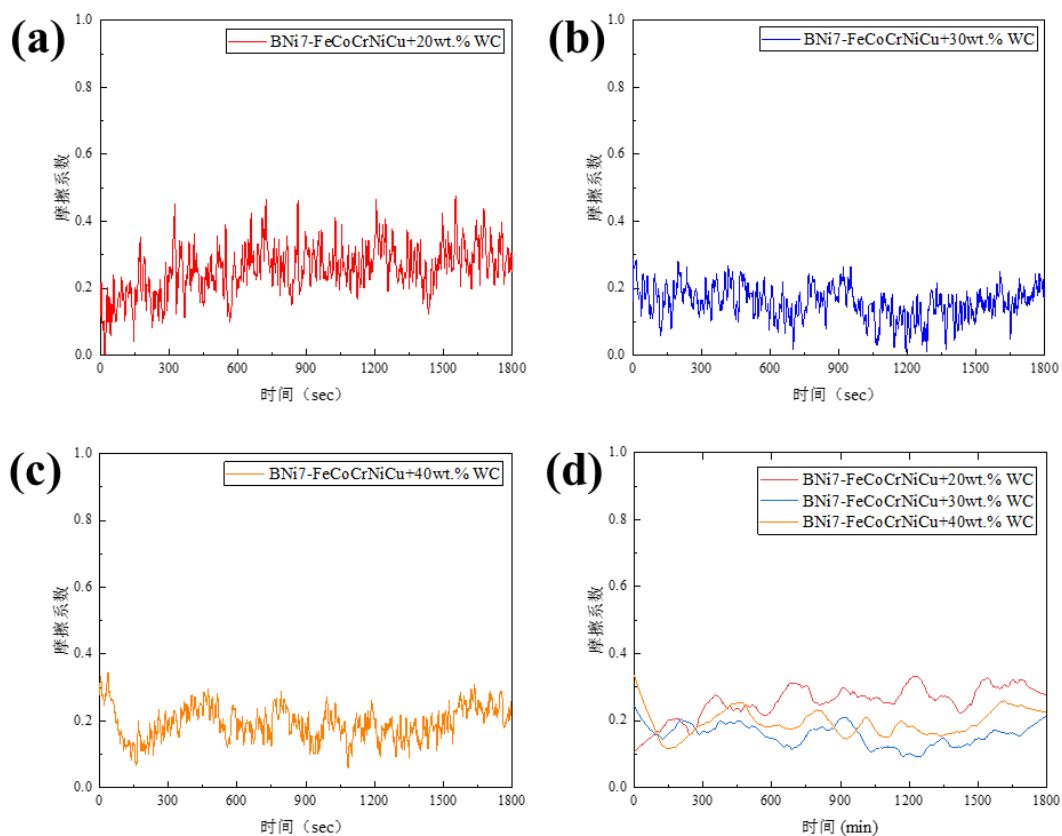


图 5-12 不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 摩擦磨损曲线：
(a) 20 wt.%, (b) 30 wt.%, (c) 40 wt.% (d) 迭代平滑曲线

5.4 小结

本章分别研究了 WC 的添加量对 Cu-FeCoCrNiCu 与 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂

层显微组织及耐磨性的影响，可得出如下结论：

（1）随着 WC 添加量的增加，Cu-FeCoCrNiCu 与 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的孔隙均发生的增加。

（2）对不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层形貌分析，结果表明，WC 颗粒表面出现了轻微溶解，并与 FeCoCrNiCu 反应生成了 M_3C_2 。而 Cu-FeCoCrNiCu+40 wt.% WC 时，WC 内部向 W_2C 转变。

（3）对不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层形貌分析，结果表明，WC 颗粒发生了完全溶解，全部转变成 M_3C_2 ，并在 M_3C_2 的附近生成了 Cr_7C_3 。当 WC 添加量达到 40 wt.% 时，出现少量未完全溶解的 W_2C 。

（4）不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨痕宽度分别约为 750 μm 、600 μm 、400 μm 。为不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨痕宽度分别约为 600 μm 、550 μm 、300 μm 。

结论

本论文从钎焊温度和保温时间、Cu 和 BNi7 的添加、WC 颗粒的添加三个方面深入探究了 FeCoCrNiCu 高熵合金钎涂层的微观组织和力学性能。研究发现：

(1) FeCoCrNiCu 钎涂层主要由两个 FCC 相组成，分别为高熵相和析出的富 Cu 相。其中，富 Cu 相从 FeCoCrNiCu 析出是由于 Cu 元素与其他元素的二元混合焓为正，而 Co、Fe、Ni、Cr 元素之间的混合焓为负，Cu 元素在 FeCoCrNiCu 晶体中并不稳定，因此被排斥形成偏析。随着保温时间的增加，涂层孔隙率持续降低（20 min-7.57%，60 min-5.72%，100 min-3.60%）。剪切强度呈现了先上升后下降的趋势（20 min-78.58 MPa、60 min-116.28 MPa、100 min-98.24 MPa），在 60 min 时达到最高。随着钎焊温度的增加，涂层孔隙率呈先下降后上升而剪切强度呈先上升后下降趋势（1140℃-6.17%-89.93 MPa，1160℃-5.72%-116.28 MPa，1180℃-5.98%-106.56 MPa）。由于 FeCoCrNiCu 钎涂层剪切强度受到孔隙率和组织结构共同调控作用，当孔隙率过高时，剪切应力优先沿着缺陷传播，从而导致剪切强度低，而当 Cu 原子过度析出，尽管涂层孔隙率低，但是剪切应力可以持续沿着软质的 Cu 组织传播导致剪切强度下降。因此，在 1160℃和 60 min 保温的工艺条件下，钎涂层可获得最优的力学性能。

(2) FeCoCrNiCu 合金中添加 Cu 和 BNi7 能显著改善涂层的孔隙率和剪切强度。随着 Cu 添加比例的增加，FeCoCrNiCu 钎涂层孔隙率持续降低，剪切强度呈先上升后下降的趋势，在 12.5 wt.%时达到最高的 181.63 MPa。随着 BNi7 添加比例的增加，FeCoCrNiCu 钎涂层孔隙率呈现先下降后上升而剪切强度呈现了先上升后下降，在 12.5 wt.%时同时达到极值 1.20%、331.57 MPa。当 Cu 添加比例超过 12.5 wt.%时，对涂层孔隙率的稀释效果减弱；BNi7 对于孔隙的稀释作用更强，但是超过 12.5 wt.%后由于对 Cu 析出的抑制作用导致孔隙率上升。相较于 FeCoCrNiCu 钎涂层，Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的剪切强度和耐磨性能均得到了明显的提升，前者分别上升了 56.2%和 185.15%，相对应的磨损量减少约 20.55%和 29.59%。BNi7 的添加能显著提高涂层的结合强度和耐磨性，由于 BNi7-FeCoCrNiCu 产生了 M_2P 密排六方相，使得涂层支撑能力更优，从而表现出了更好的力学性能。

(3) 进一步在 Cu-FeCoCrNiCu 和 BNi7-FeCoCrNiCu 中添加 WC 颗粒, 研究了 WC 颗粒添加量对钎涂层耐磨性能的影响。结果显示, 不同 WC 添加量的 Cu-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨痕宽度分别约为 750 μm 、600 μm 、400 μm 。随着 WC 添加量的增加, 涂层磨痕宽度逐渐减小、孔隙率不断增加, WC 表面生成的 M_3C_2 逐渐变薄且内部开始向 W_2C 转变。不同 WC 添加量的 BNi7-FeCoCrNiCu 钎涂层的磨痕宽度分别约为 600 μm 、550 μm 、300 μm 。当 WC 添加量为 20、30 wt.% 时, WC 颗粒发生完全溶解生成 M_3C_2 和 Cr_7C_3 , 当 WC 添加量上升至 40 wt.%, 涂层内出现少量 W_2C 。WC 的添加有效提升了涂层的硬度和耐磨性, 但 WC 添加量的增加也会导致孔隙率的升高, 因此需要在提高性能和控制孔隙率之间找到平衡。

综上, 通过对 FeCoCrNiCu 高熵合金涂层进行多方面的优化, 本研究成功地提升了其在极端环境下的应用性能, 具有重要的实际应用价值。特别是 BNi7 和 WC 颗粒的添加, 在显著提高涂层的结合强度和耐磨性能的同时, 也为高熵合金涂层材料的研发提供了新的方向。此外, 该研究结果不仅为 FeCoCrNiCu 高熵合金涂层的应用提供了理论依据, 也为其他高熵合金涂层的开发和应用提供了参考。

参考文献

- [1] 刘一帆, 常涛, 刘秀波, 等. 高熵合金涂层的摩擦学性能研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 156-169.
- [2] 文杨昊. 金属材料的腐蚀与防护分析[J]. 世界有色金属, 2021(12): 192-193.
- [3] 王星星, 武胜金, 李帅, 等. 功能性钎涂技术的研究进展与应用现状[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 72-83.
- [4] 高熵合金在钎焊和表面工程领域的应用研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(8): 1-10.
- [5] 张志彬, 张毅勇, 鲁楠, 等. 高熵合金化合物薄膜研究现状与展望[J]. 材料保护, 2022, 55(12): 132-141.
- [6] Oladijo S S, Mwema F M, Jen T C, et al. Nanoscale surface dynamics of RF-magnetron sputtered CrCoCuFeNi high entropy alloy thin films[J]. Materials Today Communications, 2022, 33: 104523.
- [7] Liao W B, Xu C H, Wang T L, et al. Oxidation influences on the microstructure and mechanical properties of W-Nb-Mo-Ta-V-O refractory high-entropy alloy films[J]. Vacuum, 2023, 207: 111586.
- [8] Yoosefan F, Ashrafi A, Monir Vaghefi S M. Microstructure and Corrosion Properties of Electrodeposited CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Coatings[J]. Frontiers in Materials, 2022, 9: 891011.
- [9] Soare V, Burada M, Constantin I, et al. Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 533-539.
- [10] 陈宇鹏, 谢楚炎, 杜鹏程, 等. 基于超音速火焰喷涂的飞机燃油泵电机转轴修复技术研究[J]. 材料保护, 2024, 57(2): 148-153+161.
- [11] 安国升, 周兰, 钟云, 等. 氧化铝封孔对大气等离子喷涂热障涂层抗高温氧化性能的影响[J]. 有色金属工程, 2023, 13(12): 10-17.
- [12] 郑涛, 王顺, 周宁, 等. 大气等离子喷涂工艺对纳米结构和传统 Yb₂SiO₅ 涂

- 层微观结构的影响[J]. 热喷涂技术, 2023, 15(4): 107-118.
- [13] Zhang G, Liu H, Tian X, et al. Microstructure and Properties of AlCoCrFeNiSi High-Entropy Alloy Coating on AISI 304 Stainless Steel by Laser Cladding[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(1): 278-288.
- [14] Liu H, Liu J, Li X, et al. Effect of heat treatment on phase stability and wear behavior of laser clad AlCoCrFeNiTi0.8 high-entropy alloy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 392: 125758.
- [15] Liu N, Zhang N, Shi M, et al. Microstructure and Tribological Properties of Plasma Cladding FeCoNiCr-x(TiC) Composite Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2022, 31(5): 1649-1661.
- [16] Xie Y, Wen X, Huang B, et al. Microstructure, hardness and corrosion properties of AlCoCrFeNi2.1YHf high-entropy alloy coating prepared by plasma cladding[J]. Materials Letters, 2023, 330: 133356.
- [17] 王星星, 田家豪, 武胜金, 等. WC 含量对 WC 增强镍基复合涂层界面组织的影响[J]. 焊接学报, 2024, 45(1): 40-46+131-132.
- [18] 王星星, 李阳, 武胜金, 等. 镍/碳化钨钎涂层界面行为与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53(1): 215-222.
- [19] 吴奇隆, 董显, 张雷, 等. WC 对感应钎涂金刚石涂层组织及性能的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2023, 43(5): 579-585.
- [20] 龙伟民, 刘大双, 吴爱萍, 等. 金刚石粒度及添加量对大气环境感应钎涂层耐磨性的影响[J]. 机械工程学报, 2023, 59(12): 225-235.
- [21] 秦建, 龙伟民, 魏世忠, 等. 激光钎涂金刚石的涂层形成行为及其机理分析[J]. 焊接学报: 1-9.
- [22] 武胜金. 农机构件用镍基复合钎涂层制备工艺及组织性能研究[D]. 华北水利水电大学, 2023.
- [23] 宋建岭, 林三宝, 杨春利, 等. 铝合金/不锈钢预涂层钨极氩弧熔钎焊接头的特性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(7): 1209-1215.
- [24] 黄俊兰, 龙伟民, 路全彬, 等. P 掺杂对镍基合金-WC 复合涂层组织及性能的影响[J]. 焊接, 2018(11): 26-30+66.

- [25] 周许升, 邹伟, 龙伟民, 等. WC 粒度对 WC-Ni 钎涂耐磨涂层组织性能的影响[J]. 电焊机, 2018, 48(3): 205-210.
- [26] 丁天然, 黄俊兰, 路全彬, 等. YG8 硬质颗粒增强镍基合金-WC 复合涂层的组织与性能研究[J]. 超硬材料工程, 2018, 30(5): 20-25.
- [27] 侯立宁. B4C 含量对 B4C 增强 Ni 基合金钎涂层的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 49-51.
- [28] 陈川辉, 张林进, 李庆棠, 等. Ni 基 WC 涂层组成及分布对耐磨性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2012, 34(6): 42-47.
- [29] 杨超, 赵宝荣, 付克勤, 等. 钨合金穿甲弹侵彻装甲反向喷溅金属流的性态[J]. 兵器材料科学与工程, 2003(3): 3-6.
- [30] 高志廷. 金刚石三维分布及金刚石刀具钎焊研究[D]. 河南科技大学, 2014.
- [31] 潘蕾, 陈锋, 陶杰, 等. 45 钢表面钎焊 WC/CuMnNi 涂层的研究[J]. 复合材料学报, 2002(4): 114-117.
- [32] 齐剑钊. WC 增强 Cu 基钎涂涂层的绿色技术研究[D]. 机械科学研究总院, 2012.
- [33] 徐德生, 任露泉, 邱小明, 等. WC/Cu 基仿生非光滑耐磨复合涂层的研究[J]. 农业机械学报, 2004(6): 148-151.
- [34] 徐德生. 仿生非光滑耐磨复合涂层的研究[D]. 吉林大学, 2005.
- [35] Pei X jun, Huang J hua, Zhang J gang, et al. A study of Ti-Ni-Si coatings by reactive braze coating process[J]. Materials Letters, 2006, 60(17): 2240-2242.
- [36] 裴新军, 黄继华, 张建纲, 等. 反应钎涂碳化物/铁基合金复合涂层的组织结构[J]. 材料热处理学报, 2005(6): 113-116.
- [37] Zhang D Q, Liu T, Joo H G, et al. Microstructure and corrosion resistance of the brazed WC composite coatings in aerated acidic chloride media[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 35: 246-250.
- [38] 李伟强, 程楠, 黄继华, 等. 铁基自熔合金涂层 T/M-GSA 电弧钎涂研究[J]. 焊接, 2015(2): 29-33+70.
- [39] 胡亮亮, 沈承金, 董衍林, 等. 硼酐对感应熔覆铁基合金涂层组织和性能的影响[J]. 热处理, 2013, 28(1): 37-40.

- [40] Zhou R, Jiang Y, Lu D. The effect of volume fraction of WC particles on erosion resistance of WC reinforced iron matrix surface composites[J]. *Wear*, 2003, 255(1): 134-138.
- [41] 王星星, 杜全斌, 彭进, 等. AgCuZnSn 钎料的热力学特性[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6): 1159-1167.
- [42] 陈力. 真空钎焊 (WC-10Ni) +AgCuTi/Cu 包覆涂层热疲劳行为研究[D]. 江苏科技大学, 2023.
- [43] 吕志勇. 活性涂层钎料的制备及其钎焊金刚石膜的研究[D]. 河北工业大学, 2004.
- [44] 卢广林. 立方氮化硼仿生耐磨复合材料的制备及其研究[D]. 吉林大学, 2011.
- [45] 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.
- [46] Singh S, Wanderka N, Murty B S, et al. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(1): 182-190.
- [47] Tong C J, Chen Y L, Yeh J W, et al. Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(4): 881-893.
- [48] Chen S T, Tang W Y, Kuo Y F, et al. Microstructure and properties of age-hardenable AlxCrFe1.5MnNi0.5 alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527: 5818-5825.
- [49] Liu C M, Wang H M, Zhang S Q, et al. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 583: 162-169.
- [50] Nong Z S, Lei Y N, Zhu J C. Wear and oxidation resistances of AlCrFeNiTi-based high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 101: 144-151.
- [51] Huang P K, Yeh J W, Shun T T, et al. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(1-2): 74-78.

- [52] Huang C, Zhang Y, Shen J, et al. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1389-1395.
- [53] Hsu Y J, Chiang W C, Wu J K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCux high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(1): 112-117.
- [54] Chen Y Y, Duval T, Hung U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(9): 2257-2279.
- [55] Shi P, Yu Y, Xiong N, et al. Microstructure and tribological behavior of a novel atmospheric plasma sprayed AlCoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite coatings[J]. Tribology International, 2020, 151: 106470.
- [56] Qiu X. Microstructure, hardness and corrosion resistance of Al₂CoCrCuFeNiTi_x high-entropy alloy coatings prepared by rapid solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 359-364.
- [57] Löbel M, Lindner T, Mehner T, et al. Microstructure and Wear Resistance of AlCoCrFeNiTi High-Entropy Alloy Coatings Produced by HVOF[J]. Coatings, 2017, 7(9): 144.
- [58] Chen L, Bobzin K, Zhou Z, et al. Wear behavior of HVOF-sprayed Al_{0.6}TiCrFeCoNi high entropy alloy coatings at different temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 215-222.
- [59] Hsu W L, Yang Y C, Chen C Y, et al. Thermal sprayed high-entropy NiCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_{1.5}SiAlTi_{0.2} coating with improved mechanical properties and oxidation resistance[J]. Intermetallics, 2017, 89: 105-110.
- [60] Huang C, Zhang Y, Vilar R, et al. Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V substrate[J]. Materials & Design, 2012, 41: 338-343.
- [61] Zhang H, Pan Y, He Y, et al. Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Applied Surface Science,

- 2011, 257(6): 2259-2263.
- [62] Srivastava M, Jadhav M, Chethan, et al. Synthesis and properties of high velocity oxy-fuel sprayed FeCoCrNi2Al high entropy alloy coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 378: 124950.
- [63] Li Z. Designing and understanding novel high-entropy alloys towards superior properties[C]//Talk at Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik. 2017.
- [64] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [65] Li J, Huang Y, Meng X, et al. A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(8): 1900343.
- [66] Guo Y, Shang X, Liu Q. Microstructure and properties of in-situ TiN reinforced laser cladding CoCr2FeNiTix high-entropy alloy composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 344: 353-358.
- [67] Li X, Feng Y, Liu B, et al. Influence of NbC particles on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 485-494.
- [68] Cheng J, Liu D, Liang X, et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of in situ synthesized TiC–TiB2/CoCrCuFeNi high entropy alloy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 281: 109-116.
- [69] Li T, Liu Y, Liu B, et al. Microstructure and Wear Behavior of FeCoCrNiMo0.2 High Entropy Coatings Prepared by Air Plasma Spray and the High Velocity Oxy-Fuel Spray Processes[J]. Coatings, 2017, 7(9): 151.
- [70] Xiao J K, Tan H, Wu Y Q, et al. Microstructure and wear behavior of FeCoNiCrMn high entropy alloy coating deposited by plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125430.
- [71] Patel P, Alidokht S A, Sharifi N, et al. Microstructural and Tribological Behavior of Thermal Spray CrMnFeCoNi High Entropy Alloy Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2022, 31(4): 1285-1301.

- [72] Wang J, Zhang B, Yu Y, et al. Study of high temperature friction and wear performance of (CoCrFeMnNi)₈₅Ti₁₅ high-entropy alloy coating prepared by plasma cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 384: 125337.
- [73] Löbel M, Lindner T, Lampke T. High-temperature wear behaviour of AlCoCrFeNiTi_{0.5} coatings produced by HVOF[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 403: 126379.
- [74] 杨云龙, 王刚, 檀财旺, 等. CoFeCrNiCu 高熵钎料钎焊 ZrB₂-SiC/Nb 接头组织及性能研究[J]. 稀有金属, 2022, 46(3): 306-314.
- [75] 张骁, 刘亮, 商剑, 等. 热处理对双 FCC 相 CoCrFeNiCu 高熵合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(2): 157-160.
- [76] 李娟, 赵宏龙, 周念, 等. CoCrFeNiCu 高熵合金与 304 不锈钢真空扩散焊[J]. 金属学报, 2021, 57(12): 1567-1578.
- [77] Zheng M, Zhang H, Gao Y, et al. Influence of porous high entropy alloy coating on wetting behavior and interfacial microstructure of Al-Si alloy on steel substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 912: 165154.
- [78] Li Juan L S. Microstructure and Diffusion Mechanism of CoCrCuFeNi HEA Joints Diffusion Welded Using Co Filler[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(4): 1176-1183.
- [79] Thangaraju S, Bouzy E, Hazotte A. Phase Stability of a Mechanically Alloyed CoCrCuFeNi High Entropy Alloy[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(8): 1700095.
- [80] Rice S A. Dynamical Theory of Diffusion in Crystals[J]. Physical Review, 1958, 112(3): 804-811.
- [81] 陶文静, 张伟强, 付华萌. Cu 和 Ni 原子在高熵合金 CuCoCrFeNi 中的扩散行为[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(11): 34-39.
- [82] Meng C, Song Z, Wang G, et al. Microstructure and properties of CoCrFeNiCu high-entropy alloy coating prepared by induction cladding[J]. Materials Letters, 2022, 314: 131896.
- [83] 李哲. 热处理及强磁场对 CuCoCrFeNi 高熵合金再结晶的影响[D]. 沈阳理工

- 大学, 2017.
- [84] 付瑞涛. CoCrFeNi 多组元合金熔覆层对铸铁表面强化应用[D]. 西安工业大学, 2023.
- [85] Huiting Zhenga, Ruirun Chena, b, *, Gang Qina, Xinzhong Li. Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solidification[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020(38): 19-27.
- [86] Lei Y, Hu S P, Yang T L, et al. Vacuum diffusion bonding of high-entropy Al_{0.85}CoCrFeNi alloy to TiAl intermetallic[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2020, 278: 116455.
- [87] Kan A, Ogawa H, Ohsato H, et al. Influence of M (M=Zn and Ni) Substitution for Cu on Microwave Dielectric Characteristics of Yb₂Ba(Cu_{1-x}M_x)O₅ Solid Solutions[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40(9S): 5774.
- [88] Ma X, Li W, Ren C, et al. Study of iron group transition metal phosphides (M₂P, M = Ni, Co, Fe) for boosting photocatalytic H₂ production[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 316: 123805.
- [89] Su'a T, Poli M N, Brock S L. Homogeneous Nanoparticles of Multimetallic Phosphides via Precursor Tuning: Ternary and Quaternary M₂P Phases (M = Fe, Co, Ni)[J]. ACS Nanoscience Au, 2022.
- [90] Yin J, Wu B, Wang Y, et al. Novel elastic, lattice dynamics and thermodynamic properties of metallic single-layer transition metal phosphides: 2H-M₂P (Mo₂P, W₂P, Nb₂P and Ta₂P)[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2018, 30(13): 135701.
- [91] Hong C W, Heo Y U, Heo N H, et al. Precipitation correlation between MC carbide and Nb-rich M₂P phosphide in a TP347H austenitic stainless steel[J]. Materials Characterization, 2017, 124: 192-205.
- [92] Lin C C, Chen R B, Shiue R K. A wettability study of Cu/Sn/Ti active braze alloys on alumina[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(9): 2145-2150.
- [93] Wu Y D, Cai Y H, Chen X H, et al. Phase composition and solid solution

- strengthening effect in TiZrNbMoV high-entropy alloys[J]. *Materials & Design*, 2015, 83: 651-660.
- [94] Kumar J, Linda A, Sadhasivam M, et al. The effect of Al addition on solid solution strengthening in CoCrFeMnNi: Experiment and modelling[J]. *Acta Materialia*, 2022, 238: 118208.
- [95] Meng C, Song Z, Qiu X, et al. Effect of Cu content on microstructure and properties of CoCrFeNiCux high-entropy alloy coatings prepared by induction cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 934: 167896.
- [96] Muntean R, Pascal D T, Kazamer N, et al. Sliding Wear Behavior of High-Temperature Vacuum-Brazed WC-Co-NiP Functional Composite Coatings[J]. *Materials*, 2021, 15(1): 88.
- [97] Zhu S, Hui J, Sun X, et al. Effect of phase transformation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy on mechanical properties of WC-CoCrFeNiAl composites[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(20): 32388-32398.
- [98] Wagner C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)[J]. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1961, 65(7-8): 581-591.
- [99] Yan X, Zheng Y, Qiu Y, et al. Role of reinforcement on the microstructure of WC reinforced Fe-based composite coating prepared by direct energy deposition[J]. *Materials Characterization*, 2024, 209: 113731.
- [100] Bartkowski D, Bartkowska A, Jurči P. Laser cladding process of Fe/WC metal matrix composite coatings on low carbon steel using Yb: YAG disk laser[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 136: 106784.
- [101] Yan H, Liu K, Zhang P, et al. Fabrication and tribological behaviors of Ti₃SiC₂/Ti₅Si₃/TiC/Ni-based composite coatings by laser cladding for self-lubricating applications[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 126: 106077.
- [102] Zhu L, Wang S, Pan H, et al. Research on remanufacturing strategy for 45 steel gear using H13 steel powder based on laser cladding technology[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 49: 344-354.

- [103] Mao C, Zhou F, Hu Y, et al. Tribological behavior of cBN-WC-10Co composites for dry reciprocating sliding wear[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 6447-6458.
- [104] Ma G, Cui H, Jiang D, et al. The evolution of multi and hierarchical carbides and their collaborative wear-resisting effects in CoCrNi/WC composite coatings via laser cladding[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103223.

攻读硕士学位期间发表的学位论文目录

- [1] 王刚, 丁慕晗, 张俊杰, 等. SiC 添加对 W/AgCuTi/Cu 钎焊接头组织与力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2023, 44 (5) : 55-61+132.

致谢

在此，我衷心感谢我的导师王刚教授，感谢他在整个研究期间给予我宝贵的指导和无私的帮助。王刚教授不仅在学术上给予我深刻的见解，还在生活上给予我许多关怀和支持。他严谨的学术态度、深邃的专业知识以及对研究的热情深深影响了我，让我受益匪浅。同时，我还要感谢我的第二导师赵禹副教授，感谢他在我最后的学习生涯中充当了亦师亦友的角色。赵禹副教授在从选题到论文最终定稿，始终耐心点播指导，并提供了充足的试验经费和研究思路。

我还要感谢实验室的所有同门和伙伴们，在研究过程中提供了很多帮助和支持。感谢他们在实验设计、数据分析以及论文撰写过程中给予的建议和帮助。他们在研究中的合作和在生活中的陪伴，使我的研究和生活充满乐趣和动力。

此外，我要感谢安徽工程大学，因为他们的优秀的试验平台使我的研究得以顺利进行。他们的支持不仅为我的研究提供了必要的试验仪器保障，也给了我在学术道路上探索和前进的勇气。

最后，我要感谢我的家人，尤其是我的父母和张秀云同志，他们对我的学业和生活给予了无限的支持和鼓励。在我遇到困难和挑战时，是他们给了我力量和勇气，使我能够坚持下去并完成这篇硕士学位论文。

这篇论文的完成，离不开所有这些人的帮助和支持。我再次向所有给予我帮助和支持的人表示最深切的感谢。