

纳米TiC与B对激光熔覆FeCoCrNiCu复合涂层组织及摩擦学性能的影响

李嘉乐 刘秀波 程巍 郑军

Effects of nano-TiC and B on microstructure and tribological properties of laser cladding FeCoCrNiCu composite coatings

LI Jiale, LIU Xiubo, CHENG Wei, ZHENG Jun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光熔覆 $(\text{CrFeNiAl})_{100x}\text{Mo}_x$ 高熵合金涂层的组织及耐磨耐蚀性能

Microstructure, wear and corrosion resistance of $(\text{CrFeNiAl})_{100x}\text{Mo}_x$ high-entropy alloy coatings by laser cladding

复合材料学报. 2023, 40(11): 6311–6323 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230222.008>

AZ31镁合金表面激光熔覆Al-TiC复合涂层微观组织与腐蚀性能

Microstructure and corrosion properties of the laser cladding Al-TiC composite coating on AZ31 magnesium alloy

复合材料学报. 2023, 40(2): 959–969 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220410.002>

Ti811和TC4钛合金基材属性对激光熔覆自润滑耐磨复合涂层组织与性能的影响

Effect of Ti811 and TC4 titanium alloy substrate on microstructures and properties of laser cladding self-lubricating composite coatings

复合材料学报. 2022, 39(12): 5984–5995 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211201.003>

316L表面激光熔覆NiTi合金涂层的组织结构及元素占位

Research on microstructure and site preference of NiTi alloy coating on 316L by laser cladding

复合材料学报. 2024, 41(2): 1030–1037 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.003>

Y_2O_3 对钛基激光熔覆层组织及性能的影响

Effect of Y_2O_3 on microstructure and properties of Ti-based laser cladding layer

复合材料学报. 2020, 37(6): 1390–1400 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190920.001>

电子束重熔对机械合金化法制备TiC/Ti复合涂层组织及摩擦性能的影响

Effect of electron beam remelting on microstructure and tribological properties of TiC/Ti composite coating prepared by mechanical alloying

复合材料学报. 2019, 36(1): 167–177 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000

纳米 TiC 与 B 对激光熔覆 FeCoCrNiCu 复合涂层组织及摩擦学性能的影响



分享本文

李嘉乐¹, 刘秀波^{*1}, 程巍¹, 郑军^{*2}

(1. 中南林业科技大学 材料表面科学与技术湖南省重点实验室, 长沙 410004; 2. 安徽工业大学 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 马鞍山 243002)

摘要: 为研究纳米 TiC 与 B 元素对 FeCoCrNiCu 高熵合金涂层的影响, 采用激光熔覆技术在 Q235 基体制备 FeCoCrNiCuB_x ($x = 1, 3, 5$ at%) 和 FeCoCrNiCu-xTiC ($x = 5, 10, 15$ wt%) 涂层, 并选取性能最好的 FeCoCrNiCuB_{0.5} 和 FeCoCrNiCu-15wt%TiC 进行分析。结果表明添加纳米 TiC 与 B 都会使晶粒细化, 提高涂层的冶金结合性能。FeCoCrNiCu(HEA)、FeCoCrNiCuB_{0.5}(B5)、FeCoCrNiCu-15wt%TiC(T15) 涂层的显微硬度分别是 217.95、343.98 和 531.65HV_{0.5}。T15 涂层室温下摩擦系数仅为 0.549, 且表面更加光整, 磨损机制主要为磨粒磨损; 600°C 下 T15 涂层摩擦系数为 0.279, 磨损率为 15.28×10^{-5} mm³/N·m, 磨损机制为磨粒磨损、疲劳磨损和氧化磨损。B5 涂层在室温下的摩擦系数最低, 仅为 0.425, 磨损机制主要为磨粒磨损和疲劳磨损; 在 600°C 下 B5 涂层摩擦系数为 0.255, 磨损率为 6.96×10^{-5} mm³/N·m, 磨损机制主要为氧化磨损和磨粒磨损。在 B5 涂层表面生成 B₂O₃ 自润滑相, 其在高温下熔化形成低粘度液体, 形成润滑膜, 隔离接触面, 减少直接接触和粘附, 是显著提高其摩擦学性能的主要原因。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金涂层; 纳米 TiC; B 元素; 摩擦学性能

中图分类号: TG146; TB331

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)00-0001-13

Effects of nano-TiC and B on microstructure and tribological properties of laser cladding FeCoCrNiCu composite coatings

LI Jiale¹, LIU Xiubo^{*1}, CHENG Wei¹, ZHENG Jun^{*2}

(1. Hunan Key Laboratory of Material Table Interface Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Key Laboratory of Green Preparation and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: To investigate the effects of adding nano-TiC and B elements on the FeCoCrNiCu high-entropy alloy coating, laser cladding technique was employed to prepare FeCoCrNiCuB_x and FeCoCrNiCu-x wt%TiC high-entropy alloy coatings on Q235 substrate. The best-performing coatings, FeCoCrNiCuB_{0.5} and FeCoCrNiCu-15wt%TiC, were selected for discussion and analysis. The results show that the addition of nano-TiC and B both lead to grain refinement and improve metallurgical bonding properties of the coatings. The microhardness values of the FeCoCrNiCu (HEA), FeCoCrNiCuB_{0.5} (B5), and FeCoCrNiCu-15wt%TiC (T15) coatings are 217.95, 343.98 and 531.65 HV_{0.5}, respectively. The T15 coating exhibits a low friction coefficient of only 0.549 at room temperature, with a smoother

收稿日期: 2024-06-24; 修回日期: 2024-07-19; 录用日期: 2024-07-25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52075559); 湖南省重点研发计划项目 (2022GK2030); 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室开放基金 (GFST2023KF01)

National Natural Science Foundation of China (52075559); the Hunan Provincial Key Research & Development Program (2022GK2030); the Open Fund of Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education (GFST2023KF01)

通信作者: 刘秀波, 博士, 教授, 硕士生/博士生导师, 研究方向为表面工程与摩擦学 E-mail: liuxiubos@163.com;

郑军, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为表面工程与摩擦学 E-mail: Jzheng@ahut.edu.cn

引用格式: 李嘉乐, 刘秀波, 程巍, 等. 纳米 TiC 与 B 对激光熔覆 FeCoCrNiCu 复合涂层组织及摩擦学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 42(0): 1-13.

LI Jiale, LIU Xiubo, CHENG Wei, et al. Effects of nano-TiC and B on microstructure and tribological properties of laser cladding FeCoCrNiCu composite coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 42(0): 1-13(in Chinese).

surface and wear mechanism mainly attributed to abrasive wear. At 600°C, the friction coefficient of the T15 coating is 0.279, with a wear rate of $15.28 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, and the wear mechanisms include abrasive wear, fatigue wear, and oxidation wear. The B5 coating exhibits the lowest friction coefficient of 0.425 at room temperature, primarily due to abrasive wear and fatigue wear. At 600°C, the friction coefficient of B5 coating is 0.255, the wear rate is $6.96 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, and the wear mechanism is mainly abrasive wear. The B_2O_3 self-lubricating phase is formed on the surface of the B5 coating, which melts at high temperature to form a low viscosity liquid, forming a lubricating film, isolating the contact surface, reducing direct contact and adhesion, which is the main reason for significantly improving its tribological properties.

Keywords: laser cladding; high entropy alloy coating; nano-TiC; B element; tribological property

高熵合金最早是由 Yeh^[1] 和 Cantor^[2] 在 2004 年提出, 是一种由五种或五种以上原子百分比为 5%~35% 的元素组成, 具有较高混合熵体系的金属。与传统合金体系不同, 高熵合金具有四种独特的效应: 热力学上的高熵效应; 在结构上晶格畸变; 性能上的“鸡尾酒”效应; 动力学上的迟滞扩散效应。在其较高结构熵的影响下, 合金元素之间极易形成简单的固溶体, 从而具备良好的力学性能、耐腐蚀性能及摩擦学性能^[3], 其表现出优异耐磨性的能力使其在以严重磨损和磨损为特征的场景中具有吸引力^[4-6]。

由于 Fe、Co、Cr、Ni 四种元素有着相似的混合熵及原子尺寸, 在制备成高熵合金涂层的过程中容易形成单一固溶体^[7], 从而有着优异的韧性和可塑性, 是目前研究最热门的 HEAs 体系之一^[8]。但由于其硬度较低, 摩擦学性能有限, 限制了其进一步应用, 分别设计添加纳米 TiC 和 B 元素两种思路, 提高涂层的摩擦学性能。TiC 作为陶瓷相表现出高硬度、高模量 and 高温稳定性良好等优异性能。Jiang 等^[9] 通过激光表面合金化技术 (LSA) 制备 TiC 增强 FeCoCrAlCu 基涂层。结果表明, 当 TiC 的体积分数达到 50% 时, 高熵合金复合涂层的比磨损率为 $9.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 其显微硬度达到最大为 10.82 GPa, 约为 FeCoCrAlCu 涂层的 1.7 倍。此外, Wu 等^[10] 利用激光熔覆 (LC) 在 316 不锈钢 (SS) 表面制备了 CoCrFeNi、直接添加 TiC 和原位合成 TiC 增强 CoCrFeNi 高熵合金涂层 (HEACs)。研究发现, TiC 的引入显著细化了 HEA 的晶粒尺寸, 抑制了高角度晶界的形成, 显著提高了涂层的显微硬度。CoCrFeNi、D-TiC 和 I-TiC 高熵合金熔覆层的比磨损率分别比基体降低了 15.4%、38.5% 和 53.8%。刘奋军等^[11] 采用激光熔覆技术在 AZ31 镁合金表面制备 Al-TiC 复合涂层。结果表明, 含量为 Al-20 TiC (80wt%Al+20wt%TiC) 的复合涂层自腐蚀电位由基体的 -1.563 V 提升至

-1.144 V。由此可知添加碳化物作为涂层中的硬质相, 可以很大程度上提高涂层的抗腐蚀性能和摩擦学性能^[12]。此外, B 作为非金属元素, 与 FeCoCrNi 原子尺寸差异显著, 形成固溶体时引起严重的晶格畸变, 析出的硼化物具有较高的硬度和熔点。Mertgenç 等^[13] 采用反真空系统 (TIG) 熔炼法制备 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层。制备的高熵合金在 1 173 K 和 1 223 K 温度下分别进行 2 h、4 h 和 6 h 的封装渗硼处理, 其表面硬度提高了 10 倍。

基于此, 本研究设计添加硬质陶瓷相 TiC 和添加非金属元素 B 的两种思路来提高涂层的摩擦学性能。以 FeCoCrNiCu 为研究对象, 分别制备了 FeCoCrNiCuB_x ($x = 1, 3, 5 \text{ at}\%$) 和 FeCoCrNiCu-xTiC ($x = 5, 10, 15 \text{ wt}\%$), 并选取性能最佳的 FeCoCrNiCuB_{0.5} 和 FeCoCrNiCu-15 wt%TiC 进行分析, 研究了涂层内部微观组织演变和摩擦学性能。为提高 FeCoCrNiCu 涂层的摩擦学性能供了一种途径。

1 实验材料及方法

1.1 材料及样品制备

采用 Q235 钢作为基体材料, 尺寸为 $40 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ 。制备涂层所用粉末选择纯度为 99.9% 的 45~105 μm 球形单质粉末及粒径为 800 纳米的 TiC 和 B 无定形粉末。利用行星式球磨机 (DECO-PBM-V-0.4 L, China) 在转速 600 r/min, 球料比 4:1 的条件下球磨 6 h, 实现粉末的充分混合, 混合好的粉末置于真空干燥箱中在 60°C 的温度下干燥时间 8 h, 得到的混合粉末如图 1。为简化各样品名称, 后文均以 HEA、B5、T15 分别代表 FeCoCrNiCu、FeCoCrNiCuB_{0.5}、FeCoCrNiCu-15 wt%TiC, 其具体成分如表 1 所示。基体在进行激光熔覆之前, 为保证熔覆过程中充分吸收激光能量和良好的结合性能, 使用 80 目 SiC 砂纸进行表面粗化和去除氧化膜处理, 随后使用 KQ3200 E 型超声波清洗器

(昆山超声仪器有限公司,China)对 Q235 钢进行超声波清洗。采用 YLS-3 000 型光纤激光器以同步送

粉末的方式对粗化后的基体表面进行熔覆, 参数如表 2 所示。

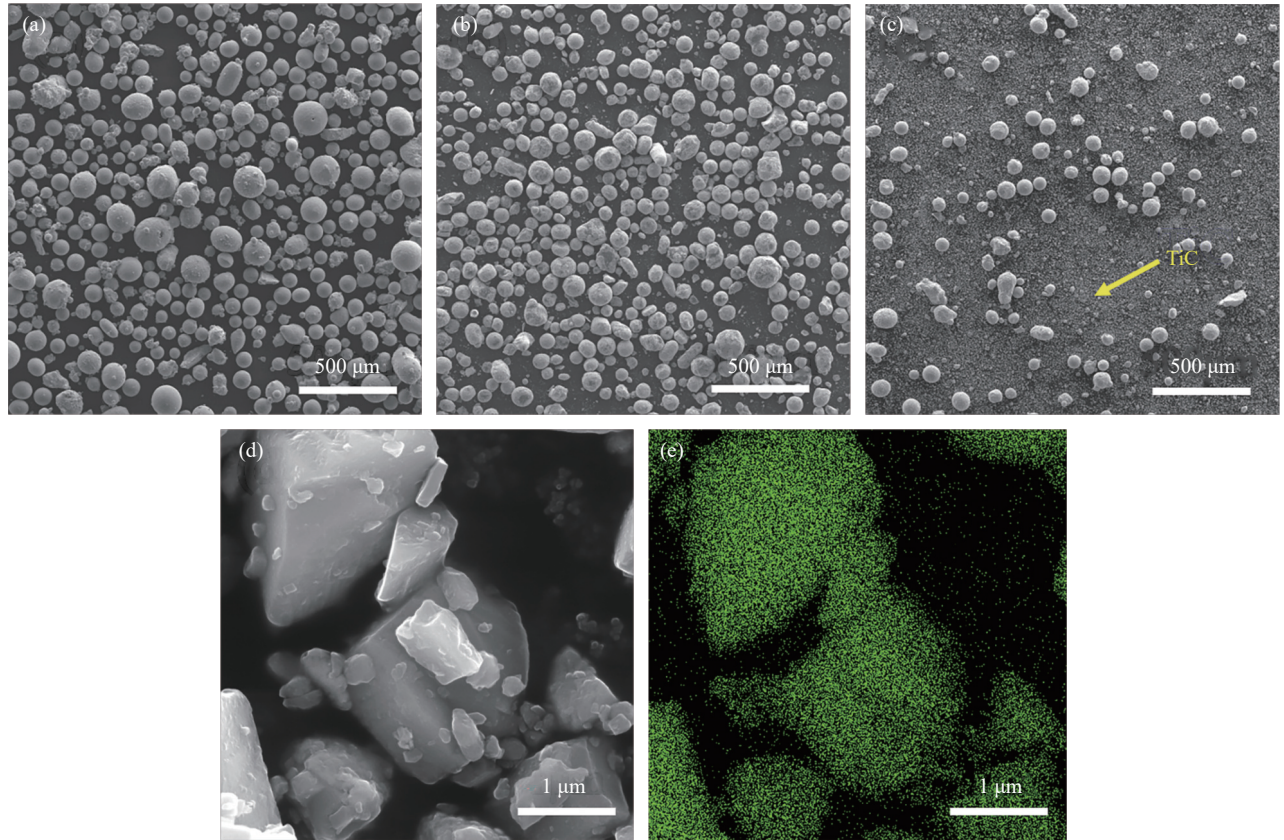


图 1 球磨 6 h 后的混合粉末形貌: (a) HEA 粉末; (b) B5 粉末; (c) T15 粉末; (d) 纳米 TiC; (e) 纳米 TiC TiK α 面扫图谱

Fig. 1 Morphologies of mixed powders after 6 h milling: (a) HEA powder; (b) B5 powder; (c) T15 powder; (d) nano-TiC; (e) EDS mapping results of nano-TiC TiK α

表 1 高熵合金涂层成分设计

Table 1 Elements composition of high-entropy alloy coatings

Coatings	Element						
	Fe	Co	Cr	Ni	Cu	B	TiC
B5/at%	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	9.10	0
T15/wt%	17	17	17	17	17	0	15

表 2 高熵合金涂层激光熔覆工艺参数

Table 2 Parameters of laser cladding of high-entropy alloy coatings

Spot Radius/mm	Laser wavelength/nm	Power/W	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	Powder feeding rate/(g·min ⁻¹)	Overlapping rate/%	Protective gas
1	514	1 800	4	10.5	50	Ar gas

1.2 微观组织表征

对涂层的微观组织进行分析, 先将样品沿截面切成 2 mm 的薄片, 并采用 XQ-2B 型金相镶嵌机(德卡精密量仪有限公司, China)进行酚醛树脂镶样包覆处理。然后将样品用由粗到细的砂纸打磨并利用金刚石抛光剂打磨至镜面, 采用王水

($V_{\text{浓盐酸}} : V_{\text{浓硝酸}} = 3 : 1$) 浸泡 1.5 min, 对截面进行晶界腐蚀处。上述预处理完成后, 涂层截面形貌采用 mira4 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, Tascan, Czech Republic) 对涂层截面特征区域进行观察, 并辅以 Aztec one 型能谱仪 (EDS, Oxford, Britain) 对特征区域的元素分布和组成进行分析。

1.3 磨损实验及表征

采用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机 (中科凯华, China) 在室温 (Room temperature, RT) 和 600℃ 高温 (High temperature, HT) 下球盘式干摩擦磨损试验, 实验参数: 载荷 5 N, 磨损时间 30 min, 旋转半径 3 mm, 转速 560 r/min。本文所采用的对磨球为直径为 5 mm 的 Si₃N₄ 陶瓷球。在磨损试验时候, 材料磨损量则通过 MT-500 型探针式表面磨痕仪 (中科凯华, 中国) 测定其磨痕轮廓, 得到磨损体积, 并通过下式计算磨损率:

$$W = \frac{V}{F \times L} = \frac{2\pi RS}{F \times L} \quad (1)$$

式中, V 为磨损体积 (mm³), F 为磨损过程中施加的法向力 (N), L 为磨损总行程 (m), S 为磨损的截面积 (mm²), W 为单位载荷下单位磨损行程内的磨损体积 (mm³/(N·m))。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

涂层 XRD 分析结果如图 2 所示, 结果表明, HEA 高熵合金形成的是单一的 FCC 固溶体, 其对应的晶面为 (111)、(200)、(220)。在 T15 涂层中形成了两种新物相 Cr₂₃C₆ 和 Co₃C。表明激光熔覆过程中 TiC 分解形成的 C 与涂层材料中 Cr 和 Co 反应生成 Cr₂₃C₆, 这种 M₂₃C₆ (M 为过渡金属元素) 的间隙化合物对材料的强度有着积极影响, Cr₂₃C₆ 具有高硬度、高耐磨性和耐腐蚀性^[14], 还与 Co 反应生成另一种间隙化合物 Co₃C, 同时, 图 2 可以发现 T15 涂层中存在未分解的 TiC, 进一步提升涂层的硬度和耐磨性^[15]。观察 B5 涂层的 XRD 图谱发现涂层物相为 FCC 型固溶体。选取 B5 最强特征峰进行分析, 不难看出, 添加 B 元素使得该特征峰强度减小, 且峰值逐渐向左偏移, 半宽高 (Full wave at half maximum) 值变大, 根据

下式所示的 Scherrer 公式^[16]可知, 添加 B 后晶粒尺寸减小:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (2)$$

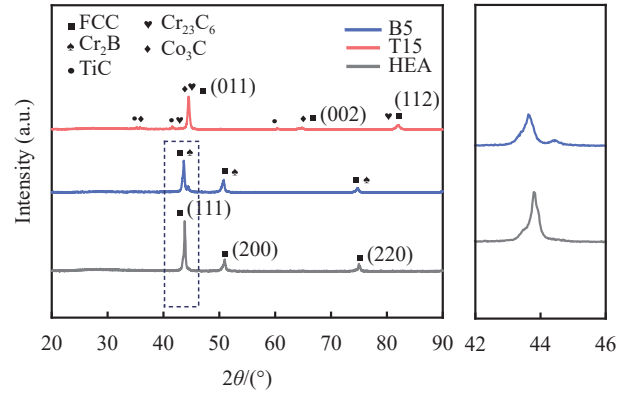


图 2 激光熔覆纳米 TiC 与 B 高熵合金涂层 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the laser clad nano-TiC and B high-entropy alloy coatings

主要原因是添加 B 原子相当于一种价电子固溶的方式, B 的价电子数为 3, 而 Fe、Co、Cr、Ni、Cu 的价电子数分别为 8、9、6、10、113。因此, 当 B 取代 Fe、Co、Cr、Ni、Cu 的晶格位置时, 会导致晶格中的价电子数减少, 使得晶格的电子云密度降低, 晶格的结合力减弱, 晶格的压缩性增大, 进而导致晶粒尺寸减小。同时, B5 涂层中含有高强度、高硬度和良好的热稳定性金属间化合物 Cr₂B^[17], 有助于提高 B5 涂层的摩擦学性能。

2.2 微观形貌

如图 3 所示, 相对于 B5 和 T15 涂层, HEA 涂层的结合区有明显的裂纹和间隙。其中 B5 涂层的厚度最小, 主要原因是 B 元素可以降低相变温度, 有利于低温快速烧结, 从而使高熵合金的晶粒尺寸减小, 提高晶界的密度和位错滑移阻力^[18]。

如图 4 所示, 相较于 HEA 涂层, B5 涂层中上

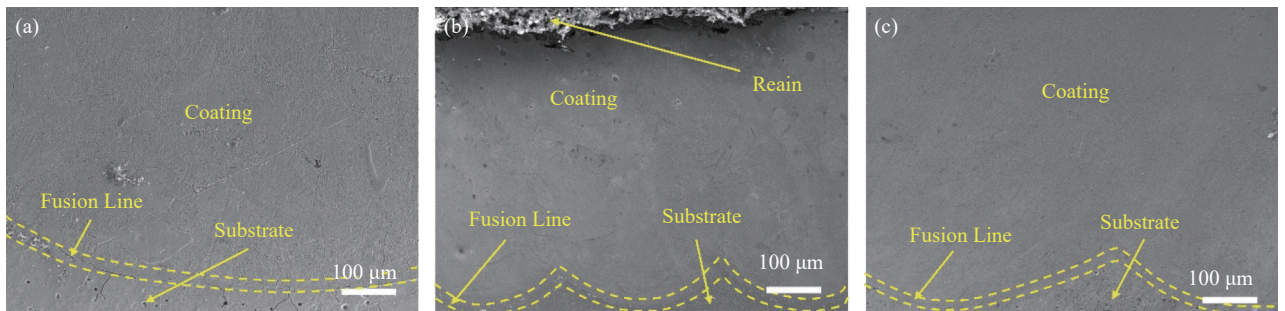


图 3 高熵合金涂层的整体形貌: (a) HEA 涂层; (b) B5 涂层; (c) T15 涂层

Fig. 3 Overall morphology of high entropy alloy coating: (a) HEA coating; (b) B5 coating; (c) T15 coating

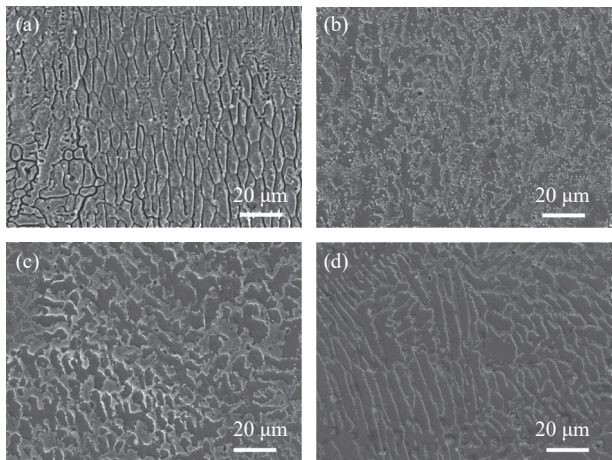


图4 HEA 与 B5 涂层微观组织: (a) HEA 涂层中部; (b) B5 涂层上部; (c) B5 涂层中部; (d) B5 涂层底部

Fig. 4 Microstructure of HEA and B5 coatings: (a) Middle of the HEA coating; (b) Upper of the B5 coating; (c) Middle of the B5 coating; (d) Bottom of the B5 coating

部析出一种连续分布的网格状晶体, 且晶粒尺寸减小, 根据图 5 EDS 结果可知, 晶界处析出了一种富 Cr 相, 结合 B5 涂层的 XRD 图谱, 可以推测出该相为 Cr_2B 。但 B5 涂层下部则没有这种形貌的出现, 其原因是在激光熔覆过程中液相的表面张力会产生马兰哥尼对流 (Marangoni flow), 即从表面温度较低的区域向表面温度较高的区域流

动^[19]。由于 B 元素的熔点较高, 它会使液相的表面温度降低, 从而导致马兰哥尼对流的方向从涂层内部向涂层表面流动, 在液相流动影响下 B 元素在熔池中上浮到涂层顶部。

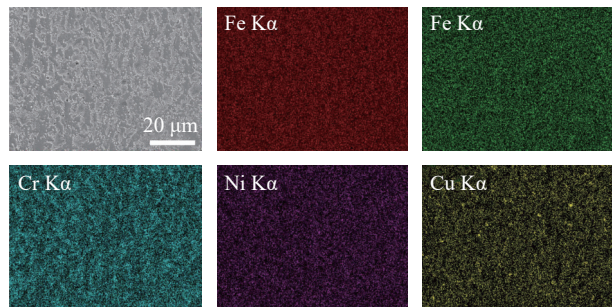


图5 B5 涂层上部 EDS 面扫结果

Fig. 5 Mapping results of upper area on B5 coating

如图 4 (a) 和图 6 所示, 在 T15 涂层上部主要是以热传导方向生长的枝状晶, 中下部为尺寸更加细小的等轴晶和胞晶。不同于 HEA 涂层, T15 涂层的晶粒尺寸更小, 是因为添加纳米 TiC 在凝固过程中添加了异相, 导致熔池中出现了更多的形核点, 同时激光熔覆技术的快速熔化和快速凝固的特点使得晶粒的生长受到限制, 从而在涂层的中下部形成均匀的等轴晶和胞晶的微观形貌^[20]。

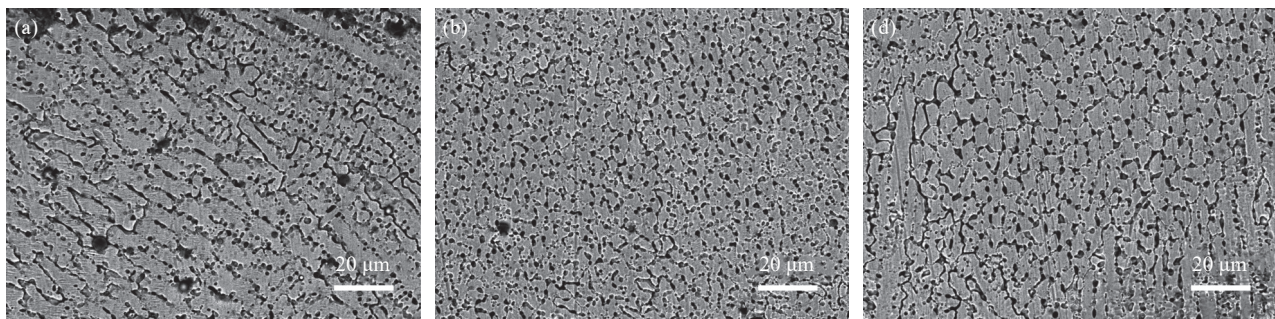


图6 T15 涂层微观组织: (a) 涂层上部; (b) 涂层中部; (c) 涂层底部

Fig. 6 Microstructure of T15 coatings: (a) Upper area; (b) Middle area; (c) Bottom area

2.3 显微硬度

图 7 为各涂层的显微硬度曲线, HEA 涂层、B5 涂层和 T15 涂层的显微硬度分别是 217.95、343.98 和 531.65 $\text{HV}_{0.05}$, B5 涂层和 T15 涂层相较于 HEA 涂层显微硬度提升了 57.83% 和 143.93%, 显然添加 B 元素和纳米 TiC 对涂层的硬度提升有显著的效果。由于 B 元素的原子半径远小于其他五种金属元素, 添加后会引发固溶强化, 导致晶格的畸变, 阻碍位错的滑移, 从而提高涂层的硬度;

同时加入 B 元素后会生成高硬度的网状 B 化物也会提高 B5 涂层的显微硬度^[21]。对于 T15 涂层的硬度提升主要是因为: (1) 纳米 TiC 并不是全部热解, 在形变过程中, 残余的 TiC 可以有效的分散载荷, 从而提高了涂层的硬度^[22]; (2) 纳米 TiC 的加入使得晶粒尺寸减小, 导致涂层发生细晶强化, 从而增大了涂层的显微硬度^[23]; 还值得注意的是 T15 涂层在深度达到基材后仍有较大硬度, 可以推测 T15 涂层存在更大的稀释率, 热影响区 (HAZ) 更

大，这是因为 TiC 的热导率相较于其他金属元素更低，因此导致基材熔化的范围变大。

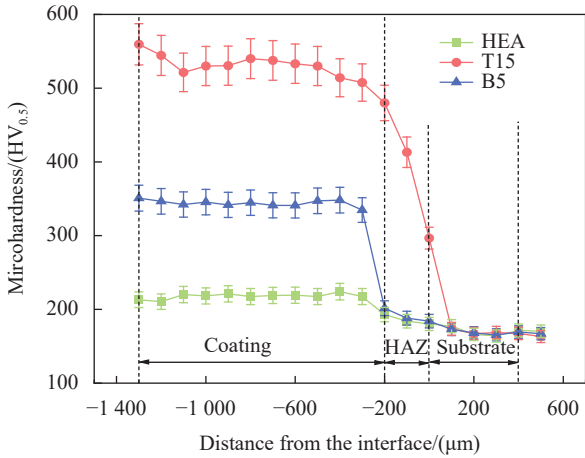


图 7 涂层显微硬度分布曲线

Fig. 7 Hardness curves of coatings

2.4 室温摩擦学性能及磨损机制

图 8 为不同涂层在常温 (25°C, Room Temperature, RT) 利用高温摩擦磨损试验机, 得到的摩擦系数曲线、磨损率和磨损轮廓。结果表

明, HEA、B5 和 T15 涂层平均摩擦系数为: 0.819、0.435 和 0.549, 均小于基体 Q235 (0.969)。从图 8(a) 摩擦系数曲线结果可以看出, B 元素和纳米 TiC 的添加有明显减摩作用, 相较于 HEA 涂层, B5 和 T15 涂层摩擦系数分别下降了 46.89% 和 32.97%。结合图 2 可知, 在 T15 涂层中存在大量坚硬且致密的碳化物, 这种结构使其表面光滑, 减少了摩擦和磨损, 并且碳化物的表面能较低, 意味着不易与其他材料发生粘附或黏附^[24]。对于 B5 涂层, B 元素与金属表面形成的化合物或氧化物具有较好的润滑性能, 能够有效降低摩擦系数, 导致 B5 涂层具有良好的自润滑性。结合图 8(b)、8(c), B5 和 T15 涂层都展现了优异的耐磨性能, 其中 T15 涂层有着最低的磨损率和磨损轮廓。主要原因是: (1) TiC 在激光熔覆过程中发生分解, 其中 C 与其他原位生成的碳化物使涂层硬度提高, 在摩擦过程中可以有效地抑制涂层的磨粒磨损和粘着磨损^[25]; (2) 摩擦过程中产生的摩擦热会导致涂层生成大量的氧化物, 同时氧化物又在对磨球的挤压下形成平整光洁的氧化膜, 降低了摩擦系数和磨损率^[26]。

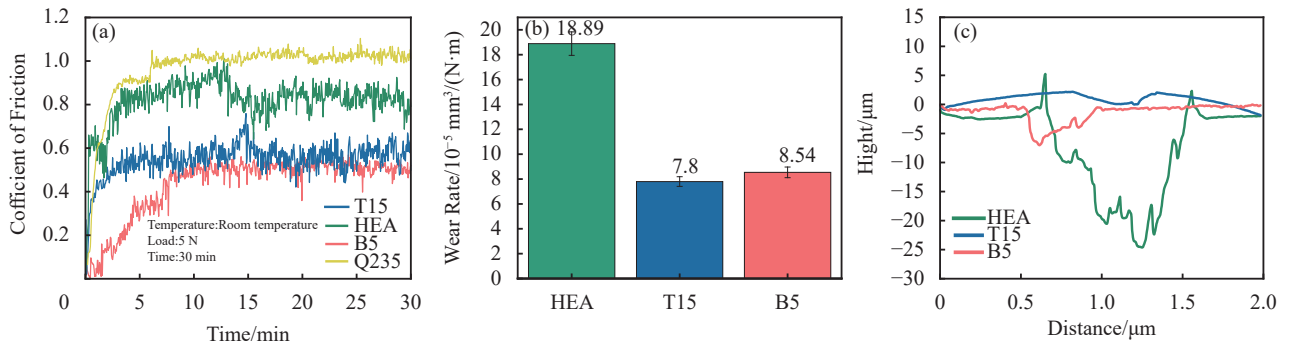


图 8 高熵合金涂层常温下摩擦学性能: (a) 摩擦系数曲线; (b) 磨损率; (c) 磨损轮廓

Fig. 8 Tribological performance of high-entropy alloy coatings at room temperature: (a) Friction coefficient curves; (b) Wear rate; (c) Wear profile

图 9 为室温条件下摩擦磨损试验后 HEA、B5 与 T15 涂层表面磨损形貌的 SEM 图像。可以观察到, HEA 涂层的磨痕宽度是三种涂层中最宽, 由于 HEA 涂层较低的硬度, 涂层磨损表面存在大量由于发生冷焊剥落的表面形貌。结合表 3 中 EDS 点扫结果, 图 9(a2) 和 9(a3) 中深色区域为氧化膜, 值得注意的是, 点 2 处 EDS 结果表明其含氧量较大, 这种白色细小粉末状磨屑主要是氧化磨损和疲劳磨损导致的。在 9(a3) 还可以观察到微切削的所导致细小划痕。HEA 涂层在室温下主要磨损机制较为复杂, 出现了多种磨损机制的特征。B5

涂层磨痕宽度最小, 由于 B5 涂层显微硬度的显著增加, 粘着磨损有明显被抑制, 磨痕表面有不连续的氧化膜。表 3 中 EDS 结果表明氧化膜中 B 元素含量富集, 根据 Fe、Co、Cr、Ni、Cu 和 B 元素在室温下最稳定氧化物的吉布斯自由能: Fe_2O_3 (-742.5 kJ/mol)、 Co_3O_4 (-784.2 kJ/mol)、 Cr_2O_3 (-1 041.0 kJ/mol)、 Ni_3O_4 (-763.6 kJ/mol)、 CuO (-129.7 kJ/mol)、 B_2O_3 (-833 kJ/mol)。这些氧化物的吉布斯自由能都是负值, 这意味着这些氧化物可能自发的形核。其中 Cr_2O_3 和 B_2O_3 的吉布斯自由能最低, 最容易在摩擦过程中形成低摩擦系数

的氧化物膜,同时降低摩擦和磨损达到自润滑的效果^[27]。此外, B5 涂层在特征区域还存在涂层因循环载荷或应力造成的裂纹和磨粒造成微切削的现象。B5 涂层主要磨损机制为轻微的磨粒磨损和疲劳磨损。T15 涂层的磨痕宽度小于 HEA 涂层,这是因为 T15 涂层的硬度最高,磨损率最低。T15 涂层表面没有明显的塑性变形,氧化膜面积明显

减少,这与涂层中含量增加的碳化物有关,碳化物通常具有化学惰性,减缓氧化过程^[28]。图 9(d3)中出现了微切削造成的细小划痕,这是摩擦过程中剥落的细小硬质磨屑切屑涂层表面造成的。因为涂层中碳化物的增加, T15 涂层的微切削现象更加明显。T15 涂层的主要的磨损机制为轻微的磨粒磨损。

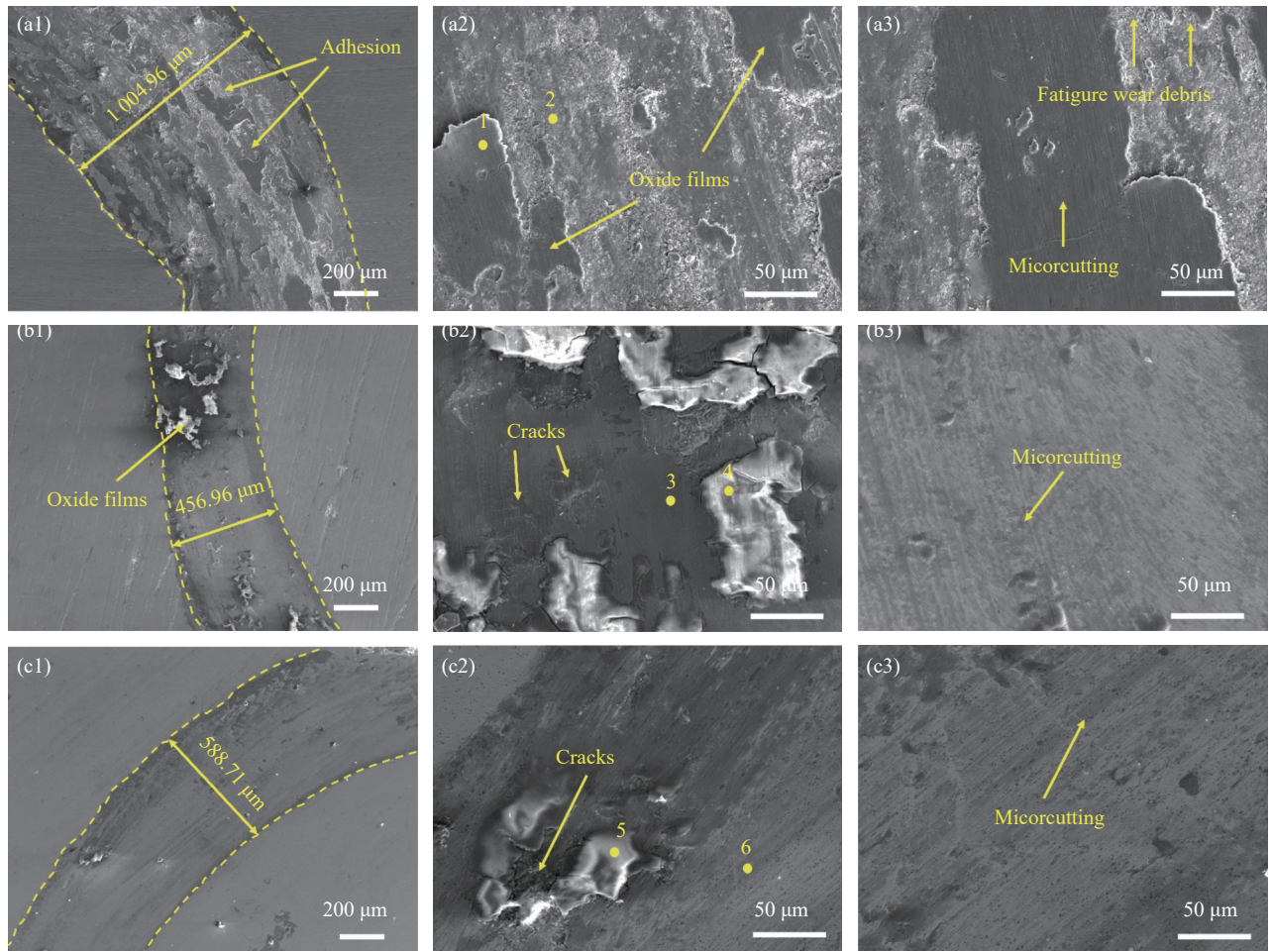


图 9 室温下 HEA 涂层、B5 涂层与 T15 涂层磨损形貌及特征区域微观形貌: (a1-3)HEA 涂层; (b1-3)B5 涂层; (c1-3)T15 涂层

Fig. 9 Worn morphologies of HEA, B5 and T15 coatings in room temperature: (a1-3) HEA coating; (b1-3) B5 coating; (c1-3) T15 coating

表 3 图 9 中各点 EDS 结果

Table 3 EDS results of each point in Fig.9

Point	Elements/at%								
	O	Fe	Co	Cr	Ni	Cu	Ti	C	B
1	51.09	11.82	8.16	8.75	11.29	8.89	—	—	—
2	45.41	13.45	10.42	10.94	9.92	9.86	—	—	—
3	29.92	31.39	10.26	8.70	9.93	9.15	—	—	0.65
4	51.61	13.31	7.44	7.18	7.13	7.02	—	—	6.31
5	50.75	11.28	6.58	6.47	6.52	6.36	5.27	6.77	—
6	2.39	31.98	10.67	10.69	11.12	11.51	6.29	15.35	—

图 10 所示为对磨球 Si₃N₄ 的磨损情况,通过分析对磨球的磨损情况来补充和印证涂层的磨损

机制^[29]。三个涂层对应的对磨球磨损表面均平整光滑,未发现明显的裂纹,且磨损区域面积未见

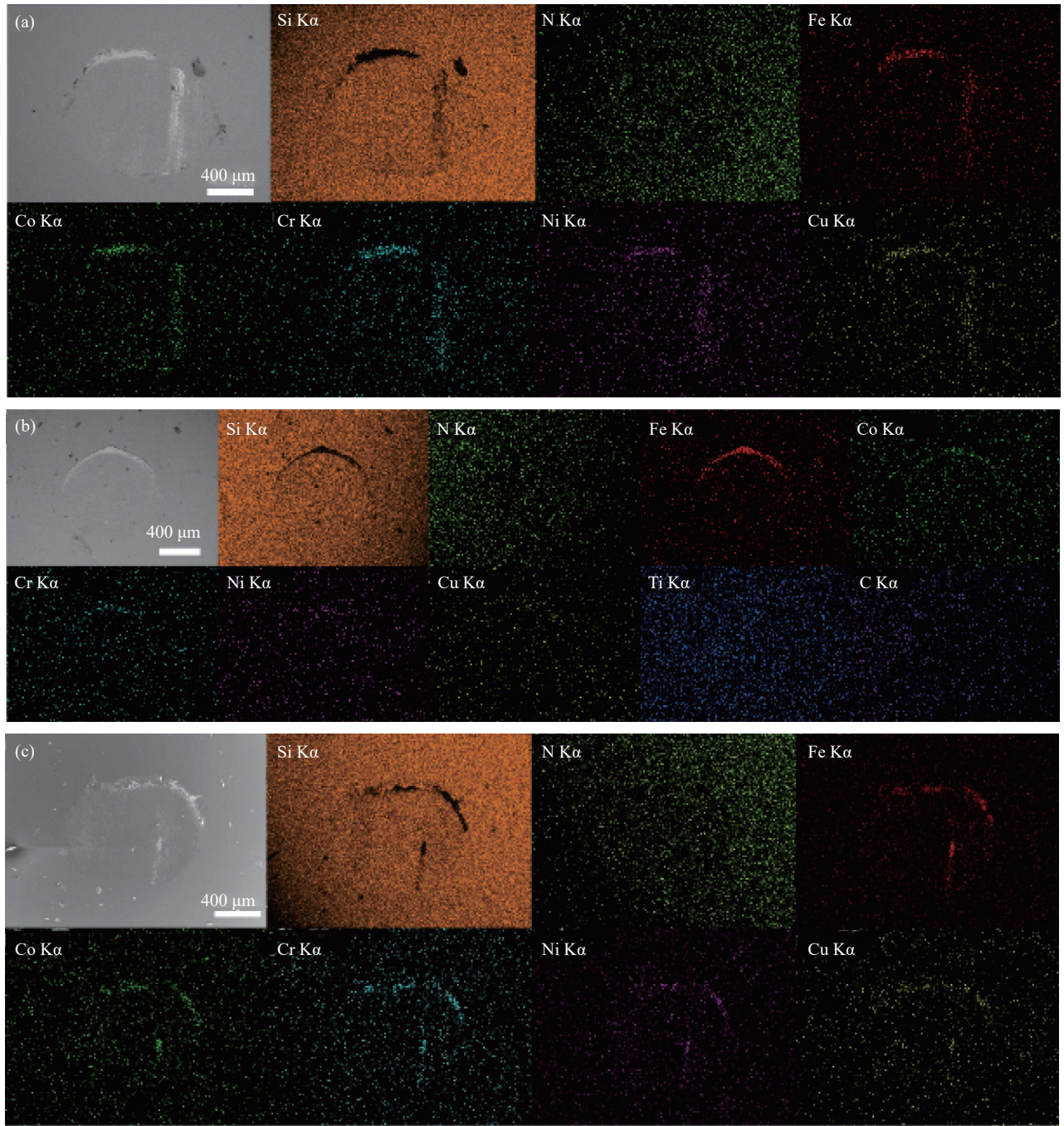


图 10 室温下对磨球 Si_3N_4 的磨损形貌及 EDS 面扫结果: (a) HEA 涂层; (b) T15 涂层; (c) B5 涂层

Fig. 10 Worn morphologies and EDS mapping results of the Si_3N_4 ball in room temperature: (a) HEA coating; (b) T15 coating; (c) B5 coating

显著差异。通过 EDS 面扫结果, 观察到涂层表面材料的迁移现象, 这一过程主要通过粘着磨损机制进行, 导致材料从涂层转移到磨球表面。特别是在 HEA 和 B5 涂层中粘着磨损现象尤为明显, 这进一步印证了其作为磨损机制的有效性。T15 涂层由于 Ti 和 C 元素参与形成的物相硬度显著高于固溶体, 因此粘着现象相对减轻。在 T15 涂层中, Ti 和 C 元素的分布未显示出明显的聚集, 这

表明随着纳米 TiC 的加入, 涂层的耐磨性得到了提升, 粘着磨损得到了有效抑制, 同时也很好的印证了 T15 的磨损机制是磨粒磨损为主。

2.5 高温摩擦学性能及磨损机制

图 11 为不同涂层在高温 (600°C) 条件下利用高温摩擦磨损试验机, 得到的摩擦系数曲线、磨损率和磨损轮廓。由图 11(a) 可知 HEA、B5 和 T15 涂层平均摩擦系数为: 0.358、0.255 和 0.279,

均小于基体 (0.553), 相较于 HEA 涂层, B5 涂层的摩擦系数下降了 28.77%, T15 涂层摩擦系数下降了 22.07%。并且摩擦系数曲线比室温下更加稳定。高熵合金在高温下由于其迟滞扩散效应以及致密氧化膜的作用拥有优异的减摩性能, 在掺杂 B 元素和纳米 TiC 后, B5 和 T15 涂层都表现出优于 HEA 涂层的减摩性能对于耐磨性能, 结合图 11 (b)、11(c) 可知 B5 涂层磨损率仅为 $6.96 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 比室温下磨损率更低, 相较于 HEA 涂层下降了 71.53%, 且磨损轮廓明显变浅, B5 涂层的高温磨损率比室温下磨损率低, 极有可

能是高温条件下氧化反应的加剧, 使得具有润滑性的氧化膜生成, 不仅可以降低摩擦系数, 还能减缓磨损。T15 涂层的磨损率为 $15.28 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 相较于 HEA 涂层下降了 37.51%, 同时也比室温下的磨损率更低, 主要是由于碳化物在高温下具有稳定性, 添加纳米 TiC 提高了 HEA 高熵合金的热稳定性, 使其在高温下能更好的保持机械性能^[30], 其次添加纳米 TiC 使得涂层中有许多均匀分布的硬质相, 硬质相的加入有助于在摩擦过程中更有效地分散载荷, 减少局部应力集中, 从而减少磨损。

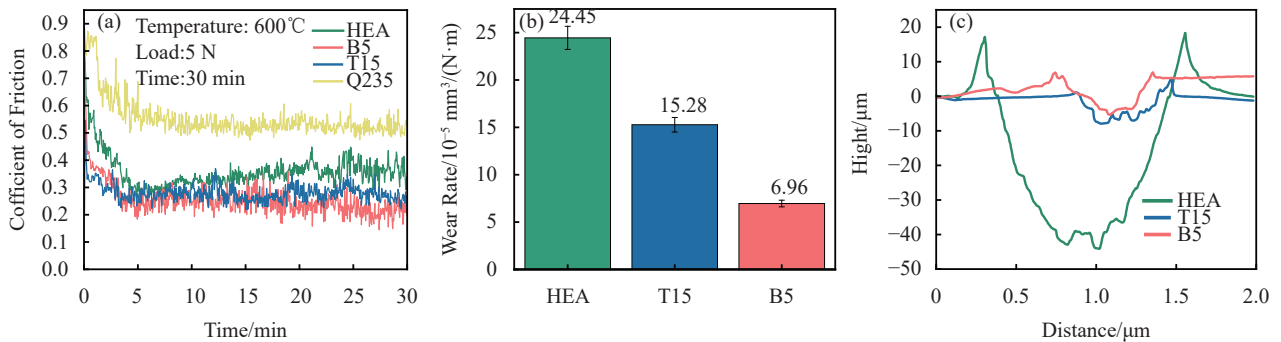


图 11 高熵合金涂层在 600°C 下摩擦学性能: (a) 摩擦系数曲线; (b) 磨损率; (c) 磨损轮廓

Fig. 11 Tribological performance of high-entropy alloy coatings in 600°C: (a) Friction coefficient curves; (b) Wear rate; (c) Wear profile

图 12 为 600°C 条件下摩擦磨损试验后 HEA、B5 与 T15 涂层表面磨损形貌的 SEM 图像。结合图 12(a1-3) 和表 4 的 EDS 结果可以看出, 不同于室温下的磨损形貌, 磨痕表面被较厚的氧化膜覆盖, 但由于热膨胀及内部应力的影响, 氧化膜表面出现了裂纹, 磨痕表面有明显的犁沟, 这是由于涂层自身的氧化物颗粒在磨损过程中脱落, 从而形成的硬质磨粒在涂层表面移动时切削作用所造成的^[31]。其主要磨损机制为磨粒磨损、粘着磨损和氧化磨损。观察图 12(b1-3) T15 涂层的磨痕宽度比 HEA 涂层明显减小, 涂层表面氧化层破损形式为层状剥落, 且凹坑边缘较为平整, 而内部则出现了大量疲劳裂纹, 说明其剥落过程为在剪切力的循环作用下, 内部循环振动的作用力下发生脆性断裂, 因此所损失的氧化层仅为表面薄层, 这保证了材料表面的平整与稳定性。并且纳米 TiC 的加入有助于形成热力学上更稳定的氧化物, 如 TiO_2 等, 这些氧化物在高温下具有良好的稳定性^[32], 能够在合金表面形成保护层, 减少氧化速率^[33]。T15 涂层的形貌由 HEA 涂层犁沟转变为由

微切削形成细小划痕。其主要磨损机制为轻微的磨粒磨损、疲劳磨损和氧化磨损。观察图 12(c1-3) B5 涂层磨痕的宽度最小, 且表面被平整致密的氧化膜覆盖, 氧化膜的碎裂和细小磨痕明显缓解。 B_2O_3 的吉布斯自由能 (-833 kJ/mol) 很低, 说明它较高的稳定性, 并且 B_2O_3 的熔点为 510°C 可以作为高温润滑剂, 在 600°C 下 B_2O_3 会熔化形成一种低黏度润滑膜, 隔离了接触表面, 减少了直接接触和粘着^[34]。 B_2O_3 的液态膜具有很高的流动性和自修复能力, 能够随着摩擦表面的变化而调整, 保持润滑效果, 并且能够吸收和传递一部分的摩擦热, 降低了摩擦表面的温度, 延缓了氧化和热疲劳的发生。因此, B5 涂层在 600°C 下氧化磨损和疲劳磨损受到抑制, 其主要磨损机制为轻微磨粒磨损和氧化磨损。

图 13 为在 600°C 条件下摩擦磨损试验后 HEA、T15 与 B5 涂层磨痕截面形貌及 EDS 结果。可知, HEA 涂层的磨痕深度最深 ($11.44 \mu\text{m}$)。在形貌上, 磨痕表面覆盖着大量松散分布的块状碎屑, 这种疏松多孔的表面结构导致 HEA 涂层的摩擦学性能

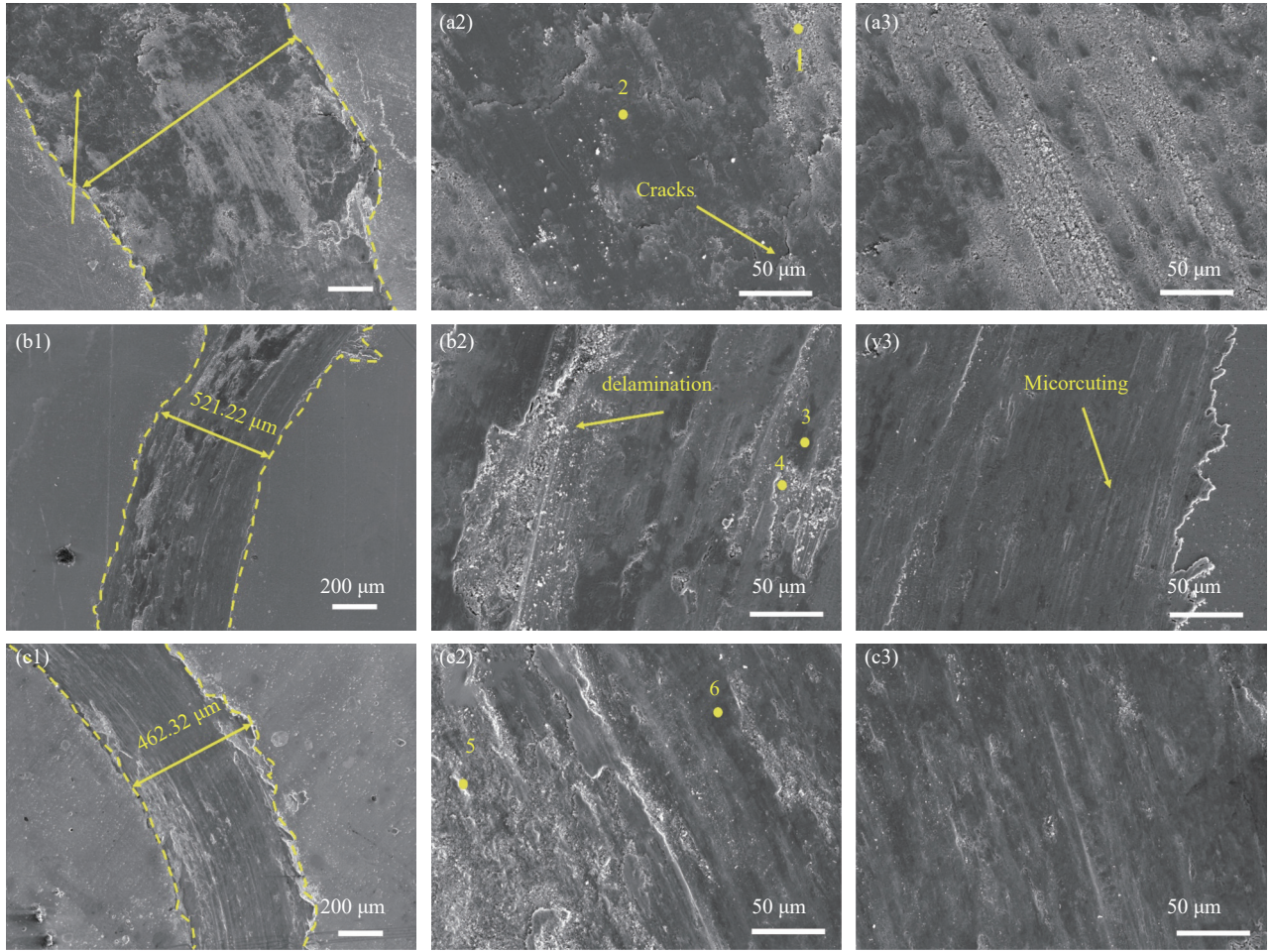


图 12 在 600°C 下 HEA、T15 与 B5 涂层磨损形貌及特征区域微观形貌：(a1-3) HEA 涂层；(b1-3)T15 涂层；(c1-3)B5 涂层

Fig. 12 Worn morphologies of HEA、B5 and T15 coatings in 600°C: (a1-3) HEA coating;(b1-3) T15 coating; (c1-3) B5 coating

表 4 图 12 中各点 EDS 结果

Table 4 EDS results of each point in Figure.12

Point	Elements/at%								
	O	Fe	Co	Cr	Ni	Cu	Ti	C	B
1	51.38	12.52	8.75	8.53	9.56	9.26	—	—	—
2	54.93	11.95	8.20	7.94	8.46	8.52	—	—	—
3	49.82	22.81	4.06	4.17	4.28	4.19	5.22	5.45	—
4	33.18	30.70	5.60	5.12	6.00	4.63	4.74	9.86	—
5	55.63	18.67	5.73	5.47	5.43	4.83	—	—	4.24
6	51.92	18.79	6.74	6.63	6.71	6.02	—	—	3.19

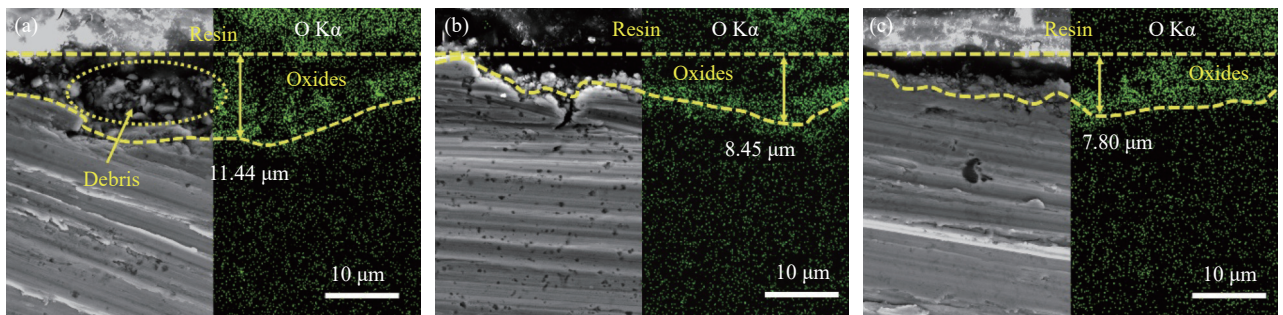


图 13 在 600°C 下 HEA、T15 与 B5 涂层磨损截面形貌及 EDS 结果：(a) HEA 涂层；(b)T15 涂层；(c)B5 涂层

Fig. 13 Morphologies and EDS mapping results of the cross-section of wear marks in 600°C: (a) HEA coating; (b) T15 coating; (c) B5 coating

较差,同时在边缘处发生颈缩,表明在摩擦过程中发生了严重的塑性变形。观察图 13 (b)~13(c),可以看出 T15 和 B5 涂层的氧化层厚度明显变薄,说明纳米 TiC 和 B 的加入,使得涂层的氧化膜变得更加致密,阻碍了氧元素进一步扩散,有效地抑制了 T15 和 B5 涂层的氧化和磨损。通过对磨损截面的分析,涂层磨损机制的判断得到了很好的印证。

600℃ 下对磨球磨损形貌及 EDS 结果如图 14 所示,HEA 涂层对应的对磨球磨损表面被涂层迁移材料覆盖,这表明 HEA 涂层与对磨球之间存在粘着现象较为严重,而 B5 和 T15 涂层的材料迁移要明显减缓,同时磨损后的磨痕面积明显减小,这表明添加 B 元素和纳米 TiC 可以抑制涂层在高温下的粘着磨损。这是因为随着 B 元素和纳米 TiC 的加入,其硬度随之增加,减小了高温软化

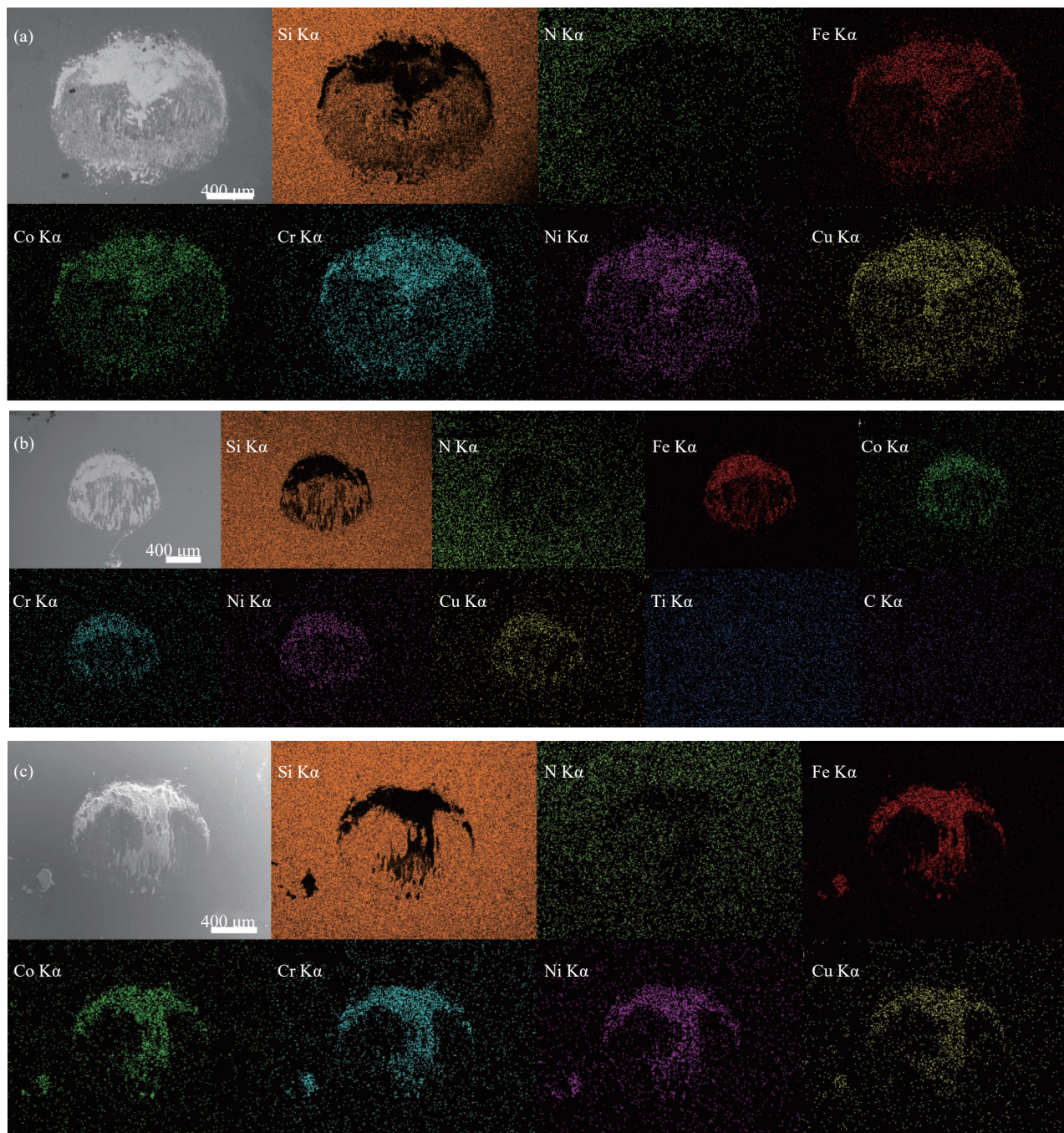


图 14 600℃ 下对磨球 Si_3N_4 的磨损形貌及 EDS 面扫结果: (a) HEA 涂层; (b) T15 涂层; (c) B5 涂层

Fig. 14 Worn morphologies and EDS mapping results of the Si_3N_4 ball in 600℃: (a) HEA coating; (b) T15 coating; (c) B5 coating

对粘着磨损的影响。此外,在磨损过程中,一部分剥落的氧化物被压入涂层表面,逐渐形成稳定的摩擦层,另一部分剥落的氧化物则附着于磨球的表面,这些氧化物在一定程度上可以起到保护和润滑作用,减少了金属间的直接接触,从而抑制了粘着现象。

3 结论

采用激光熔覆技术在 Q235 基体上制备 FeCoCrNiCu、FeCoCrNiCuB_{0.5}、FeCoCrNiCu-15 wt%TiC 高熵合金涂层。得到以下结论:

(1) FeCoCrNiCu 涂层中生成单一的 FCC 相固溶体; B 元素的添加明显使晶粒细化同时生成新的物相 Cr₂B; 纳米 TiC 的添加也减小了晶粒的尺寸同时生成新的物相 Cr₂₃C₆ 和 Co₃C;

(2) FeCoCrNiCu 涂层、FeCoCrNiCuB_{0.5} 涂层、FeCoCrNiCu-15 wt%TiC 涂层的显微硬度分别是 217.95、343.98 和 531.65 HV_{0.5}, B5 涂层和 T15 涂层相较于 HEA 涂层显微硬度提升了 57.83% 和 143.93%;

(3) 添加纳米 TiC 的涂层,对于室温下的摩擦学性能得到明显地提升, T15 涂层室温下的摩擦系数仅为 0.549,相较于 FeCoCrNiCu 涂层下降了 32.97%,且表面更加光整,磨损机制主要是磨粒磨损;对于 600℃ 下的摩擦学性能也有积极的影响, T15 涂层摩擦系数为 0.279,磨损率为 15.28×10⁻⁵ mm³/N·m,磨损机制为轻微的磨粒磨损、疲劳磨损和氧化磨损;

(4) 添加 B 元素的涂层,在室温下得到三种涂层中最低的摩擦系数仅为 0.425,磨损机制主要为磨粒磨损、粘着磨损和疲劳磨损;在 600℃ 下 B5 涂层摩擦系数为 0.255,磨损率为 6.96×10⁻⁵ mm³/(N·m),磨损机制主要为氧化磨损和磨粒磨损。在 B5 涂层表面生成 B₂O₃ 自润滑相,其在高温下熔化形成低粘度液体,形成润滑膜,隔离接触面,减少直接接触和粘附,是显著提高其摩擦学性能的主要原因。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [3] 赵小凤,崔洪芝,姜迪,等.激光熔覆 (CrFeNiAl)100-xMox 高

熵合金涂层的组织及耐磨耐蚀性能 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(11): 6311-6323.

ZHAO Xiaofeng, CUI Hongzhi, JIANG Di, et al. Microstructure, wear and corrosion resistance of (CrFeNiAl)100 - xMox high-entropy alloy coatings by laser cladding[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(11): 6311-6323(in Chinese).

- [4] Li Z, Jing C, Feng Y, et al. Phase evolution and properties of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys coatings by laser cladding[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105800.
- [5] Liu H, Gao W, Liu J, et al. Microstructure and properties of CoCrFeNiTi high-entropy alloy coating fabricated by laser cladding[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29: 7170-7178.
- [6] 谢晓明,沈鹰,刘秀波,等. Mn 含量对激光熔覆 FeCoCrNiMnx 高熵合金涂层高温摩擦学性能的影响 [J]. *材料导报*, 2024, 38(23): 23120066
Xie Xiaoming, Shen Ying, Liu Xiubo, et al. Effect of Mn Contents on High-temperature Tribological Properties of Laser Cladding FeCoCrNiMnx High-entropy Alloy Coatings, *Materials reports*, 2024, 38(23): 23120066. (in Chinese)
- [7] Zhu Z X, Liu X B, Liu Y F, et al. Effects of Cu/Si on the microstructure and tribological properties of FeCoCrNi high entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Wear*, 2023, 512: 204533.
- [8] Derimow N, Abbaschian R. Liquid phase separation in high-entropy alloys—A review[J]. *Entropy*, 2018, 20(11): 890.
- [9] Jiang P F, Zhang C H, Zhang S, et al. Fabrication and wear behavior of TiC reinforced FeCoCrAlCu-based high entropy alloy coatings by laser surface alloying[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 255: 123571.
- [10] Wu H, Wang L, Zhang S, et al. Tribological properties and sulfuric acid corrosion resistance of laser clad CoCrFeNi high entropy alloy coatings with different types of TiC reinforcement[J]. *Tribology International*, 2023, 188: 108870.
- [11] 刘奋军,宁祥,白艳霞,等. AZ31 镁合金表面激光熔覆 Al-TiC 复合涂层微观组织与腐蚀性能 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(2): 959-969.
LIU Fenjun, NING Xiang, BAI Yanxia, et al. Microstructure and corrosion properties of the laser cladding Al-TiC composite coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(2): 959-969(in Chinese).
- [12] Chen G D, Liu X B, Zhang F Z, et al. Fabrication and tribological properties of laser cladding WC-Cu/Co-based composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 472: 129930.
- [13] Mertgenç E, Kayalı Y, Yalçın M C, et al. Effect of Boron Coating on Rockwell-C Adhesion and Corrosion Resist-

- ance of High Entropy Alloys [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2024, 33(3): 1194-1201.
- [14] 高峰, 徐红艳, 马尧. 超音速火焰喷涂 Cr_7C_3 -NiCr、 Cr_{23}C_6 -Ni 涂层性能研究 [J]. *粉末冶金技术*, 2014, 32(5): 335-337.
Gao Feng, Xu Hongyan, Ma Yao. Study on Properties of Cr_7C_3 -NiCr and Cr_{23}C_6 -Ni Coatings by Supersonic Flame Spraying [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2014, 32(5): 335-337. (in Chinese)
- [15] Marshall P V, Alptekin Z, Thiel S D, et al. High-Pressure Synthesis of Bulk Cobalt Cementite, Co_3C [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(24): 9601-9607.
- [16] Smilgies D M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2009, 42(Part 6): 1030-1034.
- [17] 臧振杰. AlCrFe₂Ni₂B_x 高熵合金的组织结构和性能 [D]. 天津理工大学, 2023.
Zang Zhenjie. Microstructure and properties of AlCrFe₂Ni₂B_x high entropy alloy [D]. Tianjin University of Technology, 2023. (in Chinese)
- [18] 叶喜恩, 吴鑫, 王童, 等. CrFeNi₂B_x 高熵合金的微观组织及力学性能 [J]. *材料热处理学报*, 2022, 43(9): 68-77.
Ye Xicong, Wu Xin, Wang Tong, et al. Microstructure and mechanical properties of CrFeNi₂B_x high entropy alloy [J]. *Journal of Materials Heat Treatment*, 2022, 43(9): 68-77 (in Chinese).
- [19] Song B, Yu T, Jiang X, et al. Development mechanism and solidification morphology of molten pool generated by laser cladding [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2021, 159: 106579.
- [20] Tregouet C, Saint-Jalmes A. Stability of a directional Marangoni flow [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(38): 8933-8939.
- [21] 刘畅, 饶嘉威, 蒋凤琦, 等. 等离子弧熔覆 Fe-C-B-V 系耐磨堆焊层的组织及性能研究 [J]. *热加工工艺*, 2024, 53(2): 145-148.
Liu Chang, Rao Jiawei, Jiang Fengqi, et al. Study on microstructure and properties of Fe-C-B-V Series wear-resistant surfacing layer by plasma arc cladding [J]. *Hot Working Technology*, 2024, 53(2): 145-148 (in Chinese).
- [22] 古艳玲, 陈扬, 安金华, 等. 碳化物陶瓷颗粒对双相高熵合金基复合材料微观组织和力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 3047-3059.
GU Yanling, CHEN Yang, AN Jinhua, et al. Effect of carbide ceramic particles on the microstructure and mechanical properties of dual-phase high-entropy alloy matrix composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 3047-3059 (in Chinese).
- [23] Zhang D, He X, Liu Y, et al. The effect of in situ nano-sized particle content on the properties of TiC_x/Cu composites [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 10: 453-459.
- [24] Chen H, Kosiba K, Lu T, et al. Hierarchical microstructures and strengthening mechanisms of nano-TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composites prepared by laser powder bed fusion [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 136: 245-259.
- [25] 黄云, 黄建超, 肖贵坚, 等. 超疏水表面加工技术及耐磨性能研究进展 [J]. *中国机械工程*, 2024, 35(1): 2-26.
Huang Yun, Huang Jianchao, XIAO Guijian, et al. Research progress of Superhydrophobic Surface Processing Technology and Wear Resistance [J]. *China Mechanical Engineering*, 2024, 35(1): 2-26 (in Chinese).
- [26] 高殿荣, 王子朋, 梁瑛娜, 等. 表面润湿性与粗糙度对配流副摩擦特性的影响 [J]. *机床与液压*, 2023, 51(17): 57-63.
Gao Dianrong, WANG Zipeng, LIANG Yingna, et al. Influence of Surface Wettability and Roughness on Frictional Characteristics of Valve Plate [J]. *Machine Tool & Hydraulics*, 2023, 51(17): 57-63 (in Chinese).
- [27] 王旭, 贺定勇, 邵蔚, 等. 硼含量对 NiCrB 堆焊合金高温氧化性能的影响 [J]. *表面技术*, 2023, 52(8): 247-254+300.
Wang Xu, He Dingyong, Shao Wei, et al. Effect of Boron content on high temperature oxidation performance of NiCrB surfacing alloy [J]. *Surface Technology*, 2023, 52(8): 247-254+300 (in Chinese).
- [28] Zhao Z, Zheng K, Yu X, et al. Effect of particles size of TiC on oxidation resistance of in-situ TiC/Ni composite [J]. *Heliyon*, 2023, 9(7): e18220.
- [29] Maros M B, Németh A K. Wear maps of HIP sintered Si_3N_4 /MLG nanocomposites for unlike paired tribosystems under ball-on-disc dry sliding conditions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(14): 4357-4369.
- [30] Song Z, Sun S, Du H, et al. A TiC reinforced Co-free $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{15}$ medium-entropy alloy with multiple strengthening mechanisms [J]. *Materials Letters*, 2023, 343: 134375.
- [31] Yang C M, Liu X B, Liu Y F, et al. Effect of Cu-doping on tribological properties of laser-cladded FeCoCrNiCu_x high-entropy alloy coatings [J]. *Tribology International*, 2023, 188: 108868.
- [32] Li B, Gao Y, Hou X, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of NiAl matrix composites with addition of BaO/TiO₂ binary oxides [J]. *Tribology International*, 2020, 144: 106108.
- [33] Aréna H, Coulibaly M, Soum-Glaude A, et al. Effect of TiC incorporation on the optical properties and oxidation resistance of SiC ceramics [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 213: 110536.
- [34] Park J Y, Kim G H, Kim J B, et al. Thermo-Physical Properties of B₂O₃-Containing Mold Flux for High Carbon Steels in Thin Slab Continuous Casters: Structure, Viscosity, Crystallization, and Wettability [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(4): 2582-2594.