

激光熔覆 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层的 微观组织和性能

徐洪洋¹, 卢金斌¹, 彭漩¹, 马明星²

(1. 苏州科技大学 机械工程学院, 江苏 苏州 215009;
2. 中原工学院 材料与化工学院, 郑州 450007)

摘要: 目的 提高零部件的硬度和耐磨性。方法 采用 Ni-Cr-B-Si、Co-Cr-B-Si 自熔合金以及 Cu 粉在 Q235 钢基体上激光熔覆 CoCrCuFeNi 高熵合金涂层, 激光功率为 2.2、2.4 kW, 扫描速度为 9、12 mm/s, 利用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的微观组织, 并测试了涂层的显微硬度。结果 Cu 含量较高的涂层与基体形成了良好的冶金结合, 但在涂层中存在严重的 Cu 偏析现象; Cu 含量较低的涂层与基体结合处附近存在少量孔洞缺陷, 局部区域具有调幅分解, 涂层微观组织主要由树枝晶和枝晶间组成, 树枝晶为 FCC1, 富 Cu 贫 Cr, 枝晶间为 FCC2, 富 Cr 贫 Cu, 还存在少量的纳米相, 形成了具有 C 和 B 间隙固溶的 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层。熔覆的涂层厚度为 2.19~2.58 mm, 涂层枝晶厚度为 2.2~7.3 μm, 且枝晶越小, 硬度越高。涂层的显微硬度为 280~300HV0.2, 基体的硬度为 110~130HV0.2, 约为基体的 2.5 倍。结论 采用 Ni-Cr-B-Si、Co-Cr-B-Si 自熔合金和 Cu 粉激光熔覆了 CoCrCuFeNi 高熵合金涂层可提高 Q235 钢基体的硬度。激光功率越低, 扫描速度越大, 树枝晶越细小, 细晶强化的作用越强, 涂层的硬度越高。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金; 显微硬度; 涂层; 调幅分解; CoCrCuFeNi

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)03-0418-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.040

Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrCu_{0.4}FeNi High Entropy Alloy Coating

XU Hong-yang¹, LU Jin-bin¹, PENG Xuan¹, MA Ming-xing²

(1. School of Mechanical Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Jiangsu Suzhou 215009, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

ABSTRACT: Due to the low hardness, poor wear resistance and corrosion resistance of the parts made of low carbon steel, the

收稿日期: 2022-01-10; 修订日期: 2022-04-19

Received: 2022-01-10; Revised: 2022-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11902212)

Fund: National Nature Science Foundation of China (11902212)

作者简介: 徐洪洋 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料的增材制造和数值模拟研究。

Biography: XU Hong-yang (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: additive manufacturing and numerical simulation studies of metal materials.

通讯作者: 卢金斌 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料表面处理及钎焊方面的教学与研究。

Corresponding author: LU Jin-bin (1970-), Male, Doctor, Professor, Research focus: teaching and research in surface treatment and brazing of metal materials.

引文格式: 徐洪洋, 卢金斌, 彭漩, 等. 激光熔覆 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层的微观组织和性能[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 418-428.

XU Hong-yang, LU Jin-bin, PENG Xuan, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrCu_{0.4}FeNi High Entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 418-428.

parts fail early in the harsh environment such as high load and corrosive medium environment. Therefore, laser cladding CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating on Q235 steel substrate with Ni-Cr-B-Si, Co-Cr-B-Si self-fluxing alloy and Cu powder can significantly improve the hardness, wear resistance and corrosion resistance of parts. This article studies the microhardness of CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating on Q235 steel substrate.

Q235 steel with the size of 50 mm×40 mm×8 mm is used as the substrate. The surface of the substrate is polished with sand paper to remove the oxide and cleaned with alcohol to remove the oil and rust. High energy planetary ball mill (F-P2000) is used to ball mill the mixed powder, and the mixed powder after ball milling is coated on the surface of the substrate with a thickness of about 1.5 mm and a width of about 5-6 mm. The laser spot diameter is 4 mm and Ar gas is used as protection gas. Process parameters 1: Ni65, Co157 self-fluxing alloy and Cu powder mass ratio of 1 : 1 : 1, laser power of 2 500 W, scanning speed of 28 mm/s. Process parameter 2: The powder mass ratio of Ni65, Co157 self-fluxing alloy and Cu is 4.5 : 4.5 : 1, laser power is 2 200 W and 2 400 W, scanning speed is 9 mm/s and 12 mm/s. Cut the sample by line perpendicular to the scanning direction, grind and polish the coating section, and corrode the sample with aqua regia (concentrated HCl: concentrated HNO₃ = 3 : 1). Optical microscope (OM, Primotech) is used to observe the macroscopic morphology of the cross section of the coating. Scanning electron microscope (SEM, Quanta FEG 250) and energy dispersive spectrometer (EDS, Oxford) are used to analyze the structure and composition of the cross section of the coating. The phase composition of the coating is analyzed by X-ray diffraction (XRD, D8 Focus). Vickers microhardness tester (JMHVS-1000AT) is used to test the microhardness of the coating and substrate.

CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating with C and B interstitial solid solution is successfully prepared by laser cladding on Q235 steel with Ni-Cr-B-Si, Co-Cr-B-Si self-fluxing alloy and Cu powder. CoCrCuFeNi coating with high Cu content forms a good metallurgical bond with the substrate without macro cracks and pores, but there is serious Cu segregation in the middle and top of the coating. CoCrCu_{0.4}FeNi coating with low Cu content formed a good metallurgical bonding with the substrate, and the composition of the coating is relatively uniform, but there are a few pore defects near the bonding area between the coating and the substrate. The uniform composition of the coating is mainly owing to the good fluidity of the alloy in the melting process due to the addition of B and Si elements. The coating is mainly composed of dendrite and interdendritic structures, and there is a spinodal decomposition region. The main phases of the coating are FCC1 and FCC2. The dendrite phase is FCC1, in which Cu and Ni elements are relatively more, Cr elements are less, and the interdendritic phase is FCC phase, in which Cr elements are more, Cu and Ni elements are relatively less. The lattice constants of the two phases are the same and the compositions are different. There is also a small amount of nano phase, forming CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating with C and B interstitial solid solution. The thickness of the coating is 2.19-2.58 mm, and the dendrite of the coating is 2.2-7.3 μm. The smaller the dendrite, the higher the hardness. The hardness of CoCrCuFeNi coating with low Cu content is about 280-300HV0.2. The hardness of the substrate is about 110-130HV0.2. It is about 2.5 times that of the substrate, and the smaller the laser power, the higher the scanning speed, the less the dilution of the steel substrate, the finer the dendrite of the coating, the stronger the fine grain strengthening effect and the higher the hardness of the coating.

KEY WORDS: laser cladding; high-entropy alloys; microhardness; coating; spinodal decomposition; CoCrCuFeNi

低碳钢因其良好的塑性和焊接性,常用于制作零部件。然而,由于低碳钢硬度低,耐磨性和耐腐蚀性差,导致零部件在高负载和腐蚀介质等恶劣环境中过早失效。因此,在零部件表面制备涂层提高零件的硬度、耐磨性和耐腐蚀性,可以用于修复因表面磨损或腐蚀失效的零件。高熵合金通常为 5~13 种等物质的量或近等物质的量金属或非金属元素组成的一种新型合金,由于其高熵的特点易于形成固溶体,能够实现固溶强化,使高熵合金具有高硬度、高强度,相比传统合金具有优异的力学性能^[1]。但较贵的钴、镍和铬等金属制作块体材料成本较高,所以更适合制备涂层。常用制备高熵合金涂层的方法有磁控溅射^[2-4]、

热喷涂^[5-7]、电化学沉积^[8-10]和熔覆^[11-13]等,而激光熔覆是将金属粉末置于基体表面经过激光束照射,使金属粉末熔化与基体结合形成熔覆层,具有快热快冷以及熔覆层稀释率低的特点,能与基体形成良好的冶金结合,可显著改善基体材料的硬度、耐磨性和耐腐蚀性^[14-19]。

高熵合金涂层的组织和性能取决于其成分和工艺,目前普遍采用单质金属粉末制备高熵合金涂层。Fu 等^[11]、Li 等^[20]和 Zhang 等^[21]均采用单质金属粉末分别在低碳钢基体表面激光熔覆了 Al_{0.5}CoCrFeMnNi、CoCr₂FeNiMo_x 和 FeNiCoCrTi_{0.5} 高熵合金涂层,其制备的均为 CoCrFeNi 系高熵合金涂层,但其中单质金

属粉末 Cr 的熔点达到 1 882 °C, 而低碳钢的熔点为 1 400~1 500 °C, 所以在熔化高熔点 Cr 时, 需要高能量密度, 会使钢基体熔化过多, 导致涂层中 Fe 元素含量大幅增加, 且 Fe 元素存在不均匀的现象。然而, 自熔合金具有熔点低和技术成熟的优势, 其中含有的 B、Si 元素加入扩大了合金固、液相温度区间, 使合金在熔融过程中具有良好的流动性以及对基体良好的润湿性, 能够使涂层的成分更加均匀^[22]。当前采用自熔合金粉末激光熔覆制作高熵合金涂层的研究较少, 其中 Moghaddam 等^[23]采用 Co-30Cr-2.4C-1.1Si、Ni-11Cr-2.9Fe-3.9Si-2.3B、Co-28Cr-4.5W、Fe-16Cr-2Ni 和 Cu 混合粉末在 Q235 钢表面熔覆了 CoCrCu_{1-x}FeNi_x 自润滑高熵合金涂层, 涂层组织主要由树枝晶 FCC1 和枝晶间 FCC2 两相组成, 并测量树枝晶和枝晶间的成分, 枝晶间 Cu 的质量分数最低达到 63.02%, 其重点是利用涂层存在的严重偏析 Cu 来提高涂层的自润滑性能。

本文采用 Ni-Cr-B-Si、Co-Cr-B-Si 自熔合金以及 Cu 粉在 Q235 基体上激光熔覆制备高熵合金涂层, 其中钢基体中的铁会扩散到涂层中去充当高熵合金的主元之一, 并利用自熔合金中含有的 B、Si 来降低熔点, 提高流动性以及保护涂层在制作过程中不被氧化。以往的研究主要利用碳化物、硼化物等作为强化相来提高涂层强度和硬度, 但由于高熵合金的晶格畸变效应以及 FCC 晶体结构间隙较大, 而 C、B 的原子半径较小, 分别为 0.077、0.082 nm, 可能会使得 C、B 固溶到 FCC 晶体结构的间隙中, 而 Si 的原子半径较大, 为 0.117 nm, 会置换其他的金属原子, 期望形成 C、B 间隙固溶成分均匀的 CoCrCuFeNi 高熵合金涂层, 这对于提高零部件的硬度和耐磨性具有重要意义。

1 试验

1.1 材料与制备工艺

采用 Ni65、Co157 自熔合金粉和 Cu 粉作为熔覆材料, 自熔合金粉的化学成分见表 1, Cu 粉的纯度高 99.8%, 粉末粒径为 25~109 μm。采用 Q235 钢作为基体, 尺寸为 50 mm×40 mm×8 mm, 其化学成分见表 1。采用砂纸打磨基体表面去除氧化物, 用酒精清洗基体表面除油除锈。将金属粉末按比例进行混合。采用 F-P2000 高能行星式球磨机对混合粉末进行球磨, 转速为 400 r/min, 球磨时间为 5 h。将球磨后的混合粉末涂敷于基体表面, 厚度约为 1.5 mm, 宽度为 5~6 mm, 制备成待熔覆试样。采用的激光光斑直径为 4 mm, Ar 气作为保护气, 工艺参数一: Ni65、Co157 自熔合金和 Cu 粉末的质量比为 1:1:1, 激光功率为 2 500 W, 扫描速度为 28 mm/s, 记为试样 1-1。工艺参数二: Ni65、Co157 自熔合金和 Cu 粉末的质量比为 4.5:4.5:1, 激光功率为 2 200 W 和 2 400 W,

扫描速度为 9 mm/s 和 12 mm/s, 采用熔覆工艺参数 2 200 W-9 mm/s、2 200 W-12 mm/s、2 400 W-9 mm/s 和 2 400 W-12 mm/s 制作的试样分别记为试样 2-1、2-2、2-3 和 2-4。

表 1 Ni65、Co157 自熔合金和 Q235 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Ni65, Co157 self-fluxing alloy and Q235 steel

Material	C	B	Si	Cr	W	Fe	Ni	Co	Mn	S	P	wt. %
Q235	0.16	—	0.08	—	—	Bal	—	—	0.02	0.01	0.02	
Ni65	1.00	1.90	5.30	18.00	—	5.00	Bal	—	—	—	—	
Co157	0.30	2.40	1.50	22.00	5.00	3.00	3.00	Bal	—	—	—	

1.2 性能测试与表征

在垂直于扫描方向线切割样品, 对涂层截面进行打磨和抛光, 用王水 (V(浓 HCl): V(浓 HNO₃)=3:1) 对试样进行腐蚀, 腐蚀时间为 30 s。采用光学显微镜 (OM, Primotech) 观察涂层截面的宏观形貌。采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta FEG 250) 和能谱仪 (EDS, Oxford) 对涂层截面组织和成分进行分析, SEM 和 EDS 的电压为 20 kV, 电流为 137 μA。在平行于扫描方向线切割样品, 制备成 10 mm×10 mm×1 mm 的薄片状样品, 并采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Focus) 对涂层进行晶体结构分析, 测试条件为 Cu 靶 (λ=1.540 6 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 2 (°)/min, 扫描范围为 30~90°, 步长为 0.02°。采用维氏显微硬度计 (JMHVS-1000AT) 测试涂层截面纵向中心不同位置的显微硬度值, 施加载荷 200 g, 加载时间 10 s。

2 结果与分析

2.1 工艺参数—微观组织分析

试样 1-1 涂层的形貌如图 1 所示, 图 1a 为试样 1-1 的 SEM 宏观形貌, 可见涂层呈圆弧形, 涂层厚度约为 1.3 mm, 且与基体形成了良好的冶金结合, 无宏观裂纹和气孔等缺陷。另外, 在涂层中存在灰白色区域和黑色区域。图 1b 是灰白色区域的 OM 微观形貌, 可以发现灰白色区域对应着黄色斑点区域。对涂层灰白色区域 A 和 B, 以及黑色区域 C 和 D 进行能谱分析, 结果见表 2。从表 2 可知, 灰白色区域 A 和 B 的 Cu 质量分数达到了 80%~90%, 考虑到 Cu 的熔点明显低于其他元素, 并且 A、B 区域的成分还含有 Ni、Co 等元素, 充分说明灰白色区域不是 Cu 粉没有熔化, 而是合金粉熔化后冷却过程中存在严重的 Cu 偏析, 其原因主要是激光熔覆快速冷却是一个非平衡过程, 存在一定的过冷度, 会发生液相分离的现象, 并且 Cu 和 Co、Cr、Fe、Ni 的混合焓为正值^[24], 这

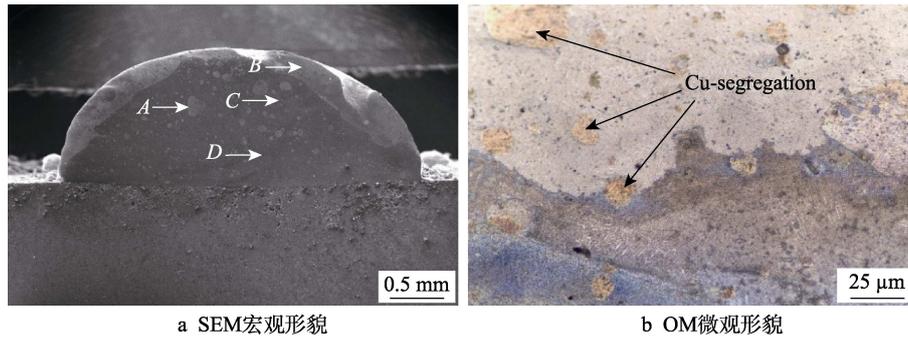


图 1 试样 1-1 涂层的形貌
Fig.1 Morphology of sample 1-1 coating

说明 Cu 与其他 4 种元素发生液相分离, 从而出现严重的 Cu 偏析。另外, 根据 Cu-C 相图^[25]可知, Cu 与 C 的溶解度极低, 因此涂层中 C 元素含量较高, 进一步促使 Cu 偏析。相比较而言, 与 Cu 无限互溶的 Ni^[25]在富 Cu 区域含量也稍高。另外, 涂层中 Fe 含量偏低, 需要增加线能量。有些学者^[23]利用 Cu 偏析制备了自润滑涂层, 从而提高基体的耐磨性。

表 2 图 1 中 A、B、C 和 D 区域 EDS 成分测试结果
Tab.2 EDS composition test results in areas A, B, C and D in fig.1

Area	wt. %				
	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
A	3.6	1.9	82.2	2.3	10.0
B	1.8	1.6	88.5	2.6	5.4
C	19.6	22.1	7.2	34.8	16.3
D	26.6	18.5	13.0	19.3	25.5

表 3 各元素之间的混合焓 ΔH_{mix}^{ij}
Tab.3 Enthalpy of mixing between elements ΔH_{mix}^{ij} kJ/mol

Element	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
Co	0	-4	6	-1	0
Cr	—	0	12	-1	12
Cu	—	—	0	13	4
Fe	—	—	—	0	-2
Ni	—	—	—	—	0

2.2 工艺参数二微观组织分析

考虑到试样 1-1 中 Cu 含量高导致 Cu 偏析严重, 因此将 Cu 含量比例降低到 10%, 并降低扫描速度进行熔覆试验。首先对 Ni65、Co157、Cu 粉的球磨和未球磨的混合粉末进行 X 射线衍射分析, 其 XRD 结果如图 2 所示。由图 2 可知, Ni65 自熔合金和 Cu 粉的主要物相均是 FCC 相, 但其晶格常数存在一定的差异, Co157 自熔合金主要相为 HCP 相, 球磨前后均存在 Cr₇C₃ 相, 这是 Ni65 的主要增强相, 经过球磨前后未发生变化。未球磨合金粉衍射峰明显多于球

磨过的衍射峰, 说明球磨使得合金粉末进一步合金化, 部分形成了主要相为 FCC 的 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金。

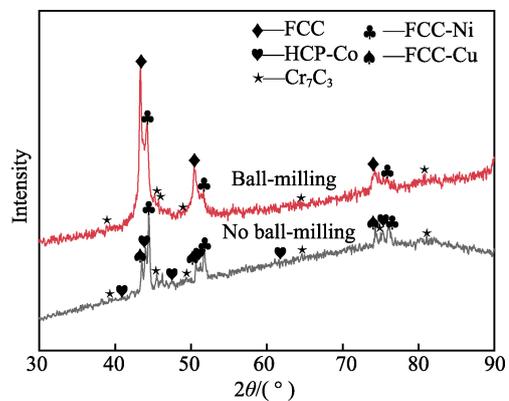


图 2 工艺参数二未球磨和球磨金属粉末的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of non-ball milled and ball milled mixed powder for process parameter 2

试样 2-1—试样 2-4 涂层的宏观形貌如图 3 所示。由图 3 可知, 激光束的加热使得钢基体表面部分熔化, 与熔化的液相通过扩散结合形成固溶体, 与基体形成了良好的冶金结合。并且, 在涂层与基体结合线附近没有裂纹扩展和孔洞等缺陷。由此可知, 涂层与基体的结合强度较好。试样 2-1、2-2、2-3 和 2-4 涂层的厚度分别约为 2.5、2.2、2.6、2.4 mm。另外, 在涂层与基体界面附近上部有少量球状孔洞形成, 这主要是由于涂层厚度的增加以及钢基体的过冷使其快速冷却时导致涂层气体来不及排出。另外, 由图 3 可知, 激光功率相同条件下, 扫描速度越低, 熔池越深, 这主要是由于扫描速度低, 使得能量密度大, 从而有更多的钢基体熔化进入到涂层中。

对涂层沿着纵向中间位置进行线扫描, 见图 3 中白线, 结果如图 4 所示。从横坐标数据可知, 试样 2-1、2-2、2-3 和 2-4 下涂层的厚度分别约为 2.54、2.19、2.58、2.40 mm, 这与图 3 中的界线基本一致。此外, 扫描速度越低, 涂层越厚, 与上述扫描速度越低、熔池越深相对应。从各元素的线扫描图可以看出, 不同

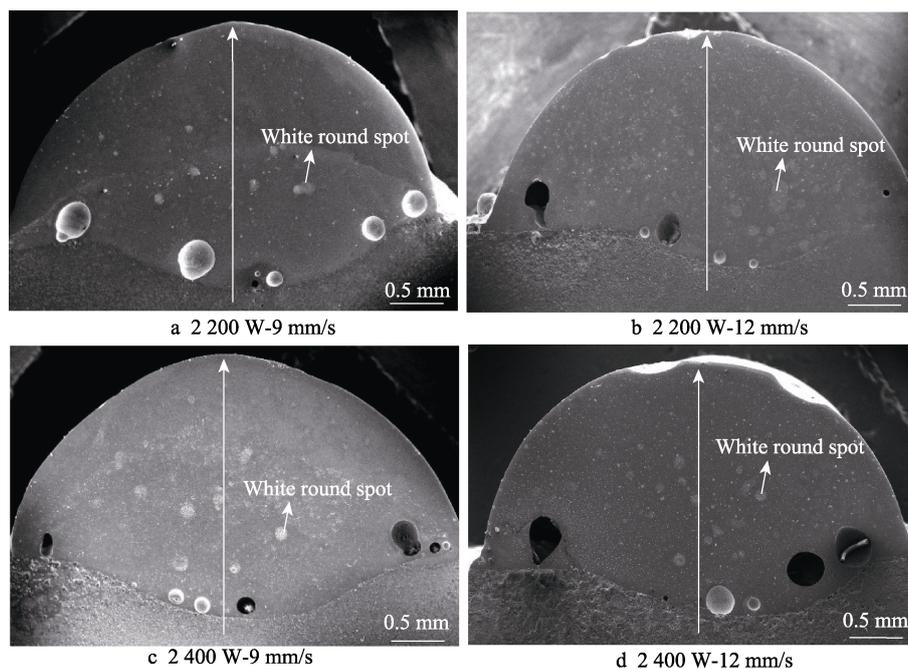


图3 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层的宏观形貌
Fig.3 Macro morphology of CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating

参数下对应元素的峰较为稳定, Fe 元素成分均匀, 说明涂层中各种成分混合均匀, 相比较而言, 试样 2-1 的涂层成分最均匀。从图 4 还可以看出, Cr 元素和 Cu 元素波动较大, 而且 Cr 含量多时 Cu 含量较少。另外, 相同功率条件下, 扫描速度越低, 涂层 Fe 元素的峰值强度越高, 这表明扫描速度越低, 涂层吸收的能量越多, 扩散越厉害, 从而使钢基体中的 Fe 扩散到涂层中越多。

激光熔覆 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层的 XRD 结果如图 5 所示, 对试样 2-1—试样 2-4 对应 3 处衍射峰的 $\sin^2\theta$ 比值进行计算得 3 : 4 : 8, 满足 FCC 相对应衍射峰的 $\sin^2\theta$ 比值 3 : 4 : 8, 可知试样 2-1—试样 2-4 涂层的相结构均为 FCC。从 2θ 为 $40^\circ\sim 55^\circ$ 的衍射图谱可知, 试样 2-1—试样 2-4 涂层有明显的边带峰的存在; 试样 2-2 衍射峰左边有另一个小峰的存在, 可能为另一种 FCC 相。另外, 从图 5 可知, 衍射峰发生了明显的宽化现象, 宽化的 2θ 为 $2^\circ\sim 2.5^\circ$ 。

试样 2-1—试样 2-4 涂层与基体结合区的照片如图 6 所示, 可以看出涂层由熔覆区 (表示为 CZ)、熔合线 (表示为 FL)、热影响区 (表示为 HAZ) 和基体组成。另外, 涂层组织由平面晶、胞状晶和树枝晶组成。在激光熔覆过程中, 由于凝固速度快和热流垂直于界面, 且基体主要相为 BCC, 因此新的 FCC 相在钢基体表面单独形核形成平面晶。随着 G/R (G 为温度梯度, R 为晶体生长速度) 减小, 成分过冷增大, 平面晶生长方式转变为胞状晶。随着成分过冷进一步增大, 胞状晶的侧面也会面临成分过冷, 从而形成树枝晶, 其中 Ni、Co、Cu 是奥氏体化元素且原子半径大致相等, 所以树枝晶为 FCC 相。对比图 6a 和图 6b

以及图 6c 和图 6d, 可以发现, 扫描速度越大, 激光功率越小, 树枝晶越细小, 这主要是由于扫描速度越大, 激光功率越小, 激光熔覆的冷却速度越快, 枝晶来不及长大合金就已冷却, 使得树枝晶组织更加细小。

另外, 在图 3 和图 6 观察到了白色圆斑状区域。图 6b 放大组织如图 7 所示, 可知存在片层宽度为 $300\sim 600$ nm 网格层状结构, 并且图 5b 中在 (111)、(200) 晶面呈现明显的边带峰, 结合文献[26]可知, 具有典型的调幅分解组织的特点。分析其原因, 可能是涂层高温液相在快速冷却过程中局部形成了过饱和固溶体, 但由于溶解度间隙的存在, 通过扩散-偏聚机制, 2 种 FCC 固溶体通过成分起伏自发分解形成 2 种结构相同但成分不同的固溶体, 从而导致其组织呈现一定的周期性图案。对图 7b 中网格间区域 E 和网格区域 F 进行能谱分析, 其中区域 E 成分 (质量分数) 为 23.9%Co、15.6%Cr、9.8%Cu、18.2%Fe、25.5%Ni、2.5%W、2.4%C、2.1%Si; 区域 F 成分 (质量分数) 为 21.5%Co、31.8%Cr、3.0%Cu、15.5%Fe、15.5%Ni、12.7%W。由此可知, 2 种 FCC 固溶体成分不同, 网格 Cr 和 W 较多, 网格间 Cu 和 Ni 较多。另外, 从图 5 的 XRD 可知, 两者结构相同, 晶格常数很接近。调幅分解得到的组织弥散度很大, 强度和韧性较好。

试样 2-1—试样 2-4 涂层下部、中部和上部的照片如图 8 所示, 涂层下部、中部和上部由树枝晶和枝晶间组织组成。从图 8 可以进一步发现扫描速度越大, 激光功率越小, 树枝晶越细小。对不同参数下涂层下、中和上部的树枝晶以及枝晶间组织进行 EDS 能谱分析, 结果见表 4。表 4 中数据显示, 不同参数

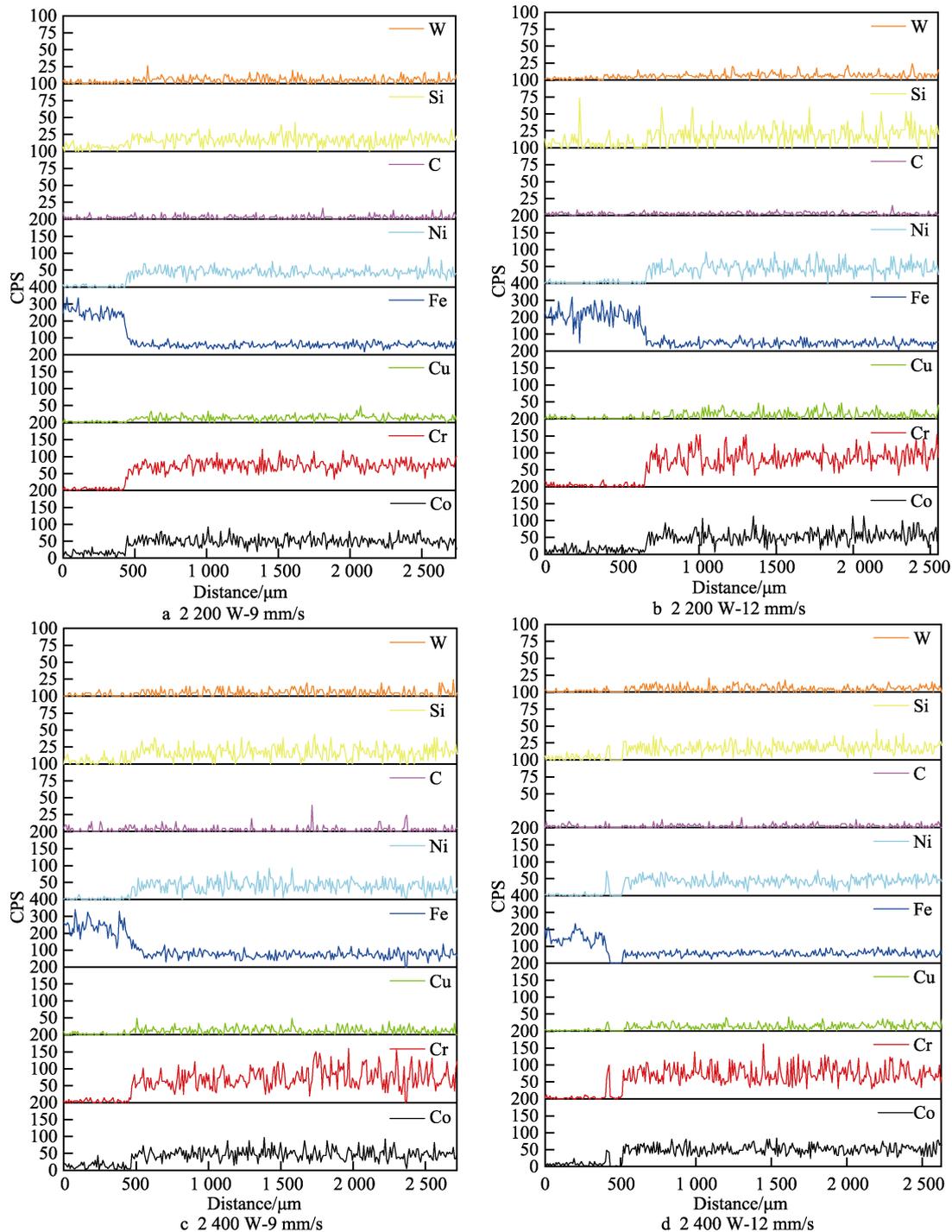


图 4 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层线扫描图谱
Fig.4 Line scanning spectrum of CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating

下 Co 和 Fe 元素的成分分布非常均匀,说明钢基体的稀释符合预期。Si 元素在涂层上、中、下部分布非常均匀,说明 B、Si 的加入,的确提高了涂层的流动性,使得其他元素在涂层上、中、下部分布均匀。另外,扫描速度越低,激光功率越大,钢基体中 Fe 元素稀释得越多,这主要是由于能量密度越高,Fe 元素扩散到涂层中的含量越多。从涂层 XRD 图谱的相结构分析以及涂层的微观组织图片可以看出,并未有其他相生成以及未发现 C、B、Si 的化合物,说明 C、B

间隙固溶于 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层 FCC 相的晶体结构间隙中, Si 则是置换了其他的原子。同时从表 4 可知,树枝晶中 Ni、Cu、Si 元素的含量高于枝晶间,而 Cr、C 元素的含量低于枝晶间,主要是由于液相凝固时含有较多高熔点的 W、Cr 等元素先结晶形成树枝晶,随着高温固态到低温固态冷却以及溶解度下降, Cr 容易在晶界富集和在枝晶间析出,并且 Cu 和 Cr 的混合焓为正值^[24],因此 Cu 和 Cr 的相溶性极差,使得更多的 Cu 元素在树枝晶内部。另外,对比

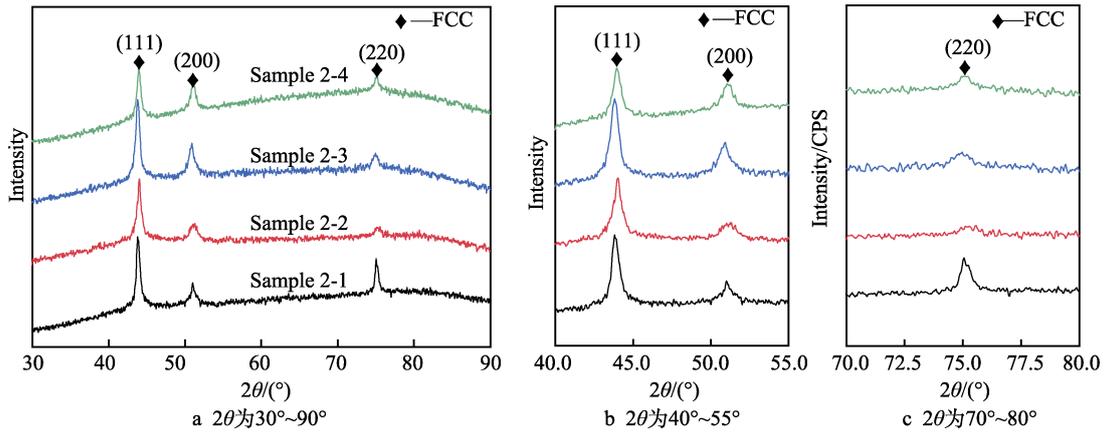


图5 激光熔覆 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层的 XRD 图谱
 Fig.5 XRD pattern of laser cladding CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating

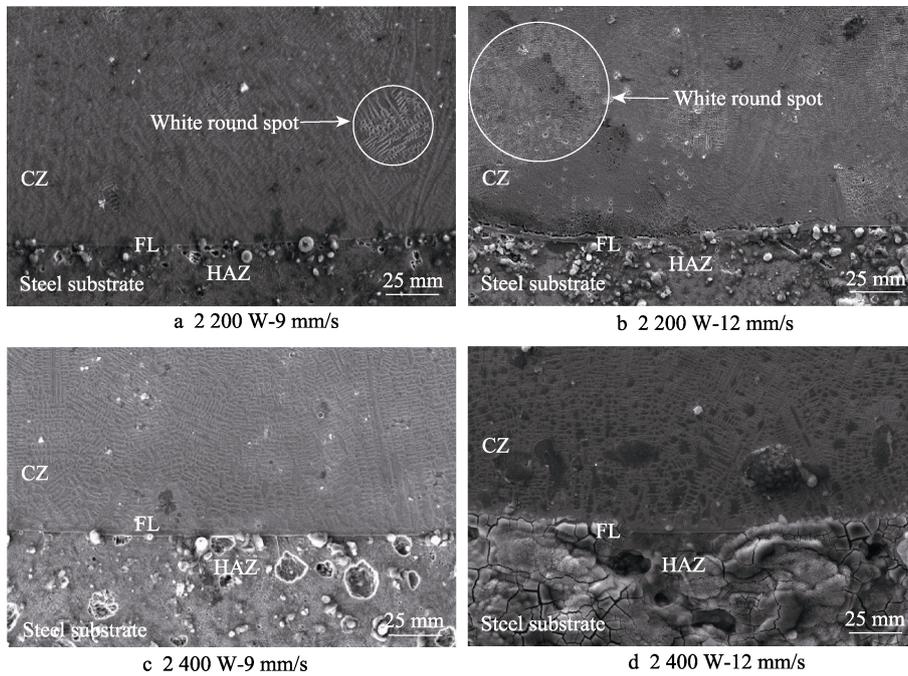


图6 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层与基体结合区的 SEM 组织图片
 Fig.6 SEM microstructure picture of bonding area between CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating and substrate

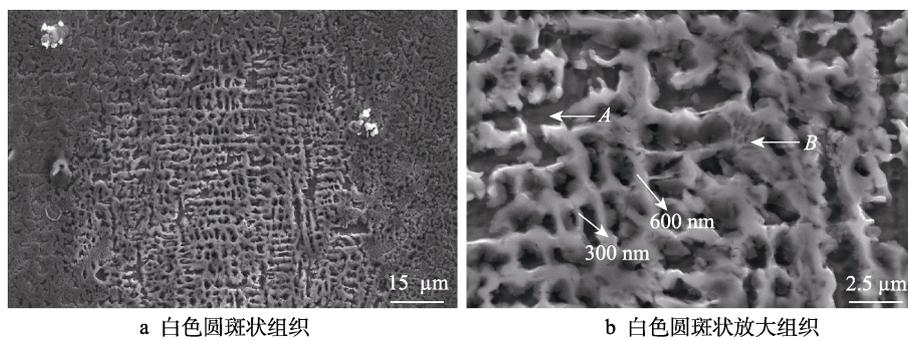


图7 涂层中白色斑状区 SEM 组织形貌
 Fig.7 SEM microstructure picture of white mottled area in the coating

发现 Ni 和 Cu 元素的含量同时增大或减小, 而 Cr、C 和 W 元素的含量与 Cu 元素的变化规律相反。根据 Cu-Ni、Cu-Cr、Cu-C 和 Cr-W 相图^[25]可知, Cu 与 Ni

可以无限互溶, Cu 与 Cr、C 几乎不相溶, 以及 Cr 与 W 相溶性很好, 所以随着 Cu 元素含量的增大, Ni 元素含量增大, 而 Cr、C 和 W 元素含量减小。

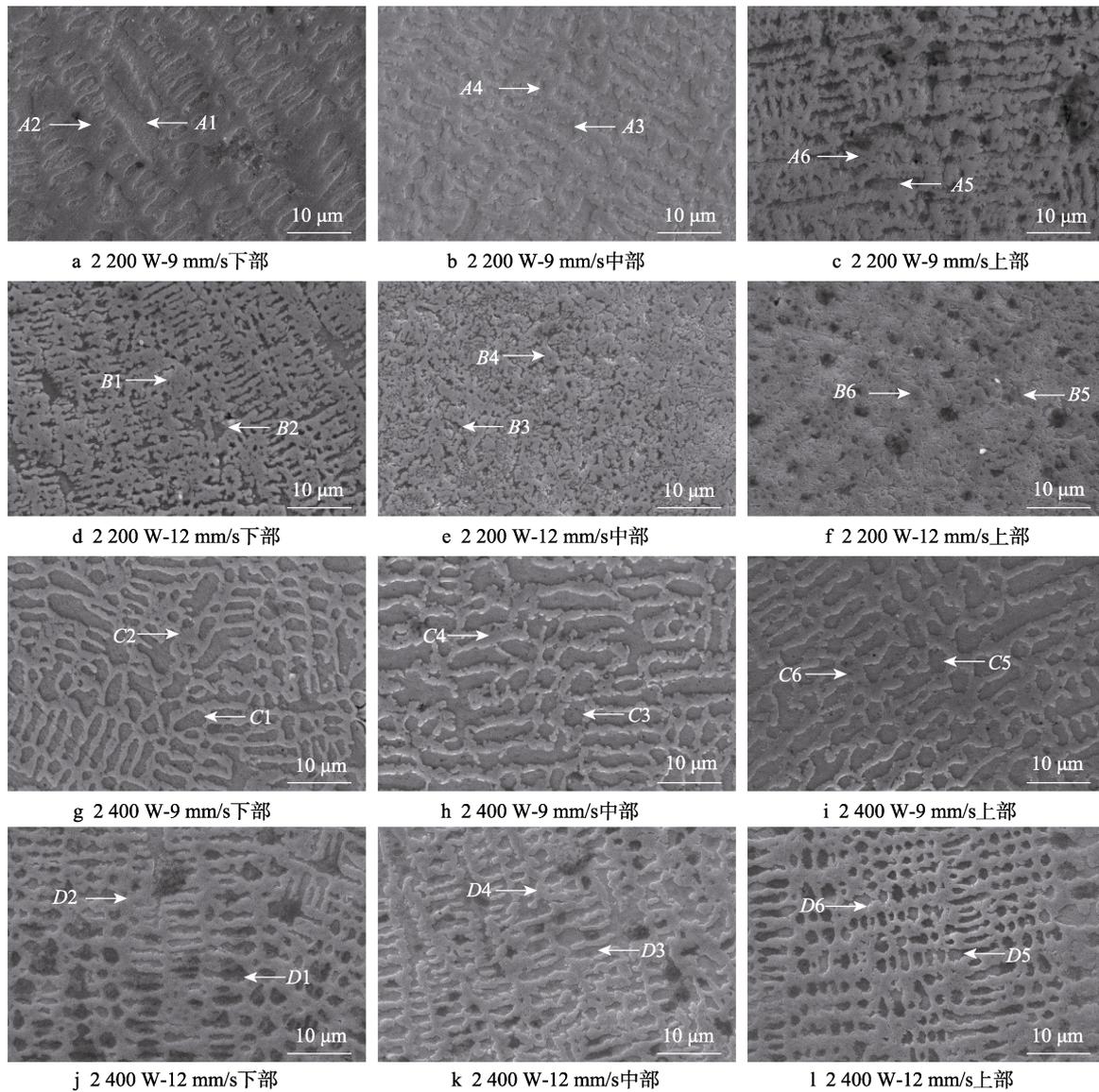


图 8 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层下部、中部和上部 SEM 组织形貌

Fig.8 SEM microstructure picture of lower, middle, and upper part of CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating

表 4 涂层下部、中部和上部的 EDS 成分测试结果

Tab.4 EDS composition test results of lower, middle, and upper parts of CoCrCu_{0.4}FeNi coating

Area	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	C	Si	W	wt. %
A1	21.3	11.7	13.2	22.6	25.1	2.1	1.7	2.3	
A2	20.2	24.0	5.6	18.9	18.2	5.0	1.3	6.7	
A3	21.4	12.7	11.7	20.9	25.1	3.1	2.0	2.3	
A4	21.3	21.0	7.8	20.4	19.8	4.6	1.3	3.8	
A5	21.6	13.2	9.1	19.9	26.6	5.4	2.5	1.5	
A6	20.8	20.5	7.6	20.7	20.6	5.2	1.4	3.2	
B1	22.7	14.6	11.5	17.5	26.5	3.8	1.8	1.8	
B2	22.6	20.0	8.4	15.9	23.1	5.7	1.5	2.8	
B3	22.9	13.8	9.6	17.6	26.4	3.9	2.1	3.7	
B4	23.3	15.2	7.5	17.3	25.1	5.9	2.0	3.8	
B5	23.1	19.5	8.6	17.1	22.1	4.9	1.8	2.8	
B6	21.5	22.0	7.9	15.3	21.4	5.8	1.6	4.6	

续表 4

Area	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	C	Si	W
C1	18.2	12.8	9.2	32.1	19.7	2.4	1.5	4.0
C2	17.3	23.9	1.8	30.9	13.2	4.2	0.9	7.6
C3	19.8	11.6	10.3	28.7	22.1	2.0	1.6	3.8
C4	20.0	20.3	3.9	26.9	17.5	3.9	1.2	6.3
C5	20.3	10.6	10.8	28.7	22.2	2.8	1.3	3.4
C6	18.5	24.2	3.3	27.7	15.5	3.9	1.0	5.9
D1	22.9	14.9	10.8	22.9	22.7	4.8	1.4	1.9
D2	21.0	22.9	5.6	20.6	19.3	4.2	1.4	5.0
D3	21.1	12.0	13.1	20.5	26.0	4.2	2.0	1.0
D4	22.5	18.9	6.6	20.9	21.0	4.7	1.5	4.1
D5	21.7	11.3	13.7	22.2	24.0	4.4	2.6	0.1
D6	20.4	21.0	7.9	20.9	21.2	3.7	1.3	3.6

试样 2-1—试样 2-4 涂层下部、中部和上部的放大组织照片如图 9 所示,从图 9 可知,试样 2-1、2-2、

2-3 和 2-4 涂层的枝晶大小分别约为 3.8、2.2、7.3、6.1 μm,进一步可知扫描速度越大,激光功率越小,

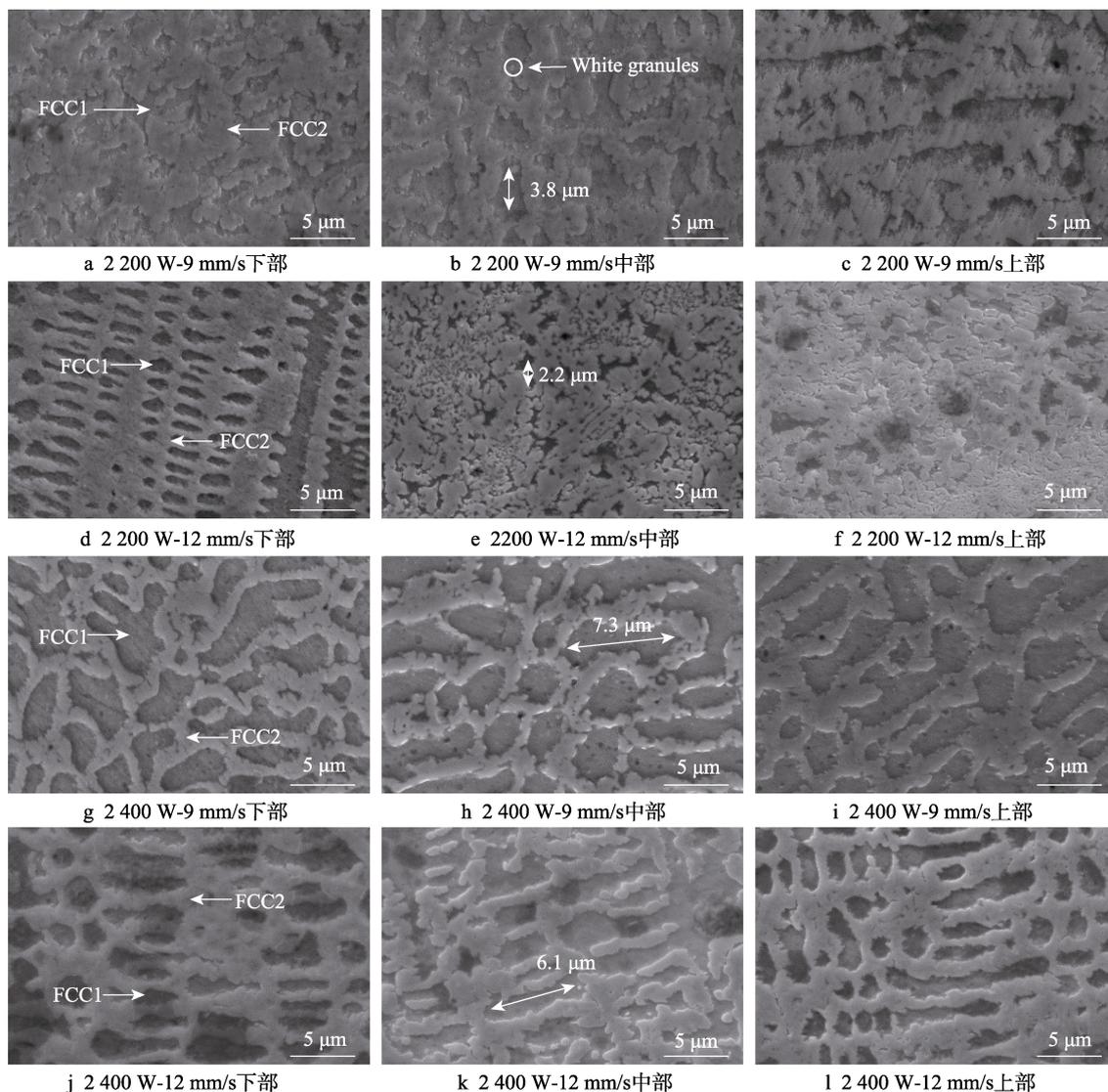


图 9 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层下部、中部和上部放大 SEM 组织形貌
Fig.9 SEM enlarged microstructure picture of lower, middle, and upper part of CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating

树枝晶越细小。从能谱分析以及微观组织放大图可知, 涂层存在 2 种 FCC 相, 树枝晶为 FCC1, 其中 Cu 和 Ni 元素相对较多, Cr 元素较少, 枝晶间为 FCC2 相, 其中 Cr 元素较多, Cu 和 Ni 元素相对较少, 但在图 5 的 XRD 图谱中只有 1 个峰, 这主要是因为尽管 FCC1 和 FCC2 两相的成分有所差异, 但其晶格常数非常接近, 2 个相的峰重叠在一起。另外, 在两相的晶界处有白色小颗粒的存在, 对图 9h 处的白色颗粒进行能谱分析, 其成分 (质量分数) 为 25.2%Cr、24.4%Co、19.5%Ni、14.5%Fe、5.4%W、5.1%Cu、4.3%C、1.6%Si, 并结合以往的研究^[27], 判定白色颗粒为富 Cr 纳米相。晶界处纳米相的存在使得图 5 中 XRD 衍射峰宽化, 同时, 衍射峰的宽化还可能与激光熔覆快速冷却导致涂层存在应力, 以及高熵合金自身的晶格畸变有关。

2.3 显微硬度分析

采用显微硬度计测试了试样 2-1、2-2、2-3、2-4 的显微硬度, 取试样 2-1 涂层与基体的中部为代表性压痕图片, 如图 10 所示。从图 10 可知, 涂层的压痕明显小于基体的压痕, 说明涂层的硬度高于基体的硬度, 这主要是由于涂层中存在间隙固溶强化和细晶强化。试样 2-1、2-2、2-3 和 2-4 的显微硬度结果如图 11 所示, 可知 4 种涂层的硬度基本均匀, 与钢基体有明显的界线, 其硬度为 280~300HV0.2, 基体的硬度为 110~130HV0.2, 可知涂层硬度明显高于基体硬度, 约为基体的 2.5 倍。另外, 激光功率越低, 扫描速度越大, 涂层的硬度越高, 主要是由于激光功率越低, 扫描速度越大, 树枝晶越细小, 细晶强化的作用越强, 使得涂层的硬度越高。

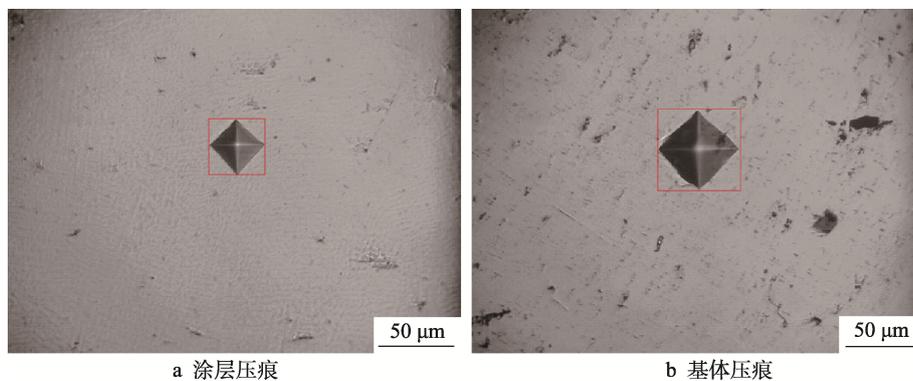


图 10 显微硬度计压痕图片
Fig.10 Indentation picture of microhardness test: a) coating; b) substrate

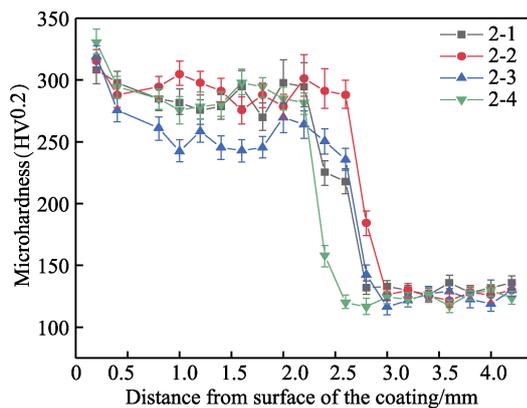


图 11 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层的显微硬度
Fig.11 Microhardness of CoCrCu_{0.4}FeNi high entropy alloy coating

3 结论

1) 采用自熔合金和 Cu 质量分数为 33% 的混合粉末, 在激光功率和扫描速度分别为 2.5 kW 和 28 mm/s 条件下, 激光熔覆形成了 CoCrCuFeNi 高熵合金涂层。涂层与基体形成了良好的冶金结合, 无宏观裂纹和气

孔等缺陷, 但在涂层中部和顶部存在严重的 Cu 偏析现象。

2) 采用自熔合金和 Cu 质量分数为 10% 的混合粉末, 在不同激光功率 (2.2、2.4 kW) 和扫描速度 (9、12 mm/s) 条件下, 激光熔覆形成了具有 C 和 B 间隙固溶的 CoCrCu_{0.4}FeNi 高熵合金涂层。涂层与基体形成了良好的冶金结合, 但在涂层与基体结合区附近存在少量的气孔缺陷。涂层厚度为 2.19~2.58 mm, 成分很均匀。涂层主要由树枝晶和枝晶间组织构成, 涂层枝晶大小为 2.2~7.3 μm, 涂层的主要相为 FCC1 和 FCC2, 树枝晶为 FCC1, 其中 Cu 和 Ni 元素相对较多, Cr 元素较少, 枝晶间为 FCC2 相, 其中 Cr 元素较多, Cu 和 Ni 元素相对较少, 两相的晶格常数接近, 成分有些差异。在晶界处存在一些白色颗粒, 为富 Cr 的纳米相。此外, 部分区域存在调幅分解, 其为片层宽度为 300~600 nm 的网格层状结构。

3) Cu 含量较低的 CoCrCu_{0.4}FeNi 涂层的硬度为 280~300HV0.2, 基体的硬度为 110~130HV0.2, 约为基体的 2.5 倍, 并且激光功率越小, 扫描速度越高, 钢基体稀释越少, 涂层厚度越小, 且涂层枝晶越细小, 细晶强化作用越强, 涂层硬度越高。

参考文献:

- [1] YE H 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] 常鸿, 赵莎, 刘春海. (AlCrMoNbZr)_{1-x-y}N_yO_x 高熵合金涂层的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(4): 4174-4179.
CHANG Hong, ZHAO Sha, LIU Chun-hai. Preparation and Properties of (AlCrMoNbZr)_{1-x-y}N_yO_x High Entropy Alloy Coating[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(4): 4174-4179.
- [3] ZHAO Sha, LIU Chun-hai, YANG Ji-jun, et al. Mechanical and High-Temperature Corrosion Properties of AlTiCrNiTa High Entropy Alloy Coating Prepared by Magnetron Sputtering for Accident-Tolerant Fuel Cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 417: 127228.
- [4] LIAO Wei-bing, LAN Si, GAO Li-bo, et al. Nanocrystalline High-Entropy Alloy (CoCrFeNiAl_{0.3}) Thin-Film Coating by Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 638: 383-388.
- [5] 辛蔚, 王玉江, 魏世丞, 等. 热喷涂制备高熵合金涂层的研究现状与展望[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(2): 170-178.
XIN Wei, WANG Yu-jiang, WEI Shi-cheng, et al. Research Progress of the Preparation of High Entropy Alloy Coatings by Spraying[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(2): 170-178.
- [6] VALLIMANALAN A, KUMARESH BABU S P, MUTHUKUMARAN S, et al. Corrosion Behaviour of Thermally Sprayed Mo Added AlCoCrNi High Entropy Alloy Coating[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 27: 2398-2400.
- [7] WANG L M, CHEN C C, YE H J W, et al. The Microstructure and Strengthening Mechanism of Thermal Spray Coating Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr₃Si₂AlTi_{0.2} High-Entropy Alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 880-885.
- [8] 田浩亮, 张晓敏, 金国, 等. 电火花沉积高熵合金涂层的研究现状与展望[J]. *材料导报*, 2021, 35(S1): 342-346.
TIAN Hao-liang, ZHANG Xiao-min, JIN Guo, et al. Research Status and Prospect of High Entropy Alloy Coating Prepared by Electrospark Deposition[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(S1): 342-346.
- [9] REDDY N S, PANIGRAHI B B. Electro Spark Coating of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy on AISI410 Stainless Steel[J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130580.
- [10] GUO F Y, YU J K, XIAO J J, et al. Preparation of FeCoNiCr High Entropy Alloy Coatings and Optimization of Process Parameters[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(7): 2337-2342.
- [11] FU Yu, HUANG Can, DU Cui-wei, et al. Evolution in Microstructure, Wear, Corrosion, and Tribocorrosion Behavior of Mo-Containing High-Entropy Alloy Coatings Fabricated by Laser Cladding[J]. *Corrosion Science*, 2021, 191: 109727.
- [12] JIANG X J, WANG S Z, FU H, et al. A Novel High-Entropy Alloy Coating on Ti-6Al-4V Substrate by Laser Cladding[J]. *Materials Letters*, 2022, 308: 131131.
- [13] YE Fu-xing, YANG Yu, LOU Zhi, et al. Microstructure and Wear Resistance of TiC Reinforced AlCoCrFeNi_{2.1} Eutectic High Entropy Alloy Layer Fabricated by Micro-Plasma Cladding[J]. *Materials Letters*, 2021, 284: 128859.
- [14] 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiSi_x 高熵合金涂层组织及耐蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(8): 343-348, 381.
HAO Wen-jun, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Study on Microstructure and Corrosion Resistance of CoCrFeNiSi_x High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(8): 343-348, 381.
- [15] DENG Chong, WANG Chao, CHAI Lin-jiang, et al. Mechanical and Chemical Properties of CoCrFeNiMo_{0.2} High Entropy Alloy Coating Fabricated on Ti₆Al₄V by Laser Cladding[J]. *Intermetallics*, 2022, 144: 107504.
- [16] 王一丹, 张学润, 崔秀芳, 等. 激光能量密度对 NiCrCoTiV 高熵合金涂层组织结构及耐蚀性能的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(6): 118-124.
WANG Yi-dan, ZHANG Xue-run, CUI Xiu-fang, et al. Effects of Laser Energy Density on Microstructure and Corrosion Resistance of NiCrCoTiV High Entropy Alloy Coating[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(6): 118-124.
- [17] LIU S S, ZHANG M, ZHAO G L, et al. Microstructure and Properties of Ceramic Particle Reinforced FeCoNiCrMnTi High Entropy Alloy Laser Cladding Coating[J]. *Intermetallics*, 2022, 140: 107402.
- [18] GUO Ya-xiong, SHANG Xiao-juan, LIU Qi-bin. Microstructure and Properties of In-Situ TiN Reinforced Laser Cladding CoCr₂FeNiTi_x High-Entropy Alloy Composite Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 353-358.
- [19] SHU Feng-yuan, YANG Biao, DONG Shi-yun, et al. Effects of Fe-to-Co Ratio on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Cladded FeCoCrBNiSi High-Entropy Alloy Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 450: 538-544.
- [20] LI Mei-yan, ZHANG Qi, HAN Bin, et al. Effects of Ultrasonic Impact Treatment on Structures and Properties of Laser Cladding Al_{0.5}CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Coatings[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 258: 123850.
- [21] ZHANG Ying, HAN Teng-fei, XIAO Meng, et al. Effect of Process Parameters on the Microstructure and Properties of Laser-Clad FeNiCoCrTi_{0.5} High-Entropy Alloy Coating[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(5): 630-639.