

激光熔覆 CoCrFeNiSi_x 高熵合金涂层的组织及性能

郝文俊¹, 孙荣禄^{1,2}, 牛伟^{1,2}, 谭金花¹, 李小龙¹

(1.天津工业大学 机械工程学院, 天津 300387;
2.天津市现代机电装备技术重点实验室, 天津 300387)

摘要: **目的** 研究 Si 含量对 CoCrFeNi 高熵合金激光熔覆涂层的组织及性能的影响。**方法** 利用激光熔覆技术在 45[#] 钢材上制备 CoCrFeNiSi_x ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 高熵合金涂层, 通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、显微硬度计、摩擦磨损试验机, 对单道和多道熔覆层的宏观形貌、微观组织、显微硬度及摩擦磨损性能进行观察和测试。**结果** 高熵合金涂层与基体形成良好的冶金结合, 添加适量的 Si 可以提高熔覆层的表面成形性, 随着 Si 的添加, 合金的稀释率先增后减, 且润湿角逐渐减小。涂层的微观组织随 Si 含量的升高由等轴晶变为树枝晶, 后又变为等轴晶, 晶粒结构尺寸减小, 涂层致密度提高。涂层由 fcc 结构变为 bcc 结构。涂层的显微硬度随 Si 含量的增加而增加, 在 $x=2.0$ 时, 硬度达到 600HV_{0.5} 左右, 约为基体 3 倍。磨损方式由粘着磨损变为磨粒磨损, 当 Si 含量最高时, 磨损量达到最少, 摩擦因数也最低, 约为 0.49。**结论** 在 CoCrFeNi 基高熵合金中添加 Si 可以降低合金的熔点, 提高润湿能力; Si 还可以增加涂层的形核率, 起到细化晶粒的作用; Si 作为添加元素还提高了涂层硬度, 改善了涂层的耐磨减摩作用。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金; Si; CoCrFeNi; 宏观形貌; 微观组织; 硬度; 耐磨减摩

中图分类号: TG174.4; V261.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)05-0087-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.008

Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiSi_x High-entropy Alloy Coating

HAO Wen-jun¹, SUN Rong-lu^{1,2}, NIU Wei^{1,2}, TAN Jin-hua¹, LI Xiao-long¹

(1.School of Mechanical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2.Tianjin Key Laboratory of Advanced Mechatronics Equipment Technology, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of Si content on the microstructure and properties of CoCrFeNi high-entropy alloy coating. Preparation of CoCrFeNiSi_x ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) high-entropy alloy coating on 45[#] steel substrate by laser cladding technology. The macro morphology, microstructure, microhardness and friction and wear properties of single and multi-layer cladding layer are observed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), microhardness tester and friction wear tester. The research shows that high-entropy alloy coating forms a good metallurgical bond with the substrate, adding an appropriate amount of Si can improve the surface formability of the cladding layer. With the increase of Si

收稿日期: 2020-07-08; 修订日期: 2020-11-02

Received: 2020-07-08; Revised: 2020-11-02

作者简介: 郝文俊 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面强化和激光材料加工。

Biography: HAO Wen-jun (1995—), Male, Master, Research focus: surface strengthening of metal materials and processing of laser materials.

通讯作者: 孙荣禄 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料表面强化和激光材料加工。邮箱: rlsun@tjpu.edu.cn

Corresponding author: SUN Rong-lu (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal material surface strengthening and laser material processing. E-mail: rlsun@tjpu.edu.cn

引文格式: 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiSi_x 高熵合金涂层的组织及性能[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 87-94.

HAO Wen-jun, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and properties of laser cladding CoCrFeNiSi_x high-entropy alloy coating[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 87-94.

content, the microstructure of the coating changes from equiaxed crystals to dendrites, and then to equiaxed crystals. Coating changes from fcc structure to bcc structure. The unit cell structure size decreases and the coating density increases. When $x=2.0$, the hardness reaches about $600\text{HV}_{0.5}$, which is about 3 times of the substrate. When the Si content is the highest, the wear amount is the smallest and the friction coefficient is also the lowest, which is about 0.49. Overall, adding Si to CoCrFeNi-based high-entropy alloy can lower the melting point of the alloy, improve the wetting ability, and improve the oxidation behavior of the coating. Si can also increase the nucleation rate of the coating and play a role in grain refinement. Si as an added element also increases the hardness of the coating and improves the wear resistance and friction reduction of the coating.

KEY WORDS: laser cladding; high-entropy alloy; Si; CoCrFeNi; macro morphology; microstructure; hardness; wear resistance and anti-friction properties

目前对高熵合金的广义定义,一般是指5种或5种以上不同的主要元素组成,各种元素所占的原子数分数为5%~35%的多主元合金^[1-3]。作为一种新兴合金,较传统合金有许多优异的性能和特点,主要体现在热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应以及性能上的“鸡尾酒”效应^[4],在性能上通常表现为高硬度、高强度、高耐磨性、高耐腐蚀性和耐高温回火软化等,可以满足许多恶劣工作环境和特殊器材的需求。

目前,制备高熵合金的主要方式为真空电弧炉熔铸法^[5-7],但由于这种方法在实际生产中流动性差、扩散慢,在制备过程中,使用到的金属或非金属材料大多较为昂贵,所以制备块材的成本较高^[8]。YAO等^[9]使用电化学沉积技术制备出了BiFeCoNiMn高熵合金薄膜,BRAECKMAN等^[10]通过磁控溅射制备了AlCoCrCuFeNi高熵合金薄膜,但是通过这两种方式制备出的涂层厚度较薄,在实际使用中存在适用范围较小的问题。此外,CHENG等^[11]通过等离子熔覆技术制备了CoCrCuFeNi高熵合金涂层,这种制备方法能量密度较大,对基材热影响严重。激光熔覆技术冷却速率高、组织致密度高、涂层与基材结合性好且热影响较小,既能使原包层材料获得优良的性能,又能使基材的热效应降到最低,因此本文采用激光熔覆工艺制备高熵合金涂层,达到表面改性的目的^[12-13]。

Co、Cr、Fe和Ni等过渡族金属元素具有单一的fcc或bcc结构,这几种元素之间的混合焓较小,这类合金易获得简单的面心或体心结构固溶体^[14]。目前已有大量研究关于在CoCrFeNi基合金中添加Al、Mo、Cu等^[15-17]金属元素,研究其对CoCrFeNi基合金组织及其性能的影响,而对一些非金属元素(如Si等)研究较少。在目前所已知的合金材料中,适当地添加Si等自熔性非金属元素对涂层的组织及性能有很大的影响^[18],这类粉末通常都有较强的脱氧和造渣能力,有助于提高工艺型以及获得耐磨性能良好的涂层。本试验将采用激光熔覆技术在45#钢表面制备CoCrFeNiSi_x($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)高熵合金涂层(文中以Si_{0.0}、Si_{0.5}、Si_{1.0}、Si_{1.5}、Si_{2.0}表示),研究Si含量对高熵合金涂层组织与性能的影响。

1 试验

1.1 基材预处理及激光熔覆

试验选用45#钢作为基材,线切割为50 mm×25 mm×7 mm、50 mm×50 mm×7 mm的试样,依次用200、400、600、800、1000目砂纸将基材表面打磨至光滑。将打磨好的基材在无水乙醇中清洗干净,去除表面其他杂质。利用JA2003电子精密天平(精度为±0.1 mg)称量试验设计所用的Si粉(纯度≥99.99%,200目)、CoCrFeNi高熵合金粉(纯度≥99.9%,45~105 μm,球型粉),相关参数见表1。将5种不同配比的高熵合金粉末在球磨罐中混合,混合均匀的粉末在干燥箱内烘干后,采用预置粉末法涂敷在基材表面,涂层厚度为1 mm。

表1 CoCrFeNiSi_x高熵合金的元素成分
Tab.1 Elemental composition of CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

	at. %				
	Co	Cr	Fe	Ni	Si
CoCrFeNi	25.00	25.00	25.00	25.00	0.00
CoCrFeNiSi _{0.5}	22.22	22.22	22.22	22.22	11.11
CoCrFeNiSi _{1.0}	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
CoCrFeNiSi _{1.5}	18.18	18.18	18.18	18.18	27.27
CoCrFeNiSi _{2.0}	16.67	16.67	16.67	16.67	33.33

采用RFL-C1000锐科光纤激光器,在50 mm×25 mm×7 mm基材表面进行单道激光熔覆试验,在50 mm×50 mm×7 mm基材表面进行多道搭接激光熔覆试验。根据高熵合金涂层表面的成形性,在多组试验中选取最优工艺参数:激光功率 $P=800$ W,扫描速度 $v=8$ mm/s,光斑直径 $D=2.0$ mm,多道搭接率50%。

1.2 组织及性能测试

在激光熔覆之后,将试样进行线切割,单道激光熔覆试样尺寸为10 mm×10 mm×7 mm,多道为10 mm×10 mm×7 mm。分别使用400、600、800、1000、1200、

1500 目砂纸打磨至光滑无划痕, 然后抛光至镜面。用腐蚀剂 ($V(\text{硝酸}): V(\text{冰醋酸})=2:3$) 对熔覆层进行化学腐蚀。利用 Leica DVM6 光学显微镜对试样熔覆层的宏观形貌、摩擦磨损形貌进行观察, HITACHI TM3030 扫描电子显微镜 (SEM) 对试样熔覆层的微观组织进行观察。利用 D8 型 X 射线衍射仪对涂层物相进行检测。利用 TUKON 2500 显微硬度计对试样显微硬度进行测试, 在横截面上, 纵向每 $100\ \mu\text{m}$ 取 1 个数据, 同一水平位置取 5 个数据并取平均值, 试验加压 $10\ \text{N}$, 加压时间 $10\ \text{s}$ 。

使用 M-2000 型摩擦磨损试验机对高熵合金涂层的摩擦性能进行测试, 对磨材料为淬火处理后的 GCr15 钢, 硬度为 HRC65, 加压为 $80\ \text{N}$, 转速为 $200\ \text{r/min}$, 测试时间为 $20\ \text{min}$ 。利用 Leica DVM6 光学显微镜观察磨损形貌, 并对试验前后磨损量进行称量。

2 结果及分析

2.1 单道高熵合金熔覆层宏观形貌分析

图 1 是单道高熵合金熔覆层的宏观形貌, 熔覆层表面沿着激光扫描方向有细小的波纹。在合金中加入少量的 Si 时, 表面呈现出较为良好的光滑平整状态, 之后随着合金中 Si 含量的升高, 表面成形性变差。造成这一现象的主要原因是 Si 元素降低了合金的熔点, 提高涂层的润湿能力, 同时也改善了熔池的流动性和表面张力^[19]。对于单道熔覆层来说, 少量的 Si 可以改善表面的平整度, 但由于激光熔覆过程中存在会向两侧吸粉, 当合金中 Si 继续增加时, 熔点与张力的减小会使熔池的流动性增加, 从而造成熔覆过程中熔池的大小不均匀, 表面波纹变得粗大, 影响最后的成形性。



图 1 单道 CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层的宏观形貌

Fig.1 Macro morphology of single CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

激光熔覆涂层质量的好坏除了依据表面成形性, 还可以根据稀释率来判断。图 2 是单道激光熔覆层横截面宏观形貌。在激光熔覆过程中为了使涂层与基材之间获得良好的冶金结合, 就需要使一部分基材熔化到熔池中与熔覆层结合, 因此熔覆的合金涂层就会产生一定的稀释作用。若稀释率较大, 那么对基材的影响也会较大; 若稀释率较小, 会使熔覆层与基材之间的冶金结合效果变差, 严重会产生涂层剥落的现象^[20]。因此, 有效控制稀释率的大小, 才能获得良好的熔覆层。根据稀释率计算公式^[21] (1) 可得表 2。

$$\eta = \frac{A_1}{A_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_1 为基材融化的截面积; A_2 为熔覆层截

面积。

由表 2 可知, 合金的稀释率都在 20% 左右, 说明熔覆层与基材之间形成了良好的冶金结合。当合金中不添加 Si 时, 涂层的稀释率为 19.55%, 当添加 Si 之后, 稀释率会升高, 之后随着 Si 含量的增加, 稀释率逐渐减小。这是由于所添加的 Si 熔点低于 CoCrFeNi 中各元素的平均熔点造成的, 也就是说在相同的熔覆条件下, 即能量密度相同的情况下, 由于 Si 熔点低, 所吸收的热量较少, 最终导致传送到基材上的热量增多, 因此稀释率会升高。而随着 Si 含量的增加, 使合金整体的形核率升高, 晶粒得到了细化, 所以晶间比表面积提升, 晶体在冷却过程中的凝固速率也随之提升, 熔池向基材扩散时间较少, 因此随着

Si 含量的增加,合金涂层的稀释率也会有一定程度的减小。润湿角代表了两种材料之间的润湿性和相容性,当润湿角小于 90°时,说明两相润湿性良好,且润湿角越小表示润湿性越好^[22]。由图 2 宏观形貌可

知,不同 Si 含量单道熔覆层的润湿角均小于 90°,且随着 Si 含量的增加,涂层的润湿角逐渐减小,说明涂层与基材之间的润湿性良好,Si 元素的添加改善了熔覆层与基材之间的润湿性。

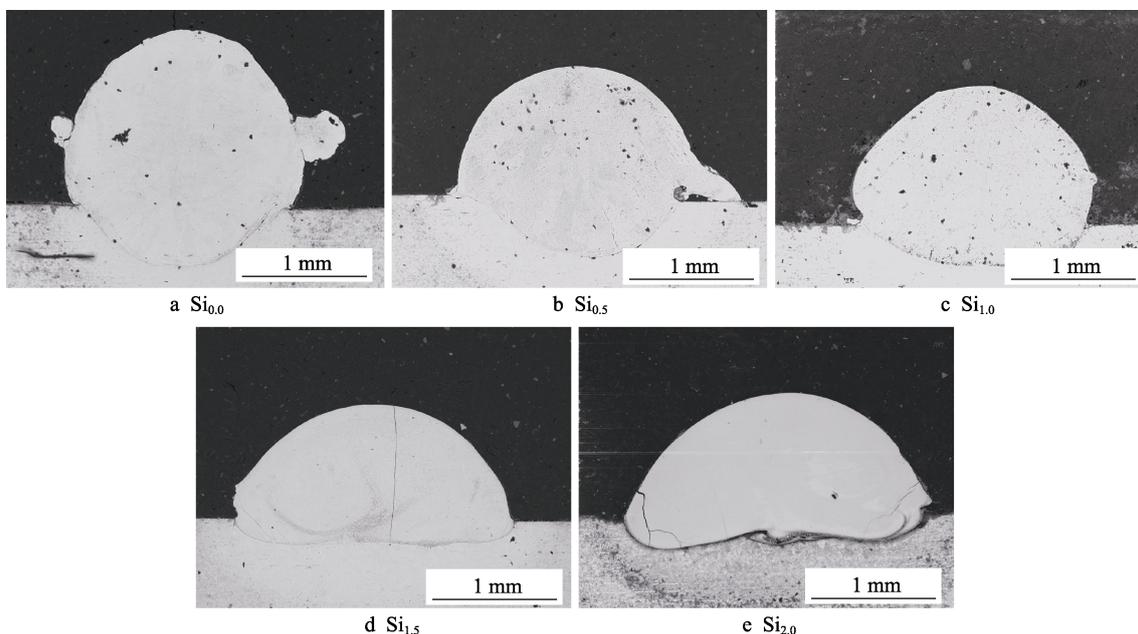


图 2 单道 CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层的截面形貌
Fig.2 Cross-sectional morphology of single CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

表 2 CoCrFeNiSi_x 高熵合金的稀释率
Tab.2 Dilution rate of CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

HEAs	Si _{0.0}	Si _{0.5}	Si _{1.0}	Si _{1.5}	Si _{2.0}
Dilution rate/%	19.55	22.54	21.79	19.11	18.92

熔覆层边缘出现球型颗粒是由于熔覆过程中,激光边缘能量不足,未进入熔池的颗粒溅射到大气中冷却,最后粘结在熔覆层表面形成熔渣。随着 Si 含量的增大,涂层表面熔渣量逐渐减少,这是由于熔池流动性的增加,使激光熔覆中的颗粒飞溅现象减少。

2.2 多道搭接高熵合金熔覆层宏观形貌

图 3 为多道搭接高熵合金熔覆层的表面宏观形

貌。可以看出,当 Si 原子数分数为 0%时,涂层的成形性较差,随着 Si 添加量的增大,涂层表面连续均匀,成型状况变好。由单道分析可知,Si 可以改善合金熔覆层与基体之间的润湿性,使表面质量提高。同理,由多道熔覆层形貌可以推测出 Si 改善了涂层与涂层之间的润湿性。相比于单道激光熔覆层来说,多道搭接激光熔覆层呈现出不同的形貌特点,这是由于激光熔池的不同冷却速率影响了涂层的凝固过程。对于单道而言,熔覆前基材处于室温状态,所以熔覆过程中与熔池之间较大的温差。另外,再加上激光熔覆技术固有的快速升温冷却机制,会使涂层凝固时有较大的冷却速率和过冷度^[23]。而对于多道搭接来说,由于上一道熔覆的试样已经对基材有了预热效果,所

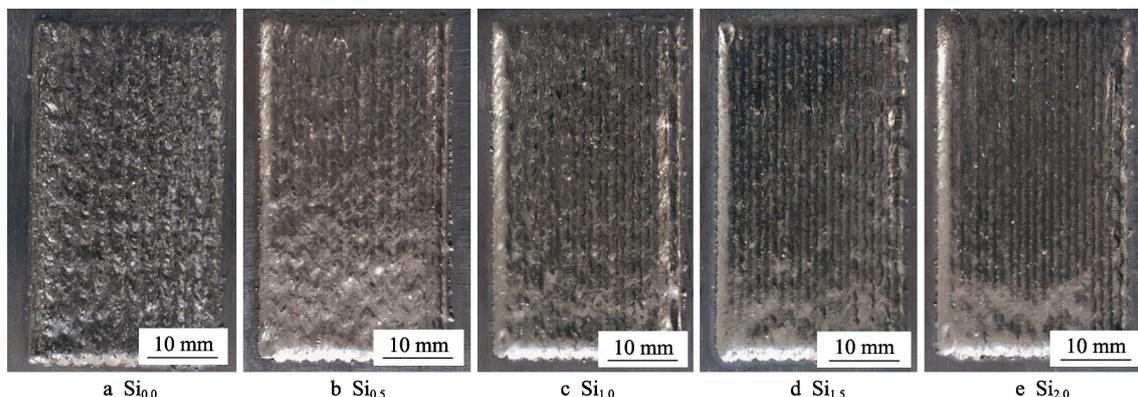


图 3 多道 CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层的表面形貌
Fig.3 Surface morphology of multi-channel CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

以熔池与基材之间的温差也会降低,从而使冷却速率和过冷度变小^[24]。

2.3 物相分析与组织观察

图 4 为 CoCrFeNiSi_x 高熵合金表面的 XRD 衍射图谱。从图 4 中可以看出,熔覆层中的相远远小于 Gibbs 相率计算所得的相数。当不含 Si 元素时 ($x=0.0$),合金为单一的 fcc 相。随着 Si 含量的升高, fcc 相的衍射强度减弱,并出现 bcc 相;随着 Si 含量继续升高, bcc 相的衍射强度先变强后降低。这是因为适量的 Si 有助于改善合金结晶时的点阵空缺,降低晶格畸变。但如果合金的 Si 含量过多,在合金中会以固溶体的形式存在,使合金的畸变能提高,与化合物相比,整个体系的自由能降低^[25]。当 $x=2.0$ 时,全部转化为 bcc 相,说明 Si 是 bcc 相的促成元素。

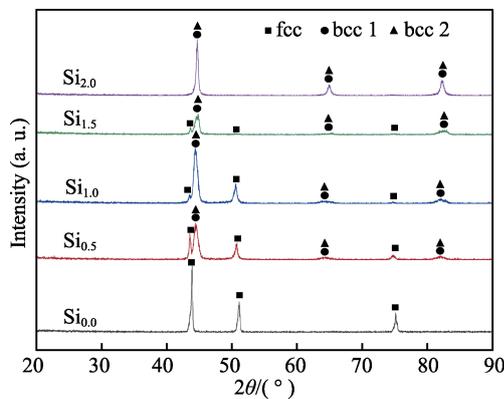


图 4 CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层的 X 射线衍射图谱
Fig.4 X-ray diffraction pattern of CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

2.4 熔覆层组织形貌分析

图 5 为激光熔覆不同 Si 含量 CoCrFeNiSi_x 高熵合金单道熔覆层微观组织的 SEM 形貌图。表 3 为不同 Si 含量晶粒内部与晶界做 EDS 分析。可以看出,当 Si 原子数分数为 0% 时,熔覆层的晶粒比较粗大,平均粒径在 5 μm 左右,组织主要以等轴晶结构为主,晶粒排列紧凑,且粒径较为均匀。出现这种现象的主要原因是因为涂层中的形核率较低,所以在晶粒形成和长大过程中,不会出现大规模的成分扩散。另外,由于高熵合金自身所具有的迟滞扩散作用^[26],多种元素的存在,影响了相的分离过程,降低了原子的扩散速率,所以给了晶粒足够的时间去生长。当 $x=0.5$ 时,晶粒由方块状的等轴晶转变为柱状晶,并且有枝晶生成的趋势。这主要是由于在合金冷却过程中, Si 作为非金属元素与其他合金元素溶解性差,原子半径小,发生凝固时被排斥到了晶界之间,形成 bcc1 相固溶体,少量的 Si 固溶到晶粒内部形成 bcc2 相固溶体,随着晶粒的生长, Si 在晶界中的浓度增高,使枝晶生长受阻,从而得到方向较为均匀的长条状等轴晶,但在组织中还可以看到有枝晶生长的趋势。当 $x=1.0$ 时,晶体结构主要以枝晶状结构为主,可以看出合金以树枝状生长方式结晶。凝固过程中,率先结晶的枝干沿垂直于固液界面朝同一方向生长,形成主晶轴,主晶轴在结晶时向两侧放出潜热,于是又在液相中垂直于主晶轴方向产生二次晶轴。由于晶界中 Si 的偏析,对枝晶的长大有了一定的阻碍作用,抑制了树枝晶的生成,所以树枝晶由较为粗大的一次晶轴和二次晶轴组成。当 $x=1.5$ 时,涂层有许多不规则晶粒出现。当

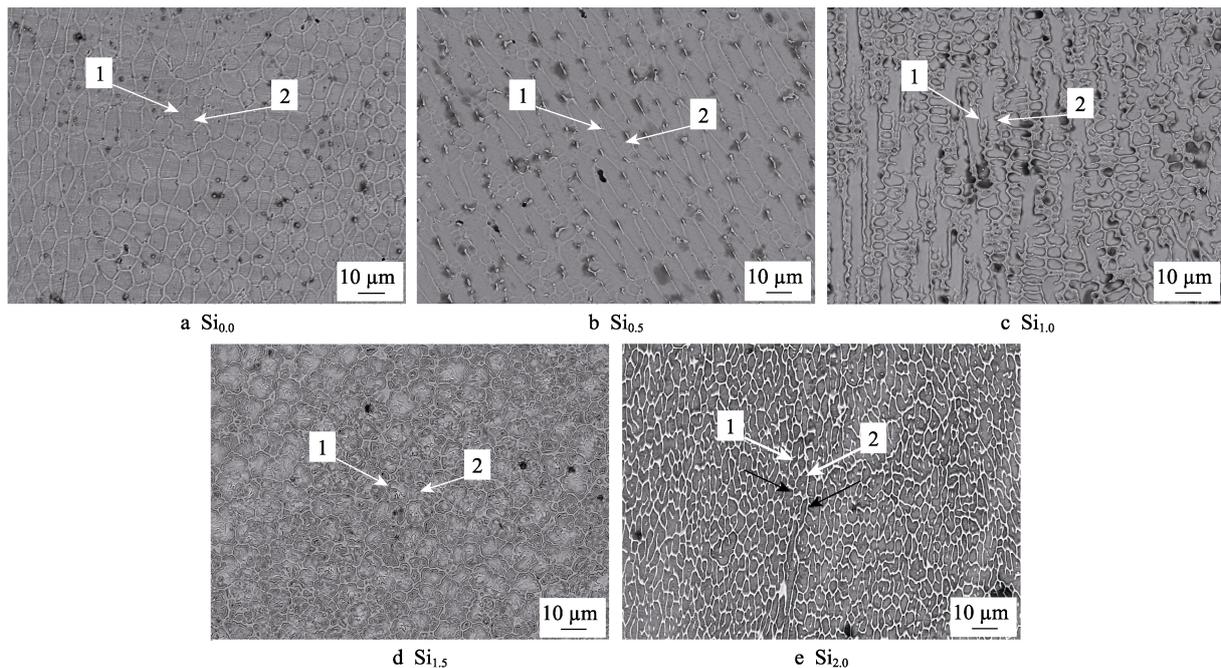


图 5 CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层组织形貌
Fig.5 Microstructure of single CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

表3 涂层测试点 EDS 分析
Tab.3 EDS analyses of test points in coatings

		wt. %				
Region		Co	Cr	Fe	Ni	Si
Si _{0.0}	1	21.91	19.27	36.45	22.36	00.00
	2	21.00	20.76	34.97	23.27	00.00
Si _{0.5}	1	17.87	15.73	44.88	17.54	03.98
	2	15.22	17.32	32.36	22.86	12.25
Si _{1.0}	1	17.86	16.14	42.58	16.91	06.51
	2	16.64	14.28	31.25	22.74	15.08
Si _{1.5}	1	16.01	15.20	39.82	15.41	13.56
	2	17.18	10.50	38.48	16.55	17.30
Si _{2.0}	1	12.97	11.86	33.14	12.72	29.31
	2	12.47	19.80	30.44	15.16	22.13

$x=2.0$ 时, 组织主要由蜂窝状晶体组成, 但与 $x=0$ 相比, 组织更加细小, 平均粒径在 $3\ \mu\text{m}$ 左右。研究表明^[27], 添加 Si 可以提高形核率, 从而可以得到更加致密的组织, 起到细化晶粒的作用, 为涂层良好的性能提供了保证。

2.5 显微硬度分析

图 6 为熔覆层由表面到基体的显微硬度分布曲线, Si_{0.0}、Si_{0.5}、Si_{1.0}、Si_{1.5}、Si_{2.0} 涂层的平均硬度分别为 452.1、483.4、549.8、563.1、586.5HV_{0.05}, 涂层整体可以分为熔覆区、热影响区和基材三部分。由图 6 可知, 随着 Si 含量的升高, 涂层的显微硬度逐渐升高, 当 $x=2.0$ 时, 硬度达到最高, 熔覆层的硬度较基材有了显著提高, 约为基材硬度的 3 倍。在加入少量的 Si 时, 虽然变化趋势较缓但硬度有所提升, 这是因为半径较小的 Si 原子会提高涂层微观组织的致密度, 使得晶界之间的滑移变得困难, 从而在宏观上表现为硬度的提高。当加入等量的 Si 时, 合金的硬度有了显著提高, 之后变化趋势再次减缓。由图 5 分析得到, Si 元素的添加提高了合金涂层的致密度, 晶粒变的更加均匀细小, 因此硬度提升。

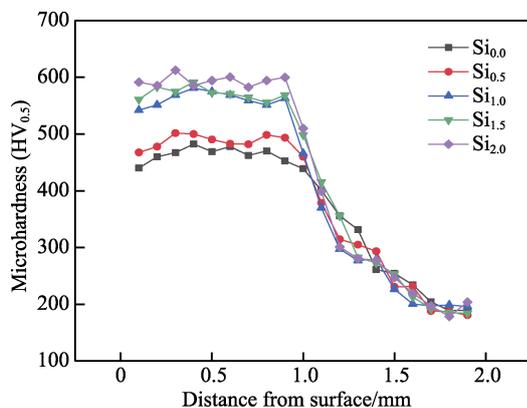


图6 CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层的显微硬度
Fig.6 Microhardness of CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

2.6 熔覆层耐磨性分析

CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层在相同摩擦磨损试验条件下的磨损量对比如图 7 所示。由图 7 可知, $x=0.0$ 、0.5、1.0、1.5、2.0 时, 涂层的磨损量分别为 9.45、8.85、7.31、6.23、5.62 mg。可以发现, 在不添加 Si 时, 涂层的磨损量最大, 之后随着 Si 含量的提升, 熔覆层的磨损量显著减小。当 $x=2.0$ 时, 磨损量最小, 为不添加 Si 时涂层磨损量的 59.47%。

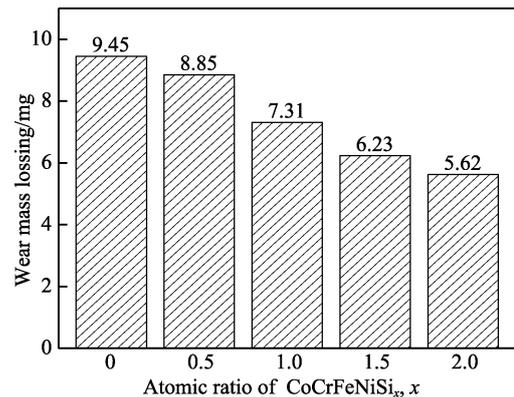


图7 CoCrFeNiSi_x 高熵合金熔覆层的磨损量
Fig.7 Wear of CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

根据耐磨性原理^[28]可知, 涂层的磨损率越低, 耐磨性越好, 反之, 耐磨性越差。由试验结果可得, $x=2.0$ 时, 涂层在相同条件下的磨损量最少, 其耐磨性也最好。这是由于在合金中添加 Si 元素后, 熔覆层中的晶粒被细化, 组织的致密度升高, 导致合金的硬度有所提升, 因此在试验中可以发现, 合金涂层的磨损量逐渐减少, 涂层的耐磨性有了一定提升。

2.7 熔覆层摩擦因数分析

CoCrFeNiSi_x 高熵涂层的摩擦因数如图 8 所示。由图 8 可知, 各个不同比例的试样, 其摩擦因数在刚开始时都表现出逐渐升高的趋势, 一段时间之后稳定到一个固定值附近。这是因为在试验刚开始的时候, 试样与磨轮之间为线接触, 随着试验的进行, 试样表面发生磨损, 接触方式变为面接触, 终于稳定在一个定值附近。摩擦层能否发挥出良好的减摩作用, 取决于涂层的性能特征, 如力学性能、致密度以及和基材之间的结合性等。由图 8 可看出, 当 x 为 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0 时, 熔覆层的摩擦因数分别稳定在 0.69、0.68、0.60、0.55、0.49, 可见 Si 含量的增加提升了涂层的减摩性。由图 5、图 6 可知, 熔覆层组织的变化过程为: 晶粒粗大的等轴晶-枝晶-晶粒细小的等轴晶, 硬度变化也随 Si 含量的增加而增加, 致密的组织可以提高熔覆层抵抗外部切削力的能力, 硬度的提升可以提高熔覆层抗塑性变形能力, 所以熔覆层的摩擦因数降低, 合金涂层的减摩性能有了一定的提高。

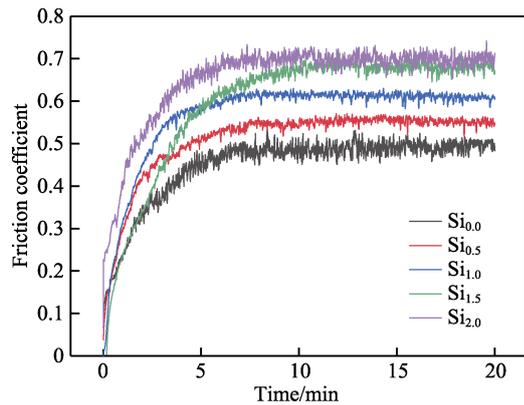
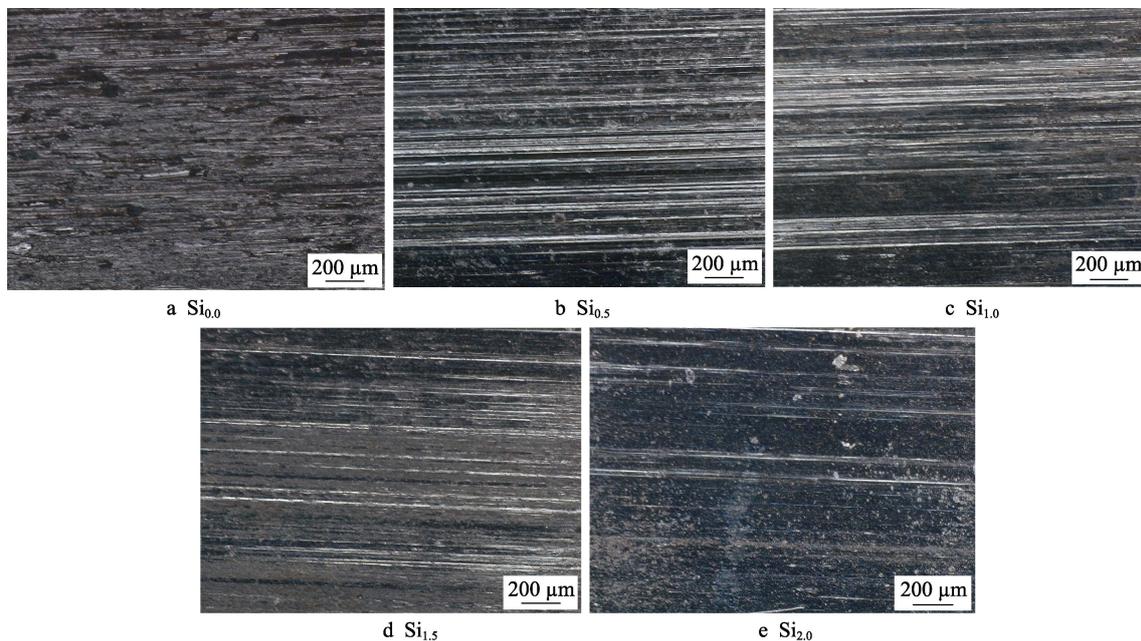
图 8 CoCrFeNiSi_x 高熵合金的摩擦因数Fig.8 Friction coefficient of CoCrFeNiSi_x HEAs cladding layer

图 9 磨损形貌

Fig.9 Wear morphology

3 结论

1) 适量的 Si 可以提高合金涂层的成形性, 改善熔覆层与基材之间的润湿能力。

2) CoCrFeNi 高熵合金涂层为 fcc 结构, 添加 Si 之后, 合金向 bcc 结构转变。

3) Si 在合金中可以起到细化晶粒、提高组织致密度的作用。熔覆层组织随 Si 含量的增加, 由等轴晶变为枝晶再变为等轴晶, 组织更加均匀致密。当 Si 含量最高时, 涂层的硬度达到最高, 为 586.5HV_{0.5}, 约基材的 3 倍。

4) 摩擦磨损试验表明, Si 可以改善涂层的耐磨减摩性能, 当 Si 的添加量最高时, 其磨损量最少, 为 5.62 mg, 摩擦因数也最小, 为 0.49。CoCrFeNi 高熵合金涂层表面的主要磨损形式为粘着磨损, 随着 Si 含量的提升, 主要磨损方式转变为磨粒磨损。

2.8 熔覆层磨损形貌分析

图 9 为 CoCrFeNiSi_x 高熵合金涂层在同等测试条件下的磨损形貌图。观察试样表面形貌, 当不添加 Si 时, 可以发现在试样的磨损处有大量不规则的犁沟, 磨痕表面存在凹陷结构, 表面发生了一定的塑性变形。试验中, 能在 GCr15 摩擦副表面发现一些片状磨屑, 表明其主要磨损机制为粘着磨损。当添加 Si 后, 摩擦磨损表面比较光滑, 存在十分明显的犁沟现象, 且犁沟之间有平行于磨轮滑行方向, 这是在摩擦过程中硬质颗粒或硬质相从材料表面脱落, 磨粒在载荷作用下对表面进行了微观切削, 此时的磨损机制是磨粒磨损。随着 Si 含量的提升, 试样表面的划痕深度逐渐变浅, 划痕数量明显减少, 与硬度变化呈正相关。

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] ZHANG Yong, ZUO Ting-ting, TANG Zhi, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in materials science*, 2014(61): 1-93.
- [3] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Annales de chimie-science des materiaux*, 2006, 31(6): 633-648.
- [4] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. *Materials research letters*, 2014, 2(3): 107-123.
- [5] 曲明洋, 李廷取, 颜丙辉, 等. Al_xCoFeNiMo 高熵合金的结构演变及力学性能[J]. *铸造*, 2020, 69(1): 11-15.
- QU Ming-yang, LI Ting-qu, YAN Bing-hui, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of Al_xCoFeNiMo high-entropy alloys[J]. *Foundry*, 2020, 69(1):

- 11-15.
- [6] HOU Li-li, HUI Jia-tao, YAO Yu-hong, et al. Effects of boron content on microstructure and mechanical properties of AlFeCoNiB_x high entropy alloy prepared by vacuum arc melting[J]. Vacuum, 2019, 164: 212-218.
- [7] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.
- [8] 李涵, 马玲玲, 位超群, 等. 钛合金表面激光熔覆 AlB_xCoCrNiTi 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 226-231.
LI Han, MA Ling-ling, WEI Chao-qun, et al. Microstructure and properties of laser cladding AlB_xCoCrNiTi high-entropy alloy coating on titanium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46 (6): 226-231.
- [9] YAO Chen-zhong, ZHANG Peng, LIU Meng, et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy[J]. Electrochimica acta, 2008, 53(28): 8359-8365.
- [10] BRAECKMAN B R, BOYDENS F, HIDALGO H, et al. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets[J]. Thin solid films, 2015, 580: 71-76.
- [11] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings[J]. Surface & coatings technology, 2014, 240: 184-190.
- [12] 李梦娇, 董应虎, 张瑞卿, 等. 高熵合金的制备方法及其应用进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(22): 58-63.
LI Meng-jiao, DONG Ying-hu, ZHANG Rui-qing, et al. Preparation and application progress of high entropy alloys[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2019, 62(22): 58-63.
- [13] 谭金花, 孙荣禄, 牛伟, 等. Ni60/h-BN 含量对激光熔覆钛基复合涂层组织及性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 107-115.
TAN Jin-hua, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Effect of Ni60/h-BN content on microstructures and properties of laser cladding titanium-based composite coatings[J]. Surface technology, 2019, 48(10): 107-115.
- [14] 孙娅, 吴长军, 刘亚, 等. 合金元素对 CoCrFeNi 基高熵合金相组成和力学性能影响的研究现状[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 1169-1173.
SUN Ya, WU Chang-jun, LIU Ya, et al. Impact of alloying elements on the phase composition and mechanical properties of the CoCrFeNi-based high entropy alloys: A review[J]. Materials reports, 2019, 33(7): 1169-1173.
- [15] DU L M, LAN L W, ZHU S, et al. Effects of temperature on the tribological behavior of Al_{0.25}CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 35(5): 917-925.
- [16] LI W P, WANG X G, LIU B, et al. Fracture mechanisms of a Mo alloyed CoCrFeNi high entropy alloy: In-situ SEM investigation[J]. Materials science and engineering A: Structural materials properties microstructure and processing, 2018, 723: 79-88.
- [17] VERMA A, TARATE P, ABHYANKAR A C, et al. High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu[J]. Scripta materialia, 2018, 161: 28-31.
- [18] 刘恕骞, 黄维刚. AlCoCrNiSi_x 高熵合金微观组织结构与力学性能[J]. 材料工程, 2012(1): 5-8.
LIU Shu-qian, HUANG Wei-gang. Microstructure and mechanical performance of AlCoCrNiSi_x high-entropy alloys[J]. Journal of materials engineering, 2012(1): 5-8.
- [19] 李嘉宁, 陈传忠. 钛合金表面激光熔覆材料体系与熔覆层质量的研究现状[J]. 现代焊接, 2011(1): 14-19.
LI Jia-ning, CHEN Chuan-zhong. Present situation of study on the laser cladding material system on the surface of titanium alloy and the quality of cladding layer[J]. Modern welding, 2011(1): 14-19.
- [20] 董冬梅, 陈菊芳, 雷卫宁. 45[#]钢表面激光熔覆层成形效果及稀释率研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(4): 163-166.
DONG Dong-mei, CHEN Ju-fang, LEI Wei-ning. Investigation on forming effect and dilution rate of laser clad-coating on 45[#] steel surface[J]. Hot working technology, 2019, 48(4): 163-166.
- [21] 刘干成. 双道激光加工小模数齿轮齿面镍基合金涂层的应用研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2019.
LIU Gan-cheng. Application research of double laser processing of small modulus gear's tooth surface nickel base alloy coating[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2019.
- [22] AGHILI S E, SHAMANIAN M. Investigation of powder fed laser cladding of NiCr-chromium carbides single-tracks on titanium aluminide substrate[J]. Optics & laser technology, 2019, 119: 105652.
- [23] 张大伟, 雷廷权, 李福军, 等. 激光单道与多道熔覆 Ni+Cr₃C₂ 复合涂层的组织及硬度[J]. 金属热处理学报, 2001(3): 23-27.
ZHANG Da-wei, LEI Ting-quan, LI Fu-jun, et al. Structure and hardness of laser-clad Ni+Cr₃C₂ composite coatings with single and overlapping clad tracks[J]. Transactions of metal heat treatment, 2001(3): 23-27.
- [24] 张天刚, 孙荣禄, 安通达, 等. Ti811 表面单道与多道 TC4 激光熔覆层微观组织对比[J]. 材料导报, 2018, 32(12): 1983-1987.
ZHANG Tian-gang, SUN Rong-lu, AN Tong-da, et al. Comparative study on microstructure of single-pass and multitrack TC4 laser cladding layer on Ti811 surface[J]. Materials review, 2018, 32(12): 1983-1987.
- [25] 陈磊, 刘其斌. 激光熔覆制备高熵合金 MnCrTiCoNiSi_x 涂层组织与性能的分析[J]. 应用激光, 2014, 34(6): 494-498.
CHEN Lei, LIU Qi-bin. Effect of Si on the microstructure and properties of high entropy alloy MnCrTiCoNiSi_x coating by laser cladding[J]. Applied laser, 2014, 34(6): 494-498.
- [26] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. Acta materialia, 2013, 61(13): 4887-4897.
- [27] TSAI Du-cheng, CHANG Zue-chin, KUO Bing-hau, et al. Effects of silicon content on the structure and properties of (AlCrMoTaTi)N coatings by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 616(15): 646-651.
- [28] 李新星, 施剑峰, 王红侠, 等. Ti6Al4V 合金干滑动磨损过程中摩擦层及摩擦氧化物的作用[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 233-239.
LI Xin-xing, SHI Jian-feng, WANG Hong-xia, et al. Role of tribo-layers and tribo-oxides in dry sliding wear process of Ti6Al4V alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(12): 233-239.