

光斑类型对激光熔覆 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层组织和性能的影响

王慧琳^{1a}, 郭亚雄^{1a}, 蓝宏伟^{1a}, 刘其斌^{1a,1b}, 周芳^{1a}

(1. 贵州大学 a. 材料与冶金学院 b. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: **目的** 获得高性能工具钢涂层。**方法** 分别采用方形光斑及圆形光斑激光熔覆试验, 在 M2 工具钢 (W6Mo5Cr4V2) 上制备出 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金 (HEA) 涂层, 对比分析两种工艺下, 高熵合金涂层的组织结构及性能差异。采用 SEM、XRD、EDS 分析两种涂层形貌、成分、相结构。采用显微硬度计、摩擦磨损试验机测试两种涂层的硬度及耐磨性。**结果** 球磨 4 h 后, 合金粉末没有合金化, 但是发生了形变, 合金粉末更加细小均匀, 平均直径为 56.1 μm 。圆形光斑制备的 HEA 涂层的主相结构是 BCC 和 MC 碳化物, 而矩形光斑激光熔覆制备的 HEA 涂层的主相结构是 BCC、hcp-Fe₂Nb 和 MC 碳化物。圆形光斑涂层中出现明显的相分离现象, 而采用方形光斑的激光熔覆层熔深浅, 稀释率小, 显微组织主要由不规则树枝晶及颗粒状碳化物构成。方形光斑激光熔覆涂层平均硬度为 850HV 左右, 圆形光斑激光熔覆涂层平均硬度为 680HV 左右。相较于圆形光斑所制备的 HEA 涂层, 方形光斑所制备的 HEA 涂层摩擦系数低, 磨损量小, 磨损表面光滑, 主要磨损机制为磨粒磨损。**结论** 矩形光斑更适合于激光熔覆 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金涂层。

关键词: 激光熔覆; 矩形斑点; MoFeCrTiWAlNb; 高熵合金涂层; hcp-Fe₂Nb; 耐磨性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0130-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.014

Effect of Spot Type on Microstructure and Properties of MoFeCrTiWAlNb Refractory High-entropy Alloy Coating Fabricated by Laser Cladding

WANG Hui-lin^{1a}, GUO Ya-xiong^{1a}, LAN Hong-wei^{1a}, LIU Qi-bin^{1a,1b}, ZHOU Fang^{1a}

(1.a. School of Materials and Metallurgy, b. Guizhou Province Key Laboratory of Materials Structure and Strength, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain tool steel coatings with excellent performance. MoFeCrTiWAlNb high-entropy alloy (HEA) coatings were fabricated by rectangular-spot and circular-spot laser cladding technique on M2 tool steel. The microstructure and properties of high entropy alloy coatings under two spot processes were comparatively analyzed. The microstructure,

收稿日期: 2018-11-19; 修订日期: 2019-02-21

Received: 2018-11-19; Revised: 2019-02-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51671061); 贵州省高层次创新型人才培养 (黔科合人才 20154009); 贵州省科技厅黔科合基础 (20161024)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51671061), Cultivation of High-level Innovative Talents in Guizhou Province (20154009), Foundation of Guizhou Science and Technology Department (20161024)

作者简介: 王慧琳 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为激光先进材料制备。

Biography: WANG Hui-lin (1995—), Female, Master, Research focus: laser manufacturing advanced materials.

通讯作者: 刘其斌 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为激光先进材料制备及电子陶瓷。邮箱: qbliu2@263.net

Corresponding author: LIU Qi-bin (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: laser manufacturing advanced materials and electronic ceramics. E-mail: qbliu2@263.net

chemical composition and phase structure of the two coatings were characterized by SEM, XRD and EDS. The hardness and wear resistance of the two coatings were measured by microhardness tester and friction and wear tester, respectively. After milling for 4 h, the alloy powders were not alloyed but deformed. The alloy powders became fine and uniform and the average diameter reached 56.1 μm . The main phase structure of circular-spot laser cladding HEA coating consisted of BCC and MC carbide. The main phase structure of rectangular-spot laser cladding HEA coating consisted of BCC, hcp-Fe₂Nb phase and MC carbide. The obvious phase separation was observed in the circular-spot laser cladding HEA coating. The rectangular-spot laser cladding layer exhibited shallow fusion depth and low dilution rate. The microstructure was composed of irregular dendrites and square carbides. Moreover, the average hardness of rectangular-spot laser cladding coating was about 850HV, and that of circular-spot laser cladding coating was about 680HV. The rectangular-spot laser cladding HEA coating possessed more outstanding wear resistance with lower friction coefficient, fewer wear volume loss and smoother worn profile, compared with circular-spot laser cladding HEA coating. The main wear mechanism was abrasive wear. Therefore, rectangular spot is more suitable for laser cladding of MoFeCrTiWAlNb HEA coating.

KEY WORDS: laser cladding; rectangular spot; MoFeCrTiWAlNb; high-entropy alloy coating; hcp-Fe₂Nb; wear resistance

随着大功率机床及难加工材料的广泛应用, 高速切削和干切削技术的需求日益增大。显然, 目前市场上所使用的 Fe 基工具钢刀具无法满足其红硬性、耐磨性等要求。因此, 研发新的切削刀具材料及其制备技术已成为材料加工过程中亟待解决的关键问题。高熵合金, 或称多主元复杂合金, 因其具有传统单一合金所无法企及的高硬度^[1-2]、高耐磨性^[3-4]、优良的高温稳定性^[5-6]等性能, 或将是优良的刀具涂层材料。目前, 开发的高熵合金按主要相结构可分为面心立方、体心立方及由稀土元素所构成的密排六方固溶体^[7]。同时, 其间有少量的有序相生成, 如 B2、L1₂ 相等。众所周知, 块体高熵合金熔炼工艺较为复杂, 通常需要反复重熔 5 次以上使其组织结构均匀^[8]; 再者, 高熵合金中含有的大量贵金属元素, 大大增加了成本, 不利于高熵合金的推广及应用。

激光熔覆是一种较为先进的涂层制备手段, 所获得的涂层组织结构均匀致密, 与基材冶金结合, 厚度可达毫米级^[9]。因此, 利用激光熔覆技术制备小尺寸高熵合金涂层将是可行的解决办法。目前, 激光熔覆高熵合金的研究主要集中在 FeCoCrNi-M (M=Cu、Ti、Mn、Al) 高熵合金体系的成分探索及其性能表征。张晖等^[10-11]在 Q235 钢表面激光熔覆制备了 FeCoNiCrAl₂Si、6FeNiCoCrAlTiS 等合金体系, 针对其高温退火性能进行表征, 发现涂层具有良好的抗高温软化能力。李涵等^[12]在 TC4 钛合金表面采用激光熔覆制备 AlB_xCoCrNiTi 高熵合金涂层, 涂层具有较高的硬度及耐磨性。Zhang 等^[13]利用激光熔覆在 45# 钢表面成功制备出了 TiZrNbWMo 高熔点高熵合金涂层。本课题组^[14]也针对 904L 超级不锈钢搅拌桨叶片在磷酸反应槽中的严重腐蚀、磨损行为, 制备了 CoCr₂FeNiTi_x 高熵合金涂层。总体来说, 目前针对刀具涂层的激光熔覆高熔点高熵合金的研究相对较少。

前期研究工作中, 在 MoFeCrTiW 体系的高熵合金涂层中加入 Al 元素, 可有效抑制金属间化合物的

形成, 使晶粒细化, 并且减少裂纹产生^[15]。在此基础上, 再加入强碳化物形成元素 Nb^[16-17], 制备出了含 MC 弥散强化的高熔点高熵合金 MoFeCrTiWAlNb_x。因此本课题组设计了 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金体系^[18], 其热力学参数如下: 混合熵 $\Delta S_{\text{mix}}=16.18 \text{ J}/(\text{mol}^6 \cdot \text{K})$, $\Delta H_{\text{mix}}=-12 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\delta=5.61\%$, $n(\text{VEC})=5.43$, 满足 Zhang 和 Guo^[14]的 BCC 型固溶体形成判据。本文通过改变整型镜的类型得到两种类型的光斑^[19-20]: 一种是 $\phi 6 \text{ mm}$ 圆形光斑, 其能量密度近高斯分布; 另一种是 $10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的矩形光斑, 其能量密度分布较均匀。采用两种类型光斑进行激光熔覆试验, 优化激光输出功率及扫描速率, 成功制备出 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金涂层, 对比分析两种工艺下高熵合金涂层的组织结构及性能差异。

1 实验

选用退火态 M2 (W6Mo5Cr4V2) 工具钢作为实验基材, 其尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。实验前, 将其表面打磨并用酒精洗净, 以去除氧化皮及油渍。将粒度 150~250 目的分析纯金属粉末 Mo、Fe、Cr、Ti、W、Al、Nb 按等摩尔比进行混合, 配制成高熵合金粉体。随后, 将混合后的合金粉末放进不锈钢球磨罐中, 在转速为 300 r/min 的行星式球磨机中进行充分干磨 4 h。过筛后, 将其放置在真空干燥箱中, 防止氧化。采用 YLS-6000 光纤激光器进行激光熔覆试验, 具体激光工艺参数如表 1 所示。

将熔覆后的样品切成 $12 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 并对涂层截面进行打磨抛光。采用 supra-40 热场发射扫描电子显微镜观察涂层的组织形貌, 并利用能谱仪测定各元素分布。涂层试样 (含基材部分) 线切割成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 将其表面氧化皮打磨平整后, 采用 Ultima IVX 射线衍射仪 (XRD) 表征其相结构。涂层截面的显微硬度采用 JMHV-1000AT 显微硬度计

表 1 最优的激光熔覆工艺参数
Tab.1 Optimal processing parameters of laser cladding

Samples	Spot type	Spot size/mm	Powder thickness/mm	Laser output power/kW	Laser scanning speed/(mm·s ⁻¹)	Overlapping rate/%
1	Circular	φ6	1	3.0	4	40
2	Rectangle	10×2	1	3.0	4	40

进行测量,加载力为 1.98 N,各测量点间距 0.2 mm,每个点重复测量三次,取平均值。涂层的磨损性能采用 HSR-2M 往复摩擦磨损试验机进行测试,摩擦副为 GCr15,载荷为 50 N,往复磨损长度 5 mm,电机转速 500 r/min,磨损时间为 15 min。试样磨损前后的质量使用精度为 0.1 mg 的 AL204 型电子天平称取。涂层磨损后的磨损形貌通过 SEM 进行观察。采用 Image J 软件分析 MC 的颗粒尺寸和数量,在 1000 倍的 SEM 组织图片上将所有的 MC 碳化物全部涂红,以此统计红色区域的面积(MC 的含量百分比)。MC 碳化物尺寸大小通过 Nanomeasure1.2 软件进行测量,最后取平均值。

2 结果及讨论

2.1 合金粉末形貌

图 1a 为 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金粉末球磨 4 h 后的 SEM 形貌图(×50),图 1b 为局部区域放大图(×500)。由图可知,金属粉末颗粒在球磨过程中局

部发生变形。这是由于球磨罐、磨球以及粉末之间发生摩擦、碰撞和挤压,颗粒大小不均,呈不规则颗粒状,部分表面有小颗粒团聚和粘结,发生了很大程度的变形现象。图 1c 所示为 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金粉末球磨 4 h 后的直径范围分布图,最小颗粒直径为 20 μm 左右,最大颗粒直径达到 120 μm 以上,而大部分粉末颗粒直径为 60 μm 左右,金属粉末颗粒平均直径在 56.1 μm 左右。球磨 4 h 以后,金属粉末颗粒得到了细化。图 1d 所示为 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金粉末球磨 4 h 后的 XRD 图谱,从图中可以看出,合金粉末球磨 4 h 后,衍射峰仍对应着单一主元元素。可知球磨后,合金粉末没有合金化。

2.2 XRD 分析

图 2 所示为圆形光斑、方形光斑激光熔覆高熵合金涂层的 XRD 图谱。由图可知,高熵合金涂层由 BCC 相和少量 MC 相组成,而方形光斑激光熔覆高熵合金涂层则出现了少量的 hcp-Fe₂Nb 相,没有出现复杂的金属间化合物,可见高熵效应抑制了复杂金属间化合

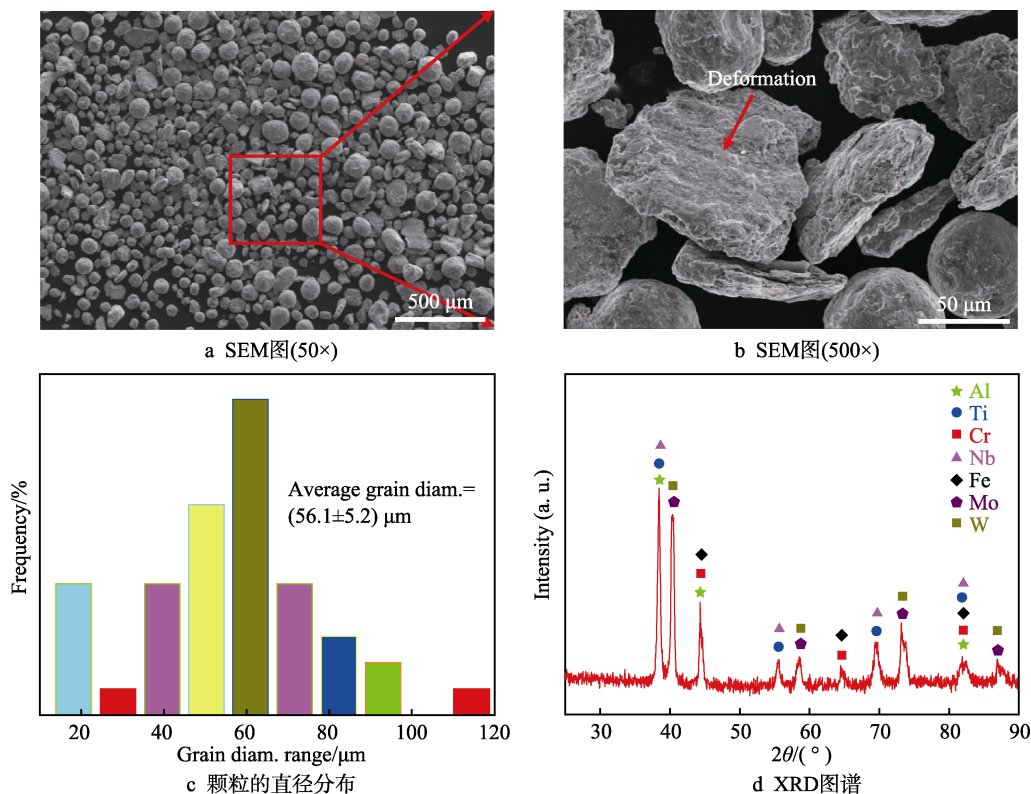


图 1 球磨 4 h 后的高熵合金粉末形貌及粒径物相分析

Fig.1 The 4 h-milled HEA alloy powders: a) SEM (50×); b) SEM (500×); c) distribution diameter of particles; d) XRD

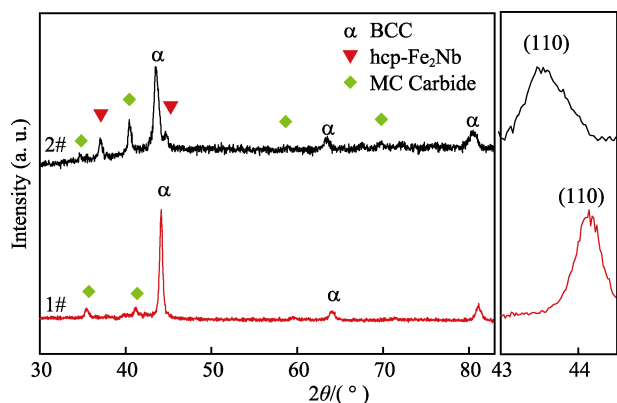


图 2 高熵合金涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of HEA coatings

物的析出。涂层主相为体心立方结构 (BCC 相), 通过 PDF 卡片比对可知, 此物相峰与 (Fe,Cr) 相符合, 说明 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金涂层在激光熔覆过程中形成了以 (Fe,Cr) 相为基的固溶体。图 2 右侧为 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金涂层 BCC 相 (110) 晶面对应的衍射峰的放大图。由图可知, 光斑形状的不同, (110) 晶面对应的衍射峰也不同, 方形光斑涂层 (110) 晶面对应的衍射峰角度为 43.5° , 圆形光斑涂层 (110) 晶面对应的衍射峰为 44.2° , 圆形光斑涂层的 (110)

衍射峰向 2θ 增大的方向发生偏移, 且圆形光斑涂层衍射峰强于方形光斑涂层。根据 $\lambda=2d\sin\theta$ 可知, 晶面间距变小, 晶格收缩, 固溶效果下降。

2.3 涂层截面形貌

图 3a 所示为涂层截面形貌图, 1#为圆形光斑激光熔覆高熵合金涂层截面, 2#为方形光斑激光熔覆高熵合金涂层截面。激光熔覆涂层截面组织结构可以分为熔覆层、热影响区和母材基体区, 如图 3a 上方示意图。1#涂层厚度约为 2.5 mm, 2#涂层厚度约为 1.4 mm。1#涂层样品的熔深明显高于 2#, 且 2#样品的截面涂层对称性明显好于 1#。这是由于圆形光斑能量密度分布为高斯分布, 能量集中在中心, 使得熔池呈 U 型分布。而方形光斑能量密度分布较均匀, 涂层与基材结合处平直, 所以采用方形光斑的激光熔覆层稀释率小, 在激光熔覆过程中粉末湿润性良好, 形成了良好的冶金结合, 使得涂层整体性能比圆形光斑激光熔覆涂层要好。图 3b、3c 分别为 1#涂层和 2#涂层的微观结构形态及涂层与基材结合处的高倍 SEM 图。如图所示, 涂层与基材结合良好, 无裂纹、孔洞, 热影响区范围分别为 $400\ \mu\text{m}$ 和 $200\ \mu\text{m}$, 基材靠近涂层区域发生明显马氏体相变。

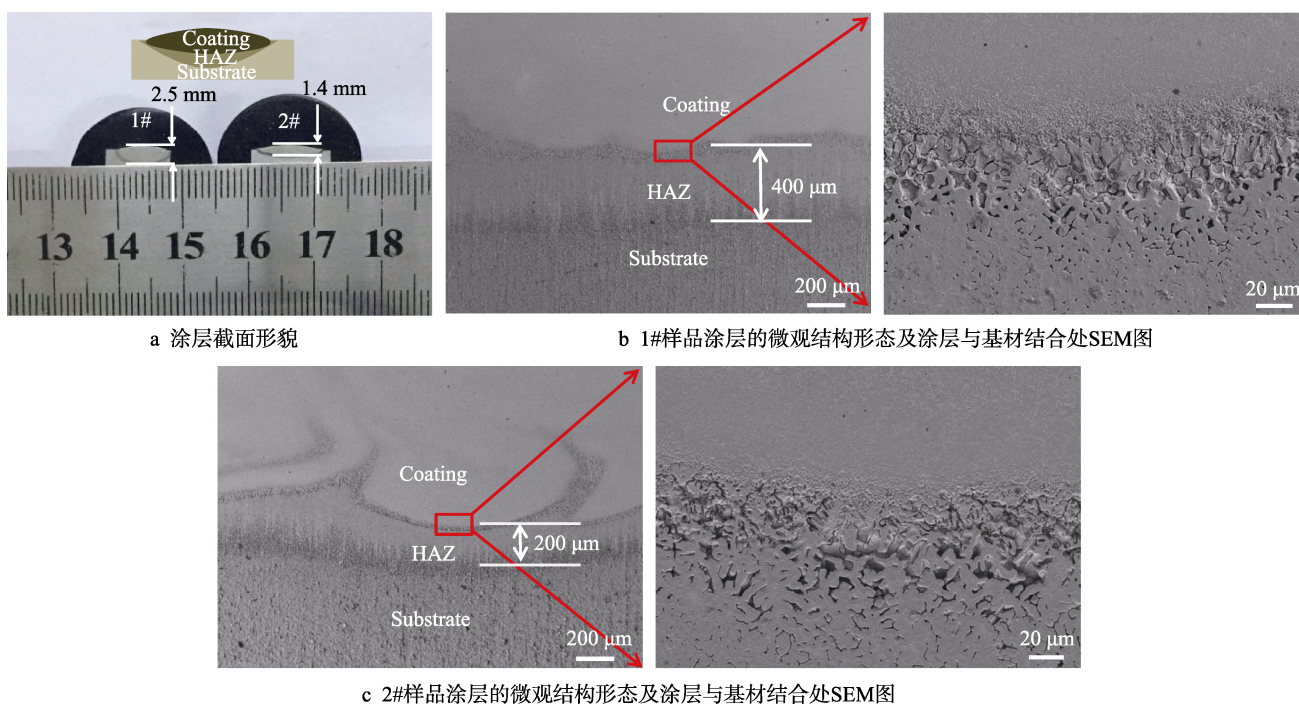


图 3 高熵合金涂层的截面形貌

Fig.3 Cross-section morphology of high-entropy alloy coatings: a) cross-sectional morphology of coatings; b) microstructure and morphology of 1# sample coating and high-power SEM map of coating-matrix bonding; c) microstructure and morphology of 2# sample coating and high-power SEM map of coating-matrix bonding

2.4 涂层显微组织

图 4 为高熵合金涂层的显微组织, 图 4a 为样品 1#放大 1000 倍和 3000 倍的 SEM 图片。由图中可以

看出, 涂层组织主要由胞状晶及弥散分布的方块状颗粒相组成。这是因为, 圆形光斑激光能量较为集中, 基材被重熔部分较多, 涂层较厚, 在随后的冷却过程中, 冷却速度相对较慢, 碳化物有充足的时间进

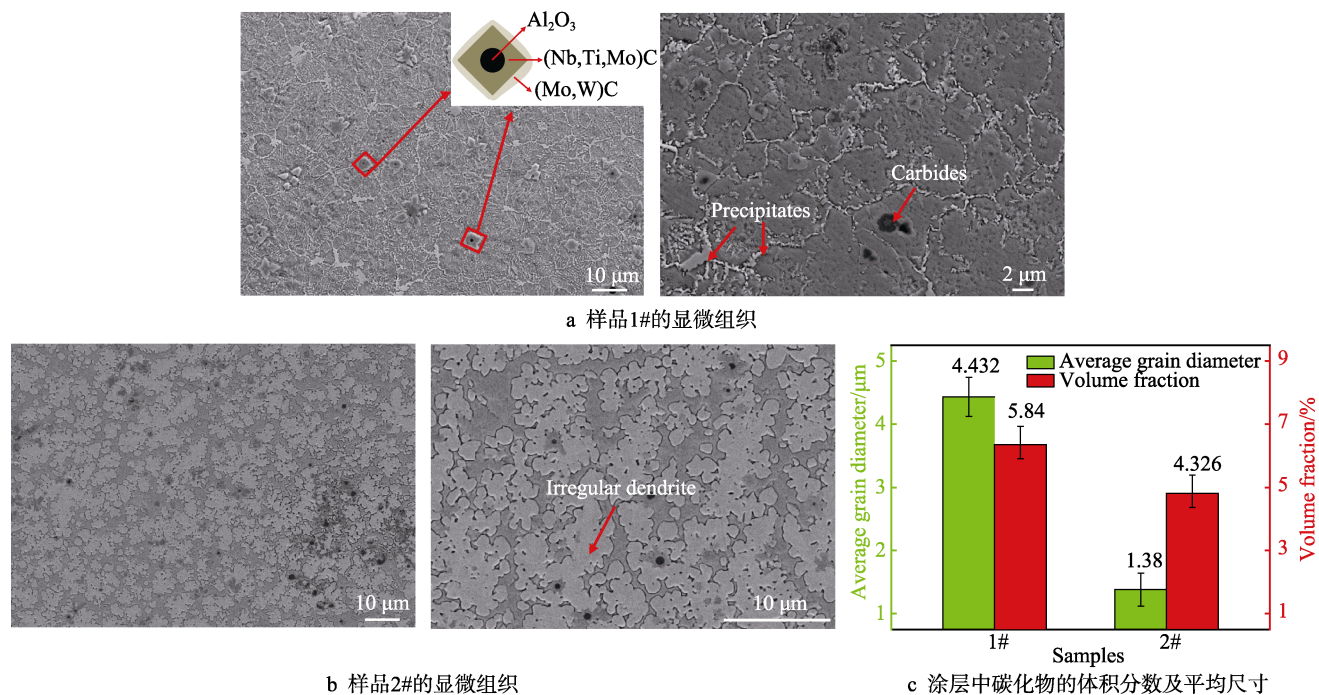


图4 高熵合金涂层的显微组织

Fig.4 Microstructure of high-entropy alloy coatings: a) microstructure of sample 1; b) microstructure of sample 2; c) volume fraction and average size of carbides in coatings

行形核长大。同时,在胞状晶内部和晶界处均发现大量的沉淀相生成,涂层组织发生严重的相分离,且组织不均匀。这是由于在圆形光斑涂层 BCC 基体相中,Fe 含量较高,溶质元素含量少,固溶效果下降。通过 Image J 软件统计可得出,涂层中第二相的体积比高达 30%。文献[21]指出,晶界网状分布的第二相会弱化晶界,进而恶化材料的力学性能。对图中颗粒相进行 EDS 能谱分析,其结果如图 4a 中插图所示,内部圆形颗粒为 Al_2O_3 ,次表面为 $(\text{Nb,Ti,Mo})\text{C}$,最表面为 $(\text{Mo,W})\text{C}$ 。 Al_2O_3 颗粒相的生成主要是由于 Al 的熔点相较于其他金属元素极低,在激光高温加热的过程中,Al 极易烧损和氧化,生成 Al_2O_3 颗粒, Al_2O_3 与碳化物相湿润性好,是良好的碳化物异质形核中心。图 4b 为样品 2#放大 1000 倍和 3000 倍的 SEM 图片。由图中可以看出,涂层显微组织主要由不规则树枝晶及颗粒状碳化物所构成,并无明显的相分离现象。相较于圆形光斑,矩形光斑能量分布均匀,所制备涂层

较浅,在冷却过程中,散热速率快,显微组织较小且均匀。图 4c 为涂层中晶粒直径和体积分数的柱状图,其中圆形光斑涂层中晶粒的平均直径为 $4.432\ \mu\text{m}$,所占体积分数为 5.84%;而方形光斑涂层中晶粒的平均直径为 $1.38\ \mu\text{m}$,所占体积分数为 4.326%。可见,方形光斑所制备的高熵合金涂层中碳化物更加细小,弥散度更高。

表 2 为高熵合金涂层 1#和 2#的化学成分分布。涂层中 Al 和 Ti 含量明显低于理论值,主要是由于氧化及烧损的作用。同时,由于 M2 基材的稀释作用,Fe 含量远远高于平均值。方形颗粒相主要由 Ti、Nb 和 C 组成,结合 XRD 分析结果,可进一步判定为 $(\text{Nb,Ti})\text{C}$ 。在 1#涂层中,Mo、W 等元素在晶界网状析出相中偏聚。

图 5a 为圆形光斑激光熔覆下高熵合金涂层的 SEM 图片 (1000 \times)。图中马氏体晶粒较为粗大,晶间存在少量白色网状共晶碳化物。图 5b 为方形光斑

表 2 高熵合金涂层 1#和 2#的元素分布
Tab.2 Elemental distribution of HEA coatings 1# and 2#

Sample	Area	Elemental compositions/at. %							
		Mo	Fe	Cr	Ti	W	Al	Nb	C
1#	Grain	6.80	60.95	12.64	2.76	5.82	4.49	1.65	4.70
	Grain boundary	12.85	53.82	7.62	0.29	10.37	0.81	2.57	10.14
	Square particle	7.13	12.87	1.73	18.78	7.50	0.52	22.39	27.00
2#	Matrix	6.28	55.68	19.47	0.84	7.56	4.41	4.06	1.03
	Dendrite	8.76	45.82	16.43	1.35	13.94	3.48	6.49	3.73
	Square particle	6.60	3.76	0.65	32.63	0.89	1.28	38.96	15.23

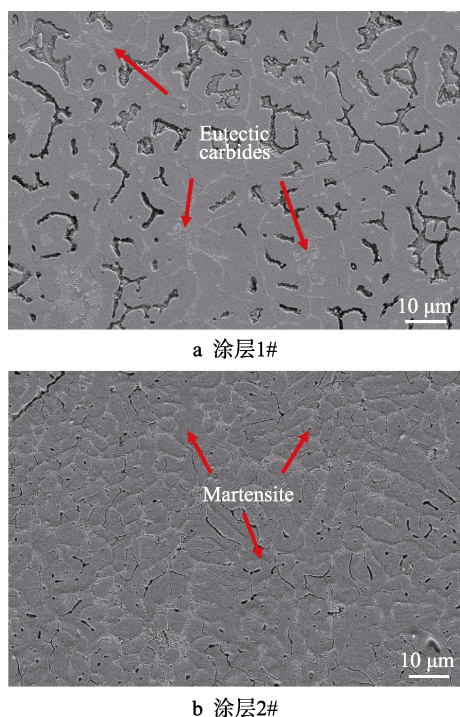


图 5 高熵合金涂层 1#和 2#热影响区的显微组织
Fig.5 Microstructure of heat-affected zones in HEA coatings (a) 1# and (b) 2#

激光熔覆下高熵合金涂层的 SEM 图片 (1000×), 图中马氏体晶粒较为细小且晶间存在大量共晶碳化物。在激光熔覆过程中, M2 基体的热影响区在熔池传热的作用下, 发生马氏体相变。但相较于 2#涂层, 1#涂层熔深较大, 激光能量密度高。在随后的冷却过程中, 基材散热较慢, 热影响区在相变区保温时间较长, 共晶碳化物中的大量碳化物有充足的时间固溶到奥氏体中, 因此, 1#涂层热影响区共晶碳化物较少。

2.5 涂层显微硬度

图 6 为不同光斑激光熔覆的 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金涂层的显微硬度分布曲线。其中 1#为圆形光斑激光熔覆高熵合金涂层, 2#为方形光斑激光熔覆高熵合金涂层。由图可知, 1#和 2#样品的平均硬度均

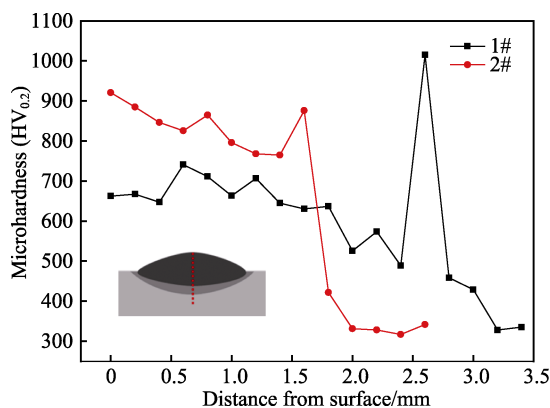


图 6 高熵合金涂层的硬度分布
Fig.6 Microhardness distribution of high-entropy alloy coatings

远高于基材, 方形光斑涂层硬度分布均匀且高于圆形光斑样品硬度。由显微组织结构观察可知, 相较于 1#涂层, 2#涂层中碳化物细小弥散, 强化效果较优。同时, 2#涂层中 BCC 相固溶度强化效果较高, 而 1#样品 BCC 晶面间距小, 固溶效果低, 且碳化物呈网状分布于晶界中, 弱化了晶界强度。所以方形光斑涂层显微硬度明显高于圆形光斑涂层。1#涂层的热影响区硬度高于 2#涂层主要是由于, 1#涂层中大量的共晶碳化物溶解在马氏体组织中, 固溶强化效果明显。

2.6 涂层耐磨性

图 7 为涂层摩擦磨损过程中摩擦因数的变化曲线, 1#样品涂层平均摩擦系数为 0.75, 2#样品涂层的平均摩擦系数约为 0.55。在前 1 min 内, 由于摩擦副与涂层表面急剧磨削, 因而摩擦系数随时间增加先急剧上升, 而又回落, 在 2~15 min 之间, 摩擦系数随着时间增加基本处于稳定状态。在整个摩擦过程中, 2#摩擦因数波动不大, 而 1#摩擦因数波动稍大于 2#样品涂层。

圆形光斑 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层的磨损量如图 8 中 1#红色柱状所示, 2#为方形光斑涂层样品, 蓝色则为基材磨损量。由图可知, 2#涂层磨损量最小, 1#涂层磨损量较大, 耐磨性不如 2#涂

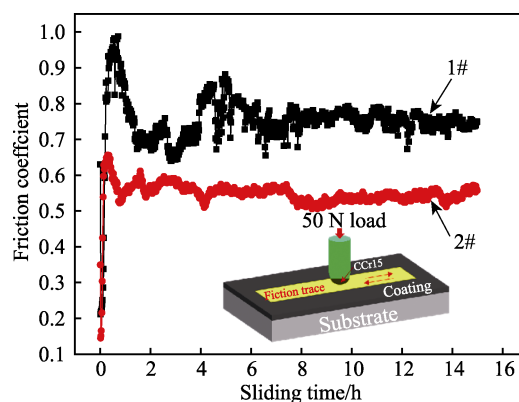


图 7 高熵合金涂层的摩擦曲线
Fig.7 Friction coefficient curves of HEA coatings

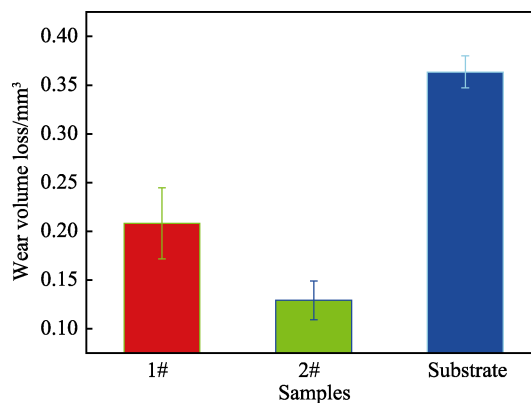


图 8 高熵合金涂层及基材的磨损体积
Fig.8 Wear loss volumes of high-entropy alloy coatings and substrate

层,但仍显著高于基材。涂层硬度越高,磨损量越少,其耐磨性就更好。1#样品的硬度低于2#样品,磨损量也高于2#样品,说明经方形光斑激光熔覆的高熵合金2#涂层的耐磨性好于圆形光斑下的1#样品涂层,与前面其较高的硬度相符合。

图9为MoFeCrTiWAlNb高熔点高熵合金涂层表面磨损形貌。图9a为圆形光斑高熵合金涂层样品,涂层的磨痕表面不平整,存在剥落现象且有较深的犁沟,为典型的粘着磨损,同时存在氧化现象(图9a中白色部分)。这是由于1#涂层硬度较低,在磨损过程中易发生塑性变形,导致局部凸起,在磨面承受高压,磨面闪点温度较高,发生明显的氧化现象。涂层中剥落部分破碎为磨粒,在滑动过程中,切削硬度较低部分形成了较深的犁沟。图9b为方形光斑高熵合金涂层样品,涂层表面较平整,相较于圆形光斑所制备的高熵合金涂层,方形光斑高熵合金涂层中犁沟少且浅,涂层中存在焊合和少量的剥落现象。主要是由于方形光斑所制涂层以BCC相为基体,固溶强化效果明显,未发生相分离现象,涂层的硬度较高且组织较为均匀,氧化现象不明显,磨损过程中不容易剥落,涂层的磨损机制以磨粒磨损为主。基于以上分析,方形光斑所制涂层的耐磨性好。

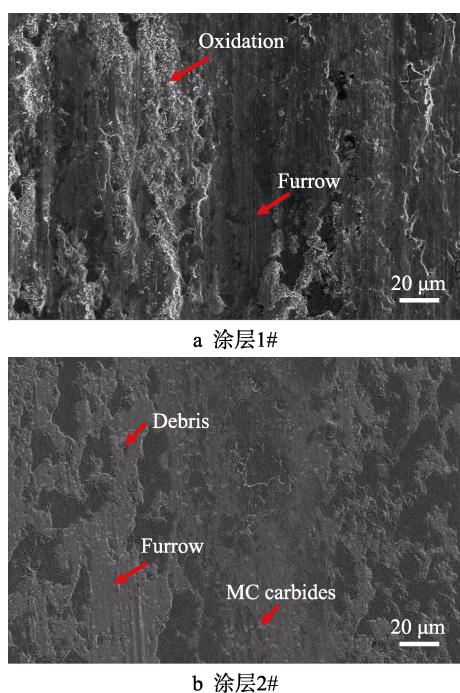


图9 高熵合金涂层的磨损形貌
Fig.9 Wear morphologies of high-entropy alloy coatings (a) 1# and (b) 2#

3 结论

1) 采用 YLS-6000 型光纤激光器成功制备出 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层。涂层所用合

金粉末经 4 h 球磨后,混合充分,平均粒径为 56.1 μm ,未发生合金化现象。

2) 圆形光斑激光熔覆高熵合金涂层由 BCC 相和少量 MC 相组成,而矩形光斑激光熔覆高熵合金涂层则出现了少量的 hcp- Fe_2Nb 相,且涂层中 BCC 相的固溶度明显较高,这主要由于熔深较浅,Fe 含量稀释较低所致。圆形光斑所制备的涂层相分离严重,大量网状析出相在晶界偏聚。此外,矩形光斑所制备的高熵合金涂层显微组织主要由不规则树枝晶和颗粒状碳化物所构成。

3) 相较于圆形光斑,矩形光斑所制备的高熵合金涂层硬度高出 170HV 左右。在相同磨损条件下,矩形光斑所制备的高熵合金涂层磨损系数小,磨损量低,表现出更优良的耐磨性,且磨损机制以磨粒磨损为主。

参考文献:

- [1] HSU C Y, SHEU T S, YEH J W, et al. Effect of iron content on wear behavior of $\text{AlCoCrFe}_x\text{Mo}_{0.5}\text{Ni}$ high-entropy alloys[J]. Wear, 2010, 268(5-6): 653-659.
- [2] HSU C Y, WANG W R, TANG W Y, et al. Microstructure and mechanical properties of new $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ high-entropy alloys[J]. Advanced engineering materials, 2010, 12(1-2): 44-49.
- [3] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, et al. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys[J]. Acta materialia, 2011, 59(16): 6308-6317.
- [4] LI C, LI J C, ZHAO M, et al. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 475(1-2): 752-757.
- [5] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509(20): 6043-6048.
- [6] HSU C Y, JUAN C C, WANG W R, et al. On the superior hot hardness and softening resistance of $\text{AlCoCr}_x\text{-FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ high-entropy alloys[J]. Materials science and engineering: A, 2011, 528(10-11): 3581-3588.
- [7] 林丽蓉. 高熔化温度五元高熵合金组织及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [8] 钟文华, 邹铁梅. $\text{Al}_x\text{CrFeNiCuV}_2\text{Ti}$ 高熵合金材料及其制备方法: 中国, CN 103194656 A[P]. 2013-07-10.

ZHONG Wen-hua, ZOU Tie-mei. $\text{Al}_x\text{CrFeNiCuV}_2\text{Ti}$ high

- entropy alloy material and preparation method: China, CN 103194656 A[P]. 2013-07-10.
- [9] 叶四友, 刘建永, 杨伟. 激光熔覆 316L 不锈钢涂层组织和性能的研究[J]. 表面技术, 2018(3): 48-53.
YE Si-you, LIU Jian-yong, YANG Wei. Microstructure and properties of laser cladded 316L stainless steel layer [J]. Surface technology, 2018(3): 48-53
- [10] 张晖, 何宜柱, 潘冶. 激光熔覆 FeCoNiCrAl₂Si 高熵合金涂层[J]. 金属学报, 2011, 47(8): 1075-1079.
ZHANG Hui, HE Yi-zhu, PAN Ye. Laser cladding Fe-CoNiCrAl₂Si high-entropy alloy coating[J]. Acta metallurgica sinica, 2011, 47(8): 1075-1079.
- [11] ZHANG H, PAN Y, HE Y Z. Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Journal of thermal spray technology, 2011, 20(5): 1049-1055.
- [12] 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.
- [13] ZHANG M N, ZHOU X L, YU X N, et al. Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Surface & coating technology, 2017, 311: 321-329.
- [14] GUO Y X, SHANG X J, LIU Q B. Microstructure and properties of in-situ TiN reinforced laser cladding CoCr₂FeNiTi_x high-entropy alloy composite coatings[J]. Surface & coating technology, 2018, 334: 353-358.
- [15] 安旭龙, 刘其斌, 郑波. 激光熔覆制备高熵合金 MoFeCrTiWAl_xSi_y 涂层的组织与性能[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(4): 1140-1144.
AN Xu-long, LIU Qi-bin, ZHENG Bo. Effect of wolfram carbide particles on high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. High power laser and particle beams, 2014, 43(4): 1140-1144.
- [16] 郭亚雄, 刘其斌, 周芳. 激光熔覆高熔点 AlCrFeMoNb_xTiW 高熵合金涂层组织及耐磨性能[J]. 稀有金属, 2017, 41(12): 1327-1332.
GUO Ya-xiong, LIU Qi-bin, ZHOU Fang. Microstructure and wear resistance of high-melting-point AlCrFeMoNb_xTiW high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Rare metal, 2017, 41(12): 1327-1332.
- [17] 尚晓娟, 刘其斌, 郭亚雄, 等. Nb 对激光熔覆 MoFeCrTiWAlNb_x 高熔点高熵合金组织与性能的影响[J]. 功能材料, 2017, 48(12): 12214-12220.
SHANG Xiao-juan, LIU Qi-bin, GUO Ya-xiong, et al. Effect of Nb on microstructure and properties of laser cladding MoFeCrTiWAlNb_x high-melting-point high-entropy alloy[J]. Journal of functional materials, 2017, 48(12): 12214-12220.
- [18] GUO Y X, LIU Q B. MoFeCrTiWAlNb refractory high-entropy alloy coating fabricated by rectangular-spot laser cladding[J]. Intermetallics, 2018, 102: 78-87.
- [19] 刘军. 基于不同光斑激光熔覆的数值模拟及试验研究[D]. 浙江: 浙江工业大学, 2016.
LIU Jun. Numerical simulation and experimental study of laser cladding with different laser spot[D]. Zhejiang: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [20] 石经纬, 李俐群, 陈彦宾, 等. 不同激光热源模式下薄板弯曲特性数值模拟[J]. 中国激光, 2007(9): 1303-1307.
SHI Jing-wei, LI Li-qun, CHEN Yan-bin, et al. Numerical simulation of bending properties for sheet metal with different laser source modes[J]. Chinese journal of lasers, 2007(9): 1303-1307.
- [21] 赵中魁, 周铁涛, 刘培英, 等. 高锌 Al-Zn-Mg-Cu-Li 合金晶界相的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2003(5): 12-14.
ZHAO Zhong-kui, ZHOU Tie-tao, LIU Pei-ying, et al. Phase in grain boundary of Al-Zn-Mg-Cu-Li alloy containing high Zn[J]. Special casting & nonferrous alloys, 2003(5): 12-14.