

Mo 含量对激光熔覆 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金涂层组织与性能的影响

杨佳伟¹, 牛伟^{1,2}, 孙荣禄^{1,2}, 张连旺¹, 马世忠¹, 蒋廷普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 Mo 含量的变化对激光熔覆 CoCrFeNiW_{0.6} 高熵合金涂层的影响。方法 使用 RFL-C1000 光纤激光器, 在 45 钢基体表面制备 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 高熵合金涂层, 并利用 Leica DVM6 光学显微镜、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、能谱仪、显微硬度仪、电化学工作站对熔覆层的宏观形貌与稀释率、相结构、微观组织结构、硬度、耐腐蚀性能进行测试与分析。结果 加入 Mo 元素后, 结合状态与表面形貌良好, 当 $x=0\sim 0.4$ 时, 涂层微观组织主要呈树枝晶形态, 且晶粒逐渐变细。当 $x\geq 0.6$ 时, 涂层表面开始有裂纹产生。随着 Mo 元素的添加, 涂层逐渐析出 σ 相, 晶粒尺寸逐渐减小。当 $x=0.8$ 时, 有共晶组织形成。涂层显微硬度随 Mo 元素的增加而增加, 但由于 $x=0.8$ 时出现较多裂纹, 裂纹的出现影响了涂层硬度, 导致 $x=0.8$ 时的硬度减小。当 $x=0.6$ 时, 涂层平均显微硬度最高, 达到了 959.69HV0.3, 约为 CoCrFeNiW_{0.6} 涂层平均硬度的 20.32%。当 $x=0\sim 0.6$ 时, 涂层耐腐蚀性能随着 Mo 元素含量的增加逐渐提升。当 $x=0.8$ 时, 耐腐蚀性能变差, 其原因是裂纹的出现以及 σ 相的形成使得涂层耐腐蚀性变差。在 $x=0.6$ 时, 涂层耐腐蚀性能最好。结论 Mo 元素的加入使得涂层微观组织出现 σ 相, 同时有细化晶粒的作用, 可以显著改善涂层的硬度以及耐腐蚀性。

关键词: 高熵合金; 激光熔覆涂层; CoCrFeNi; Mo; 微观组织; 显微硬度; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)03-0170-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.03.017

Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x High Entropy Alloy Coating

YANG Jiawei¹, NIU Wei^{1,2}, SUN Ronglu^{1,2}, ZHANG Lianwang¹, MA Shizhong¹, JIANG Tingpu¹

(1. School of Mechanical Engineering, Tiangong 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 Mo content on laser cladding CoCrFeNiW_{0.6} high entropy alloy coating. CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) high entropy alloy coating was prepared on the surface of 45 steel by RFL-C1000 fiber laser. The CoCrFeNi alloy powder, pure W powder and pure Mo powder in molar ratio were weighed by JA2003 electronic

收稿日期: 2022-12-15; 修订日期: 2023-03-10

Received: 2022-12-15; Revised: 2023-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51371125)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51371125)

引文格式: 杨佳伟, 牛伟, 孙荣禄, 等. Mo 含量对激光熔覆 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(3): 170-178.

YANG Jiawei, NIU Wei, SUN Ronglu, et al. Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x High Entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2024, 53(3): 170-178.

precision scale, and the alloy powder was evenly mixed by MSK-SFM-1 horizontal planetary ball mill. Then, the mixed powder was dried in a drying oven for 2 h and put into a sealed bag for later use. The 45 steel was cut into 50 mm×50 mm×10 mm and 25 mm×50 mm×10 mm sample blocks by spark cutting machine, which were respectively used for laser multi-channel and single-channel cladding. The oxide skin was removed by grinding with 240-1 200 purpose sandpaper in turn, and then polished until the surface was smooth. The substrate was cleaned in the ultrasonic cleaning machine to remove surface impurities and dried with cold air and placed in a drying dish until ready to use. The pre-coated laser cladding method was used for single and multi-channel cladding on the cut sample block, then the sample was cut by a wire cutter, the cross section was polished, and the saturated ferric chloride hydrochloric acid etchants were used to etch the sample. The morphology and dilution rate of the cladding layer were observed and analyzed by Leica DVM6 optical microscope. HITACHI TM3030 scanning electron microscope (SEM) was used to observe the microstructure of the cladding layer, and energy dispersive spectrometer (EDS) was used to test and analyze the distribution of elements in the cladding layer. D8 X-ray diffractometer was used to analyze the phase structure of the cladding layer. Microhardness test of single cladding layer was carried out by HV1000Z automatic turret microhardness tester. Lk2010 electrochemical workstation was used to conduct electrochemical corrosion on the coating, and the corrosion resistance was analyzed by the Tafel curve obtained. The results showed that the binding state and surface morphology of the coating were good after the addition of Mo element. When $x=0.4$, the microstructure of the coating was mainly dendritic, and the grain became finer gradually. When $x\geq 0.6$, cracks appeared on the coating surface. With the addition of Mo element, σ phase was precipitated gradually, and the grain size decreased gradually. When $x=0.8$, eutectic structure was formed. The microhardness of the coating increased with the increase of Mo element, but because more cracks appeared at $x=0.8$, the appearance of cracks affected the hardness of the coating, resulting in a decrease of hardness at $x=0.8$. When $x=0.6$, the average microhardness of the coating reached 959.69HV0.3, about 20.32% of the average hardness of CoCrFeNiW_{0.6} coating. When $x=0.6$, the corrosion resistance of the coating gradually increased with the increase of Mo element content. When $x=0.8$, the corrosion resistance of the coating deteriorated, which was due to the appearance of cracks and the formation of σ phase. When $x=0.6$, the corrosion resistance of the coating was the best. It can be concluded that the addition of Mo element makes the microstructure of the coating appear σ phase, which can significantly improve the hardness and corrosion resistance of the coating. The strengthening mechanisms are fine crystal strengthening, solid solution strengthening and second phase (σ phase) strengthening.

KEY WORDS: high entropy alloy; laser cladding coating; CoCrFeNi; Mo; microstructure; microhardness; corrosion resistance

高熵合金这一概念首次由叶俊蔚教授等^[1]于 2004 年提出,一般是指由 5 种及以上主元素(物质的量之比在 5%~35%)以等物质的量之比或近物质的量之比组成的一种合金。高熵合金主要有高熵效应、缓慢扩散效应、晶格畸变效应和“鸡尾酒”效应四大特性^[2-5]。高熵合金在这四大特性的作用下,有着高硬度、高强度、良好的耐腐蚀性以及高温抗氧化性等优点^[6-8],可以满足诸多恶劣的工作环境及特殊器材的需求。因此自高熵合金被提出至今,一直处于材料领域的研究前沿^[9]。由于零件疲劳磨损、腐蚀等失效大多发生在零件表面^[10],制备高熵合金涂层不仅能有效改善零件的力学性能以及使用寿命,而且相比于制备高性能零件,合金涂层成本低。马世忠等^[11]通过激光熔覆技术制备了 CoCrFeNiW_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 熵合金涂层,研究表明,随着 W 元素的添加,促进了 μ 相的形成,使晶粒变细化,并使涂层硬度以及耐磨性得到显著提高。Liu 等^[12]通过真空电弧炉熔炼法制备了 CoCrFeNiMo_x ($x=0\sim 1.5$) 高熵合金,研究表明,随着 Mo 元素的添加,合金的硬度和屈服

强度明显增加。Manzoni 等^[13]利用真空熔炼技术研究 Mo、W 以及 Ti 元素对 Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ 合金组织结构、力学性能的影响,研究表明,Mo、W、Ti 元素的加入,促使合金形成硬质相,从而使得显微硬度显著提高。目前已有多种制备高熵合金涂层的工艺方法。其中激光熔覆技术在近几年来快速发展,具有加热冷却快、稀释率低($\leq 5\%$)、热影响区小等优点,被广泛应用于涂层制备等领域。激光熔覆技术是在高能量密度激光束的作用下将粉末与基体迅速熔化,经快速凝固后,在基底表面形成与基体呈冶金结合的高熵合金涂层,从而显著改善基体表面耐磨、耐蚀、硬度等性能^[14]。因此,本文将选用激光熔覆技术制备高熵合金涂层。

CoCrFeNi 系高熵合金由于其组成元素的原子半径和电负性相近,且元素之间的混合焓较小,易形成简单的面心立方或体心立方结构,且在各方面都表现出了较为优异的力学性能,但该系高熵合金的力学性能较差,不足以满足零件表面工作需求。因此,通过在其中加入其他元素来提升高熵合金涂层的硬度、耐

磨性、耐蚀性等性能。经研究发现,由于 Mo 元素较大的原子半径,在高熵合金中加入适量 Mo 元素后,会加剧晶格畸变效应,从而有效改善合金的性能,被广泛应用于固溶强化高温合金中,且 Mo 在大多数情况下有利于提高材料的力学和化学性能^[15-16]。同时,笔者课题组前期研究成果表明,在 CoCrFeNi 系高熵合金中添加适量的 W 元素可改善合金的各方面性能。为了进一步提高合金的性能,本研究使用激光熔覆技术在 45 钢表面制备 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 高熵合金涂层,并研究不同 Mo 含量对熔覆层组织与性能造成的影响。

1 实验

1.1 材料及前期准备

利用 JA2003 电子精密天称(精度为 ± 0.1 mg)称取按物质的量之比配制的 CoCrFeNi 合金粉末(纯度为 99.9%,粒度为 45~105 μm)、纯 W 粉(纯度为 99.9%,粒度为 8.47 μm)、纯 Mo 粉(纯度为 99.9%,粒度为 8.47 μm),相关粉末的物质的量配比见表 1。使用 MSK-SFM-1 型卧式行星磨将合金粉末混合均匀,转速为 300 r/min,混合时间为 120 min,研磨球材质为直径 3~5 mm 的硬质合金材料,球料比例为 3:1。将混合均匀的合金粉末置于干燥箱内烘干 2 h,随后装进密封袋中备用。实验选用的基材为 45 钢,使用电火花切割机将其切割成 50 mm \times 50 mm \times 10 mm 以及 25 mm \times 50 mm \times 10 mm 的试样块,分别用于多道和单道熔覆,随后使用 240~1 200 目的砂纸依次打磨,将氧化皮去除,至表面光滑。在超声波清洗机中用无水乙醇清洗基材,除去表面杂质,冷风吹干后放入干燥皿中待用。

表 1 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金涂层元素组成
Tab.1 Elemental composition of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x
high entropy alloy

	at. %					
x	Co	Cr	Fe	Ni	W	Mo
0	21.74	21.74	21.74	21.74	13.04	0.00
0.2	20.83	20.83	20.83	20.83	12.50	4.17
0.4	20.00	20.00	20.00	20.00	12.00	8.00
0.6	19.23	19.23	19.23	19.23	11.54	11.54
0.8	18.52	18.52	18.51	18.52	11.11	14.81

1.2 激光熔覆涂层制备

本实验使用预置涂层激光熔覆法。在激光熔覆前,将配制好的金属粉末放入烧杯中,加入适量酒精搅拌成膏状,在基材表面均匀涂抹。使用 2 个 1 mm 精度的塞尺对涂层厚度及形状(预置涂层厚度为 1 mm)进行修改,待酒精自然风干后,选用 RFL-

C1000 光纤激光器分别在 50 mm \times 25 mm \times 10 mm、50 mm \times 50 mm \times 10 mm 基材表面进行单道、多道搭接激光熔覆实验。实验全程通入氩气保护,防止材料被高温氧化。在多组实验中,选取最优工艺参数:激光功率 $P=1\ 000$ W,扫描速度 $v=12$ mm/s,激光光斑直径 $D=2$ mm,多道搭接率为 50%,激光距离基材表面 40 mm,氩气流量为 10 L/min。

1.3 组织与性能测试

熔覆成功后,使用电火花切割机将试样块切割成不同尺寸的试样用于后续各项实验,并将切割好的试样依次按粒度大小为 240、400、600、800、1 000、1 200 的砂纸打磨,经打磨后表面粗糙度 R_a 为 0.05 μm 。利用 Leica DVM6 光学显微镜观察与分析熔覆层的宏观形貌和稀释率。利用 HITACHI TM3030 扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层的微观结构,并结合能谱仪(EDS)测试分析熔覆层的元素分布。使用 D8 型 X 射线衍射仪分析熔覆层的相结构,仪器采用 CuK α 靶材,衍射角度为 30°~100°,衍射速度为 8 (°)/min。使用 HV1000Z 自动转塔显微硬度计测试单道熔覆层的显微硬度,加载 0.3 kg,加载时间为 10 s,纵向每隔 0.1 mm 打一个点,同一水平方向等间距 0.1 mm 测试 3 个点,取平均值,并绘制硬度曲线以及熔覆层平均硬度柱状图,对比不同含量的硬度。使用 Lk2010 电化学工作站对涂层进行电化学腐蚀,通过得到的塔菲尔曲线分析其耐腐蚀性能。

2 结果与分析

2.1 熔覆层宏观形貌及无损探伤分析

CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金单道熔覆层横截面宏观形貌如图 1 所示。涂层分为熔覆区(CZ)、结合区(BZ)、热影响区(HAZ)等 3 部分,稀释率的计算公式^[17]:

$$\eta = \frac{S_2}{S_1 + S_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: S_1 为基材以上熔覆层面积; S_2 为基材熔化区域面积。

经计算可得熔覆层的稀释率,结果见表 2。稀释率在 9.29%~24.09%,说明在激光熔覆时,基材表面与熔覆材料有较好的冶金结合。

CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金多道熔覆层的宏观形貌如图 2 所示,其探伤形貌如 3 图所示。从图 2 中可以看出,当 $x=0, 0.2, 0.4$ 时,熔覆层表面形貌较为平整,无裂纹和气孔,成形质量较好;当 $x=0.6$ 时,表面开始出现裂纹;当 $x=0.8$ 时,裂纹进一步增加,且所有裂纹均垂直于激光扫描方向。说明过量添加 Mo 元素会使熔覆层表面产生裂纹,是因为 Mo 元素的添加使得涂层中析出了 σ 相,可以有效阻止位错的

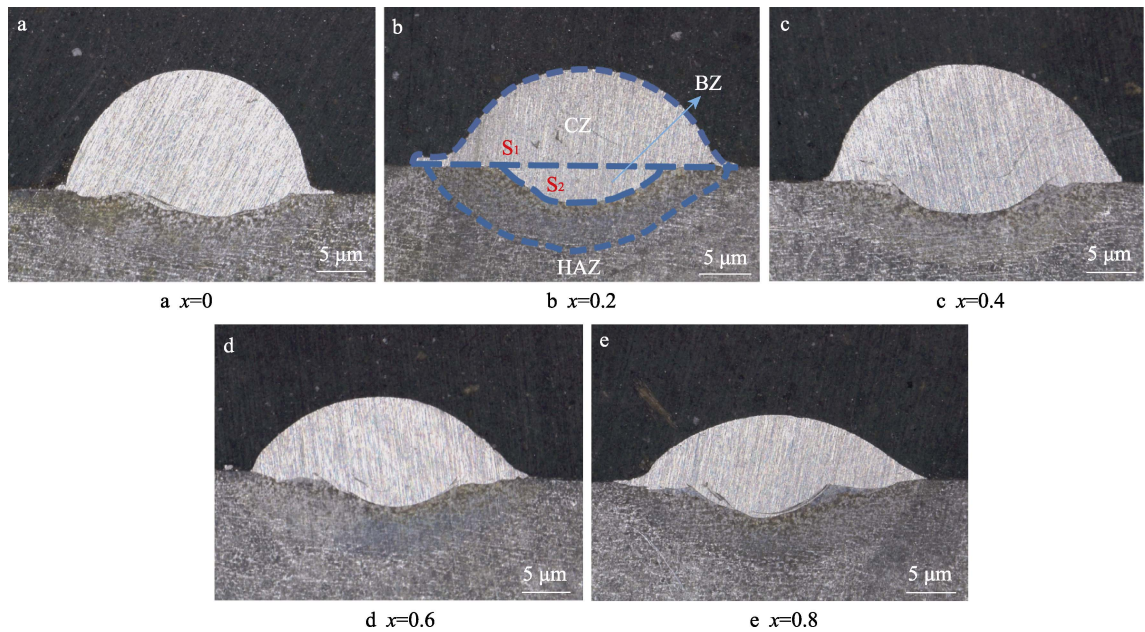


图 1 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金单道熔覆层横截面宏观形貌
Fig.1 Cross-sectional macro morphology of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy single-pass cladding coating

表 2 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金熔覆层稀释率
Tab.2 Dilution rate of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy cladding coating

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8
Dilution rate	9.29	19.88	12.88	19.14	24.09

运动,防止基体中层错的形成,导致位错在界面处积累,从而在压缩过程中引起应力集中和开裂^[18],且随着 Mo 含量增加,开裂现象更加明显。

2.2 涂层物相分析

根据电子空穴^[19]可知,当平均电子空穴数大于

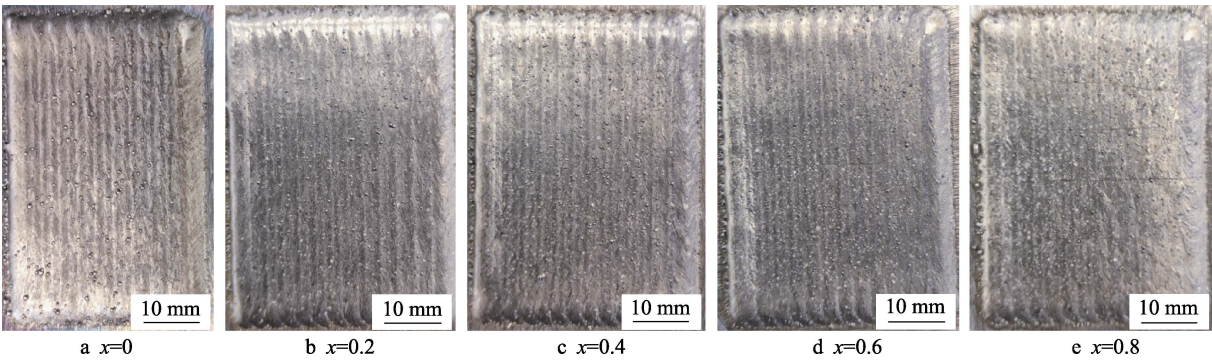


图 2 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金多道熔覆层宏观形貌
Fig.2 Macro morphology of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy multi-channel cladding coating

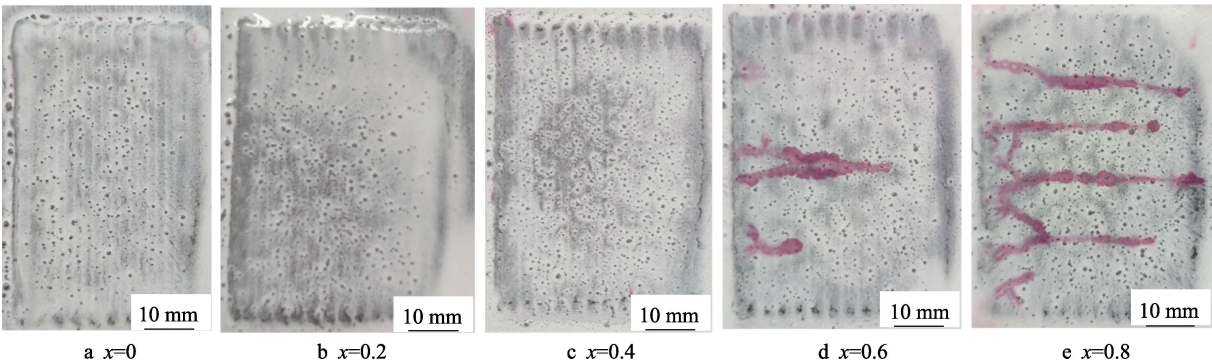


图 3 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金多道熔覆层探伤形貌
Fig.3 Flaw detection morphology of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy multi-channel cladding coating

2.5 时, 合金容易形成 σ 相, 而在熔点附近, 空穴数目可以达到原子总数的 1%^[20]。经计算可得, $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 的高熵合金涂层平均电子空穴数分别为 3.35、3.55、3.74、3.93、4.13, 因此可以推测, 在 $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金中很有可能产生 σ 相。 $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 高熵合金熔覆层的 XRD 图谱如图 4 所示。可以看出, 各组涂层在 43° 、 50° 、 74° 、 90° 附近均形成明显的特征峰, 经与标准 PDF 卡片对比可知, 其为 $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$, 该涂层主相由 FCC 相组成。在 36° 附近均形成衍射峰, 经与标准 PDF 卡片对比可知, 该相为 Fe_7W_6 相 (μ 相)。在 $x=0, 0.2$ 时, 涂层由 FCC+ μ 相 (Fe_7W_6) 组成, 说明在 Mo 的原子数分数 ≤ 0.2 时, 合金组织并未发生相变; 当 $x > 0.2$ 时, 在 42° 附近出现了新的衍射峰, 经过与标准 PDF 卡片对比可知, 该相为 $\text{Cr}_{0.549}\text{Co}_{1.539}\text{Mo}_{0.912}$ 相 (σ 相)。细小的 σ 相有助于改善合金的力学性能^[21], 且 Mo 含量的添加使衍射峰向小角度偏移, 说明 Mo 元素的加入引起了晶格参数的变化。由于 Mo、W 原子半径大, 因此在置换或固溶过程中, Mo、W 原子占据晶格位置时, 会导致原子间间距发生改变, 以及晶格膨胀。随着 Mo、W 原子的加入, 晶格畸变效应变强。高熵合金晶格畸变程度一般用原子半径差 δ 表示, 原子半径差的计算公式:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (2)$$

式中: C_i 为第 i 个元素的原子数分数; r_i 为第 i

个元素的原子半径; \bar{r} 为平均原子半径, $\bar{r} = \sum_{i=1}^n C_i r_i$; n 为元素数目。

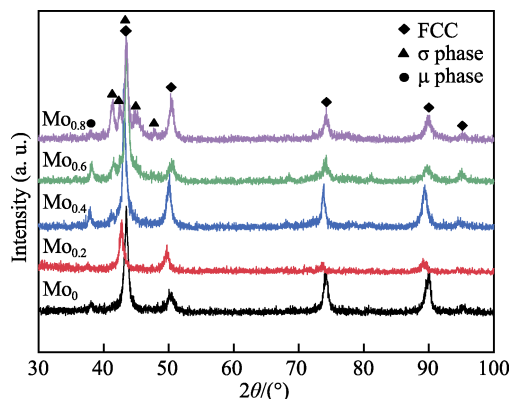


图 4 $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ 高熵合金熔覆层 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ high entropy alloy cladding coatings

原子半径差 δ 不能精确地表现出实际晶格畸变, 但其大小可以表达合金晶格畸变程度。经计算可得, 当 $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 时, $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ 高熵合金的原子半径差分别为 4.08%、4.37%、4.61%、4.80%、4.94%。由此可知, Mo 元素的加入使得合金的晶格畸变程度加强。

2.3 涂层微观组织形貌

利用晶相腐蚀得到的 $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ 高熵合金熔覆层组织形貌如图 5 所示。可以看出, 不同 Mo

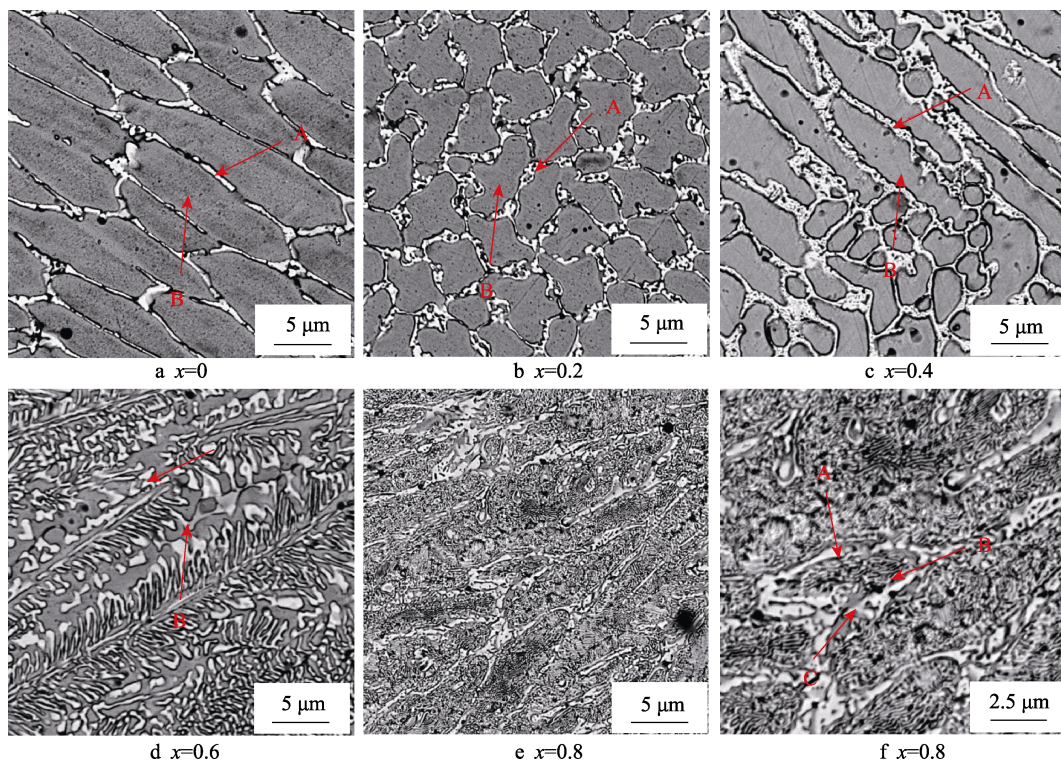


图 5 $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ 高熵合金熔覆层组织形貌

Fig.5 Microstructure and morphology of $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}\text{Mo}_x$ high entropy alloy cladding coatings

元素含量的组织结构均呈典型的树枝晶结构组织,但组织形貌发生了明显改变,其中白亮区为枝晶组织,灰色区为枝晶间组织,并随着 Mo 含量的增加,枝晶间距逐渐减小,晶粒逐渐细化,同时逐渐形成二次晶轴。当 $x=0$ 时,涂层微观组织主要呈树枝晶形态,熔覆层的晶粒尺寸较大,平均尺寸约为 $5\text{ }\mu\text{m}$,且由于高熵合金涂层的迟滞扩散效应^[22],使得晶粒排列均匀紧凑;当 $x=0.2$ 时,涂层微观组织开始形成二次晶轴,晶粒平均尺寸约为 $2\text{ }\mu\text{m}$;当 $x=0.4$ 时,涂层微观结构呈现为枝晶继续生长;当 $x=0.6$ 时,在枝晶间析出沉淀物;当 $x=0.8$ 时,涂层微观组织出现 σ 相,且在枝晶间出现共晶组织。

各参数不同位置点的 EDS 测试结果见表 3。可以看出,Fe 元素含量远大于理论值,这是因为在激光熔覆过程中,激光能量较为集中,加热速度快,会使得基体部分熔化,45 钢基体表面的 Fe 扩散到熔覆层当中,致使熔覆层中 Fe 元素含量大^[23]。当 $x=0\sim 0.4$ 时,枝晶内 Cr、W、Mo 元素的含量较高;当 $x=0.6$

时,枝晶间 Co、Cr、Ni 元素含量较多,原子比约为 $1:1:1$;当 $x=0.8$ 时,白亮区形成了共晶组织。Mo、W 元素主要分布在枝晶内,这是在冷却过程中,由于 Mo、W 元素有着较大的原子半径、电负性以及较大的负混合焓,因此 Mo、W 元素不会固溶在富含 Co、Cr、Fe、Ni 的 FCC 相中。结合 XRD 图可知,这些元素会扩散到枝晶间,形成 $\text{Cr}_{0.549}\text{Co}_{1.539}\text{Mo}_{0.912}$ 和 Fe_7W_6 金属间化合物,最终在枝晶内形成 $\text{Cr}_{0.549}\text{Co}_{1.539}\text{Mo}_{0.912}$ 相和 Fe_7W_6 相的共晶组织。同时,随着 Mo 元素的添加,W 元素偏析现象变弱,说明 Mo 元素的添加可以抑制 W 元素的枝晶偏析现象。

2.4 涂层显微硬度

CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 涂层表面的硬度曲线及熔覆区平均硬度如图 6 所示。由图 2b 可知,熔覆层中包含熔覆区、热影响区、基材 3 部分。由于热影响区的温度高、冷却快,形成了马氏体,因此在该区域内硬度发生了较为明显的变化^[24]。从图 6 中可以看出,在不添加 Mo 元素时,熔覆层的平均硬度最低,为 $472.23\text{HV}0.3$ 。随着 Mo 元素含量的增加,熔覆层硬度先升高后降低,在 $x=0.6$ 时,涂层平均硬度最高,为 $959.69\text{HV}0.3$ 。当 $x=0.8$ 时,熔覆层显微硬度有了明显的降低,其原因是裂纹的出现使得硬度降低。由此可见,适量加入 Mo 元素能有效改善涂层显微硬度,其原因主要有以下几点:1)原子半径较大的 Mo 元素可以作为溶质原子,对基体结构造成较高的局部畸变,加剧晶格畸变程度而阻碍位错运动,起到了固溶强化作用^[25];2)由图 5 可知,Mo 元素的加入使枝晶间距减小,晶界面积增加,位错运动受到的阻力增加,合金材料变形困难,从而达到强化合金的效果,对于大多数合金来说,枝晶间距的减小能够显著改善其硬度^[26-27];3)结合 XRD 图与 EDS 结果可知,随着 Mo 含量的加入,使得涂层微观组织由 FCC 相+ μ 相向 FCC 相+ μ 相+ σ 相转变,高强度 σ 相的出现使得涂层显微硬度得以显著提高。

表 3 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金熔覆层 EDS 分析结果
Tab.3 EDS analysis results of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy cladding coating

at. %							
x	Region	Co	Cr	Fe	Ni	W	Mo
0	A	13.93	19.18	37.04	11.43	18.42	0
	B	16.69	17.25	42.69	16.14	7.22	0
0.2	A	14.42	18.37	35.42	11.17	16.64	3.98
	B	16.49	16.70	41.54	16.36	7.16	1.75
0.4	A	10.09	14.45	44.51	7.91	10.36	12.70
	B	12.32	12.40	52.51	12.12	5.25	5.42
0.6	A	12.06	13.93	39.13	10.39	9.38	15.09
	B	14.32	14.37	45.29	14.43	5.95	5.63
0.8	A	11.00	11.75	49.54	10.63	5.22	11.85
	B	11.47	12.49	52.12	10.73	5.96	7.24
	C	10.67	11.87	49.62	10.37	5.44	12.01

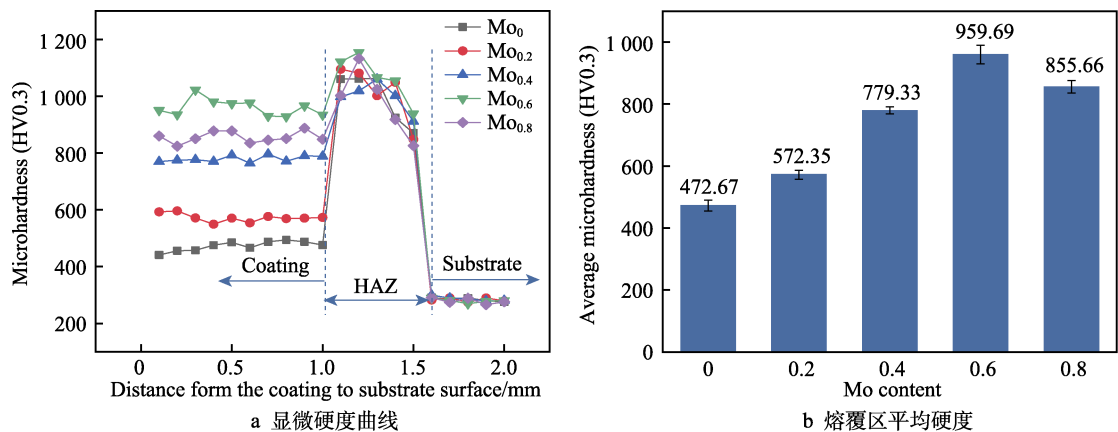


图 6 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金熔覆层显微硬度
Fig.6 Microhardness of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy cladding coatings:
a) microhardness curve; b) average hardness of cladding zone

2.5 涂层电化学腐蚀性能

在室温下, CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 7 所示。可以看出, 熔覆层在 NaCl 溶液中均未发生明显的钝化区, 说明该涂层表面在腐蚀电位下均形成了稳定的钝化膜。CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学参数见表 4。其中, 腐蚀电位 E_{corr} 表示涂层腐蚀倾向, 腐蚀电位越小, 涂层腐蚀越稳定^[28], 腐蚀电流密度 J_{corr} 是由外推法得到的。在相同腐蚀环境中, 材料的腐蚀速率由法拉第公式计算^[29]:

$$v = \frac{MJ_{\text{corr}}}{nF} \quad (3)$$

式中: v 为材料腐蚀速率, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; M 为腐蚀材料的原子量; n 为金属离子得失电子数; F 为法拉第常数。因此, 在相同的腐蚀环境中, 腐蚀电流密度 J_{corr} 越小, 腐蚀速率越慢, 腐蚀性能越好。由表 4 可知, 随着 Mo 含量的增加, 腐蚀电位 E_{corr} 减小, 说明 Mo 元素的添加使得涂层有更大的腐蚀倾向; 腐蚀电流密度呈先减小后增大的趋势。当 $x=0 \sim 0.6$ 时, 腐蚀电流密度逐渐降低, 在 $x=0.6$ 时腐蚀电流密度最低, 仅为 $0.1547 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 耐腐蚀性能有了显著提升。这是由于 Mo 元素本身具有良好的耐腐蚀性能, 由于高熵合金的“鸡尾酒”效应, 其熔覆层的耐腐蚀也会得以改善。同时, 添加 Mo 元素后, 在激光熔覆快速加热凝固的作用下, 形核率得以提升, 从而得到均匀致密的组织结构。由图 4 可知, 随着 Mo 元素的添加, 涂层显微组织晶粒尺寸减小, 导致晶界长度变大, 从而减小腐蚀电流^[30], 耐腐蚀性能提升。随着 Mo 含量的进一步增加, 腐蚀电流密度变大, 合金的耐腐蚀性能变差。这是由于 Mo 元素的原子半径较大, 在形成置换固溶体的过程中, 造成熔覆层内部偏析, 晶格畸变效应变强, 使组织成分不均匀, 同时在枝晶间析出富含 Cr、Mo 的 σ 相以及裂纹的出现, 导致合金的腐

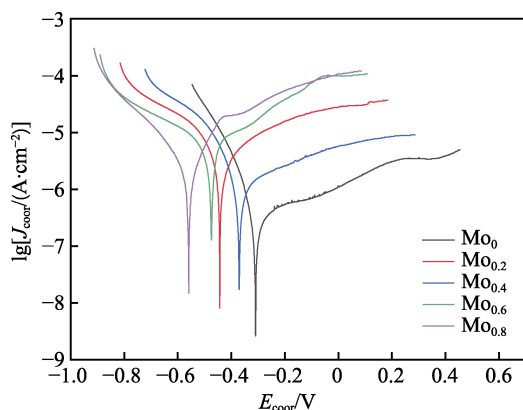


图 7 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 7 Potential polarization curve of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy cladding coatings in 3.5% NaCl solution

表 4 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学参数

Tab.4 Electrochemical parameters of CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x high entropy alloy cladding cladding coating

x	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-0.309	3.617
0.2	-0.443	3.894
0.4	-0.37	1.409
0.6	-0.475	0.154 7
0.8	-0.559	2.528

蚀加剧^[31]。综上所述, 适量添加 Mo 元素可以有效降低涂层的腐蚀速率, 改善合金的耐腐蚀性能。

3 结论

本文通过激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金涂层, 并对涂层的宏观形貌、物相、显微组织以及力学性能进行了观察与分析。当 $x=0, 0.2$ 时, 涂层由 FCC 相和 μ 相组成; 当 $x=0.4$ 时, 涂层中开始出现 σ 相, 涂层主要组织为树枝晶, Mo 元素的加入促进了 σ 相的形成; 当 $x=0.6$ 时, 开始有裂纹生成。同时, 随着 Mo 元素的添加, 晶粒逐渐细化, 涂层显微硬度逐渐升高。由于当 $x=0.8$ 时有裂纹的生成, 使得硬度值减小。当 $x=0.6$ 时, 显微硬度最高。Mo 元素的加入有效改变了涂层的耐腐蚀性能, 但由于裂纹的产生以及 σ 相的形成, 当 $x=0.8$ 时, 腐蚀性能变差。强化机制为细晶强化、固溶强化以及第二相 (σ 相) 强化。

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] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-Entropy Alloy: Challenges and Prospects[J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349-362.
- [3] 周正. CoCr(Fe)Ni 基高熵合金的深过冷研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
ZHOU Z. Study of the CoCr(Fe)Ni-Based High-Entropy Alloys under Supercooling[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2018.
- [4] 韩志东. 含 Ti 高熵合金的结构与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
HAN Z D. Research on the Structures and Properties of Ti-Containing High Entropy Alloys[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [5] MISHRA R S, HARIDAS R S, AGRAWAL P. High Entropy Alloys—Tunability of Deformation Mechanisms

- through Integration of Compositional and Microstructural Domains[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 812: 141085.
- [6] SHUANG S, YU Q, GAO X, et al. Tuning the Microstructure for Superb Corrosion Resistance in Eutectic High Entropy Alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 109(14): 197-208.
- [7] 宋芊汀, 徐映坤, 徐坚. (TiZrNbTa)₉₀Mo₁₀ 高熵合金与 Al₂O₃ 干摩擦条件下的滑动磨损行为[J]. *金属学报*, 2020, 56(11): 1507-1520.
- SONG Q T, XU Y K, XU J. Dry-Sliding Wear Behavior of (TiZrNbTa)₉₀Mo₁₀ High Entropy Alloy Against Al₂O₃[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(11): 1507-1520.
- [8] DU Y H, DING D Y, LAI L M, et al. Effect of Y on the High-Temperature Oxidation Behavior of CrMoTaTi Refractory High Entropy Alloy[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 103: 105755.
- [9] LIU N, CHEN C, CHANG I, et al. Compositional Dependence of Phase Selection in CoCrCu_{0.1}FeMoNi-Based High-Entropy Alloys[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1290.
- [10] 黄晋培, 章奇, 李忠文, 等. Ti0 钢表面 FeMoCoNiCrTi_x 高熵合金熔覆层组织及性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(3): 39-43.
- HUANG J P, ZHANG Q, LI Z W, et al. Study on the Microstructure and Properties of FeMoCoNiCrTi_x High-Entropy Alloy Cladding Layer on T10 Steel[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(3): 39-43.
- [11] 马世忠, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiW_x 高熵合金涂层的组织及性能研究[J]. *表面技术*, 2023, 52(3): 429-437.
- MA S Z, SUN R L, NIU W, et al. Microstructure and Properties of CoCrFeNiW_x High Entropy Alloy Coated by Laser Cladding[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(3): 429-437.
- [12] LIU Y, XIE Y X, CUI S G, et al. Effect of Mo Element on the Mechanical Properties and Tribological Responses of CoCrFeNiMo_x High-Entropy Alloys[J]. *Metals*, 2021, 11(3): 486.
- [13] MANZONI A M, DAOUD H M, VOELKL R, et al. Influence of W, Mo and Ti Trace Elements on the Phase Separation in Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ Based High Entropy Alloy[J]. *Ultramicroscopy*, 2015, 159: 265-271.
- [14] 黄卓斌, 周青, 罗大微, 等. 高熵合金薄膜制备、微观结构及摩擦学性能的研究综述[J]. *表面技术*, 2022, 51(9): 30-42.
- HUANG Z B, ZHOU Q, LUO D W, et al. Review on Microstructure and Tribological Properties of High Entropy Alloy Film[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(9): 30-42.
- [15] HE F, WANG Z J, ZHU M, et al. The Phase Stability of Ni₂CrFeMo_x Multi-Principal-Component Alloys with Medium Configurational Entropy[J]. *Materials & Design*, 2015, 85: 1-6.
- [16] LIU W H, LU Z P, HE J Y, et al. Ductile CoCrFeNiMo_x High Entropy Alloys Strengthened by Hard Intermetallic Phases[J]. *Acta Materialia*, 2016, 116: 332-342.
- [17] 黄燕滨, 王昕阳, 谢璐. 钼含量对 CoCrFeNiMo 高熵合金激光熔覆涂层组织结构与耐磨性能的影响[C]// 2020 第七届海洋材料与腐蚀防护大会暨 2020 第一届钢筋混凝土耐久性设施服役安全大会摘要集. 无锡: 中国腐蚀与防护学会, 2020.
- HUANG Y B, WANG X Y, XIE L. Effect of Molybdenum content on Microstructure and Wear Resistance of CoCrFeNiMo High Entropy Alloy by Laser Cladding[C]// 2020 7th Marine Materials and Corrosion Protection Conference and 2020 1st Reinforced Concrete Durability and Service Safety Conference Abstract Collection. Wuxi: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020.
- [18] SHUN T T, CHANG L Y, SHIU M H. Microstructure and Mechanical Properties of Multiprincipal Component CoCrFeNiMo_x Alloys[J]. *Materials Characterization*, 2012, 70: 63-67.
- [19] SHUN T T, CHANG L Y, SHIU M H. Microstructures and Mechanical Properties of Multiprincipal Component CoCrFeNiTi_x Alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 556: 170-174.
- [20] 胡汉起. 金属凝固[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- HU H Q. Metal Solidification[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985.
- [21] 王虎, 王兴阳, 彭云, 等. 等离子熔覆 CoCrFeNiMo 高熵合金相结构及显微组织研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(12): 116-121.
- WANG H, WANG X Y, PENG Y, et al. Phase Structure and Microstructure of CoCrFeNiMo High-entropy Alloy Prepared by Plasma Cladding[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(12): 116-121.
- [22] 蔡养川. FeCoCrNi 系高熵化激光熔覆层形成机制及组织性能演化规律研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- CAI Y C. Investigation of the Formation Mechanism, Microstructure and Properties Evolution of the FeCoCrNiAl High-Entropy Laser Cladding Layers[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [23] 高玉龙, 马国梁, 高晓华, 等. 激光熔覆 CoCrNiMnTi_x 高熵合金涂层组织及耐磨性能研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(9): 351-358.
- GAO Y L, MA G L, GAO X H, et al. Microstructure and Wear Resistance of CoCrNiMnTi_x High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(9): 351-358.
- [24] WANG H L, LIU Q B, GUO Y X, et al. MoFe_{1.5}CrTiWAlNb_x Refractory High-Entropy Alloy Coating Fabricated by Laser Cladding[J]. *Intermetallics*, 2019, 115: 106613.
- [25] CAI B, LIU B, KABRA S, et al. Deformation Mechanisms of Mo Alloyed FeCoCrNi High Entropy Alloy: *In Situ* Neutron Diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2017, 127: 471-480.
- [26] 沈月, 何国球, 田丹丹, 等. 二次枝晶臂间距对 A319

- 铝合金拉伸及疲劳性能的影响[J]. 材料研究学报, 2014, 28(8): 587-593.
- SHEN Y, HE G Q, TIAN D D, et al. Effect of Secondary Dendrite Arm Spacing on Tensile Property and Fatigue Behavior of A319 Aluminum Alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(8): 587-593.
- [27] 潘杰花, 邹勇志, 曾建民. 二次枝晶臂间距对 A357 合金时效动力学的影响[J]. 汽车工程, 2009, 31(5): 435-439.
- PAN J H, ZOU Y Z, ZENG J M. The Influences of SDAS on the Aging Kinetics of A357 Alloy[J]. Automotive Engineering, 2009, 31(5): 435-439.
- [28] CAI J, LV P, ZHANG C L, et al. Microstructure and Properties of Low Carbon Steel after Surface Alloying Induced by High Current Pulsed Electron Beam[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017, 410: 47-52.
- [29] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- XIAO J M, CAO C N. Principles of Material Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [30] 邱应堃, 安金华, 易梦玲, 等. 晶粒尺寸对 CoCrNi 中熵合金力学、摩擦磨损及腐蚀性能的影响[J/OL]. 中国有色金属学报, 2022: 1-18. [2022-11-14]. http://www.ysxbcn.com/paper/onlinepaperview.aspx?id=paper_811534.
- QIU Y K, AN J H, YI M L, et al. Effect of Grain Size on Mechanics, Tribological Wear and Corrosion Properties of CoCrNi Medium Entropy Alloy [J/OL]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022: 1-18. [2022-11-14]. http://www.ysxbcn.com/paper/onlinepaperview.aspx?id=paper_811534.
- [31] 魏琳, 王志军, 吴庆峰, 等. Mo 元素及热处理对 $\text{Ni}_2\text{CrFeMo}_x$ 高熵合金在 NaCl 溶液中耐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(7): 840-848.
- WEI L, WANG Z J, WU Q F, et al. Effect of Mo Element and Heat Treatment on Corrosion Resistance of $\text{Ni}_2\text{CrFeMo}_x$ High-Entropy Alloy in NaCl Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(7): 840-848.

(上接第 151 页)

- [26] 周江敏, 刘晓玲, 李栋, 等. 考虑表面粗糙度和热效应的线接触非牛顿混合润滑分析[J]. 润滑与密封, 2019, 44(12): 18-23.
- ZHOU J M, LIU X L, LI D, et al. A Non-Newtonian Mixed EHL Model of Line Contact Considering Asperity and Thermal Effect[J]. Lubrication Engineering, 2019, 44(12): 18-23.
- [27] MASJEDI M, KHONSARI M M. Film Thickness and Asperity Load Formulas for Line-Contact Elastohydrodynamic Lubrication with Provision for Surface Roughness [J]. Journal of Tribology, 2012, 134(1): 1.
- [28] 欧阳武, 陈润霖, 彭林, 等. 考虑局部固体接触的滑动轴承主刚度和主阻尼研究[J]. 西安交通大学学报, 2014, 48(1): 112-117.
- OUYANG W, CHEN R L, PENG L, et al. Main Stiffness and Main Damping of Sliding Bearings Considering Local Contact[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2014, 48(1): 112-117.
- [29] 闫帅. 基于水基润滑陶瓷动静压轴承的电主轴研究[D]. 天津: 天津大学, 2016: 16-70.
- YAN S. Research of Motorized Spindle with Ceramic Hybrid Bearings Lubricated by Water-Based Lubricant [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016: 16-70.
- [30] ZHANG X H, YU T, GUO F, et al. Analysis of the Influence of Small Quantity Secondary Lubricant on Water Lubrication[J]. Tribology International, 2021, 159: 106998.
- [31] 禹涛, 张晓寒, 郭峰, 等. 微量第二润滑介质辅助的增强水润滑研究[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(2): 358-365.
- YU T, ZHANG X H, GUO F, et al. Enhancing Water Lubrication by Secondary Assistant Lubricant in Small Quantity[J]. Tribology, 2022, 42(2): 358-365.
- [32] 王涛, 王优强, 王建, 等. 油水两相流润滑轧机油膜轴承的摩擦行为分析[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 89-95.
- WANG T, WANG Y Q, WANG J, et al. Friction Behavior of Oil Film Bearing in Oil-Water Two-Phase Flow Lubricated Rolling Mill[J]. Surface Technology, 2016, 45(10): 89-95.
- [33] 黄钰浩. 水基润滑剂特性及其摩擦学实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019: 59-70.
- HUANG Y H. Study on Characteristics and Tribological Experiments of Water-Based Lubricants[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019: 59-70.