

高速激光熔覆 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层组织及耐磨性研究^①

王海威, 肖文波

(南昌航空大学 科技学院, 江西 共青城 332020)

摘要: 采用高速激光熔覆技术在 201 不锈钢表面制备了 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层, 研究了 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层显微组织、相分布、显微硬度及干滑动磨损性能。结果表明, FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层由单一的 FCC 固溶体组成, 熔覆层未产生明显裂纹等缺陷, 并与基体形成了良好的冶金结合。FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层的显微硬度 (439 ± 2.1) HV, 约为 201 不锈钢基体显微硬度的 2 倍。涂层的强化机制主要为细晶强化和固溶强化。高速激光熔覆技术制备的 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层具有良好的耐磨性, 平均摩擦因数为 0.246, 比磨损率 $2.59 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 磨损机理为黏着磨损和磨粒磨损, 其耐磨性明显优于 201 不锈钢基体。采用高速激光熔覆技术制备的 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层可显著提升机床部件的表面硬度、耐磨损性能和服役寿命。

关键词: 高速激光熔覆; 熔覆层; 相组成; 耐磨性; 高熵合金; FeCoCrNiMn; 显微硬度

中图分类号: TG174

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.05.030

文章编号: 0253-6099(2024)05-0148-05

Microstructure and Wear Resistance of FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy Coating by High-Speed Laser Cladding Technology

WANG Haiwei, XIAO Wenbo

(College of Science and Technology, Nanchang Aviation University, Gongqingcheng 332020, Jiangxi, China)

Abstract: A FeCoCrNiMn high-entropy alloy (HEA) coating was prepared on the 201 stainless steel surface by adopting high-speed laser cladding technology, and then the microstructure, phase distribution, microhardness of FeCoCrNiMn coating, as well as its wear properties in dry sliding condition were all investigated. It is found that such laser clad FeCoCrNiMn HEA coating consists of a single FCC structure, with no obvious cracks observed. It also forms a good metallurgical bond with the substrate. The microhardness of the coating is around (439 ± 2.1) HV, nearly two times that of 201 stainless steel substrate, and the strengthening mechanisms mainly include strengthening by grain refinement and solid solution strengthening. Also, the FeCoCrNiMn coating presents an obviously better wear resistance than 201 stainless steel, with an average friction factor of 0.246 and a specific wear rate of about $2.59 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$. The wear mechanisms for it include adhesive and abrasive wear. It is concluded that such FeCoCrNiMn HEA coating prepared by high-speed laser cladding technology can significantly improve the surface hardness, wear resistance and service life of machine components.

Key words: high-speed laser cladding; clad coating; phase composition; wear resistance; high-entropy alloy (HEA); FeCoCrNiMn; microhardness

高熵合金是由 5 种或 5 种以上合金元素以等物质的量比组成的新型合金^[1]。高熵合金的相组成通常为简单的固溶体结构, 如面心立方、体心立方、密排六方结构和一些较为稳定的金属间化合物^[2]。其中, FeCoCrNiMn 高熵合金因其优越的力学性能、良好的耐

磨性和耐腐蚀性能受到广泛研究^[3]。目前, 可采用磁控溅射、热喷涂、激光熔覆等技术制备 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层^[4]。其中, 激光熔覆技术采用高能激光束加热金属基体表面的高熵合金粉末, 熔化的金属粉末在基体表面形成涂层, 该技术已成功应用于表面强化

① 收稿日期: 2024-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(12064027); 江西省教育厅科技项目(GJJ2204302, GJJ2204305); 江西省高层次高技能领军人才培养工程(2022-63)

作者简介: 王海威(1981—), 男, 河南项城人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为纳米结构材料的设计、制备及组装。E-mail: wanghw81@126.com

和再制造领域^[5-7]。然而,由于激光熔覆技术涂层制备效率较低,表面粗糙度高,无法满足快速加工的要求。文献[8]提出了高速激光熔覆技术,以突破传统激光熔覆的低效率瓶颈。高速激光熔覆技术有望在表面改性方面发挥重要作用,实现气动活塞杆等旋转部件的耐磨、耐腐蚀防护涂层的制备^[9-12]。研究表明,高速激光熔覆的高沉积速度和过冷却促进了超细晶结构的生长^[13-14]。文献[15]研究了高速激光熔覆制备的 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层在最大沉积速度 3 m/min 时的耐蚀性。然而,已有研究并没有系统分析 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的微观结构和耐磨性。本文综合评价了高速激光熔覆技术制备的 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的微观结构、相结构和磨损性能,可为高速激光熔覆制备高性能高熵合金耐磨涂层提供理论依据。

1 实验方法

1.1 实验材料及工艺参数

实验所用基体材料为机床部件用 201 不锈钢钢管,基体外径 200 mm,管壁厚度 10 mm。涂层材料选用由雾化法制备的等物质的量比的 FeCoCrNiMn 高熵合金粉末,粉末粒径 53~105 μm。

采用高速激光熔覆技术以 20 m/min 的沉积速度制备 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层,高纯氩气作为载气和保护气,流量 16 L/min;激光功率 3 500 W,搭接率 50%,送粉速度 15 g/min,光斑直径 2.0 mm。

1.2 微观结构表征

将制备的 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层加工成 10 mm×10 mm×5 mm 方形试样,然后进行常规研磨和抛光,采用王水(HCl 与 HNO₃ 体积比 3:1)蚀刻 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层横截面,用于微观结构表征。采用光学显微镜和扫描电子显微镜研究 FeCoCrNiMn 涂层的显微组织和元素分布。采用电子背散射衍射仪(EBSD)对涂层晶体取向进行表征。通过 X 射线衍射仪对涂层的相结构进行检测,扫描速率为 2 (°)/min,角范围为 10°~90°。

使用维氏硬度计在涂层的横截面上进行显微硬度测试,测试载荷为 200g,测试时间 15 s。利用往复摩擦磨损试验机测试 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层在载荷 10 N 下的摩擦性能,以半径 3 mm 的 GCr15 钢球为摩擦副,实验参数为往复长度 7 mm,往复速度 1 000 mm/min,持续时间 20 min。FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的比磨损率可由公式(1)^[16]进行计算:

$$W = \frac{V}{S \times L} \quad (1)$$

式中: V 为涂层经干滑动磨损后的磨损体积,mm³; S 为涂层的磨痕长度,mm; L 为磨损过程中所施加的载荷,N。

2 实验结果讨论

2.1 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层相组成分析

FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见,FeCoCrNiMn 高熵合金涂层由单一的面心立方晶格(FCC)固溶体组成。标准 FCC 固溶体的衍射峰角度分别为 43.58°、50.79° 和 74.69°。而 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的衍射峰角度分别为 43.78°、50.95° 和 74.99°,表明 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的 FCC 固溶体的衍射峰产生了偏移。

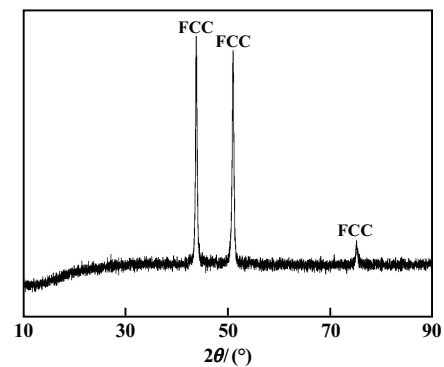


图 1 高速激光熔覆 FeCoCrNiMn 涂层的 XRD 图谱

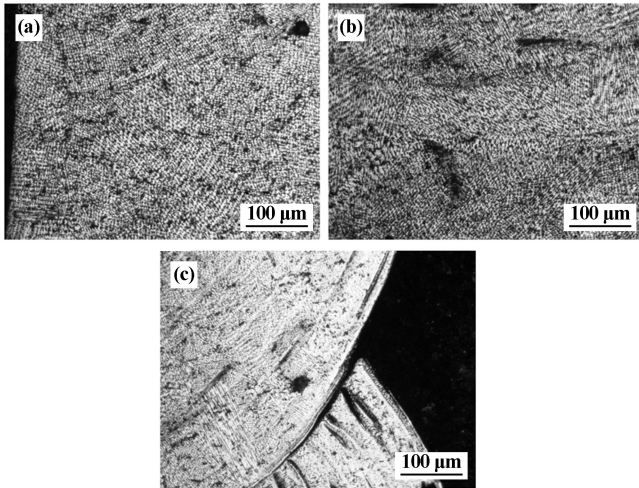
高速激光熔覆过程中存在较大热应力,导致 FCC 结构产生严重的晶格畸变;此外,高熵合金在凝固过程中同样会产生晶格畸变效应,导致衍射角发生偏移^[17]。这种严重的晶格畸变效应产生固溶强化作用,从而提升 FCC 相的强度和硬度。

2.2 微观组织形貌

高速激光熔覆 FeCoCrNiMn 涂层的顶部-中部-底部金相组织形貌如图 2 所示。涂层顶部组织主要由枝晶和等轴晶组成,涂层组织细小,没有裂纹和气孔生成,表明所选用的工艺参数适用于高速激光熔覆高熵合金。涂层中部观察到枝晶和等轴晶生成,表明涂层内部晶体结构符合非平衡凝固过程中晶体生长规律。在涂层底部观察到基体与涂层结合区生成了一层较薄的平面晶,这是结合区温度梯度和冷却速度的比值较大,导致平面晶的生成^[18],并且涂层与基体间未形成孔隙、裂纹,表明基体与涂层间形成了良好的冶金结合。

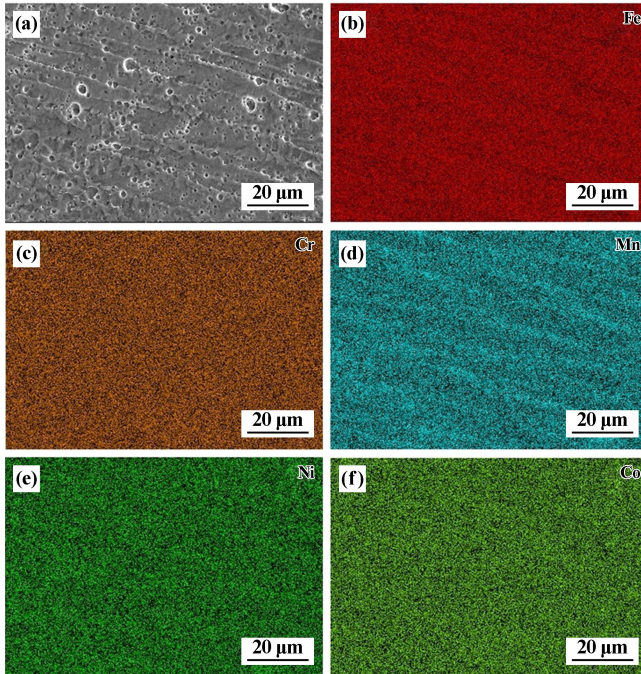
FeCoCrNiMn 高熵合金涂层 SEM 形貌及元素分布如图 3 所示。Fe、Co、Cr、Ni 元素主要富集在枝晶,而

Mn 元素主要富集在枝晶间。这可由非平衡凝固过程中的固液分配系数来进行解释。文献[19]对 Fe、Co、Cr、Ni、Mn 的固液分配系数进行计算, Fe、Co、Cr、Ni 的固液分配系数为 1.02~1.06, 而 Mn 元素的固液分配系数为 0.75~0.83, 固液分配系数小于 1 时, 元素更倾向于在枝晶间富集, 因此 Mn 元素存在枝晶间区域偏析。



(a) 涂层顶部; (b) 涂层中部; (c) 涂层底部

图2 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的金相组织形貌



(a) FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的微观形貌; (b) Fe 元素;
(c) Cr 元素; (d) Mn 元素; (e) Ni 元素; (f) Co 元素

图3 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层 SEM 形貌及元素分布图

FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的反极图如图 4 所示, 由 Channel 5 软件分析后得知, FeCoCrNiMn 熔覆层的

晶粒尺寸为 53.1 μm。高速激光熔覆过程中存在马拉高尼效应, 导致 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层的晶体取向产生随机性, 因此没有形成明显的织构。

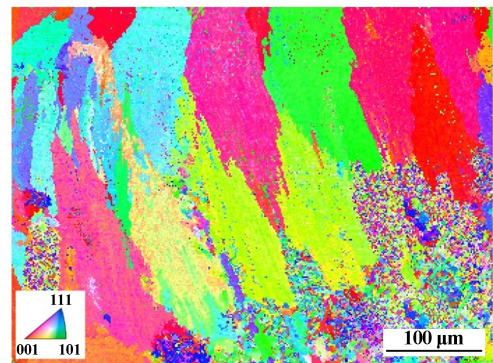


图4 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的 EBSD 反极图

图 5 为 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层局部晶粒之间的平均取向偏差(KAM)柱状分布图。KAM 主要用于研究样品的局部塑性应变和位错密度^[20]。KAM 数值主要在 0~1 区间分布, 经计算 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的 KAM 平均值 \bar{P} 为 0.45。此外, KAM 数值与几何必要位错(GND)相关。GND 为非均匀变形中的统计储存位错形成的, 其位错密度 ρ 可通过 KAM 值进行计算^[21]:

$$\rho = \frac{2\bar{P}}{\mu b} \quad (2)$$

式中: μ 为 EBSD 实验的步长(1 μm); b 为伯格矢量 (2.35×10^{-10})。经计算, FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的位错密度 ρ 为 $3.82 \times 10^{15}/\text{m}$ 。较高的位错密度可以阻碍变形过程中裂纹扩展, 提高材料的韧性^[22]。

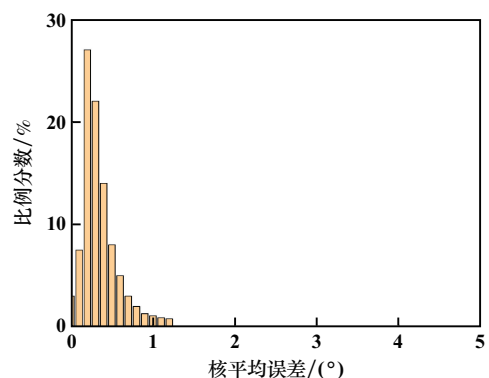


图5 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的 KAM 柱状图

2.3 显微硬度

图 6 为涂层截面顶端到基体处的显微硬度曲线。FeCoCrNiMn 涂层的显微硬度为 (439 ± 2.1) HV, 201 不锈钢基体的显微硬度为 (231 ± 2.3) HV。FeCoCrNiMn 涂层具有较高显微硬度是固溶强化和细晶强化协同作

用的结果。XRD 结果(图 1)表明,高熵合金涂层中的 FCC 相具有较强的晶格畸变效应,导致 FCC 相的固溶强化效应增大,从而引起其硬度升高^[23]。此外,高速激光熔覆技术具有极快的冷却速度,凝固速度很快,晶粒得到细化,高熵合金涂层出现细晶强化作用^[22]。因此,高熵合金涂层具有较高硬度是由固溶强化和细晶强化共同作用所致。

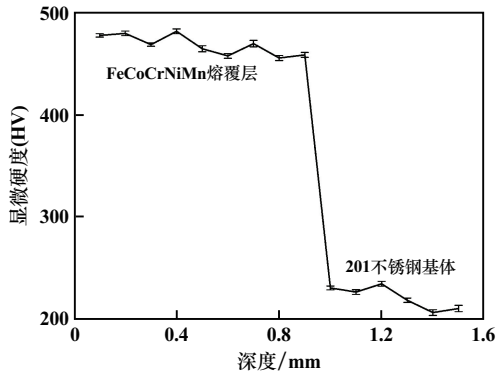


图 6 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的截面显微硬度

2.4 磨损实验

表 1 为 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层和 201 不锈钢基体在往复滑动摩擦作用下的磨损体积和比磨损率。FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的比磨损率约为 201 不锈钢基体的 53.73%,表明高熵合金涂层具有更优异的耐磨性。

表 1 高熵合金涂层和 201 不锈钢基体的磨损体积和比磨损率

样品名称	磨损体积/ mm^3	比磨损率/ $[\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}]$
201 不锈钢基体	6.83×10^{-6}	4.82×10^{-6}
FeCoCrNiMn 熔覆层	3.01×10^{-6}	2.59×10^{-6}

FeCoCrNiMn 高熵合金涂层和 201 不锈钢基体在干摩擦磨损条件下的摩擦因数随时间变化曲线如图 7 所示。FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的平均摩擦因数为 0.246,201 不锈钢基体的平均摩擦因数为 0.362,高熵合金涂层具有较低的摩擦因数。在磨损初始阶段,高熵合金涂层具有较高的硬度和抗变形能力,导致涂层与摩擦副间产生较大摩擦力,因此高熵合金涂层的摩擦因数在初始阶段波动较为明显;随着磨损的持续,涂层与摩擦副间的摩擦力降低,摩擦因数下降并趋于平稳。而不锈钢基体硬度较低,抗变形能力较差,在磨损过程中表面不断发生切削和脱落,磨损面的粗糙度不断增加,摩擦因数逐渐升高。

为了研究 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层在干滑动磨损条件下的磨损机理,采用扫描电子显微镜观察高熵

合金涂层和 201 不锈钢基体的磨损形貌,见图 8。

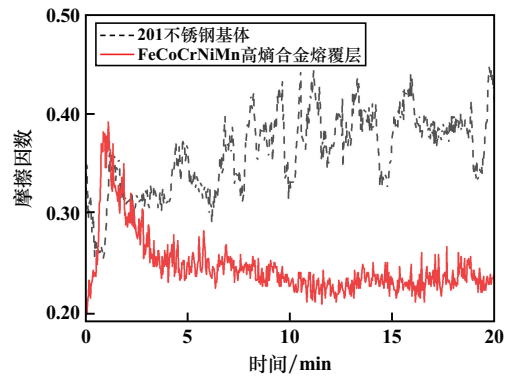
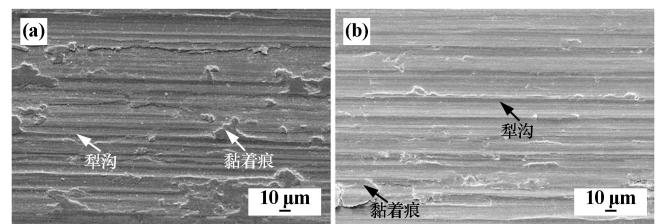


图 7 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层和 201 不锈钢基体的摩擦因数随时间变化曲线



(a) 201 不锈钢基体; (b) FeCoCrNiMn 高熵合金涂层

图 8 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层和 201 不锈钢基体的磨损形貌

201 不锈钢基体的磨损表面存在大量黏着痕和犁沟,表明其主要磨损机制为黏着磨损和磨粒磨损。201 不锈钢基体硬度较低,在磨损过程中容易与摩擦副发生冷焊,导致基体与摩擦副粘连并引起材料脱落,从而产生黏着磨损;此外,脱落的碎屑重新进入磨损体系,进一步加剧了磨粒磨损。

在 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的磨痕表面同样观察到黏着痕和犁沟,但黏着痕显著减少。FeCoCrNiMn 高熵合金涂层具有较高的硬度和抗变形能力,可有效减少涂层因冷焊作用而引起的脱落,使黏着磨损趋势减弱。并且根据 Archard 定律^[24],材料的硬度与耐磨性成正比,因此,FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的耐磨性显著优于 201 不锈钢基体。FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的磨损机理为黏着磨损和磨粒磨损,且以磨粒磨损为主。

3 结 论

1) FeCoCrNiMn 高熵合金涂层与 201 不锈钢基体呈现良好的冶金结合,涂层无裂纹等缺陷。高熵合金涂层的相组成为单一的 FCC 固溶体结构,涂层组织由等轴晶和枝晶组成。

2) FeCoCrNiMn 高熵合金涂层和 201 不锈钢基体

的显微硬度分别为 (439 ± 2.1) HV 和 (231 ± 2.3) HV。FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的强化机制为固溶强化和细晶强化。

3) FeCoCrNiMn 高熵合金涂层和 201 不锈钢基体的平均摩擦因数分别为 0.246 和 0.362, 比磨损率分别为 $2.59 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $4.82 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。高速激光熔覆技术制备的 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层具有优异的耐磨性, 其磨损机理为磨粒磨损和黏着磨损, 且磨粒磨损为主要磨损机制。

参考文献:

- [1] 陈伟栋, 汪冰峰, 朱协彬, 等. 选区激光熔化成形 316L 不锈钢组织控制研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 153-157.
- [2] 赵群, 赵晋芳, 朱爽, 等. NbC 添加量对风电部件用 316L 熔覆层组织及耐磨性的影响[J]. 矿冶工程, 2023, 43(2): 130-134.
- [3] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5743-5755.
- [4] HUANG G, WU J, YUAN R, et al. High temperature oxidation behavior and mechanism of $\text{Al}_{0.3}\text{CuCrFeNi}_2$ high-entropy alloy with a coherent γ/γ' microstructure[J]. Corrosion Science, 2022(2): 109984.
- [5] LI Y Y, LIU H, LIU X H, et al. Microstructure, thermostability and tribological behavior of composite CoCrFeNiTi_x high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. Optik, 2023, 283: 170899.
- [6] SUN D, ZHU L S, CAI Y A, et al. Tribology comparison of laser-cladded CrMnFeCoNi coatings reinforced by three types of ceramic ($\text{TiC}/\text{NbC}/\text{B}_4\text{C}$) [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 450: 129013.
- [7] YE Q, FENG K, LI Z, et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating [J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1420-1426.
- [8] SCHOPPHOVEN T, GASSER A, WISSENBAACH K, et al. Investigations on ultra high-speed laser material deposition as alternative for hard chrome plating and thermal spraying[J]. Journal of Laser Applications, 2016, 28: 022501.
- [9] YANG J X, BAI B, KE H, et al. Effect of metallurgical behavior on microstructure and properties of FeCrMoMn coatings prepared by high-speed laser cladding[J]. Optic and Laser Technology, 2021, 144: 107431.
- [10] XU X, DU J L, LUO K Y, et al. Microstructural features and corrosion behavior of Fe-based coatings prepared by an integrated process of extreme high-speed laser additive manufacturing[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 422: 127500.
- [11] CUI Z, QIN Z, DONG P, et al. Microstructure and corrosion properties of FeCoNiCrMn high entropy alloy coatings prepared by high speed laser cladding and ultrasonic surface mechanical rolling treatment[J]. Materials Letters, 2020, 259: 126769.
- [12] DUAN S Y, ZHAN X H, WU M Y, et al. Analysis of elements non-uniform distribution of FeCoCrNi high-entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V surface by laser cladding[J]. Metals and Materials International, 2021, 27: 467-480.
- [13] ARISOY Y M, CRIALES L E, OZEL T. Modeling and simulation of thermal field and solidification in laser powder bed fusion of nickel alloy IN625[J]. Optic and Laser Technology, 2019, 109: 278.
- [14] XU Z L, ZHANG H, DU X J, et al. Corrosion resistance enhancement of CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated by additive manufacturing[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108954.
- [15] ZHANG Q, WANG Q, HAN B, et al. Comparative studies on microstructure and properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy coatings fabricated by high-speed laser cladding and normal laser cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169517.
- [16] XIN B, REN J Y, WANG X Q, et al. Effect of laser remelting on cladding layer of inconel 718 superalloy formed by laser metal deposition[J]. Materials, 2020, 13(21): 4927.
- [17] YANG D, LIU Y, QU N, et al. Effect of fabrication methods on microstructures, mechanical properties and strengthening mechanisms of $\text{Fe}_{0.25}\text{CrNiAl}$ medium-entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 888: 161526.
- [18] MA X G, CHEN J, WANG X H, et al. Microstructure and mechanical properties of cold drawing CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 45-53.
- [19] ZHENG Q, YAO W X, LIM L C. Ostwald ripening and grain growth in Ti(C, N)-based cermets during liquid phase sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 58: 1-7.
- [20] CHAI L, WANG C, XIANG K, et al. Phase constitution, microstructure and properties of pulsed laser-clad ternary CrNiTi medium-entropy alloy coating on pure titanium [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 402: 126503.
- [21] HAN B, ZHANG S Y, ZHANG T M, et al. Hardness enhancement mechanism of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiSi}$ high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Intermetallics, 2023, 158: 107909.
- [22] ZHANG S, HAN B, LI M, et al. Microstructure and high temperature erosion behavior of laser cladded CoCrFeNiSi high entropy alloy coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 417: 127218.
- [23] 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.
- [24] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces [J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24: 981-988.

引用本文: 王海威, 肖文波. 高速激光熔覆 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层组织及耐磨性研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(5): 148-152.