

激光熔覆制备高熵合金 $\text{MoFeCrTiWAl}_x\text{Si}_y$ 涂层的组织与性能

安旭龙¹, 刘其斌^{1,2}, 郑波¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 为了获得高性能的涂层材料, 采用激光熔覆的方法在 45# 钢基体上制备了 $\text{MoFeCrTiWAl}_x\text{Si}_y$ ($x=0$ 或 1, $y=0$ 或 1) 高熵合金涂层, 通过金相、XRD 及硬度测试的手段重点探究了 Al 和 Si 两种元素对 MoFeCrTiW 高熵合金涂层组织与性能的影响。实验结果表明: Si 的加入会促进金属间化合物大量的析出, 细化晶粒效果明显, 而且涂层的硬度显著提高, 最高硬度可达 839.3 HV; Al 的加入会抑制金属间化合物的析出, 使涂层形成单一的 BCC 相结构, 但会使涂层的硬度降低。同时添加 Si 和 Al, 能够获得组织细密、硬度较高的优质涂层。

关键词: $\text{MoFeCrTiWAl}_x\text{Si}_y$; 高熵合金; 激光熔覆; 涂层; 组织与性能

中图分类号: TG174.445 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)04-1140-05

Microstructure and properties of laser cladding high entropy alloy $\text{MoFeCrTiWAl}_x\text{Si}_y$ coating

An Xulong¹, Liu Qibin^{1,2}, Zheng bo¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory for Material Structure and Strength of Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

Abstract: To obtain high performance coating materials, the HEAs $\text{MoFeCrTiWAl}_x\text{Si}_y$ coating was prepared on 45# steel by laser cladding. By means of OM, XRD and micro-hardness tester, the microstructure and properties of the high-entropy alloy layer with adding Al and Si element were investigated. The experimental results indicate that the addition of Si element will promote the formation of intermetallic compound, and Al in the coating exhibits obvious the grain refining. In addition, the hardness of the coating is significantly increased, and reaches a maximum (839.3 HV). Adding Al can inhibit the formation of intermetallic compound and induces the simple BCC phase structure of the coating, but the hardness of the coating decrease. Simultaneous addition of Si and Al, the excellent quality coating with detailed microstructure and relatively high hardness can be obtained.

Key words: $\text{MoFeCrTiWAl}_x\text{Si}_y$; high entropy alloy; laser cladding; coating; microstructure and properties

收稿日期: 2013-08-10; 修订日期: 2013-09-25

作者简介: 安旭龙(1988-), 男, 硕士生, 主要研究方向为新材料制备及表面工程。Email: anxulongaaa@126.com

导师简介: 刘其斌(1965-), 男, 博士后, 教授, 博士生导师, 主要从事生物材料及表面改性方面的研究工作。Email: qbliu2@263.net

0 引言

高熵合金的概念于 1995 年率先提出^[1],2004 年首次有文献公开报道,并指出高熵合金是主元数大于等于 5,并且每种金属元素含量在 5%~35%之间的多元素合金体系。由于多组元产生的高熵效应,从而易于形成简单立方结构或者非晶体。因此,高熵合金具有很好的力学性能和耐腐蚀性能,以及很高的强度等,具有广阔的应用空间^[2-3]。

迄今为止,部分对高熵合金的研究主要采用真空电弧炉熔炼和熔铸^[4-5]等制备方法。由于该类技术的凝固速率通常不高,在凝固过程中容易造成成分的偏析,而且此类合金一般含有价格较高的元素,直接使用块体材料会造成成本偏高。也有文献报道了采用电化学沉积和磁控溅射的方法制备高熵合金薄膜^[6],但此类方法所获得的薄膜厚度太薄,难以发挥高熵合金的优势。激光熔覆^[7]具有快速加热和快速凝固的特点,所以制备的涂层厚度可达到毫米以上,足以发挥涂层的优异性能。已有研究人员将激光熔覆技术引入高熵合金领域:张晖^[8]等以 Q235 钢作为基材,用激光熔覆的方法制备了 FeCoNiCrAl₂Si 高熵合金涂层,其涂层的平均硬度达到了 900 HV_{0.5},同时具有良好的相结构和硬度,以及高温稳定性能;何力^[9]等研究了 Al₂CrFeNiCo_xCuTi 高熵合金涂层,通过 Co 摩尔比的变化研究其对高熵合金性能的影响,通过研究发现,随着 Co 含量的增加,合金中的面心立方结构相逐渐增多,进而增加了合金的晶间腐蚀作用,降低了合金的耐腐蚀性能;周云军^[10]等研究了 Al 的添加对铸造态高熵合金的影响;刘恕赛^[11]等研究了添加 Si 对高熵合金性能的影响。但是,目前对于 Si 和 Al 对激光熔覆高熵合金涂层的影响的相关研究较少。

文中采用激光熔覆制备 MoFeCrTiWAl_xSi_y 高熵合金涂层,通过对比实验讨论并分析 Al 和 Si 两种元素的添加对涂层组织和性能的影响,探究其作用机理。希望为进一步设计含有 Al、Si 的高熵合金激光熔覆涂层提供参考。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料

分析纯的 Fe、Cr、Ti、W、Si、Al 粉末;基材为 45# 钢。其高熵合金涂层成分如表 1 所示。

表 1 涂层材料成分(摩尔比)

Tab.1 Composition of coating materials
(molar ratio)

	Mo	Fe	Cr	Ti	W	Si	Al	No.
MoFeCrTiW	1	1	1	1	1	0	0	1 [#]
MoFeCrTiWSi	1	1	1	1	1	0	1	2 [#]
MoFeCrTiWAl	1	1	1	1	1	1	0	3 [#]
MoFeCrTiWSiAl	1	1	1	1	1	1	1	4 [#]

1.2 实验方法

激光熔覆设备为 TJ-HL-T5000 横流式 CO₂ 激光成套加工机床,所用熔覆基体材料为 45# 钢,将其加工成 40 mm+30 mm+20 mm 的试样块,其表面需要打磨平整,并用酒精和丙酮清理干净。熔覆涂层材料按照高熵合金熵值最高的情况来配制,即所有的元素以等摩尔比添加。按照表 1 准确称量所需粉末,机械研磨均匀后涂覆在基体表面,涂层厚度约为 1.2 mm。采用激光窄带进行熔覆,熔覆参数为:激光功率 $p=1.8$ kW,扫描速率 $v=180$ mm/min,光斑直径 $d=3$ mm,搭接率 $w=50\%$ 。

采用金相显微镜对涂层的微观组织结构进行分析,采用 D/max-r B 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层相结构进行分析。用 HV-1000 显微硬度计测量涂层硬度,测量在横截面上进行,依次从涂层表层向基体等间距测量,纵向测量点间隔约 0.1 mm(载荷为 0.98 N,保载时间为 10 s)。

2 结果与讨论

2.1 组织结构分析

图 1 为 MoFeCrTiWAl_xSi_y 高熵合金涂层 X 射线

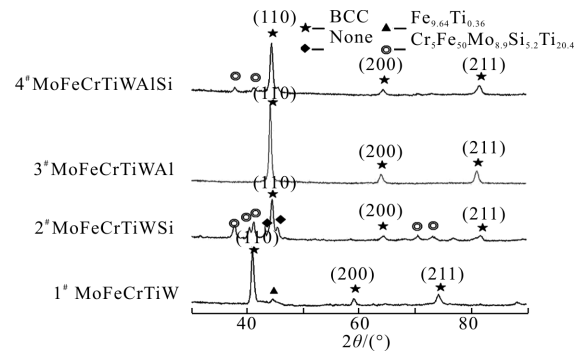


图 1 MoFeCrTiWAl_xSi_y 高熵合金涂层 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of MoFeCrTiWAl_xSi_y high-entropy alloy coating

衍射图谱。将图中四组样衍射图主峰的晶面指数及衍射角度代入公式(3)中,可以计算得到 1#~4# 样的晶格常数分别为 3.1256 Å (1 Å=0.1 nm)、2.8819 Å、2.9040 Å、2.8924 Å。

立方晶系指标化公式:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

布拉格方程:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2)$$

由公式(1)、(2)可得,晶格常数公式:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4\sin^2\theta}} \quad (3)$$

式中: d 为晶面间距; a 为晶格常数; λ 为波长; h 、 k 、 l 为晶面指数。

从图 1 中可以看出,该系列高熵合金为 BCC 结构,其中 1# 样中出现了 $\text{Fe}_{9.64}\text{Ti}_{0.36}$ 的析出相,衍射峰较强;2# 样(添加 Si)形成了很多的析出相,如 $\text{Cr}_3\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{8.9}\text{Si}_{5.2}\text{Ti}_{20.4}$ 等,衍射峰强度较低;3# 样(添加 Al)没有出现析出相,只形成了单一 BCC 结构的相,衍射峰强度很强;4# 样(同时添加 Si 和 Al)形成了 BCC 结构的相,同时也形成了 $\text{Cr}_3\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{8.9}\text{Si}_{5.2}\text{Ti}_{20.4}$ 的析出相。

通过对比可以发现,在 MoFeCrTiW 中加入 Al 和 Si,衍射峰向高角度偏移,即晶格常数变小,而且衍射峰的强度下降。其主要原因是 Al 和 Si 能使元素发生偏聚,导致晶格尺寸的畸变,引起体积膨胀,造成体心立方结构的体积分数逐渐增大,晶格的畸变降低了晶胞的完整程度,散射增强,从而衍射峰强度降低^[12]。对比 1# 样和 2# 样可以发现,添加 Si 后,析出相明显增多,其原因是半径较小的 Si 加入到原子结构相对稳定的高熵合金中,破坏了原来晶格的排列方式,既容易形成间隙固溶体,又易于形成置换固溶体,同时使晶格畸变能升高,产生固溶强化效应。对比 1# 样和 3# 样可以发现,添加 Al 后,只是形成了结构单一 BCC 结构的相,没有形成新的析出物。综上所述,Si 可以促进析出相的形成,Al 能够抑制析出相的形成,使涂层中的晶体结构单一化。涂层材料参数如表 2 所示。

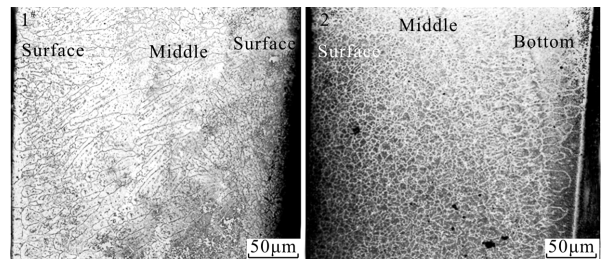
表 2 涂层材料原子结构参数

Tab.2 Coating material structure parameters

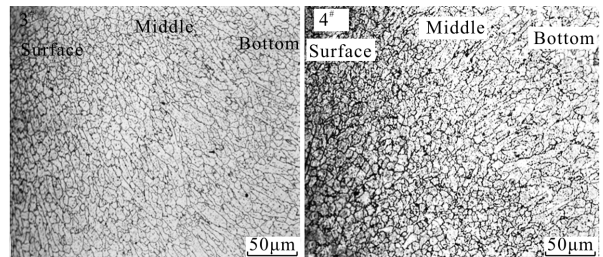
Element	Mo	α -Fe	Cr	Ti	W	Si	Al
Atomic volume (V_m)/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	9.4	7.1	7.2	10.6	9.5	12.1	10
Lattice type	BCC	BCC	BCC	HCP	BCC	FCC	BCC
Atomic radius/ pm	139	126	135	200	137	110	125

2.2 显微组织

图 2 为 1#~4# 样的金相组织图。从图中可以看出熔覆层晶体的总体变化趋势:涂层表面以细小、紧密的胞状晶为主,中间部分则出现了大量的柱状晶,涂层底部也形成了胞状晶,但其晶粒比涂层表面的胞状晶粗大。这种晶粒层次的出现与激光熔覆冷却过程密切相关,激光熔覆是一个快速加热、快速冷却的过程,当激光扫过后急速冷却,冷却速度:表层>底层>中部。如图 2(b)所示,高熵合金涂层与基材之间出现了光滑细密的白亮带,说明冶金结合良好,四组试样的涂层中形成的大多数晶粒是密集、细小且结合紧密的胞状晶,整个涂层中没有出现明显的裂纹,



(a) MoFeCrTiW 金相图 (b) MoFeCrTiWSi 金相图
(a) Microscope photo (b) Microscope photo
of MoFeCrTiW of MoFeCrTiWSi



(c) MoFeCrTiWAl 金相图 (d) MoFeCrTiWAlSi 金相图
(c) Microscope photo (d) Microscope photo
of MoFeCrTiWAl of MoFeCrTiWAlSi

图 2 高熵合金 $\text{MoFeCrTiWAl}_i\text{Si}_j$ 金相图

Fig.2 Microscope photos of $\text{MoFeCrTiWAl}_i\text{Si}_j$

high-entropy alloy coating

而且表面比较光滑。如图 2(c)所示,当添加 Al 后,涂层中不仅形成了密集、细小的晶粒,而且与传统的熔覆层不同,从涂层表面到底部(与基材的结合处),晶粒大小的差异减小。对比图 2(a)~(c)可以看出,Si 和 Al 的添加都可以使晶粒得到细化。

2.3 显微硬度

图 3 为高熵合金 MoFeCrTiWAl_xSi_y 涂层硬度分布曲线。从图中可以看出,涂层由表及里,其平均硬度逐渐降低。底部硬度较低,其原因一方面是晶粒比较粗大;另一方面是由于基材中 Fe 进入涂层改变了高熵合金涂层的成分比。

对比图 3 的硬度曲线可以发现,在高熵合金 MoFeCrTiW 中加入 Al,从涂层的表层到底部,其硬度降低。主要原因是 Al 以等摩尔比添加,使的原来的 BCC 结构发生了改变,同时 Al 的原子半径与原有合金元素的大小相似,Al 原子替换了其他合金元素,使得晶格畸变能下降,硬度降低。添加 Si 则硬度显著增大,最高硬度达到 839.3 HV,一方面因为 Si 的原子半径与其他合金元素相差太大,晶格畸变能增加易于产生固溶强化作用;另一方面,添加 Si 析出相增多,造成了弥散强化效果,所以整体硬度增加。同时添加 Al 和 Si 的 4# 样,其硬度介于单独添加 Al 的 3# 样和单独添加 Si 的 2# 样之间,平均硬度为 500 HV。

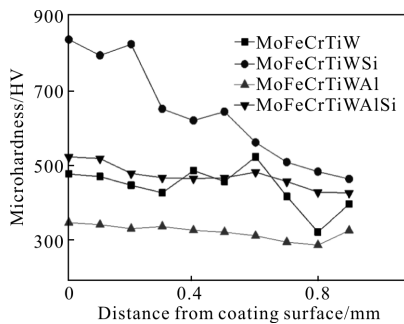


图 3 高熵合金 MoFeCrTiWAl_xSi_y 涂层显微硬度

Fig.3 Microhardness of MoFeCrTiWAl_xSi_y high-entropy alloys

3 结论

通过上述分析,可以得出以下结论:

(1)高熵合金 MoFeCrTiW 中等摩尔比加入 Al,晶格常数变小,由原来的 $a=3.1256 \text{ \AA}$ 变为 $a=2.9040 \text{ \AA}$;等摩尔比加入 Si,晶格常数变为 $a=2.8819 \text{ \AA}$ 。同时等

摩尔添加 Al 和 Si,晶格常数变为 $a=2.8924 \text{ \AA}$ 。

(2)高熵合金 MoFeCrTiW 涂层中添加 Al、Si 元素对于金属间化合物的析出相有一定影响,由 XRD 可以看出,单独添加 Si,涂层中出现了大量的金属间化合物,单独添加 Al,涂层中没有金属间化合物,只形成了单一结构的 BCC。同时添加 Al 和 Si,出现了少量的金属间化合物。由此可知,Si 能促进金属间化合物的形成,Al 能抑制金属间化合物的形成。

(3)从涂层的显微组织可以看出,Si 和 Al 有细化晶粒的作用。

(4)高熵合金 MoFeCrTiW 涂层中添加 Si 可以显著提高涂层的硬度;添加 Al,涂层的整体硬度下降,均一性增强,表面比较光滑。同时添加 Si 和 Al 后,涂层表层到底层的硬度均增大,约为 500 HV。

参考文献:

- [1] Yeh Jien -Wei, Chang Shou -yi, Hong Yu -der, et al. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103: 41-46.
- [2] Qiu Xingwu, Zhang Yunpeng. The characteristics of high-entropy alloys and their latest development [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2012, 40(1): 44-47. (in Chinese) 邱星武, 张云鹏. 高熵合金的特点及研究现状 [J]. 稀有金属及硬质合金, 2012, 40(1): 44-47.
- [3] Lin Lirong. The structure and properties of five-element high entropy alloys with high melting temperature [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 5-10. (in Chinese) 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: 5-10.
- [4] Li Yafeng, Kong Lijun, Gan Zhanghua, et al. Preparation and properties of FeNiMnCuC_{0.2}Al_x high-entropy alloy [J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2009, 32(1): 60-63. (in Chinese) 李亚峰, 孔利军, 甘章华, 等. FeNiMnCuC_{0.2}Al_x 高熵合金结构及性能研究 [J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32 (1): 60-63.
- [5] Pi Jinhong, Pan Ye, Zhang Hui, et al. Microstructure and properties of AlCrFeCuNi_x (0.6 ≤ x ≤ 1.4) high-entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 534:228-233.
- [6] Zhang Lidong, Liu Chunhai, Sun Huadong, et al. Crystalline

- structure of AlCrTaTiNi high entropy alloys [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 3(43): 394–397. (in Chinese)
- 张立东, 刘春海, 孙化冬, 等. 晶体 AlCrTaTiNi 高熵合金薄膜 [J]. 功能材料, 2012, 43(3): 394–397.
- [7] Wang Zhijian, Dong Shiyun, Xu Binshi, et al. Effect of laser cladding processing parameters on metal forming efficiency and geometry [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(2): 315–319. (in Chinese)
- 王志坚, 董世运, 徐滨士, 等. 激光熔覆工艺参数对金属成形效率和形状的影响 [J]. 红外与激光工程, 2010, 39(2): 315–319.
- [8] Zhang Hui, Pan Ye, He Yizhu. Laser cladding FeCoNiCrAl₂Si high entropy alloy coating [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(8): 1075–1079. (in Chinese)
- 张晖, 潘冶, 何宜柱. 激光熔覆 FeCoNiCrAl₂Si 高熵合金涂层 [J]. 金属学报, 2011, 47(8): 1075–1079.
- [9] He Li, Zhang Yunpeng, Qiu Xingwu. Study on microstructure and corrosion resistance of Al₂CrFeNiCo_xCuTi high entropy alloy [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2013, 41(4): 38–41. (in Chinese)
- 何力, 张云鹏, 邱星武. Al₂CrFeNiCo_xCuTi 高熵合金的组织结构及腐蚀性能研究 [J]. 稀有金属和硬质合金, 2013, 41(4): 38–41.
- [10] Zhou Yunjun, Zhang yong. Microstructure characterization of Al_x(TiVCrMnFeCoNiCu)_{100-x} high-entropy alloy system with multi-principal elements [J]. *Rare Metals Materials and Engineering*, 2007, 36(12): 2136–2139. (in Chinese)
- 周云军, 张勇. 多组元 Al_x(TiVCrMnFeCoNiCu)_{100-x} 高熵合金系微观组织研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(12): 2136–2139.
- [11] Liu Shusai, Huang Weigang. Microstructure and mechanical performance of Al–Co–Cr–Ni–Si_x high entropy alloys [J]. *Journal of materials engineering*, 2012(1): 5–8. (in Chinese)
- 刘恕赛, 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.
- [12] Niu Xuelian, Wang Lijiu. Research on microstructure and electrochemical properties of Al_{1-x}FeCoCrNiCu (x=0.25,0.5,1.0) high-entropy alloy [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(4): 532–535. (in Chinese)
- 牛雪莲, 王立久. Al_{1-x}FeCoCrNiCu (x=0.25,0.5,1.0)高熵合金的组织结构和电化学性能研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(4): 532–535.