

WC 颗粒对激光熔覆高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的组织及性能的影响

安旭龙¹, 刘其斌^{1,2}

(1. 贵州大学, 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: 采用激光熔覆技术, 在 Q235 钢基体上制备了高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层, 并研究了 WC 颗粒对高熵合金涂层的组织及性能的影响。通过 OM, XRD, SEM, 硬度试验, 磨损试验等手段探究了高熵合金涂层的微观形貌, 相结构, 硬度及磨损性能。结果表明, 高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层组织为胞状树枝晶, 主要由 bcc 相和金属间化合物构成。添加 WC 后, 涂层中形成了致密细小的枝状晶, 而且形成了大量的金属间化合物, 如 $TiCo_3$ 、 $Co_{1.07}Fe_{18.93}$ 。同时 WC 添加使得基材的稀释率降低, 涂层的性能明显提高, 其涂层平均硬度提升 23%, 涂层摩擦系数和磨损率都明显减小, 耐磨性能显著提高。

关键词: 高熵合金; SiFeCoCrTi; WC; 激光熔覆; 涂层

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2424-05

自从高熵合金被台湾学者叶均蔚^[1,2]在 1995 年首次提出以后, 很快受到了广泛的关注。所谓高熵合金主要强调其高熵效应。一般而言, 高熵合金须具有 5 种以上的主要元素, 同时每种元素的原子分数介于 5% 和 35% 之间。利用高熵合金的高熵效应可望创造更多具有应用潜质的合金材料。根据冶金物理学理论, 高熵合金很容易产生多种相及金属间化合物, 很难进行科学研究。但是目前的研究发现, 高熵合金不但能形成简单的晶体结构, 易于分析, 而且具备优良的综合性能, 方便应用。

作为一个颠覆传统设计理念的合金体系, 高熵合金从发现至今尚不过 20 年。初始高熵合金的制备手段以真空电弧炉熔炼和熔铸^[3,4]为主, 后来应用磁控溅射^[5,6], 电化学沉积^[7], 电子束蒸发^[8]及机械合金化^[9]等方法也成功地获得了高熵合金。目前多数高熵合金的研究^[10-12]主要集中在块体材料的成分设计, 组织结构及性能方面, 对高熵合金形成机理研究较少, 利用激光熔覆制备高熵合金方面的研究更是鲜有报道。

激光熔覆技术作为重要的工业制备技术, 具有快速加热和快速凝固特点, 用这种方法制备高熵合金, 可以弥补传统方法制备高熵合金的种种不足, 因此激光熔覆的手段具有制备高熵合金涂层的优越性^[13,14]。

迄今为止, 高熵合金的成分设计, 主要采用“鸡尾酒”式调配机制, 这 and 传统“炒菜”式的合金设计有着

很多相似性, 都无法按照预期的结构设计合金。影响合金中相的形成的因素较多, 比如组元的晶体结构、原子尺寸、电负性等等, 而高熵合金设计的关键是要避免大量金属间化合物的产生, 获得结构单一的固溶体。Fe、Co、Cr、Ti 4 种元素都处于第四周期, 具有很相近的原子半径及电负性, 易于形成固溶度较大的固溶体, Si 元素原子半径比前面几种元素的半径小, 可在一定程度上起到固溶强化的作用。另一方面, 激光熔覆制备高熵合金涂层稀释率较大的问题也成为亟需解决的问题。利用掺杂稀土元素^[15]或者碳化物改变高熵合金组织及性能, 也是值得借鉴的。因此, 本实验试图利用激光熔覆技术制备高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层, 并研究了 WC 的添加对基体稀释率及对高熵合金涂层组织和性能的影响。

1 实验

选取工业常用钢 Q235 作为基材, 并将其加工成 40 mm×60 mm×10 mm 的试样, 表面打磨干净, 并用丙酮和乙醇清洗。选用纯度在 99.6% 以上的 Si、Fe、Co、Cr、Ti 粉末, 以等摩尔比进行配制合金粉末 (合金元素的参数表如表 1 所示)。完成后用球磨机研磨, 使得粉末中各元素混合均匀。

取适量的粘接剂, 添加到合金粉末中使其混合均匀, 然后预涂于提前处理好的试样块表面。处理完后放入干

收稿日期: 2015-09-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50961003); 贵州大学研究生创新基金 (研理工 2014084)

作者简介: 安旭龙, 男, 1988 年生, 硕士生, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, 电话: 0851-83627518, E-mail: anxulongaaa@126.com

表 1 合金元素参数表

Table 1 Alloy elements parameters

Element	Si	Fe	Co	Cr	Ti	WC
Lattice type	fcc	bcc	fcc	bcc	bcc	
Atomic radius/nm	0.115	0.124	0.125	0.129	0.146	
Melting point/°C	1410	1535	1495	1857	1660	2870

燥箱, 调节温度为 25 °C, 使得涂层彻底干燥。采用 TFL-H10000 横流式 CO₂ 激光成套加工设备, 并选择激光窄带进行熔覆, 熔覆参数为: 激光功率 $p=3.8$ kW, 扫描速率 $v=240$ mm/min, 光斑直径 $d=3$ mm, 搭接率 $w=30\%$ 。

采用 MSS-2A 型磨损试验机进行环块对磨滑动摩擦试验(其模型如图 1), 主轴转速 200 r/min, 载荷 200 N, 时间 30 min, 磨块尺寸: 30 mm×7 mm×6 mm, 摩擦副为经过淬火的 W18Cr4V 钢环(硬度 62~65HRC)。试验前后, 用水磨砂纸磨平试样, 并放入丙酮, 用 DSA50-GL1 超声波清洗仪清洗试样, 待干燥后, 利用 AL204 型电子称精确称量试样磨损前后的质量。

采用金相显微镜对涂层的微观组织进行分析, 用 D/max-r B 型 X 射线衍射仪(XRD) 对涂层相结构进行分析, 并用 JSM-6360 型扫描电子显微镜(带能谱分析) 分析其晶内和晶间的成分。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, 测量点间隔约 0.1 mm(载荷为 0.98 N, 保载时间为 10 s)。

2 结果与分析

2.1 高熵合金熔覆层物相分析

图 2 为高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出, 高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层中主要由 bcc 相构成, 并出现了少量的金属间化合物 Co_{1.07}Fe_{18.93}。这主要是因为高熵合金的高熵效应抑制了复杂相的产生, 只是形成了结构单一的 bcc 相; 高熵合金中添加 20% 的 WC 颗粒后, 涂层中出现了大量金属间化合物如 TiCo₃、Co_{1.07}Fe_{18.93} 等。

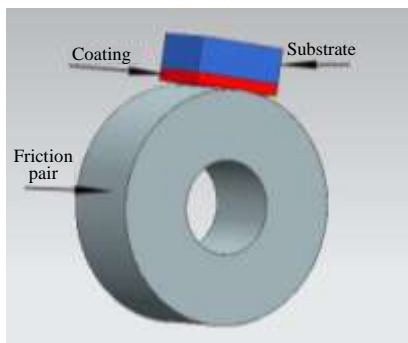


图 1 摩擦磨损模型图

Fig.1 Model diagram of friction and wear tester

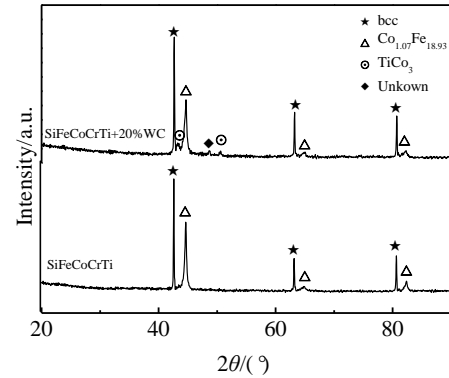


图 2 高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of SiFeCoCrTi high-entropy alloy coatings

高熵合金中添加 WC 颗粒出现大量金属间化合物是基于以下原因: (1) 添加的碳化钨颗粒细小, 激光熔覆过程中绝大部分碳化钨已经分解为 W 和 C 熔入合金之中, 新的溶质原子的进入, 使晶格畸变更加严重, 同时使得涂层中部分固溶体溶解度减小, 导致大量金属间化合物产生。(2) 由表 2 的二元合金元素混合焓看出, 非金属碳和其他金属元素混合焓较大(更负), 故当高熵合金中添加 WC 后, 高熵合金的混合焓增大, 导致金属间化合物大量出现。因为一般混合焓值越负, 越容易形成化合物(形成焓的数值能够反映元素亲和力的大小)。

2.2 高熵合金涂层微观组织分析

图 3a, 3b 分别表示高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层及添加 20%WC 后的涂层截面部位及全貌的显微组织。其中图 3a 中显示组织主要是胞状树枝晶, 在胞状树枝晶之间存在更加细小的胞状晶。从图 3b 中可以看出, 基体与涂层呈冶金结合, 形成了一条约 2 μm 厚的白亮带, 构成了结合区。整个涂层组织由细小树枝晶组成, 而且涂层没有孔隙及裂纹存在。其主要原因是 WC 的添加, 使得晶格畸变效应增强, 同时激光熔覆过程中部分未溶解的 WC 颗粒成为非自发形核的核心, 晶核数增多, 晶粒尺寸减小, 晶粒得以细化。

高熵合金涂层的稀释率计算公式为:

$$\eta = h / (H + h) \tag{1}$$

表 2 二元合金元素间的混合焓

Table 2 Mixing entropy of atomic pairs (kJ/mol)

Element	Si	Fe	Co	Cr	Ti	W	C
Si	0						
Fe	-35	0					
Co	-38	-1	0				
Cr	-37	-1	-4	0			
Ti	-66	-17	-7	-28	0		
W	-31	0	-1	1	0	0	
C	-39	-50	-42	-61	-67	-32	0

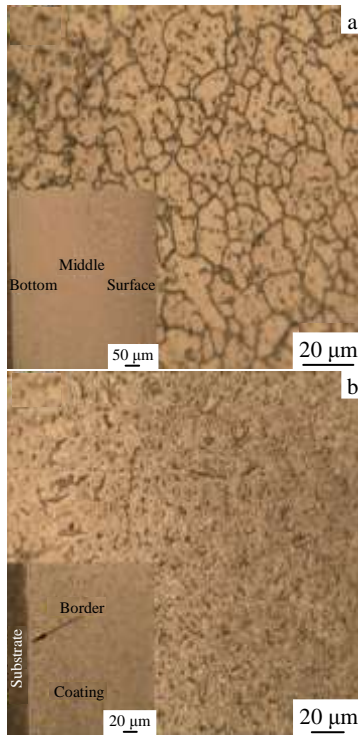


图 3 高熵合金涂层及其截面的金相组织

Fig.3 OM images of high-entropy alloy coating and its cross-section: (a) SiFeCoCrTi and (b) SiFeCoCrTi+20% WC

其中, η 为高熵合金熔覆层稀释率, H 为熔覆层高度, h 为基体熔深度。表 3 为添加 WC 前后高熵合金涂层的稀释率计算结果。利用表 3 数据可以计算出高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层稀释率达到 28.9%, 添加 WC 后稀释率为 16.1%, 稀释率明显下降。

图 4 是高熵合金 SiFeCoCrTi 与 SiFeCoCrTi+20% WC 涂层的 SEM 照片。从图中可以看出, 未添加 WC 的高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层主要为枝状晶, 添加 WC 后, 高熵合金涂层主要形成细小的枝状晶。结合表 4 中高熵合金涂层中晶内与晶界成分能谱分析结果, 可以看出, 金属元素含量和理论值有偏差, 这主要由于激光熔覆的过程中金属元素的烧损及基体元素的稀释造成的。其中 Si 的烧损比较严重, 是因为 Si 的熔点相对较低, 在相同的激光熔覆条件下, 造成 Si 的损失更大。同时由于激光熔覆过程中, 基体的稀释作用, 使得 Fe 的含量远远超出理论值。

从表 4 也可以看出, 在涂层中枝晶内 (IC) 和枝晶

表 3 高熵合金涂层稀释率

Table 3 Dilution rate of high entropy alloy coatings

Alloy	H/mm	h/mm	$\eta=h/H+h$ (%)
FeSiCoCrTi	0.76	0.31	28.9
FeSiCoCrTi+20% WC	0.68	0.13	16.1

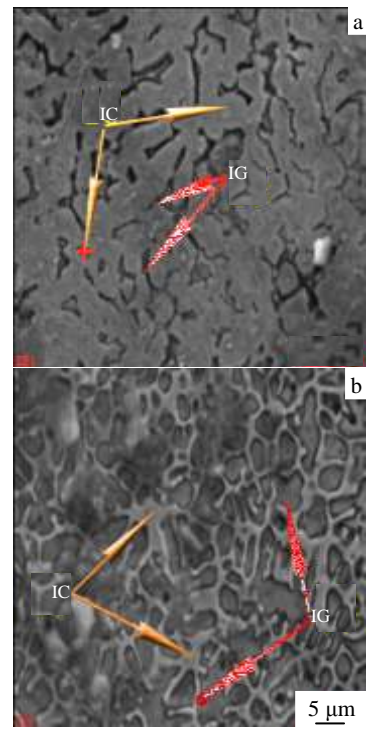


图 4 高熵合金 SiFeCoCrTi 与 SiFeCoCrTi+20% WC 涂层的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of SiFeCoCrTi (a) and SiFeCoCrTi+20% WC (b) high entropy alloy coatings

表 4 图 4 中 SiFeCoCrTi 及 SiFeCoCrTi+20% WC 高熵合金涂层的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of SiFeCoCrTi and SiFeCoCrTi+20% WC high entropy alloy coatings in Fig.4 (at%)

Alloy	Zone	Si	Fe	Co	Cr	Ti	W	C
SiFeCoCrTi	IC*	5.35	62.29	13.18	9.80	9.38	0	0
	IG*	3.37	59.36	10.24	14.55	12.48	0	0
SiFeCoCrTi+20% WC	IC	9.13	40.44	15.71	14.04	9.56	6.34	4.78
	IG	6.55	37.29	16.39	17.83	13.62	6.16	2.16

* IC-intracrystalline; IG-intergranular

间(IG)的元素含量也有不同, Si、Fe、W 等金属元素在晶内的含量大于在晶间的含量, 而 Cr、Ti 则主要在晶界富集。同时添加 WC 后, 高熵合金涂层中 Si 的含量都增加。因为通常 WC 的熔点能够达到 2720 °C, 要远远高于 FeSiCoCrTi 高熵合金体系 Fe、Co、Cr、Ti 的熔点, 由此推断, WC 的加入将导致相同厚度熔覆粉末熔化所需的最小比能量增加, 致使相同工艺条件下减少了传到基体的热量, 从而降低了基体材料的熔化量, 使得基体的稀释率减小。

2.3 高熵合金涂层的显微硬度

图 5 为高熵合金涂层的显微硬度。通过计算高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的平均 $HV_{0.2}$ 硬度为 5.19 GPa, 添加 20%WC 后平均 $HV_{0.2}$ 硬度增加到了 5.67 GPa。硬度从基

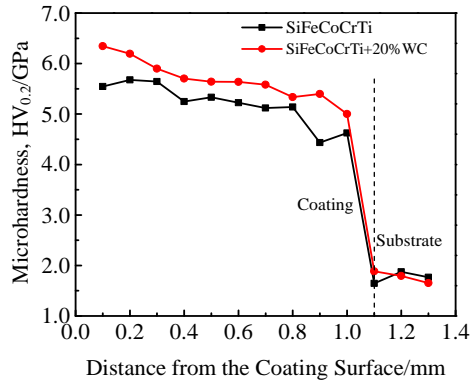


图 5 高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的显微硬度

Fig.5 Micro-hardness of the SiFeCoCrTi high-entropy alloy coatings

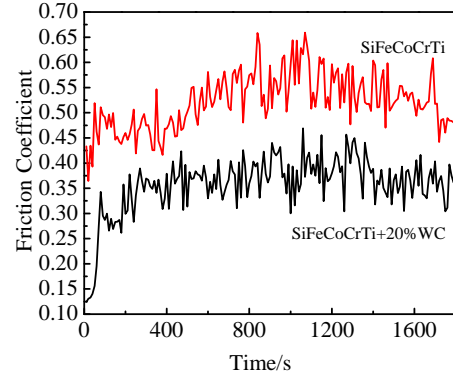


图 6 高熵合金 SiFeCoCrTi 和 SiFeCoCrTi+20%WC 涂层的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficients of SiFeCoCrTi and SiFeCoCrTi+20%WC high entropy alloy coatings

材-结合层-涂层呈阶梯增加,这符合激光熔覆速冷速热的规律。因为根据 Hoadley 激光熔覆热输入理论公式 $R=Vs \cos\theta$ (Vs 为扫描速度, R 为固液界面沿其法线方向的推进速度,即凝固速率, θ 为 Vs 与 R 之间的夹角),随着熔池凝固的继续进行, G/R 值减小 (G 为固液界面前沿的温度梯度),平面晶区前方由于出现界面扰动而形成柱状晶,继续推进, G/R 值进一步减小,加上胞状晶前沿由于溶质富集而出现成分过冷,导致树枝晶的形成。同时枝晶间存在成分起伏,形成二次晶。当生长至熔覆层顶部时,固液界面前沿的温度梯度 G 更小,从而形成细小枝晶组织。另一方面,由于在激光熔覆过程中,涂层与基体不同层深的受热程度不同,导致基体中 Fe 的扩散从涂层的底部到表面依次减小,也是形成这种硬度梯度变化的原因。

高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层添加 WC 后,整个涂层的硬度提高,其原因主要为:(1)熔化了 WC 分解出 W 及 C 在枝晶中的固溶增强了固溶强化作用;(2)部分未溶解 WC,在形核过程中成为非均匀形核的核心,晶核增加,晶粒尺寸减小,晶粒细化增强。

2.4 高熵合金涂层的耐磨性能

图 6 为高熵合金 SiFeCoCrTi 和 SiFeCoCrTi+20%WC 涂层摩擦系数随时间的变化。其中高熵合金涂层 SiFeCoCrTi 的平均摩擦系数为 0.522,添加 WC 后平均摩擦系数减小为 0.357。

从高熵合金涂层磨损失重的表 5 中可以看出,高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层经过磨损后损失的质量为 0.0078 g,而添加有 WC 的高熵合金涂层损失的质量为 0.0026 g。根据磨损率公式,计算出没有添加 WC 和添加了 WC 的高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的磨损率分别为 0.26 和 0.08 mg/min。相比之下,添加 WC 的涂层其磨损率降低了 70%。

图 7 为高熵合金 SiFeCoCrTi 和 SiFeCoCrTi+20%WC

表 5 高熵合金 FeSiCrCoTi 和 FeSiCrCoTi+20%WC 涂层的磨损失重

Table 5 Mass loss of SiFeCoCrTi and FeSiCrCoTi+20%WC high entropy alloy coatings (g)

Alloy	Before wearing	After wearing	Mass loss
FeSiCrCoTi	9.6534	9.6456	0.0078
FeSiCrCoTi+20%WC	9.8991	9.8965	0.0026



图 7 高熵合金涂层磨损后的表面形貌

Fig.7 Morphologies of wear surface of high entropy alloy coatings: (a) SiFeCoCrTi and (b) SiFeCoCrTi+20%WC

涂层磨损后的表面形貌。从图中可以看出,高熵合金涂层表面都出现了犁沟痕迹。其中图 7a 中表面犁沟较深,

表面氧化严重,是磨粒磨损与氧化磨损的复合磨损,故磨损表面粗糙。而高熵合金中添加 WC 后,出现图 7b 的形貌,可以看出,氧化磨损减弱,同时犁沟较浅,磨损表面比较平整。其原因是 WC 的添加使得涂层中的硬质相数目增加,而且硬质相在涂层中产生的弥散强化可进一步使涂层的硬度、强度增加,摩擦过程中摩擦表面的变形抗力提高,因而使涂层的耐磨性提高。

3 结 论

1) 采用激光熔覆技术可制备具有简单 bcc 固溶体结构的高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层。

2) 高熵合金中添加 WC 颗粒促进了金属间化合物的形成,基体的稀释率降低,同时晶粒细化效果显著。

3) 高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层添加 WC 后,涂层的平均硬度提升 23%,磨损率降低了 70%,而且平均摩擦系数也低于 SiFeCoCrTi 涂层。

4) 高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的磨损是氧化磨损与磨粒磨损的复合摩擦,磨损量较大。而添加 WC 后,主要为磨粒磨损,且犁沟较浅,磨损量较小,表面平整,耐磨性能显著提高。

参考文献 References

- [1] Zeng Dawen(曾大文). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(1): 87
- [1] Ye Junwei, Chang Shouyi, Hong Yuder *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2007, 103: 41
- [2] Zhou Yunjun(周云军), Zhang Yong(张勇), Wang Yanli(王艳丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

程)[J], 2007, 36(12): 2136

- [3] Tsao L C, Chen C S, Chu C P. *Materials and Design*[J], 2012 36: 854
- [4] Ajit Kumar Mishra, Sumanta Samal, Krishanu Biswas. *Trans Indian Inst Met*[J], 2012, 65(6): 725
- [5] Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Fang Sicong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 553: 316
- [6] Chen Kakun, Wong Mingshow, Shun Taotsung. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200: 1361
- [7] Yao Chenzhong(姚陈忠), Tong Yexiang(童叶翔). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2011, 28(10): 1189
- [8] Niu Xuelian(牛雪莲), Wang Lijiu(王立久), Sun Dan(孙丹) *et al. Journal of Dalian University of Technology*(大连理工大学学报)[J], 2013, 53(5): 689
- [9] Varalskshmi S, Appa Rao G, Kamaraj M *et al. Mater Sci*[J], 2010, 45: 5158
- [10] Laktionova M A, Tabchnikova E D, Tang Z *et al. Low Temperature Physics*[J], 2013, 39(7): 814
- [11] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属及硬质合金)[J], 2012, 40(1): 44
- [12] Zhuang Yanxin, Liu Wenjie, Xing Pengfei *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2012, 25(2): 124
- [13] Zhang Hui(张晖), Pan Ye(潘冶), He Yizhu(何宜柱). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(8): 1075
- [14] Huang Zufeng(黄祖凤), Zhang Chong(张冲), Tang Qunhua(唐群华) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2013, 26(1): 13
- [15] Liu Weiliang(刘为亮). *Dissertation for Master*(硕士学位论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 20

Effect of WC Particles on Microstructure and Properties of High Entropy Alloy SiFeCoCrTi Coating Synthesized by Laser Cladding

An Xulong¹, Liu Qibin^{1,2}

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

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

Abstract: High entropy alloy (HEA) SiFeCoCrTi coating was prepared on Q235 steel by laser cladding. Effect of WC particles on the microstructure and properties of high entropy alloy SiFeCoCrTi coating was researched. The microstructure, phase, microhardness and wear resistance were investigated by OM, XRD, SEM, hardness testing and wear testing. The result shows that the microstructure of the HEA SiFeCoCrTi coating is dendrite consisting of bcc phase and intermetallics. After adding WC particle, the grain dendrite coating is formed, and large amounts of intermetallics appear in the coating, such as TiCo₃ and Co_{1.07}Fe_{18.93}. The WC particle addition decreases dilution rate of the substrate, and increases the properties of the coating, e.g. the average hardness of the HEA FeSiCrCoMo coating increases by 23%, both of wear rate and friction coefficient decrease, and the wear-resistance improves obviously.

Key words: high entropy alloy (HEA); SiFeCoCrTi; WC; laser cladding; coating

Corresponding author: An Xulong, Candidate for Master, School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, Tel: 0086-851-83627518, E-mail: anxulongaaa@126.com