

激光熔覆 FeCoCrNiNb 高熵合金涂层组织及耐磨性能

王 石, 王 琳, 尹晓伟

(沈阳工程学院 机械学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘 要: 采用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备了 FeCoCrNi、FeCoCrNiNb 等摩尔比高熵合金熔覆层, 研究了 Nb 元素对熔覆层组织及性能的影响。采用 XRD、SEM、EDS、纳米压痕测试和干滑动摩擦磨损实验等方法, 详细分析了 2 种高熵合金熔覆层的相组成、组织演变、纳米硬度及耐磨性能。结果表明: FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层相组成为 fcc 固溶体及富 Nb-Laves 相。FeCoCrNiNb 熔覆层的纳米硬度 (H)、弹性模量 (E)、 H/E 和 H^3/E^2 分别为 6.066 GPa、231.54 GPa、0.0262 和 0.0042, 远高于 FeCoCrNi 熔覆层的 3.456 GPa、209.48 GPa、0.0165 和 0.000 94。随着纳米硬度的增加, FeCoCrNiNb 熔覆层的摩擦系数和比磨损率也随之降低, 分别为 0.519 和 $2.54 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N m})$ 。综上所述, FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层具有良好的纳米硬度和耐磨性。

关键词: 高熵合金; 激光熔覆; Laves 相; 纳米压痕; 耐磨性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1483-07

在传统的合金体系中, 合金的性能往往取决于合金的基体元素, 当合金元素含量过高时, 易形成较脆的金属间化合物, 降低合金的力学性能。在 2004 年 Yeh^[1]提出了一种崭新的合金制备思路, 以相似的原子比添加多种合金元素, 来制备具有高熵的新型合金材料, 称为高熵合金 (HEAs)。由于添加的元素较为复杂, 高熵合金易形成简单的固溶体相^[2-5], 并具有良好的室温力学性能^[6]、抗氧化性能^[7]、软磁性能^[8]和抗辐射性能^[9]。

其中, FeCoCrNi 系高熵合金因其混合焓和原子尺寸差异较小, 在制备过程中易形成成分均匀的单一固溶体结构, 受到众多学者的广泛关注和深入研究^[10-13]。相较于传统的熔炼制备技术, 高熵合金作为熔覆材料在表面工程应用中具有潜在的研究价值^[14]。现阶段如等离子喷涂^[15]、磁控溅射^[16]、激光熔覆^[17]等技术被广泛应用于制备高熵合金涂层。激光熔覆技术因其热输入小、稀释率低、与基体形成牢固冶金结合等优势而被广泛应用^[18-20]。Liu 等^[21]在 40CrNiMoA 表面采用激光熔覆技术制备 FeMnCrCoNiTi 高熵合金熔覆层, 结果表明, 熔覆层由 fcc 结构和 Laves 相组成, 由于第二相析出强化作用, 熔覆层的显微硬度 ($\text{HV}_{0.3}$) 提高至 6860 MPa, 耐磨性相较于 FeCoCrNi 熔覆层有明显提升。Wu 等^[22]通过激光熔覆技术在 316SS 表面制备

FeCrCoNiMo_x 高熵合金熔覆层, 结果表明: 高熵合金熔覆层具有典型的 fcc 结构, 当 $x=0.25$ 时, 熔覆层的显微硬度提高了 90.5%, 比磨损率下降了 38.9%。相较于 Mo、Ti 等元素, Nb 元素属于难熔元素。有研究表明, Nb 元素的引入可有效提升涂层的耐磨、耐蚀性。此外, Nb 元素的原子半径远大于 Fe、Cr、Co、Ni 等过渡族金属, 因此, Nb 元素的引入促进了硬度较高的第二相颗粒的形成, 而且 Nb 元素的固溶强化效果同样提高了熔覆层的硬度和耐磨性^[23]。He 等^[24]通过电弧熔炼法制备了 CoCrFeNiNb_x 共晶高熵合金, 通过改变 Nb 元素含量研究 Nb 元素对高熵合金组织及力学性能的影响, 结果表明: CoCrFeNiNb_{0.8} 的显微硬度 (HV) 最高, 约为 6987.4 MPa, 抗拉强度约为 2505 MPa, 表明 Nb 元素可提升高熵合金的硬度及抗拉强度。然而, 现阶段通过激光熔覆技术制备 FeCoCrNiNb 等摩尔比高熵合金熔覆层的研究较少。

综上所述, 本工作通过激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 等摩尔比高熵合金熔覆层。系统研究了 2 种熔覆层的相组成, 微观组织形貌, 元素分布, 纳米压痕及耐磨性, 以制备出具有优异耐磨性能的高熵合金熔覆层, 扩展 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层的应用范围。

收稿日期: 2022-11-11

基金项目: 国家自然科学基金 (62001312)

作者简介: 王 石, 男, 1978 年生, 博士, 讲师, 沈阳工程学院机械学院, 辽宁 沈阳 110870, E-mail: wangshisie@163.com

1 实验

本实验选取 304 不锈钢为基体材料, 基体材料尺寸为 100 mm×100 mm×10 mm。实验前通过砂纸对基材表面进行打磨, 以去除基材表面氧化皮。以纯度为 99.99%, 粉末粒径为 53~100 μm 的 FeCoCrNi 高熵合金粉末和纯度为 99.99% 的 Nb 纯金属粉末为原料制备等摩尔比的 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层。采用 QM-2SP 型高能球磨机将 FeCoCrNi 粉末与 Nb 粉末按摩尔分数 4:1 在不锈钢球磨罐中利用碳化硅陶瓷球进行球磨, 磨球与粉末的质量比为 10:1, 为防止球磨过程中粉末发生冷焊作用, 在球磨前倒入 30 mL 无水乙醇。球磨机转速为 200 r/min。球磨 1 h 后, 将合金粉末在真空干燥箱中以 75 °C 下烘干 6 h, 以去除粉末中的无水乙醇和残留水分。

采用送粉器在基材表面预制粉末, 送粉速度为 25 g/min, 预制粉末厚度约为 1.2 mm。采用光纤激光器 (TRUDIODE-3006) 在 304 不锈钢表面制备 FeCoCrNiNb 等摩尔比高熵合金熔覆层。优化后的工艺参数为: 激光功率 2500 W, 扫描速度为 1000 mm/min, 光斑直径为 3.6 mm, 搭接率为 50%, 氩气保护流量为 15 L/min。

采用电火花线切割技术制备金相试样, 对金相试样打磨抛光至无明显划痕, 并利用腐蚀剂对试样截面进行刻蚀, 腐蚀剂选用 $\text{Cu}_2\text{SO}_4+\text{HCL}+\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 腐蚀时间为 30 s。采用金相显微镜对试样微观组织进行观察, 采用场发射扫描电镜 (SEM, ZEISS Gemini SEM 460) 和能谱仪 (EDS) 对熔覆层微观组织及元素分布进行检测。采用 X 射线衍射仪 (XRD, XPert PRO) 在 30 kV, 15 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 测试熔覆层相组成。

采用纳米压痕仪 (Nano-indindter G200) 对熔覆层表面测试, 测试载荷为 15 mN, 压痕接近表面速度为 10 nm/s, 每个样品进行 5 次纳米压痕实验, 其平均值为最终测试结果。

采用往复式摩擦磨损试验机 (R-TEC MFT-5000) 测定熔覆层的干滑动磨损行为及摩擦系数。选择直径 5 mm 的 GCr15 钢球为摩擦偶件, 磨痕长度为 5 mm, 载荷为 15 N, 磨损试验以 300 mm/min 的速度持续 30 min。磨损试样采用标准金相制备方法, 将熔覆层表面打磨至镜面, 以减小粗糙度对摩擦系数的影响。磨损试验后, 采用激光共聚焦显微镜对磨损表面进行观察, 并通过扫描电镜对磨损表面进行表征, 研究其磨损机理。

2 结果及讨论

2.1 相组成

FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。在 10°~90° 衍射角中, FeCoCrNi 高熵合金熔覆层的相组成为 (111)、(200) 和 (220) fcc 固溶体结构, 并未发现其他相结构。FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层在 43.53°、50.66° 和 74.56° 处发现 fcc 固溶体衍射峰。这是由于 Fe、Cr、Co、Ni 具有相近的原子半径, 已被验证可以形成无序的 fcc 固溶体。将 XRD 图谱中 42°~46° 衍射峰放大, 如图 1b 所示。位于 43.53° 处的 fcc 主衍射峰向左偏移。fcc 主衍射峰的偏移可用伯格斯方程进行解释^[25-26]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

其中, d_{hkl} 为晶格间距, θ 为衍射面与入射射线间的夹角, n 为常数, λ 为波长 (0.154 06 nm)、 a 为晶格参数、 h 、 k 、 l 表示晶面指数。由公式 (1) 和 (2) 可知, 衍射角的减小意味着晶格参数的增加, 当较大原子半径的 Nb 元素固溶在 fcc 结构中, 会导致 fcc 固溶体发生更为严重的晶格畸变, 从而导致衍射峰向左偏移。而在 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层 XRD 图谱的 37.48°、41.05°、44.26°、45.16°、70.01°、72.39° 和 79.79° 处分别发现了其他相结构衍射峰, 结合前人研究结果和 Jade 分析软件可知, 这些位置均为 Laves 相衍射峰^[27]。Laves 相形成可归因于 Nb 原子的原子半径远大于 Fe、Cr、Co、Ni 的原子半径, 并且与其他元素的混合焓最小 (如表 1) 所示^[28]。因此, 较大的原子半径差导致 Nb 原子很难溶于 fcc 固溶体中, 并且 Nb 元素更倾向于与其他元素生成金属间化合物。此外, Nb 元素会导致原有的 fcc 相产生更为严重的晶格畸变效应, 导致 fcc 相失稳, 从而导致富 Nb-Laves 相生成。并且, 混合焓的大小反映了生成稳定金属间化合物的驱动力^[29], 而 Nb 元素与 Fe、Cr、Ni、Co 元素的混合焓均远小于 0。因此, Nb 元素与其他元素优先形成 $\text{Co}(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Nb}$ 型 Laves 相, 而不是形成 fcc 固溶体相。

2.2 微观组织

FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层的金相组织如图 2 所示, 其中图 2a 为 FeCoCrNi 熔覆层的金相组织, 熔覆层由常规的枝晶、枝晶间结构组成, 没有第二项颗粒析出, 表明 FeCoCrNi 熔覆层由单一的 fcc 结构组成, 与 XRD 分析结果相吻合。图 2b 为 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层金相组织。其组织结构由枝晶、枝晶间组织转变为树枝状组织和花瓣状组织的双向结构。为确定 FeCoCrNiNb 熔覆层的相组成和元素分布, FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层的高倍显微

组织及元素分布如图 3 所示。FeCoCrNiNb 熔覆层中存在树枝状组织和花瓣状组织 2 种类型的组织，这与图 2b 中观察到的结果相类似。2 种组织的区别在于 Cr、Fe 和 Nb 元素的含量不同。其中，Nb 元素富集在树枝状结构中，而花瓣状结构中 Nb 元素含量较少。而 Fe、Cr 元素则富集在花瓣状结构中，树枝状结构中含量较少。此外，Ni 元素和 Co 元素均匀分布在所观察到的区域中。由此可以说明 Fe、Cr 元素更倾向于形成 fcc 相，而 Nb 元素与 Co、Ni 元素更倾向于形成 hcp 结构的 Laves 相。结合 XRD 检测结果和 Lu 等^[30]的研究表明，富含 Nb 元素的树枝状组织为具有 hcp 结构的 Laves 相，花瓣状组织为 fcc 固溶体相。

2.3 纳米压痕行为

图 4 为 FeCoCrNi 熔覆层和 FeCoCrNiNb 熔覆层的载荷位移曲线。表 2 列出了 2 种熔覆层通过纳米压痕测试得到的参数，包括纳米硬度 (H)、弹性模量 (E)、

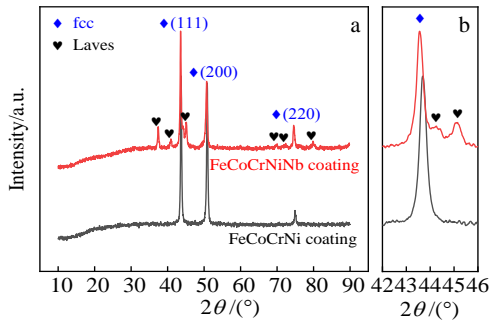


图 1 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of FeCoCrNi and FeCoCrNiNb HEA coatings

表 1 不同原子间的混合焓

Table 1 Calculated mixing enthalpy ΔH_{mix} of different atom pairs (kJ/mol)

Element	Co	Cr	Fe	Ni	Nb
Co	-	-4	-1	0	-25
Cr	-	-	-1	-7	-7
Fe	-	-	-	-2	-16
Ni	-	-	-	-	-30
Nb	-	-	-	-	-

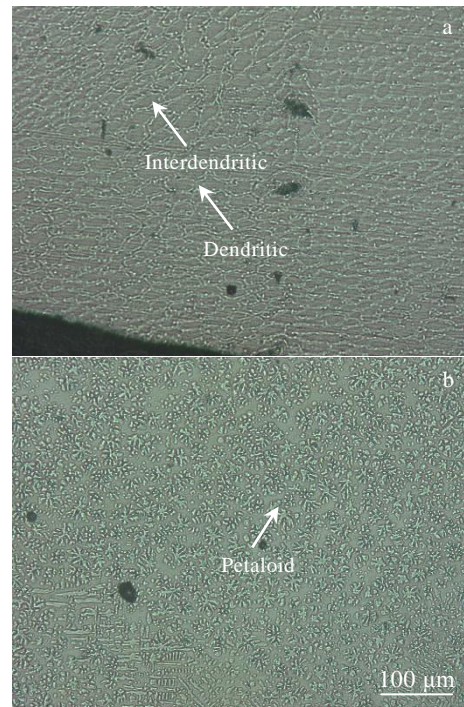


图 2 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层金相组织
Fig.2 OM microstructures of FeCoCrNi (a) and FeCoCrNiNb (b) HEA coatings

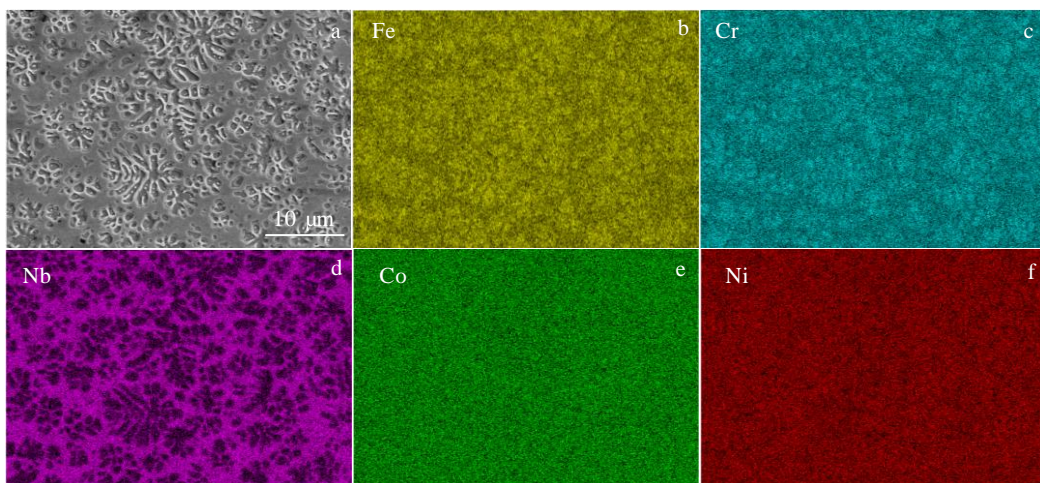


图 3 FeCoCrNiNb 高熵合金显微组织及 EDS 元素面扫描
Fig.3 SEM microstructure (a) and EDS element mappings (b-f) of FeCoCrNiNb HEA coating

最大压痕深度 (d_{max})、通用硬度 (HU) 以及 H 与 E 的比值。其中, FeCoCrNi 熔覆层和 FeCoCrNiNb 熔覆层的最大压痕深度(d_{max})分别为 384.80 和 289.27 nm, 说明由于 Nb 元素的添加导致最大压痕深度明显降低。 d_{max} 的减小表明样品的硬度得到提升。结果表明, 2 种高熵合金熔覆层的纳米硬度分别为 3.456 和 6.066 GPa, 相较于 FeCoCrNi 熔覆层, FeCoCrNiNb 熔覆层的纳米硬度显著提升了约 1.75 倍。

结合 2 种涂层的显微组织和 XRD 图谱, 认为 FeCoCrNiNb 熔覆层纳米硬度的提升可归因于固溶强化和第二相析出强化的协同作用。FeCoCrNiNb 熔覆层的硬度 (H_v) 可由公式 (3) 表示^[31]:

$$H_v = H_0 + H_{ss} + H_O \quad (3)$$

其中, H_0 为 FeCoCrNi 熔覆层的平均硬度, H_{ss} 为 Nb 元素固溶 in fcc 相中而引起的硬度增量, H_O 为熔覆层中均匀分布的 Laves 相产生的第二相强化而引起的硬度增量。在 FeCoCrNi 高熵合金体系中, 由于 Nb 元素与 Fe、Co、Cr、Ni 的原子半径差异较大, 当 Nb 元素固溶 in bcc 相时, 会显著增强 bcc 相的晶格畸变效应, 阻碍位错运动, 从而产生更为强烈的固溶强化效果。此外, 激光熔覆的急冷特性也有助于提高固溶体的极限固溶浓度, 从而进一步提升固溶强化效果^[32]。根据经典的 Fleischer 理论, 溶质原子的固溶强化效应可表示为^[33]:

$$H_{ss} = MGb\psi_{ss}c^{-0.5} \quad (4)$$

其中, M 为平均取向因子, G 为溶剂的剪切模量, b 为伯格斯矢量, ψ_{ss} 为晶格应变相互作用参数, c 为溶质的原子浓度。由式 (4) 可以看出, 随着 Nb 元素固溶到 fcc 相, 原子的高溶解度和原子间的晶格畸变可显著提升高熵合金熔覆层的熔覆层的强度和硬度。

此外, 复合涂层中另一种强化机制是由于 Nb 元素的添加导致熔覆层中生成了具有高硬度的 Laves 相。根据 Orowan 理论可以揭示 FeCoCrNiNb 熔覆层的第二相强化机制^[34]:

$$H_O = \frac{0.13bG}{d_p \left[(0.5V_p)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]} \ln \left(\frac{d_p}{2b} \right) \quad (5)$$

其中, G 为涂层基体的剪切模量, d_p 为增强相的平均直径, V_p 为增强相的体积分数, b 为常数。由式 (5) 可知, 析出颗粒的体积分数越大, 材料的强度和硬度越高。结合熔覆层的金相组织, Laves 相均匀的分布在熔覆层中, 显著提升了熔覆层的纳米硬度。

综上所述, FeCoCrNiNb 熔覆层纳米硬度的提升主要是由于 Nb 元素固溶 in fcc 相而产生的固溶强化效应和 Laves 相析出而引起的第二相析出强化效应所导致的。

此外, 熔覆层的塑性变形和弹性模量对通用硬度具有较大影响, 熔覆层的通用硬度 (MPa) 可表示为^[35]:

$$HU = \frac{L_{max}}{(26.43d_{max})^2} \quad (6)$$

其中, L_{max} 为最大载荷 (15 mN), d_{max} 为最大压痕深度。FeCoCrNi 熔覆层和 FeCoCrNiNb 熔覆层的通用硬度分别为 0.145 和 0.257 GPa, 熔覆层的通用硬度是决定其耐磨性的主要原因。因此, Nb 元素的添加可有效提升熔覆层的通用硬度和耐磨性。此外, H/E 的取值表示熔覆层的承载能力, H^3/E^2 的取值表示熔覆层在载荷过程中的抗塑性变形能力^[36], FeCoCrNi 熔覆层和 FeCoCrNiNb 熔覆层的 H/E 值和 H^3/E^2 值分别为 0.0165、0.0262 和 0.000 94、0.0042。这表明 FeCoCrNiNb 熔覆层具有较好的抗塑性变形能力。

2.4 耐磨性

图 5 为 2 种高熵合金熔覆层在干滑动磨损条件下摩擦系数随时间变化曲线。结果表明, FeCoCrNi 熔覆层和 FeCoCrNiNb 熔覆层的平均摩擦系数分别为 0.739 和 0.519。根据摩擦系数曲线可以看出, 2 种熔覆层的摩擦系数在磨损初期均出现了较大波动, 随后逐渐趋于平稳并缓慢上升, 在其他学者的研究中也有类似情况发生^[37]。在磨损行为中, 摩擦系数的显著波动与材料的显微硬度、相组成、组织均匀性、材料本身特性

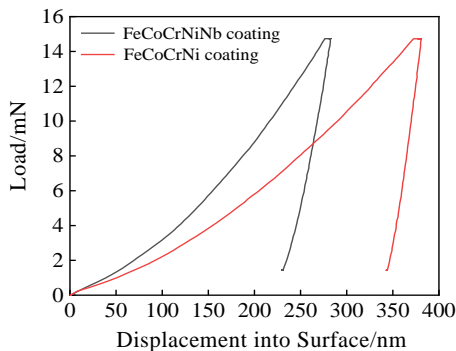


图 4 2 种高熵合金熔覆层的位移载荷曲线

Fig.4 Load-displacement curves of the HEA coatings

表 2 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb HEA 涂层纳米压痕行为参数

Table 2 Parameters of nano-indentation behavior for FeCoCrNi and FeCoCrNiNb HEA coatings

Alloy	H /GPa	E /GPa	HU/GPa	d_{max} /nm	H/E	H^3/E^2
FeCoCrNiNb	6.066	231.54	0.257	289.27	0.0262	0.0042
FeCoCrNi	3.456	209.48	0.145	384.80	0.0165	0.000 94

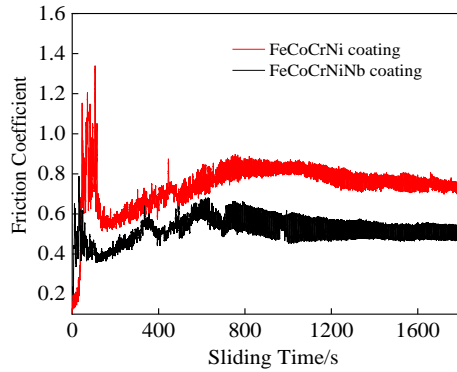


图 5 2 种高熵合金熔覆层干滑动条件下摩擦系数随时间变化曲线

Fig.5 Evolution of the friction coefficient of two HEA coatings as a function of wear test time performed in dry conditions

及表面氧化皮形成均有关联^[38]。结合纳米压痕性能测试表明, FeCoCrNiNb 熔覆层具有较高的硬度和抗变形能力, 因此摩擦系数波动较弱, 而 FeCoCrNi 熔覆层由于硬度较低、抗塑性变形能力较弱, 导致熔覆层在磨损过程中易产生犁沟和剥落等, 增加了熔覆层的表面粗糙度, 导致熔覆层摩擦系数急剧升高。

图 6 为 FeCoCrNi 熔覆层和 FeCoCrNiNb 熔覆层的三维磨痕形貌, FeCoCrNi 熔覆层由于其较低硬度和抗塑性变形能力, 导致其磨痕较深。由于 Nb 元素的添加提升了熔覆层的硬度和抗变形能力, 导致 FeCoCrNiNb 熔覆层的磨痕变浅。为定量分析 Nb 元素对熔覆层耐磨性的影响, 计算了 2 种熔覆层的比磨损率, 熔覆层的比磨损率可定义为^[39]:

$$K = \frac{V}{FL} \tag{7}$$

其中, K 为比磨损率、 V 为磨损体积、 F 为外加载荷、 L 为总滑动距离。图 7 为 2 种熔覆层的磨损体积和比磨损率柱状图, FeCoCrNi 熔覆层和 FeCoCrNiNb 熔覆层的比磨损率分别为 6.39×10^{-6} 和 $2.54 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。相较于 FeCoCrNi 熔覆层, FeCoCrNiNb 熔覆层的磨损体积和比磨损率分别下降了约 59% 和 61%。

为揭示 2 种熔覆层的磨损机理, 采用 SEM 对磨损表面进行观察, 2 种熔覆层的磨痕形貌如图 8 所示。在图中可以看出 2 种熔覆层的磨损表面均存在较深的犁沟、塑性变形和粘着磨损区。此外, 在 2 种熔覆层的磨痕表面均发现了细小的微裂纹。并且 FeCoCrNi 熔覆层的磨损面积略大于 FeCoCrNiNb 熔覆层。在磨损初期, 较大的竖向载荷导致摩擦副与熔覆层接触面发生严重的塑性变形, 在摩擦力与载荷压力的协同作用下, 磨损表面发生塑性变形并发生大面积粘连, 并

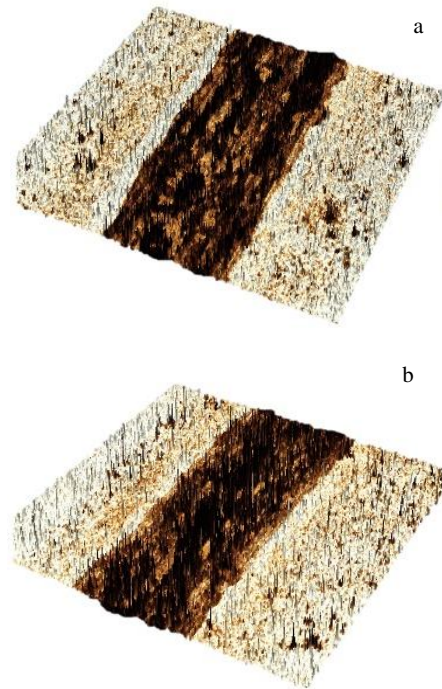


图 6 2 种熔覆层的三维磨痕形貌

Fig.6. 3D wear track morphologies of FeCoCrNi (a) and FeCoCrNiNb (b) HEA coatings

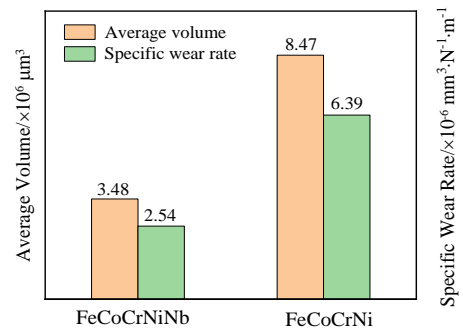


图 7 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层的磨损体积和比磨损率柱状图

Fig.7 Wear volume and specific wear rate of FeCoCrNi and FeCoCrNiNb HEA coatings

导致表面产生细小的微裂纹, 当应力超过材料屈服极限时, 局部发生疲劳断裂, 导致大量磨屑剥落。此外, 在摩擦副的反复作用下, 脱落的碎屑被碾压成更为细小的碎颗粒, 碎颗粒充当磨粒再次进入对磨区域, 从而导致了磨粒磨损的发生。

因此, 可以判定 2 种熔覆层的磨损机理为粘着磨损、磨粒磨损和表面疲劳磨损的复合磨损机制。事实

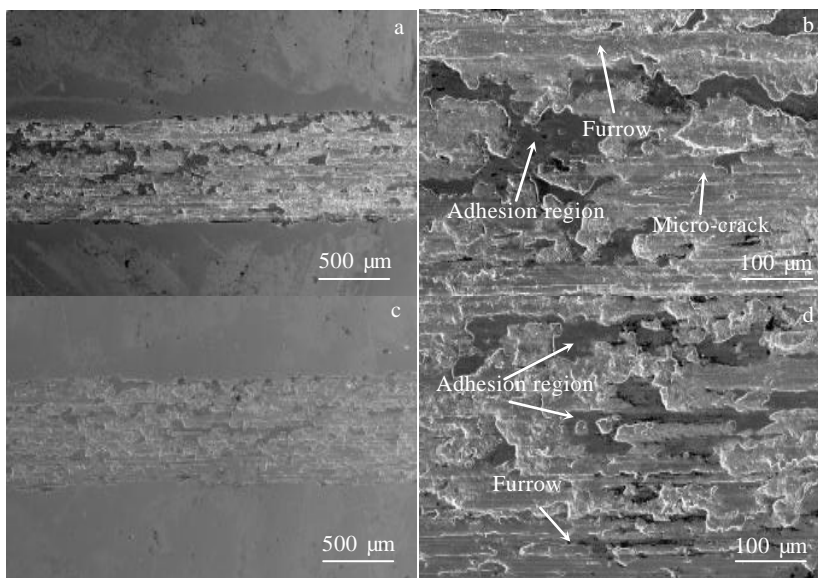


图 8 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层磨痕形貌

Fig.8 SEM morphologies of the wear surface for FeCoCrNi (a-b) and FeCoCrNiNb (c-d) coatings

上,材料的磨损行为主要是屈服、断裂和脱落的过程。材料本身较高的硬度和抗塑性变形能力可有效防止犁沟、剥落的发生。结合纳米压痕结果, FeCoCrNiNb 具有较高的纳米硬度和抗变形能力, 因此其磨痕深度较浅。此外, Nb 元素固溶在 fcc 相中, 提高了 fcc 相的硬度, 并且熔覆层中生成的富 Nb-Laves 相具有较高的硬度和抗变形能力^[40], 两者共同提升了 FeCrCo-NiNb 熔覆层的耐磨性。而 FeCoCrNi 熔覆层由于其硬度较低, 抗塑性变形能力较差, 导致其磨痕表面出现大量剥落, 大量的剥落坑提高了磨痕表面的粗糙度, 提升了摩擦副与熔覆层的摩擦力, 从而导致摩擦系数升高, 进而加剧磨损和脱落的发生。因此, 结合摩擦系数、磨损体积、比磨损率和磨痕形貌, FeCoCrNiNb 熔覆层具有更为优异的抗塑性变形能力和耐磨性。

3 结 论

1) FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层由 fcc 固溶体结构和具有 hcp 结构的 Laves 相组成。由于 Nb 元素促进了高熵合金熔覆层的非平衡凝固, 富 Nb-Laves 相为树枝状结构, fcc 固溶体相为花瓣状结构。

2) Nb 元素的加入使熔覆层产生明显的固溶强化作用, 生成的富 Nb-Laves 相起到第二相析出强化作用, 显著提升了高熵合金熔覆层的纳米硬度、弹性模量、 H/E 、和 H^3/E^2 , 熔覆层具有较好的抗塑性变形能力。

3) 在干滑动摩擦磨损实验中, FeCoCrNi 和 FeCoCrNiNb 高熵合金熔覆层的平均摩擦系数分别为 0.739 和 0.519, 比磨损率为 6.39×10^{-6} 和 $2.54 \times$

$10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。相较于 FeCoCrNi 熔覆层, FeCoCrNiNb 熔覆层的比磨损率下降了约 61%。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Liu Hao(刘昊), Gao Qiang(高强), Zhang Guozhong(张国忠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2199
- [3] Wang Yongxing(王永兴), Zhang Dongdong(张东东), Zhang Jinyu(张金钰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 743
- [4] Cheng J B, Liu D, Liang X B et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 281: 109
- [5] Jiang P F, Zhang C H, Zhang S et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 255: 123 571
- [6] Qiao J W, Wang Z, Ren L W et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 657: 353
- [7] Xiao D H, Zhou P F, Wu W Q et al. *Materials & Design*[J], 2017, 116: 438
- [8] Zhou Kaixuan(周凯旋). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2018
- [9] Shang Shurui(尚书瑞). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020
- [10] Ca Y C, Chen Y, Sunusi M M et al. *Materials & Design*[J], 2018, 142: 124
- [11] Zhu L D, Xue P S, Lan Qing et al. *Optics & Laser*

- Technology*[J], 2021, 138: 106 915
- [12] Juan Y F, Li J, Jiang Y Q *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 465: 700
- [13] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6: 299
- [14] Shi Yan, Ni Cong, Liu Jia *et al. Materials Science and Technology*[J], 2018, 34(10): 1239
- [15] Wang Z W, Li Y, Zhang Z H *et al. Results in Physics*[J], 2021, 24: 104 132
- [16] Medina L Z, Costa M V T, Paschalidou E M *et al. Materials & Design*[J], 2021, 205: 109 711
- [17] Zhu X Z, Liu X B, Liu Y F *et al. Wear*[J], 2023, 512: 204 533
- [18] Gao W Y, Chang C, Li G *et al. Optik*[J], 2019, 178: 950
- [19] Chen T, Wu W N, Li W P *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2019, 116: 345
- [20] Zhan X H, Qi C Q, Gao Z N *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2019, 113: 453
- [21] Liu S S, Zhang M, Zhao G L *et al. Intermetallics*[J], 2022, 140: 107 402
- [22] Wu H, Zhang S, Wang Z Y *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 102: 105 721
- [23] Ma S G, Zhang Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 480
- [24] He F, Wang Z J, Cheng P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 284
- [25] Shigeru K, Hiwatari K L, Yoshino J. *Applied Surface Science*[J], 2022, 571: 151 347
- [26] Kacher J, Landon C, Adams L B *et al. Ultramicroscopy*[J], 2009, 109(9): 1148
- [27] Zhou K X, Li J J, Wang L L *et al. Intermetallics*[J], 2019, 114: 106 592
- [28] Liu W H, He J Y, Huang H L *et al. Intermetallics*[J], 2015, 60: 1
- [29] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [30] Lu Y, Zhang M D, Zhang L J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 801: 140 421
- [31] Xu T Z, Zhang S, Wang Z Y *et al. Engineering Failure Analysis*[J], 2022, 141: 106 698
- [32] Han X, Li C, Chen X X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 439: 128 432
- [33] Ye X X, Chen B, Shen J H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 709: 381
- [34] Tsao L C, Huang C H, Chung C H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 545: 194
- [35] Musil J, Kunc F, Zeman H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 154(2-3): 304
- [36] Wu C L, Xu T Z, Wang Z Y *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(14): 20 690
- [37] Oladijo O P, Collieus L L, Obadele B A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 419: 127 288
- [38] Zhao T, Zhang S, Wang Z Y *et al. Wear*[J], 2022, 510-511: 204 510
- [39] Yin T Y, Zhang S, Wang Z Y *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 285: 126 191
- [40] Prusa F, Cabibbo M, Senkova A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 835: 155 308

Microstructure and Wear Behavior of Laser Cladding FeCoCrNiNb High Entropy Alloy Coating

Wang Shi, Wang Lin, Yin Xiaowei

(School of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang 110870, China)

Abstract: FeCoCrNi and FeCoCrNiNb high entropy alloy (HEA) coatings were deposited by laser cladding, aiming at studying the influence of Nb addition on microstructure, hardness and wear resistance of coatings. The formed phases, microstructural evolution, nano-hardness and wear behavior of FeCoCrNi and FeCoCrNiNb HEA coating were clarified by using XRD, SEM, EDS, nano-hardness measurement and friction-wear measurement. The results show that the FeCoCrNiNb high-entropy alloy coating is composed by fcc solid solution and Nb-Laves phase. The nano-hardness (H), elastic modulus (E), H/E and H^3/E^2 of FeCoCrNiNb coating are 6.066 GPa, 231.54 GPa, 0.0262 and 0.0042, respectively, which are much higher than FeCoCrNi coating of 3.456 GPa, 209.48 GPa, 0.0165 and 0.000 94. With the increase of nano-hardness, the friction coefficient and specific wear rate of FeCoCrNiNb coating also decrease, which are 0.519 and $2.54 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively. The addition of Nb can effectively improve the nano-hardness and wear resistance of FeCoCrNi high-entropy alloy coating.

Key words: high entropy alloy; laser cladding; Laves phase; nano-hardness measurement; wear resistance

Corresponding author: Yin Xiaowei, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang 110870, P. R. China, E-mail: yinxw@sie.edu.cn