

含 B 量对激光熔覆 FeCoCrNiB_x(*x*=0.5, 0.75, 1.0, 1.25)高熵合金涂层组织结构与耐磨性的影响

陈国进¹, 张冲^{1,2}, 唐群华¹, 戴品强^{1,3}

(1. 福州大学, 福建 福州 350108)

(2. 福建省特种设备检验研究院, 福建 福州 350008)

(3. 福建工程学院, 福建 福州 350108)

摘要: 采用激光熔覆技术制备 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层, 用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、硬度和耐磨测试等方法, 研究了 B 含量对激光熔覆 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层的组织结构、硬度和耐磨性能的影响。结果表明, 随 B 含量的增加, 合金相结构逐渐由 fcc 固溶体结构转变为 fcc 固溶体和 M₃B 相共存, M₃B 相主要为 Cr、Fe 硼化物。随 B 含量的增加, 枝晶组织中析出颗粒状和短棒状的 M₃B 相, 且 M₃B 相逐渐长大成长条状。B 的增加显著提高合金涂层的硬度, 由 4470 MPa 增加到 8480 MPa, 且磨损量随着 B 的增加而减少。

关键词: 高熵合金; 激光熔覆; 涂层; 耐磨性; 硬度

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1418-05

高熵合金是由我国台湾学者叶钧蔚^[1]提出的一种新型合金。所谓的多主元高熵合金就是合金是有多种(5~13种)主要元素的合金, 其中每种主要元素都具有较高的原子分数(5%~35%)。对高熵合金的研究发现, 合理的成分设计, 高熵合金不但不会出现数目众多的金属间化合物, 反而会形成简单的固溶体, 有些还会有纳米析出物和非晶质结构^[2,3]。通过适当的成分设计, 可以获得高强度、高硬度、耐磨、耐腐蚀、抗高温软化和抗高温氧化的高熵合金^[4-6]。目前, 高熵合金主要是利用真空熔炼和铸造的方法制备^[7,8], 但制备高熵合金有的元素如镍、钴、铬等比较昂贵, 使得制备块体材料的成本高。也有报道利用电化学沉积^[9]和磁控溅射^[10,11]的方法制备高熵合金薄膜, 但由于厚度小难以发挥高熵合金的优异力学性能。

激光熔覆具有加热速度和冷却速度快, 与基体结合牢固, 热影响区小, 工件变形小, 涂层厚度可以达到毫米级等优点^[12]。激光熔覆的快速凝固过程导致非平衡溶质截留效应, 从而避免成分偏析和提高涂层中的固溶度^[13]。因此可以利用激光熔覆技术制备高熵合金涂层, 发挥其优异的力学性能。

本实验采用激光熔覆在 Q235 钢基体上制备 FeCoCrNiB_x (*x* 表示 B 元素的摩尔比, 未标注表示 1.0) 高熵合金涂层, 探索 B 含量对 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂

层的组织结构和耐磨性的影响。

1 实验

采用预置涂层法在 Q235 钢板上面激光熔覆 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层。熔覆涂层材料按 FeCoCrNiB_x (*x*=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 摩尔配比要求, 采用纯度高于 99% 的 Fe、Co、Cr 和 Ni 粉以及硼铁粉混合而成。考虑到 B 与其它金属元素间的密度和热性能差别较大, 为避免 B 在激光熔覆过程中出现宏观偏析而造成涂层的分层, 将 B 以硼铁粉的形式加入(硼铁粉各元素的质量分数为: 20%B, 0.5%C, 4.0%Si, 0.2%P, 0.5%Al, 余量 Fe)。将混合粉末机械研磨均匀后, 涂覆在基材表面, 预置涂层厚度约为 1 mm。采用 FL-Dlight-2000-976 型半导体激光表面处理系统进行激光熔覆, 熔覆过程用氩气进行保护, 熔覆参数为: 激光功率 1.7 kW, 光斑为 2 mm×4 mm 矩形光斑(采用 4 mm 为扫描直径), 扫描速度 6 mm/s, 搭接率 25%。

采用日本理学 D/Max Ultima III 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层进行相结构分析。采用日立 S3400-II 型扫描电镜(SEM)分析涂层截面的组织, 取样方向与激光扫描方向垂直, 并利用 SEM 附带的能谱仪(EDS)进行成分分析。用 DHV-1000 型显微维氏硬度计, 从基体开始, 沿横截面方向测试熔覆层的显微硬度,

收稿日期: 2014-06-20

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2012J01202)

作者简介: 陈国进, 男, 1988 年生, 硕士生, 福州大学, 福建 福州 350108, 电话: 0591-83734022, E-mail: zaizai28@126.com

间距为 0.1mm, 测试载荷为 200 g, 保压时间为 15 s。采用 HSR-2M 型往复摩擦试验机进行摩擦磨损试验, 磨球材料为 GCr15, 直径为 5 mm, 载荷为 30 N, 转速 300 r/min, 时间 10 min。

2 结果与分析

2.1 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层宏观形貌和相结构

图 1 是激光熔覆 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 高熵合金涂层的宏观形貌。可见, 涂层表面比较平整光亮, 没有可见裂纹, 成形质量较好。由于在高熵合金涂层成分设计中引入自熔性元素 B 并以硼铁粉的形式加入, 在激光熔覆过程中与合金粉末中的氧和基体表面氧化物生成低熔点硼酸盐等^[14], 覆盖在熔池表面防止合金过度氧化, 因此涂层铺展性好, 使得熔覆层中的夹杂和含氧量减少, 改善熔覆层的表面形貌。

图 2a 为激光熔覆 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 高熵合金涂层的 XRD 图谱及其标定结果。由图 2a 分析可知, FeCoCrNiB_{0.5} 高熵合金涂层为 fcc 晶体结构, 并且含有微量的 Cr 和 Fe 的硼化物。随着涂层中 B 含量的增加, Cr 和 Fe 的硼化物的衍射峰增加且峰强增大, 但 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层的基体相仍是 fcc 相, 并且 x=1.25 时出现了有序的 fcc 相, 这与文献[15, 16]的报道相一致。

图 2b 为 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层的 XRD 图谱中 (200) 衍射峰的放大图。当 B 含量从 x=0.5~1.25 不断变化时, fcc (200) 对应的衍射峰的强度逐渐降低, 并且衍射峰向右发生偏移。这是由于 B 含量的增加, 使得 B 原子在晶体结构中的固溶程度逐渐增大, 使得

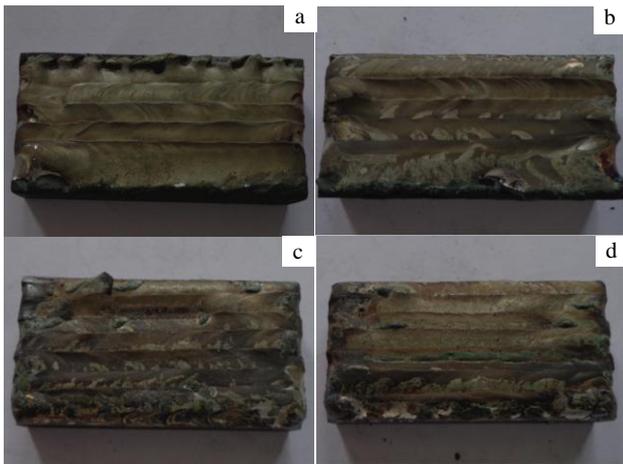


图 1 不同 B 含量的激光熔覆 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 高熵合金涂层宏观形貌

Fig.1 Macro figures of laser cladding FeCoCrNiB_x (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) high-entropy coatings: (a) x=0.5, (b) x=0.75, (c) x=1.0, and (d) x=1.25

晶格畸变增大, 所以漫反射效应增强, 衍射峰强度降低。而且 B 原子半径较其他元素小, 与其它元素的置换能力较强, 当 B 元素与晶体结构中其他原子发生置换增多时, 晶格常数减小, 使得衍射峰的位置向右发生偏移^[17]。

2.2 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层显微组织及微区成分

图 3 为 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 高熵合金涂层的扫描电镜显微组织。由图 3a 和 3b (图 3b 为图 3a 中圆圈的放大图) 可以看出, 当 x=0.5 时, 涂层由灰色树枝晶组织、枝晶间组织组成, 枝晶间组织为共晶组织。由图 3c 可见, 当 x=0.75 时, 涂层由灰色基体组织和麦穗状组织组成, 其中麦穗状组织中由许多细密且均匀的细小组织组成, 有共晶组织的特点。由图 3d 可以看出, 当 x=1.0 时, 涂层由灰黑色基体组织、条状组织和网状组织组成。由图 3e 可以看出, 当 x=1.25 时, 涂层由灰色基体组织、网状组织和长条状组织组成。随着 B 含量的增加, 灰色枝晶组织含量逐渐减少, 而枝晶间组织也成长为了长条组织后也变为了网状组织且含量也是逐渐减少, 短棒状组织却逐渐生长为了长条状继而成长为了块状组织, 所占含量越来越多。

表 1 为 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 涂层微区 (如图 3 中所标注的 A, B, C 所示) 的能谱测试结果。可以看出, 当 x=0.5 和 0.75 时, Fe 分布较均匀, Co、Ni 富集于 A 区, B 区中 B、Cr 元素的含量比较高, 说明此时有少许成分偏聚, 组织中有少量的硼化物。当 x=1.0, 1.5 时, 开

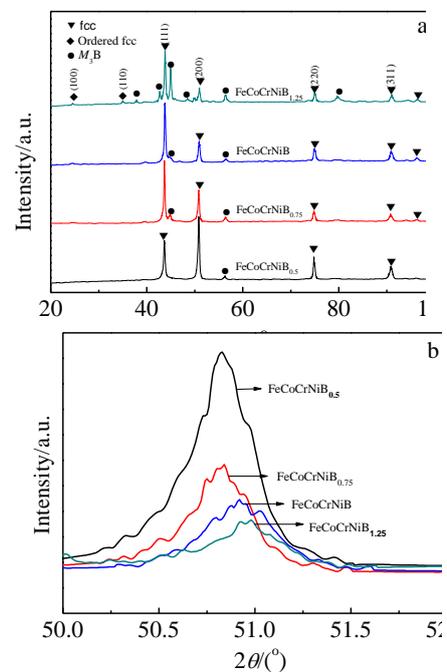


图 2 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 高熵合金涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) high-entropy coatings: (a) $2\theta=20^{\circ}\sim 100^{\circ}$ and (b) $2\theta=50^{\circ}\sim 52^{\circ}$

始出现 C 区, 在 C 区中 Cr 含量明显较高, Ni 含量较低。并且 A 区 Cr 含量随着 B 含量的增加变化较小, 只是略微减少, B 区中 Cr 含量随着 B 含量的增加而逐渐降低。结合 XRD 结果可知, A 区为 fcc 固溶体, B 区为 fcc 固溶体和 M_3B (M 为 Fe, Cr, Ni, Co) 相^[15]并存的共晶组织, C 区为 M_3B 相。随着 B 含量的增加, 从 B 区中析出 M_3B 相 (即 C 区), M_3B 相主要以 Cr、Fe 硼化物为主, 且 Cr 元素逐渐从 B 区偏聚到 C 区, Ni、Co 元素从 C 区偏析到其他区域。表 2 为 FeCoCrNiB_x 高熵合金中可能形成的二元硼化物混合焓^[18]。从表 2 中可以看出 Fe 和 Cr 的硼化物具有较大负混合焓, Co 和 Ni 的则较小, 故 M_3B 中 Cr 和 Fe 含量较多, Co 和 Ni 含量相对较少, 这与能谱测试结果相符。

2.3 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层的硬度

图 4 为 FeCoCrNiB_x ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$) 高熵合金涂层显微硬度分布曲线。由图分析可知, FeCoCrNiB_{1.25}、FeCoCrNiB、FeCoCrNiB_{0.75} 和 FeCoCrNiB_{0.5} 涂层的平均显微硬度分别为 8480、6230、5390 和 4470 MPa。从图 4 可以看出, FeCoCrNiB_{1.25}、FeCoCrNiB、FeCoCrNiB_{0.75}、FeCoCrNiB_{0.5} 涂层的硬度分布都较均匀且比普通合金的硬度要高很多。随着 B 含量的逐渐增加, 硬度值逐渐增加, FeCoCrNiB_{0.5}、

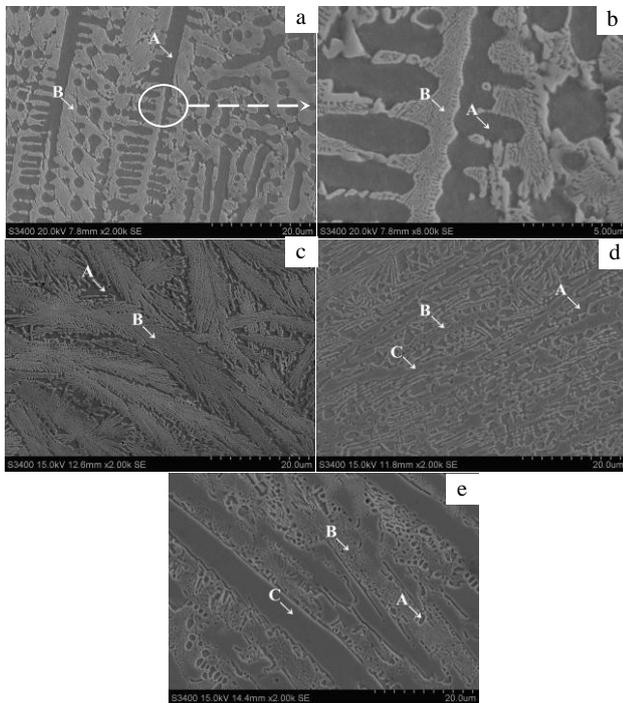


图 3 FeCoCrNiB_x($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$)高熵合金涂层的显微组织

Fig.3 Microstructure of FeCoCrNiB_x ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$) high-entropy coatings: (a) $x=0.5$, (b) magnified image in the circle of Fig.3a, (c) $x=0.75$, (d) $x=1.0$, and (e) $x=1.25$

表 1 FeCoCrNiB_x ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$)高熵合金涂层微区的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of FeCoCrNiB_x ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$) high-entropy coatings (at%) (in Fig.3)

x	Element	B	Cr	Fe	Co	Ni
0.5	Nominal	11.11	22.22	22.22	22.22	22.22
	A	8.84	13.67	35.31	23.42	18.76
	B	13.19	22.63	31.31	19.47	13.41
0.75	Nominal	15.80	21.05	21.05	21.05	21.05
	A	9.41	12.98	29.84	25.21	19.97
	B	11.11	19.70	31.68	21.60	15.90
1.0	Nominal	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	A	5.72	9.73	38.75	24.11	21.69
	B	12.03	17.60	35.63	20.75	14.00
1.25	C	13.04	31.07	33.18	16.38	6.32
	Nominal	21.80	19.05	19.05	19.05	19.05
	A	7.46	9.21	33.23	25.33	24.77
1.25	B	11.43	9.54	30.00	25.76	23.27
	C	14.19	36.36	27.95	16.32	5.18

FeCoCrNiB_{0.75}、FeCoCrNiB 的硬度是均匀递增的, 但 FeCoCrNiB_{1.25} 涂层的硬度值远远高于其他成分的高熵合金涂层, 发生了一个跳跃, 这是因为随着 B 含量增加到 $x=1.25$, 高熵合金的 M_3B 硬质相明显增加, 成为了主要组成相, 所以 FeCoCrNiB_{1.25} 涂层的硬度值远远高于其他成分的高熵合金涂层的硬度。基体上的组成相多为质地较软的 fcc 相, 故而硬度较低。

在激光熔覆过程中, 部分 B 原子与其他金属原子形成硼化物硬质相, 另一部分 B 原子作为间隙原子固溶在 fcc 结构的固溶体中, 即固溶在基体 fcc 中, 激光熔覆过程中的快速凝固条件会增加固溶体中固溶原子的固溶度极限, 因而可以有更多的 B 原子固溶在固溶体中, 增加了晶格畸变, 因而涂层硬度可达 4470 MPa。这是因为涂层基体 (fcc 固溶体) 上析出颗粒状和短棒状 M_3B 硬质相, 硬质相的析出一方面起到弥散强化的效果, 从而提高涂层硬度; 另一方面, 涂层中基体固溶体相由于 M_3B 相的析出, 固溶强化效果降低, 会降低涂层硬度; 但前者对硬度的提高作用会很大程度抵消后者的降低作用, 因此涂层依然具有较高硬度。随着 B 含量的增加, 颗粒状和短棒状 M_3B 硬质相含量也逐渐增加, 所以弥散强化的效果也逐渐增强, 且 fcc 固溶体

表 2 合金中可能形成的二元硼化物的混合焓

Table 2 Enthalpies of binary borides which might be formed in the alloy^[18]

Binary borides	Enthalpy/ kJ mol ⁻¹	Binary borides	Enthalpy/ kJ mol ⁻¹
Cr ₂ B	-34	CrB	-45
Fe ₂ B	-30	FeB	-38
Co ₂ B	-28	CoB	-34
Ni ₂ B	-27	NiB	-33

也逐渐减少, 故硬度也逐渐增大, 但是此时, fcc 固溶体仍然是主要组成相, 当 B 含量达到 1.25 时, 主要组成相由 fcc 固溶体变为 M_3B 硬质相, 故而此时 FeCoCrNiB_{1.25} 涂层的硬度值发生了跳跃, 远远高于其他成分的硬度值。

一般来说, 硬度越高则其耐磨性越好^[18]。图 5 为 FeCoCrNiB_x (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 高熵合金涂层的磨损量。可以看出, 随着 B 含量的增加, FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层的磨损量逐渐减小, 即涂层的耐磨性逐渐增加。x=0.5 时磨损量最大, 当 x=0.75 时, 磨损量明显降低, 当 x=1 时磨损量又略微降低, 当 x=1.25 时, 磨损量又有明显降低。这是由于随着 B 含量的增加, M_3B 硬质相含量也逐渐增加, 而且 M_3B 硬质相是原位生成的, 与 fcc 固溶体结合良好, 导致在磨损过程中, 硬度较高的 M_3B 硬质相无法将其犁削, 磨损后只是出现少量的破裂剥落, 因此含 M_3B 硬质相最多的 x=1.25 的涂层耐磨性能最好。

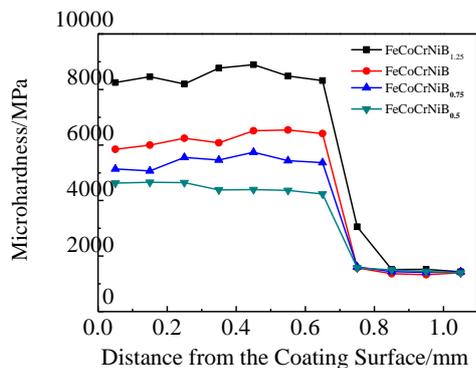


图 4 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25)高熵合金涂层的显微硬度分布曲线

Fig.4 Microhardness distribution of FeCoCrNiB_x (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) high-entropy coatings

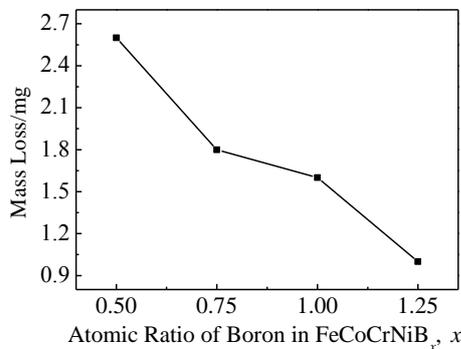


图 5 FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25)高熵合金涂层的磨损量

Fig.5 Wear loss of FeCoCrNiB_x (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) high-entropy coatings

3 结论

1) 随着 B 含量的增加, FeCoCrNiB_x(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25)高熵合金涂层由简单的面心立方 fcc 固溶体结构转变为 fcc 固溶体和 M_3B 相共存, 并且 M_3B 相逐渐增多。

2) 随着 B 含量的增加, FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层中枝晶间组织转变为麦穗状组织, 然后转变为网状组织, 并且出现条状组织, 灰色基体组织逐渐变少。

3) 随着 B 含量的增加, 合金涂层平均硬度增加, 硬度最高可达 8480 MPa。合金涂层的耐磨性能随着 B 含量的增加而提高。

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] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 454-455: 260
- [3] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [4] Yu Yuan(于源), Xie Faqin(谢发勤), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 862
- [5] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [6] Ren B, Liu Z X, Li D M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 493(1): 148
- [7] Ren B, Liu Z X, Li D M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 493(1-2): 148
- [8] Hui Zhang, Ye Pan, Yizhu He *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2011, 257(6): 2259
- [9] Yao C Z, Zhang P, Liu M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(28): 8359
- [10] Huang Y S, Chen L, Lui H W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 457(1-2): 77
- [11] Chen T K, Wong M S. *Thin Solid Films*[J], 2007, 516(2-4): 141
- [12] Qiu Xingwu(邱星武), Li Gang(李刚), Qiu Ling(邱玲). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2008, 36(3): 54
- [13] Zhang Hui, He Yizhu, Yuan Xiaomin *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(20): 5837
- [14] Dong Shiyun(董世运), Ma Yunzhe(马运哲), Xu Binshi(徐滨士) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(6): 5
- [15] Huang Zufeng(黄祖凤), Zhang Chong(张冲), Tang

- Qunhua(唐群华) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2013, 42(1): 9
- [16] Lee C P, Chen Y Y, Hsu C Y *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(8): C424
- [17] Ma Shiliang(马世良). *Metal X-ray Diffractometry*(金属 X 射线衍射学)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1997: 92
- [18] Hsu C Y, Yeh J W, Chen S K *et al.* *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2004, 35(5): 1065

Effect of Boron Addition on the Microstructure and Wear Resistance of FeCoCrNiB_x (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) High-Entropy alloy Coating Prepared by Laser Cladding

Chen Guojin¹, Zhang Chong^{1,2}, Tang Qunhua¹, Dai Pinqiang^{1,3}

(1. Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(2. Fujian Province Special Equipment Inspection Institute, Fuzhou 350008, China)

(3. Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The FeCoCrNiB_x high-entropy alloy coatings were prepared by laser cladding. The effect of boron addition on microstructure, hardness and wear resistance of FeCoCrNiB_x high-entropy alloy coating were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), hardness and wear testers. The results show that with the boron addition increasing, the structure of alloys change from fcc structure to fcc structure with M₃B phase precipitation, and M₃B phase are mainly borides of Cr and Fe. Meanwhile, the granular and short rod-like M₃B phase is precipitated in the coatings. And a blocky M₃B phase forms with boron addition. Microhardness and wear resistance are significantly enhanced by the formation M₃B phase. The microhardness increases from 4470 to 8480 MPa, and the wear-loss of FeCoCrNiB_x high-entropy alloy coating decrease with boron addition.

Key words: high-entropy alloy; laser cladding; coating; wear resistance; hardness

Corresponding author: Dai Pinqiang, Ph. D., Professor, Department of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China, Tel: 0086-591-83734022, E-mail: pqdai@126.com