

激光熔覆 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层 组织和性能研究

周 芳^{1,2}, 刘其斌^{1,2}, 李栋梁¹

(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: 在 Q235 钢表面激光熔覆制备了 MoFeCrTiWSi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 多主元合金涂层, 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和硬度计等系统研究了 Si 对涂层的组织、相结构、显微硬度及高温抗氧化性能的影响。结果表明: 激光熔覆 MoFeCrTiW 多主元合金涂层为简单 bcc 结构, 组织为等轴晶。添加 Si 后, 涂层主体相仍为 bcc 结构, 当 $x \geq 0.4$ 后, 会有少量金属间化合物生成, 合金涂层由先共晶 bcc 相和共晶组织 (bcc 相 + $\text{Cr}_5\text{Fe}_5\text{Mo}_8.9\text{Si}_5.2\text{Ti}_{20.4}$ 相) 组成, 随着 Si 量的增加, 先共晶相的形态由胞状树枝晶转变为柱状树枝晶和等轴树枝晶, 共晶组织逐渐增多。涂层从表面至结合区的混合熵呈高熵-中熵变化。涂层硬度和 900 °C 时的抗氧化性能随着 Si 含量的增加有所提高, 当 $x=1$ 时, 涂层平均硬度及抗氧化性能最高。

关键词: 激光熔覆; 多主元合金涂层; 组织; 性能

中图分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3941-06

多主元合金设计理念是 20 世纪 90 年代由中国台湾清华大学叶教授等人提出, 并于 2004 年首次发表了相关研究论文, 此类合金采用至少 5 种元素按照等摩尔比或近等摩尔比进行混合, 可获得高的混合熵, 有助于抑制复杂金属间化合物的产生, 使结构简单化^[1]。多主元合金也称为高熵合金, 它具有高强度、高硬度、较高的高温稳定性、耐磨性等优异性能, 已成为近年来学者们研究的热点^[2,3]。真空电弧熔铸技术是迄今为止国内外报道最多的制备多主元块体高熵合金的方法, 但由于制备块体高熵合金成本较高, 这就造成多主元高熵合金至今难以实用化。此外还有机械合金化法、粉末冶金法^[4,5]等。也有学者采用热喷涂、化学沉积、磁控溅射^[6-8]等方法研究高熵合金涂层和薄膜, 其中薄膜制备技术制备的涂层厚度较薄, 一般小于 1 mm, 难以发挥高熵合金力学性能方面的优势, 热喷涂等方法制备的涂层与基材的结合强度低, 易剥落。激光熔覆技术具有快速凝固动力学效应, 而且 Singh 等^[9]的研究表明快速凝固能够抑制高熵合金中第二相化合物的生成。因此采用激光熔覆技术制备高熵合金, 有利于获得单相组织且可以克服大块高熵合金成分不均匀等缺点, 有助于高熵合金的实用化。

国内外关于激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究最早报道于 2010 年, 研究的合金体系主要集中在具有 3d 电子层的过渡族及副族金属, 如张晖等^[10-13]对激光熔覆 $\text{FeCoNiCrAl}_2\text{Si}$ 、 6FeNiCoSiCrAlTi 、 FeCoNiCrCu 、 $\text{FeCoNiCrCuTiMoAlSiB}_{0.5}$ 等高熵合金涂层的微观结构、硬度、耐磨性、抗高温软化性能等进行了研究。邱星武等对激光熔覆 $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$ 和 $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ 高熵合金涂层的组织和性能进行了研究^[14,15]。翁子清等^[16]研究了退火对激光熔覆 FeCrNiCo-Mn 高熵合金涂层组织与性能的影响。但是针对 Si 对激光熔覆高熵合金涂层组织性能影响的系统研究很少, 张晖的研究中也仅是通过添加一定量的 Si 来改善涂层冶金质量。本课题组在前期工作中基于 Yang 等人^[17]提出的形成简单固溶体高熵合金的理论, 拟通过添加大尺寸的难熔金属 Mo、W 和小尺寸的 Si 元素来增加晶格畸变效应, 获得高强度、高硬度、良好高温性能的涂层, 设计了等摩尔的 MoFeCrTiWSi 高熵合金涂层体系。为了更好地研究 Si 对涂层组织性能的影响, 本研究主要针对 MoFeCrTiWSi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 激光熔覆涂层, 系统地研究了 Si 对涂层组织及性能的研究规律, 鉴于基材对涂层稀释率的影响, 整个涂层

收稿日期: 2016-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51362004); 贵州省高层次创新型人才培养项目 (黔科合人才[2015]4009 号); 贵州省科技厅联合基金 (黔科合 LH 字[2014]7605)

作者简介: 周 芳, 女, 1974 年生, 博士生, 副教授, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, 电话: 0851-83627683, E-mail: zhoufang_1974@sina.com

并非全部为高熵合金，因此本研究将此涂层称为多主元合金涂层。

1 实 验

选用分析纯的 Mo、Fe、Cr、Ti、W、Si 粉末为熔覆原料，并按 MoFeCrTiWSi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的摩尔比进行配制，依次命名为 Si_0 、 $\text{Si}_{0.2}$ 、 $\text{Si}_{0.4}$ 、 $\text{Si}_{0.6}$ 、 $\text{Si}_{0.8}$ 和 Si_1 ，涂层试样编号及化学成分如表 1 所示。基材选用 Q235 钢，用线切割将基材加工成 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的试块，将其表面打磨平整，并用丙酮和乙醇清洗待用。

采用 6 kW RC-JGSB-002 型光纤激光器进行激光熔覆，预置涂层厚度为 2 mm，激光输出功率为 1.8 kW，扫描速度为 5 mm/s，光斑直径 6 mm，搭接率为 50%。采用 SUPRA 40 型扫描电镜和 Ultima IV 型射线衍射仪分别对涂层进行微观组织及相结构分析。用 JMHV-1000AT 型显微硬度计测量熔覆层剖面显微硬度，选用的载荷为 1.96 N，加载时间为 10 s，同一厚度区域平行测量 3 个点取平均值。利用 SYX-6-13 箱式电阻炉，在静止空气中对各涂层进行恒温氧化实验，加热温度为 900 °C，氧化时间为 40 h，用单位面积的增重量 ΔG (mg/cm^2) 来表示涂层的氧化增重速率。

2 结果及分析

2.1 涂层的显微组织

图 1 为激光熔覆 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层

的显微组织。未添加 Si 时，涂层组织为等轴晶（图 1a），添加 Si 后，涂层由树枝状的先共晶组织和花朵状的共晶组织组成（图 1b~1f），随着 Si 量的增加，共晶组织增多，树枝晶的形态也由胞状树枝晶转变为细小的柱状树枝晶和等轴树枝晶。

涂层组织中树枝晶形态的变化取决于凝固时液/固界面前沿液相中成分过冷的大小。在 MoFeCrTiW 多主元合金中，随着 Si 量的增加，成分过冷增大，凝固组织的形态将由胞状树枝晶转变为柱状树枝晶，再转变为等轴树枝晶。

对 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层进行能谱分析表明，基材 Q235 钢中的主要元素 Fe 对激光熔覆多主元合金涂层的化学成分有一定的稀释。表 2 为 Si_1 试样涂层各区域的 EDS 结果，从涂层的底部到表层，Fe 含量逐渐减少，Mo、Cr、Ti、W 等元素的相对量已接近六元等摩尔合金的理论原子分数（16.7 at%），而 Si 元素的含量偏低，这是由于在激光熔覆合金粉末中，

表 1 涂层的成分

Table 1 Composition of coatings (molar ratio)

Coating	Mo	Fe	Cr	Ti	W	Si
Si_0	1	1	1	1	1	0
$\text{Si}_{0.2}$	1	1	1	1	1	0.2
$\text{Si}_{0.4}$	1	1	1	1	1	0.4
$\text{Si}_{0.6}$	1	1	1	1	1	0.6
$\text{Si}_{0.8}$	1	1	1	1	1	0.8
Si_1	1	1	1	1	1	1.0

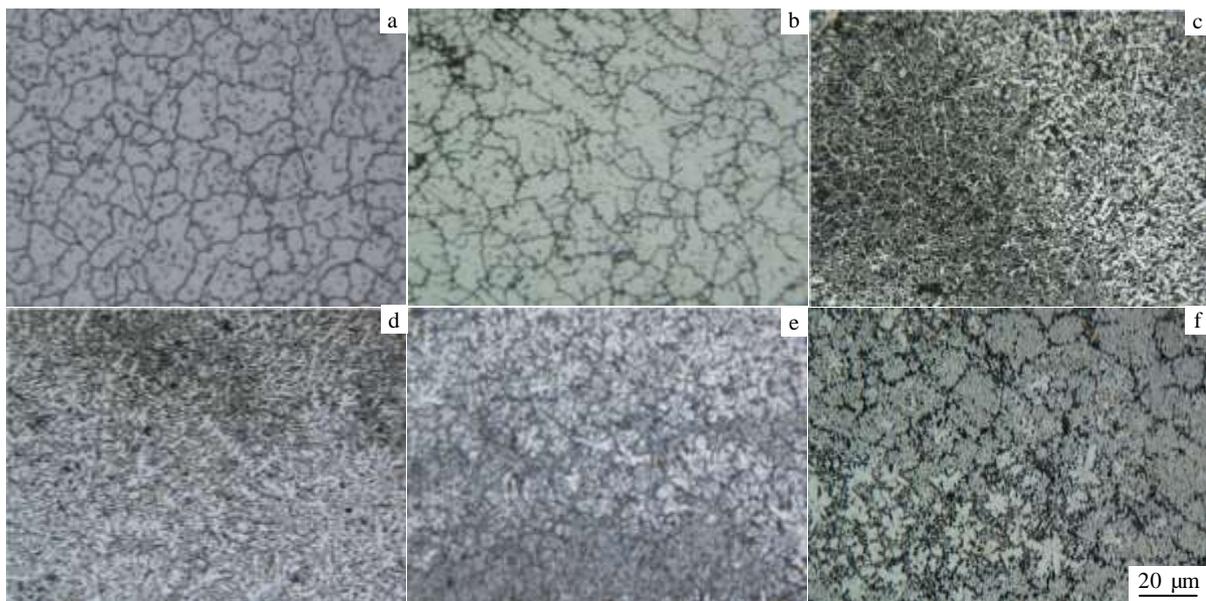


图 1 涂层的显微组织

Fig.1 Microstructures of coatings: (a) Si_0 , (b) $\text{Si}_{0.2}$, (c) $\text{Si}_{0.4}$, (d) $\text{Si}_{0.6}$, (e) $\text{Si}_{0.8}$, and (f) Si_1

Si 常作为脱氧、造渣剂而添加, 在熔覆过程中会形成低熔点硅酸盐而被排出, 并且 Si 的熔点相对较低, 在激光熔覆过程中也会发生部分烧损。根据体系混合熵公式: $\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i$, 计算出 Si₁ 多元合金涂层各区域的混合熵 (见表 2), 发现涂层的表层区域为高熵合金 ($\Delta S_{\text{mix}} > 1.61R$, R 为气体常数), 中部和底部则为中熵合金 ($0.69R < \Delta S_{\text{conf}} < 1.61R$)^[18], 因此, 利用激光熔覆技术能够在材料表面形成一定厚度的高熵合金涂层。

2.2 涂层的相结构

由于多元高熵合金至今没有建立 PDF 卡片数据库, 无法确切地标定出具体的固溶体相, 只能根据晶体衍射消光原理, 计算各衍射峰的 $\sin^2\theta$ 比值来进行 bcc、fcc 指标化。图 2 为 MoFeCrTiWSi_x 多元合金涂层表层的 XRD 图谱。经计算可以看出, $x \leq 0.2$ 的 Si₀ 和 Si_{0.2} 涂层由单一的 bcc 相组成, 未检测出金属间化合物相, 其 bcc 相的晶格常数均为 0.2910 nm, 略大于 Fe-Cr 相的晶格常数 (0.2871 nm), 这是由于 MoFeCrTiW 合金体系中的 Fe 与 Cr 互溶性好, 可形成 bcc 基的无限固溶体, 当大尺寸的 Mo、W 原子固溶到 Fe-Cr 相中, 使得晶格常数变大。Si_{0.2} 涂层中 Si 量少, 大部分在激光熔覆过程中以熔渣的形式被排出熔池, 固溶于涂层中的 Si 极少, 因而其 bcc 相的晶格常数未发生变化。随着 Si 含量的增大, 涂层的主体相仍为 bcc 结构, 但开始出现少量 Cr₅Fe₅₀Mo_{8.9}Si_{5.2}Ti_{20.4} 相, 同时 bcc 相的衍射峰略向右偏移, 晶格常数减小, 这是由于此时小尺寸的 Si 会以置换原子的形式固溶于 bcc 相中, 造成晶格收缩, 晶格常数下降, 衍射峰向右偏移^[19]。

Yang 等^[17]在对多元高熵合金研究过程中总结了一些参数来判别能否形成简单固溶体高熵合金。式 (1)、式 (2) 和式 (3) 分别为体系的原子尺寸差 δ 、混合焓 ΔH_{mix} 和 Ω 参数, 他们认为当满足一定条件 ($\delta \leq 6.6\%$, $-15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ/mol}$, $\Omega \geq 1.1$) 时, 可获得具有单一固溶体相的高熵合金。Guo 等^[20]则利用式 (4) 计算的价电子浓度 VEC (valence electron

concentration) 来进一步判定固溶体的晶体结构, 当 $\text{VEC} \leq 6.87$ 时, 形成 bcc 相。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \tag{1}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i \neq j}^n 4H_{\text{AB}} C_i C_j \tag{2}$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \tag{3}$$

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n C_i (\text{VEC})_i \tag{4}$$

式中, H_{AB} 是原子对的混合焓, 体系中各合金元素间的混合焓见表 3^[21]; C_i 和 C_j 分别为 i 组元和 j 组元的摩尔分数; r_i 为 i 组元的原子半径; \bar{r} 为摩尔平均原子半径; T_m 为摩尔平均熔点。

MoFeCrTiWSi_x 多元合金涂层的 ΔH_{mix} 、 δ 、 Ω 和 VEC 的计算结果见表 4。可以看出, 各涂层的 VEC 值都在形成 bcc 相的范围内, Si₀ 和 Si_{0.2} 涂层满足形成单一 bcc 固溶体高熵合金的条件, 但 Si_{0.6}、Si_{0.8} 和 Si₁ 涂层的 δ 值以及 Si_{0.4}、Si_{0.6}、Si_{0.8} 和 Si₁ 的 ΔH_{mix} 却不满足该条件。这与涂层的 XRD 结果是对应的, 主要是由于 Si 与合金系中其他元素间具有较大的负混合焓, 原子间吸引力较强, 易形成含 Si 的金属间化合物。

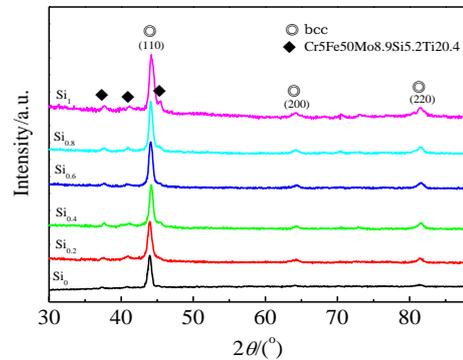


图 2 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of coatings

表 3 合金元素间的混合焓

Table 3 Mixing enthalpy of element pairs (kJ/mol)^[21]

Element (atomic radii/nm)	Mo	Fe	Cr	Ti	W	Si
Mo (0.139)	-	-2	0	-4	0	-35
Fe (0.124)	-	-	-1	-17	0	-35
Cr (0.125)	-	-	-	-7	1	-37
Ti (0.145)	-	-	-	-	-6	-66
W (0.137)	-	-	-	-	-	-31
Si (0.117)	-	-	-	-	-	-

表 2 Si₁ 涂层各区域的 EDS 结果及其混合熵

Table 2 EDS results of the composition and mixing entropy of different regions of Si₁ coating (at%)

Region	Element content/at%						ΔS_{mix}
	Mo	Fe	Cr	Ti	W	Si	
Surface	18.22	35.11	15.65	10.71	16.74	3.56	1.624R
Middle part	13.59	56.21	8.13	6.13	10.17	5.78	1.366R
Substrate	12.89	58.62	8.05	5.24	9.85	5.35	1.32R

表 4 涂层的 ΔH_{mix} 、 δ 、 Ω 和 VEC 计算结果

Table 4 Results of ΔH_{mix} , δ , Ω and VEC of coatings

Coating	$\Delta H_{mix}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ω	$\delta/\%$	VEC
Si ₀	-5.76	4.10	6.1	6.0
Si _{0.2}	-7.1	4.60	6.2	5.92
Si _{0.4}	-15.17	2.49	6.4	5.85
Si _{0.6}	-18.37	1.82	6.7	5.79
Si _{0.8}	-22.83	1.50	7.0	5.72
Si ₁	-26.67	1.32	7.4	5.67

结合 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层的组织特征以及相结构可知, 添加 Si 后的 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金均属于亚共晶合金, 组织由先共晶 bcc 相和共晶组织 (bcc 相+Cr5Fe50Mo8.9Si5.2Ti20.4 相) 组成。

2.3 涂层的硬度

图 3 是激光熔覆 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层的硬度分布曲线。由图可知, 各涂层的硬度分布较均匀, 硬度值(HV_{0.2})在 5020~6740 MPa 之间, 明显高于基材, 随着 Si 含量的增加, 涂层硬度也有所升高, 当 x=1 时, 涂层平均硬度最高, 可达 6388 MPa。

如前所述, 激光熔覆 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层在其表层可形成一定厚度的高熵合金, 中部和底部为中熵合金, 其主体相为 bcc 结构, 这使得涂层合金内部存在大的晶格畸变, 硬度值明显提高。并且随着 Si 含量的增加, 晶格畸变增大, Cr5Fe50Mo8.9Si5.2Ti20.4 相的量也逐渐增加, 均有助于涂层硬度的升高。而且, 激光熔覆的快速凝固过程还可增加涂层中固溶体的固溶度极限, 提高了固溶强化效果, 使得涂层的硬度进一步提升。

2.4 涂层的高温抗氧化性能

对 MoFeCrTiWSi_x (x=0, 0.6, 1.0) 多主元合金涂层在 900 °C 恒温氧化 40 h。图 4 是各涂层的表面氧化

皮形貌, 从图可以看出, 当 x=0 时, 涂层的表面氧化皮厚, 且出现许多龟裂纹, 氧化 40 h 后的氧化增重速率为 0.89 mg/cm², 随着 Si 含量的增加, 氧化皮厚度逐渐变薄, 龟裂现象也有所减轻, 当 x=1.0 时, 涂层氧化 40 h 的氧化增重速率仅为 0.51 mg/cm², 说明 Si 的添加有助于提高涂层的高温抗氧化性能。

图 5a 和图 5b 分别为 Si₀ 涂层和 Si₁ 涂层表面氧化皮的 XRD 图谱。由图 5 可以看出, 各涂层在 900 °C 恒温氧化 40 h 后, 其表面氧化皮主要由 Fe₂O₃、(Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃、TiO₂、WO₃ 和 MoO₃ 组成。添加等摩尔 Si 后氧化皮中还形成了少量 SiO₂。

在氧化初期, 氧分子将选择性地与涂层中的元素形成对应的氧化物, 当氧化层覆盖整个试样表面时, 由于氧化层的阻隔作用, 氧化的继续进行必须依靠原子的扩散, 因此, 材料表面氧化膜的连续性与完整性是影响离子扩散的主要因素。可用氧化物的体积与形成该氧化物消耗的金属的体积之比 (PBR 值) 作为判断氧化膜完整性的一个重要判据, 对合金的氧化保护来说, 合理的 PBR 值(1~2)可以起到保护作用。对于纯金属, 其 PBR 值可用式 (5) 计算^[22]:

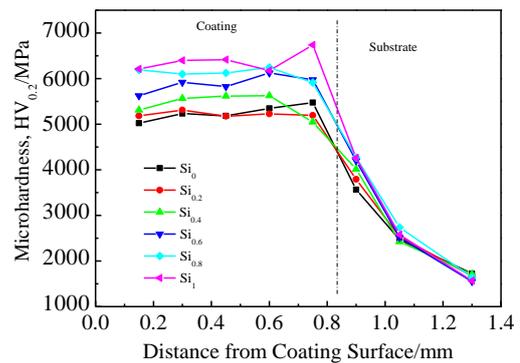


图 3 涂层的硬度分布

Fig.3 Microhardness distribution of coatings



图 4 涂层表面氧化皮形貌

Fig.4 Morphologies of the oxidation films of coatings: (a) Si₀, (b) Si_{0.6}, and (c) Si₁

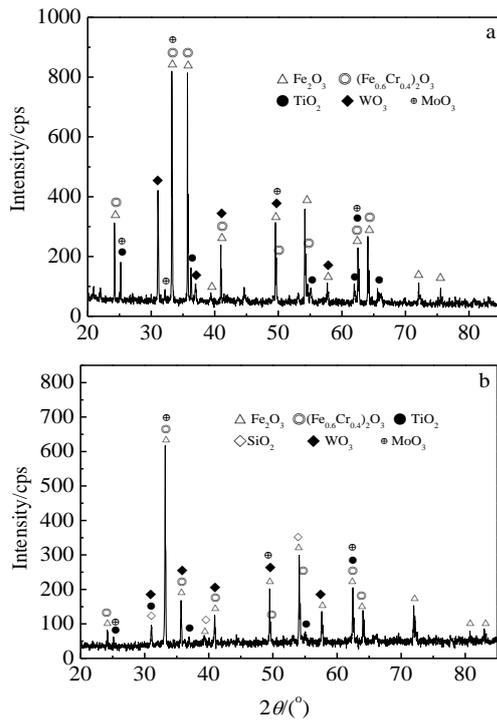


图 5 涂层表面氧化皮 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the oxidation film on coatings: (a) Si₀ and (b) Si₁

$$PBR = \frac{V_{ox}}{V_M} = \frac{M \rho_M}{n A \rho_{ox}} \quad (5)$$

式中, M 为氧化物分子量; ρ_M 为金属的密度; n 为氧化物分子中金属原子数目; A 为金属原子量; ρ_{ox} 为氧化物密度。

经计算, TiO_2 、 SiO_2 的 PBR 值均小于 2, 有利于形成致密连续的氧化膜; Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 的 PBR 值略大于 2, 而 WO_3 或 MoO_3 的 PBR 值则大于 3。从氧化热力学上看, MoFeCrTiWSi_x 合金体系中形成氧化物的顺序依次为: $TiO_2 > SiO_2 > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > MoO_3 > WO_3$ ^[23], 因此, Si₀ 涂层在氧化过程中, 将优先形成由 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 组成的致密、连续氧化膜。随着氧化时间的延长, 合金表面部分区域也开始会形成 WO_3 和 MoO_3 , 但是 WO_3 在接近 900 °C 易崩裂, MoO_3 易挥发^[23], 从而将破坏氧化膜的完整性, 使得氧分子渗入氧化膜内部, 氧化速度增快, 氧化皮增厚明显, 甚至出现龟裂现象。随着 Si 的添加, 涂层合金体系中 Mo、W 的相对量会减小, 涂层表面氧化膜崩裂、挥发的可能性降低, 氧化膜更为致密, 因而 Si_{0.6} 涂层和 Si₁ 涂层的高温抗氧化性能逐渐提高。

3 结 论

1) $x \leq 0.2$ 时, 激光熔覆 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层为简单 bcc 结构。 $x \geq 0.4$ 时, 涂层中出现少量金属间化合物, 但主体相仍为 bcc 结构。

2) MoFeCrTiW 多主元合金涂层的组织呈现为等轴晶形态, 添加 Si 的合金组织由树枝状的先共晶 bcc 相和花朵状共晶组织 (bcc 相 + Cr5Fe50Mo8.9Si5.2Ti20.4 相) 组成。随着 Si 含量的增加, 先共晶相的形态由胞状树枝晶过渡到柱状树枝晶和等轴树枝晶, 共晶组织逐渐增多。涂层从表面至底部, 其合金体系的混合熵呈高熵-中熵变化。

3) MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层的硬度在 5020~6740 MPa 之间, 明显高于基材, 随着 Si 含量的增加, 涂层硬度也有所升高, 当 $x=1$ 时, 涂层平均硬度最高, 可达 6388 MPa。

4) Si 的添加有助于提高 MoFeCrTiWSi_x 多主元合金涂层在 900 °C 的抗氧化性能。

参考文献 References

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advance Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
 [2] Xu X D, Liu P, Guo S *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 84: 145
 [3] Liu W H, He J Y, Huang H L *et al. Intermetallics*[J], 2015, 60: 1
 [4] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 460(1-2): 253
 [5] Zhao Ruifeng(赵瑞锋), Li Hongju(李红菊), Ren Bo(任波) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2013, 33(3): 288
 [6] Wang L M, Chen C C, Yeh J W *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 126(3): 880
 [7] Yao C Z, Zhang P, Liu M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(28): 8359
 [8] Braeckman B R, Boydens F, Hidalgo H *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 580: 71
 [9] Singh S, Wanderka N, Murty B S *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(1): 182
 [10] 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
 [11] Zhang H, Pan Y, He Y Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(6): 2259
 [12] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Materials and Design*[J], 2011, 32(4): 1910
 [13] Zhang H, He Y Z, Pan Y. *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(4): 342

- [14] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏), Liu Chungel(刘春阁). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013, 18(5): 735
- [15] Qiu X W, Liu C G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 553: 216
- [16] Weng Ziqing(翁子清), Dong Gang(董刚), Zhang Qunli(张群莉) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2014, 41(3): 0 303 002
- [17] Yang X, Zhang Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132(2-3): 233
- [18] Ye Junwei(叶均蔚), Chen Ruikai(陈瑞凯). *Development of Science*(科学发展)[J], 2004, 377(5): 16
- [19] Zhu J M, Fu H M, Zhang H F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(27-28): 7210
- [20] Guo S, Ng C, Lu J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103 505
- [21] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [22] Pilling N B, Bedworth R E. *Journal of Institute of Metals*[J], 1923, 29: 529
- [23] Li Tiefan(李铁藩). *High-temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 51

Microstructure and Properties of Laser Cladding MoFeCrTiWSi_x Multi-Principal Element Alloy Coatings

Zhou Fang^{1,2}, Liu Qibin^{1,2}, Li Dongliang¹

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

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

Abstract: MoFeCrTiWSi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) multi-principal element alloy coatings were fabricated on Q235 steel by laser cladding. The effect of silicon on the microstructure, phases, microhardness and high-temperature oxidation resistance were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and microhardness tester etc. The results show that the phase of laser cladding MoFeCrTiW multi-principal element alloy coating is single bcc structure and its microstructure is equiaxed grains. The main phase is still bcc structure after adding different contents of silicon into the coating. When the content of silicon is no less than 0.4 moles, there exists a little intermetallic compound in the coatings; the microstructures of coatings are composed of proeutectic bcc phase and eutectic structure of bcc phase and Cr₅Fe₅₀Mo_{8.9}Si_{5.2}Ti_{20.4} phase. With the content of silicon increasing, the morphology of proeutectic phase changes from cystiform-dendritic to columnar dendrites and equiaxed dendrites, while the content of eutectic structure is increased gradually. From the surface to bonding zone of coatings, the distribution of the mixing entropy changes from high entropy to medium entropy. With the addition of silicon, the microhardness and high-temperature oxidation at 900 °C of coatings are increased. When x is 1.0, both the microhardness and the high-temperature oxidation resistance are the highest.

Key words: laser cladding; multi-principal element alloy coatings; microstructure; properties

Corresponding author: Liu Qibin, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, Tel: 0086-851-83627683, E-mail: qbliu2@263.net