

Fe_xCoCrAlCu/Q235 激光合金化层组织及性能研究

张松¹ 吴臣亮¹ 伊俊振¹ 王超¹ 张春华¹ 关锰² 谭俊哲²

(¹ 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870)
² 沈阳鼓风机集团有限公司, 辽宁 沈阳 110869)

摘要 采用激光合金化法在 Q235 钢表面制备 Fe_xCoCrAlCu($x=0, 0.5, 1, 2$) 高熵合金涂层。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和显微硬度计对激光合金化层的相结构、显微组织、化学成分和硬度进行分析。结果表明, 不同 Fe 含量的 Fe_xCoCrAlCu/Q235 高熵合金化涂层均为具有简单体心立方 (BCC) 结构的固溶体, 合金化层与基体间呈良好的冶金结合, 显微组织为典型的枝晶组织, 固溶体组织中出现了成分偏析现象。激光合金化层的显微硬度远高于基材 Q235 钢, 且随着 Fe 主元含量的增加, 涂层显微硬度呈下降趋势。Fe_xCoCrAlCu/Q235 激光高熵合金化层由表面至基材体系的混合熵呈高熵-中熵-低熵梯度变化。

关键词 激光技术; 激光合金化; Fe_xCoCrAlCu; 高熵合金; 显微组织; 硬度

中图分类号 TG146.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0803006

Study on Microstructure and Performance of a Fe_xCoCrAlCu/Q235 Laser Alloying Coatings

Zhang Song¹ Wu Chenliang¹ Yi Junzhen¹ Wang Chao¹ Zhang Chunhua¹
Guan Meng² Tan Junzhe²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110870, China)
² Shenyang Blower Works Group Corporation, Shenyang, Liaoning 110869, China)

Abstract Fe_xCoCrAlCu ($x=0, 0.5, 1, 2$) high entropy alloy coatings are prepared by laser surface alloying on the surface of Q235 steel. The constituent phases, microstructure, chemical composition and microhardness of the laser alloying coatings are analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS) and microhardness tester respectively. The experimental results show that Fe_xCoCrAlCu/Q235 high entropy alloying coatings with different Fe content form single body-centered cubic (BCC) solid solution. The laser alloying coatings have good metallurgical bonding to the substrate. The solidified microstructure is the typical dendritic structure with component segregation. The microhardness of the laser alloying coatings is much higher than that of the Q235 steel, and the microhardness of the coatings tends to decrease gradually with the increase of Fe content. From the surface of Fe_xCoCrAlCu/Q235 laser high entropy alloying coatings to the substrate, the mixing entropy presents gradient distribution from high entropy, medium entropy to low entropy.

Key words laser technology; laser alloying; Fe_xCoCrAlCu; high entropy alloy; microstructure; hardness

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 180.5810

1 引言

众所周知, 目前广泛使用的金属材料诸如铁基合金、镍基合金、钴基合金、钛合金、铜合金等, 均是

以其命名元素为一种主元 (一般超过 50%) 作为基相 (体)^[1-3]。20 世纪 90 年代, Yeh 等^[4-6]提出的高熵合金概念打破了传统合金的设计理念, 扩展了可

收稿日期: 2014-01-22; **收到修改稿日期**: 2014-03-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51271126)、辽宁省自然科学基金 (2013020101)、沈阳市科技局计划项目 (F13-318-1-52、F13-070-2-00)

作者简介: 张松 (1963—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事激光先进制造技术方面的研究。

E-mail: songzhang_sy@163.com

研究和应用的合金数量。近等摩尔比高熵合金组元数定义在 5~13 之间,且每种组元摩尔分数在 5%~35% 之间。研究发现,高熵合金因具有高混合熵和原子扩散迟滞等特性,易获得热稳定性高的面心立方(FCC)或体心立方(BCC)固溶体和纳米晶甚至非晶结构,从而使其性能在诸多方面优于传统合金,如高硬度、耐高温性、耐腐蚀性等。这种新型合金开创了一个可合成、可加工、可分析、可应用的新合金世界,具有较高的学术研究价值和很强的工业发展潜力^[7-9]。

迄今为止,大多数高熵合金均采用电弧熔铸法来制备^[10]。这种方法限制了铸锭的尺寸,制备大块高熵合金成本较高且成型质量难以控制,因此,在廉价的钢材材料表面上制备高性能的高熵合金涂层得到了关注。最近有报道采用磁控溅射法和电化学法成功制备了高熵合金涂层,但采用这些方法制备的涂层较薄,难以满足机械行业零部件使役性能的要求^[11]。

激光合金化作为一种快速发展的表面改性技术可以在基体材料表面制备厚度约为 1~5 mm 的改性层。该工艺具有熔凝速度快、组织细小、冶金结合良好等特点,且可以精确设计材料表面性能使其显著改善,既满足服役要求,同时又不影响基体的力学性能^[12-13]。本文通过高能束半导体激光辐照,在 Q235 钢表面制备 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}$ 激光高熵合金化层,系统地研究了高熵合金化层的组织、形成机制及性能,为其工业化应用奠定理论基础。

2 试验材料及方法

试验所用基体材料为 Q235 钢,样品尺寸 40 mm×20 mm×10 mm。涂层材料为纯度高于 99.9% 的 Fe、Co、Cr、Al 和 Cu 单质金属混合粉末,选择 4 种不同 Fe 含量的 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}$ ($x=0,0.5,1,2$) 系列合金涂层材料,按配比要求称取 Fe、Co、Cr、Al 和 Cu 纯金属粉末,在氩气保护下于滚筒式球磨机中混合均匀,将合金粉末置于真空干燥箱中 80 °C 烘干 2 h。干燥后的合金粉末分别预置于 Q235 基材表面,预置合金粉末厚度为 1.0 mm。采用高功率半导体激光加工系统进行表面合金化处理。优化激光合金化参数为激光输出功率为 2 kW,光斑直径为 3 mm,扫描速度为 8 mm/s,大面积搭接激光束扫描搭接率为 50%,同轴吹送保护气氩气流量为 20 L/min。

采用 D/max2500Pc 型 X 射线衍射仪(XRD)进行 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ 合金化层相结构分析,X 射线衍

射条件为 Cu K α 衍射,管电压为 30 kV,管电流为 15 mA,Ni 滤光片,扫描速度为 4 °/min,衍射角为 20°~90°。采用线切割机床将激光合金化层样品沿截面进行切割、镶嵌、研磨、抛光后,选用质量分数为 10% 草酸电解腐蚀样品。采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和场发射扫描电镜(FESEM)对样品截面显微组织及微区成分进行分析。采用 HVS-1000 显微硬度计测量高熵合金化涂层截面硬度分布,法向载荷为 2 N,加载时间为 10 s。

3 试验结果与分析

3.1 激光合金化层的相结构

图 1 为 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ ($x=0,0.5,1,2$) 激光合金化层 X 射线衍射谱。可以看出,不同 Fe 含量的 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}$ 激光合金化层均由单一 BCC 结构的固溶体组成,其衍射峰对应的衍射角 2θ 分别为 44°、65° 和 82°,与 $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射峰位置相近,表明激光辐照后表面合金化层为 BCC 固溶体。根据吉布斯相率, n 种主元合金平衡凝固相数 $p=n+1$,而非平衡凝固条件下的相数 $p>n+1$,由传统凝固理论可知,合金体系主元数越多,体系越易出现金属间化合物,使合金分析变得更加困难。但本试验条件下,由于高混合熵的作用抑制了表面合金化体系金属间化合物等复杂相的形成,使得组成涂层的相数远低于由吉布斯相律计算的结果,从而形成了单相 BCC 结构固溶体。另一方面,根据合金凝固动力学理论,激光合金化的快速凝固过程也可以抑制脆性金属间化合物的形核及长大。研究表明,随着 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ 激光合金化层内 Fe 含量的增加,其 X 射线衍射峰略向右偏移。这主要是由于在激光合金化体系中,原子半径相对较小的 Fe 主元在固溶体中固溶量相对增加,致使涂层

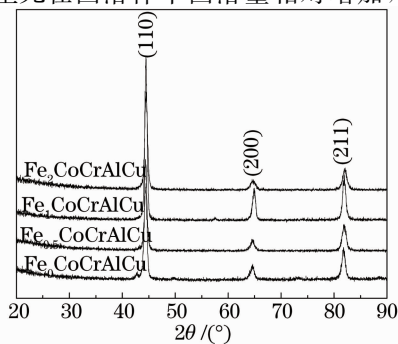


图 1 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ ($x=0,0.5,1,2$) 激光合金化层 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ ($x=0,0.5,1,2$) laser alloying coatings

固溶体晶格常数减小。在本试验条件下,4种合金化涂层组成相 BCC 固溶体的点阵常数在 $2.820 \sim 2.876 \times 10^{-10}$ m 之间,固溶强化作用有利于改善合金化层的性能。

3.2 激光合金化层的组织形貌

图 2 为 Fe_xCoCrAlCu/Q235 激光高熵合金化层截面表层组织形貌。从图 2 中可以看出,激光合金化层的微观组织形态为典型的枝晶组织。随着

Fe 含量的增加,固溶体枝晶尺寸呈增大趋势。表 1 为 Fe、Co、Cr、Al 和 Cu 元素的原子半径,除 Al 原子外,其余 4 种主元原子半径尺寸几乎相同,这表明随 Fe_xCoCrAlCu/Q235 激光高熵合金化层 Fe 含量的增加,原子半径较大的主元 Al 相对浓度下降,由此产生的晶格畸变程度减弱,增加了合金化体系各主元间的相容性,从而促进了大块固溶体的形成^[9]。

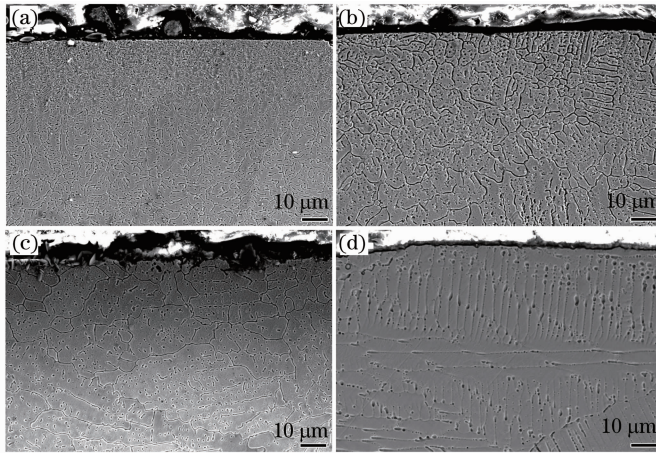


图 2 Fe_xCoCrAlCu 激光合金化层截面组织形貌。(a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1$; (d) $x=2$

Fig. 2 Cross-section microstructure of Fe_xCoCrAlCu laser alloying coatings. (a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1$; (d) $x=2$

表 1 Fe、Co、Cr、Al 和 Cu 元素的原子半径

Table 1 Atomic radius of Fe, Co, Cr, Al and Cu

Element	Fe	Co	Cr	Cu	Al
Atomic radiu / (10^{-10} m)	1.24	1.25	1.25	1.28	1.43

图 3 为 FeCoCrAlCu 激光高熵合金化层背散射电子像和元素面分布。表 2 为合金化层中枝晶间和

枝晶内 A、B 区域成分 EDS 分析结果。可以看出,主元 Fe、Co、Cr 主要富集于枝晶内,Al 基本均布于涂层中,合金化层内 Cu 元素在枝晶间出现了显微偏析现象,但未形成金属间化合物。根据非平衡凝固理论,高熔点主元(Fe、Co、Cr)易富集于先结晶凝

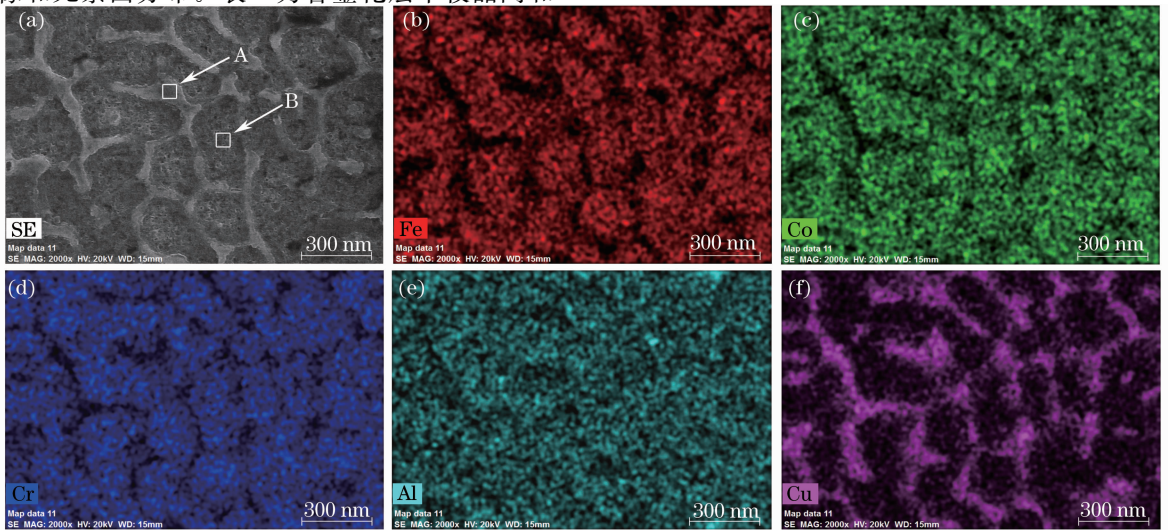


图 3 FeCoCrAlCu 激光合金化层背散射电子像及元素面分布

Fig. 3 Backscattered electron image and electro-probe microanalyzer (EPMA) elemental map of FeCoCrAlCu laser alloying coatings

固的枝晶内区域,低熔点主元 Cu 往往富集于后续结晶凝固枝晶间区域;同时,由于 Cu 与 Fe、Co、Cr 和 Al 之间的混合焓分别为 13、6、12 和 -1 kJ/mol^[9],根据吉布斯自由能^[4]

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}, \quad (1)$$

式中 H_{mix} 为混合焓, S_{mix} 为混合熵, T 为热力学温度。虽然 FeCoCrAlCu 高熵合金化涂层的混合熵较高,但 Cu 与 Fe、Co、Cr 主元的高混合焓在一定程度上抵消了高混合熵作用,导致体系吉布斯自由能增加,因此, Cu 与 Fe、Co、Cr 之间的结合力较小。此外,由于 Cu 自身晶体结构及点阵常数与合金化体系内其他主元差异较大,使得 Cu 与其他 4 种元素的结合能力减弱,从而导致 Cu 元素在枝晶间区域富集。尽管 Al 元素的熔点远低于其他 4 种主元,但由于 Al 与体系内其他主元间的混合焓较高,互溶性好,使得主元 Al 在合金化层内均匀分布。

表 2 图 3 中激光合金化层 A、B 区域的 EDS 分析结果 (原子分数, %)

Table 2 EDS results of A, B regions in the laser alloying coatings shown in Fig. 3 (atomic fraction, %)

Areas	Fe	Co	Cr	Al	Cu
A	16.39	10.62	9.91	9.82	53.26
B	35.88	22.75	20.59	10.87	9.91

3.3 激光合金化层的混合熵

图 4 为 FeCoCrAlCu/Q235 激光高熵合金化层界面组织形貌。对图中 A、B、C、D、E 和 F 各区域进行 EDS 定量成分分析,结果表明合金化层与基体界面附近各主元成分呈连续分布。根据玻尔兹曼假设,合金化体系混合熵可以表述为

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + \dots + X_n \ln X_n) = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i, \quad (2)$$

式中 R 为气体常数, X_i 为 i 主元的摩尔分数。结合 EDS 定量成分分析结果可计算出体系的熵值,表 3

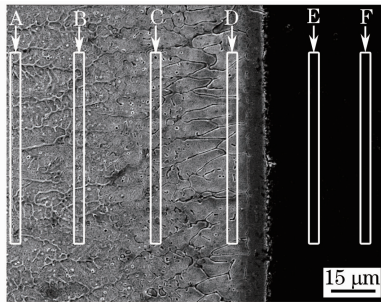


图 4 FeCoCrAlCu/Q235 激光合金化层界面组织形貌
Fig. 4 Interface microstructure of FeCoCrAlCu/Q235 laser alloying coatings

为图 4 中 A、B、C、D、E 和 F 各区域的混合熵。A、B 区域的混合熵均为 1.61R,达到了 5 主元高熵合金混合熵的标准值^[10],进一步证实了采用激光合金化法制备高熵合金涂层的可行性。C、D 处为中熵, E、F 处为低熵。研究表明, FeCoCrAlCu 高熵合金化层由表及里熵值呈高熵-中熵-低熵梯度分布,这将有利于缓解由于温度梯度引起的热应力,同时可以改善涂层与基体间的结合强度,从而获得性能优异的高熵合金涂层。

表 3 图 4 中 A、B、C、D、E 和 F 区域的混合熵

Table 3 Mixing entropy of A, B, C, D, E and F regions shown in Fig. 4

Areas	Mixing entropy
A	1.610R
B	1.610R
C	1.490R
D	0.873R
E	0.300R
F	0.299R

3.4 激光合金化层的硬度

图 5 为 Fe_xCoCrAlCu/Q235 激光高熵合金化层截面硬度分布曲线。可以看出,合金化层的平均厚度约为 700 μm,合金化层的显微硬度约为基材的 3 倍。分析认为: 1) 激光合金化的快速熔凝过程,细化了合金化层组织; 2) 各主元之间的原子半径不同增加了点阵畸变,产生了固溶强化的作用; 3) 激光合金化过程的快速熔凝有利于提高涂层的固溶极限,进一步增强了固溶强化的作用,从而有利于合金化层硬度的提高。值得注意的是随着合金化层内主元 Fe 含量的增加,涂层的显微硬度呈下降趋势。根据合金化层 X 射线衍射分析结果,随着主元 Fe 含量的增加, BCC 固溶体的点阵畸变程度逐渐降低,弱化了固溶强化的作用,同时随着主元 Fe 含量

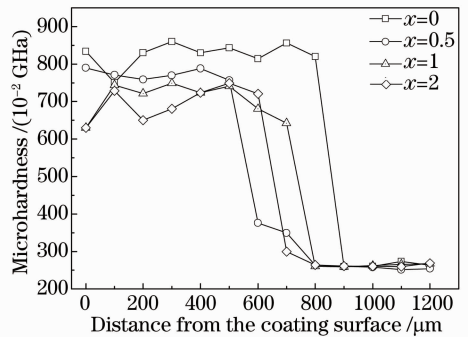


图 5 FeCoCrAlCu/Q235 激光合金化层截面硬度分布曲线
Fig. 5 Cross-section microhardness curves of FeCoCrAlCu/Q235 laser alloying coating

的增加,其细晶强化作用减弱,使得合金化层硬度呈下降趋势。

4 结 论

1) 不同 Fe 含量的 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ 激光高熵合金化层均为具有单一 BCC 结构的固溶体,合金化层由表及里体系混合熵呈高熵-中熵-低熵的梯度变化。

2) 不同 Fe 含量的 $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ 激光高熵合金化层组织形态均为典型的枝晶组织,随着 Fe 含量的增加,枝晶尺寸呈逐渐增大趋势。合金化层组织出现了部分显微成分偏析,Cu 在枝晶间富集,Fe、Co、Cr 主要分布于枝晶内,Al 均匀分布于涂层中。

3) $\text{Fe}_x\text{CoCrAlCu}/\text{Q235}$ 激光高熵合金化层的硬度约为 Q235 钢材的 3 倍,随着 Fe 含量的增加,涂层的显微硬度呈下降趋势。

参 考 文 献

- 1 Wu Qiwen, Ma Mingxing, Zhu Tianhui, *et al.*. Influences of Nb and Cr on in situ particle reinforced Fe-matrix composite coating by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(7): 0703004.
吴绮雯, 马明星, 朱天辉, 等. 铌、铬对激光熔覆原位合成颗粒增强铁基复合涂层的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(7): 0703004.
- 2 Li Jianing, Gong Shuili, Wang Xichang, *et al.*. Physical and surface performance of laser clad Ni based coating on a TA15-2 alloy[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1103008.
李嘉宁, 巩水利, 王西昌, 等. TA15-2 合金表面激光熔覆 Ni 基涂层物理与表面性能[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1103008.
- 3 Xu Guojian, Yin Deyang, Hang Zhengxiang, *et al.*. Functionally gradient material coating of Co-based alloy and VC using laser cladding[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(6): 061404.
徐国建, 殷德洋, 杭争翔, 等. 激光熔覆钴基合金与碳化钒的功

- 能梯度层[J]. 激光与光电子进展, 2012, 49(6): 061404.
- 4 J W Yeh, Y L Chen, S J Lin, *et al.*. High entropy alloys-a new era of exploitation[J]. Materials Science Forum, 2007, 560: 1-9.
- 5 C H Lin, J G Duh, J W Yeh. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(14): 6304-6308.
- 6 L M Wang, C C Chen, J W Yeh, *et al.*. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_y\text{Si}_z\text{AlTi}_{0.2}$ high entropy alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126(3): 880-885.
- 7 N H Tariq, M Naeem, B A Hasan, *et al.*. Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 556(15): 79-85.
- 8 S T Chen, W Y Tang, Y F Kuo, *et al.*. Microstructure and properties of age-hardenable $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(21-22): 5818-5825.
- 9 Y Zhang, Y J Zhou, J P Lin, *et al.*. Solid solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-535.
- 10 Chen Min, Liu Yuan, Li Yanxiang, *et al.*. Microstructure and mechanical properties of AlTiFeNiCuCr_x high entropy alloy with multi principal elements[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(10): 1020-1024.
陈 敏, 刘 源, 李言祥, 等. 多主元高熵合金 AlTiFeNiCuCr_x 微观结构和力学性能[J]. 金属学报, 2007, 43(10): 1020-1024.
- 11 H Zhang, Y Pan, Y Z He. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy by laser cladding[J]. Materials and Design, 2011, 32(4): 1910-1915.
- 12 Zhang Song, Zhang Chunhua, Sun Taili, *et al.*. Study on Microstructure and corrosion resistance of laser cladding Co-based alloy[J]. Chinese J Lasers, 2001, 28(9): 860-864.
张 松, 张春华, 孙泰礼, 等. 激光熔覆钴基合金组织及其腐蚀性能[J]. 中国激光, 2001, 28(9): 860-864.
- 13 Ding Yangxi, Dong Jie, Sun Xiaolong. Microstructure and properties of laser alloying with Al-Cu powders on AZ31B magnesium alloy[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(12): 1203006.
丁阳喜, 董 杰, 孙晓龙. AZ31B 镁合金表面激光合金化 Al-Cu 涂层制备及其性能研究[J]. 中国激光, 2012, 39(12): 1203006.

栏目编辑:张浩佳