

# FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金激光熔覆层组织的共晶化行为及耐磨耐蚀机理

周子钧, 姜芙林\*, 杨发展, 王玉玲, 杨勇, 宋鹏芳, 仲照琳

青岛理工大学机械与汽车工程学院激光绿色智能制造技术重点实验室, 山东 青岛 266520

**摘要** 针对 42CrMo 材质舰船舵轴等海工装备在高盐、潮湿、重载环境下的表面腐蚀、磨损问题, 本团队利用激光熔覆技术在 42CrMo 基体表面制备 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层, 探究了 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金激光熔覆层在不同激光功率下的组织共晶化及其对耐磨性与耐蚀性的强化机理。研究表明: FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金激光熔覆层呈现由 FCC 相和 Laves 相组成的不完全共晶组织形态; 适当提高激光功率可以促进组织的共晶化, 特别是当激光功率为 1400 W 时, 高熵合金熔覆层中部呈现为层状间距约为 86 nm 的纳米共晶组织; 过高的激光功率导致基体中的 Fe 元素对高熵合金熔覆层的稀释作用增强, 减弱了 Mo 和 Nb 对组织共晶化的促进作用; 激光熔覆功率的增加会增强基体元素对熔覆层的稀释作用, 降低熔覆层的平均硬度, 当激光熔覆功率为 1200 W 时熔覆层具有最高的显微硬度 665.8 HV1.0 (约为基体的 2.34 倍); 与基体相比, FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层具有良好耐磨性与耐蚀性, 激光功率为 1400 W 时层状交替排列的共晶组织和氧化物薄膜使得熔覆层的耐磨性显著增强, 磨损率为 0.079 mm<sup>3</sup>·N<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>; 当激光功率为 1300 W 时, 熔覆层具有最低的自腐蚀电流密度 1.716×10<sup>-6</sup> A·cm<sup>-2</sup>。FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金激光熔覆层的腐蚀机理为 FCC 相优先腐蚀, 共晶组织的存在在一定程度上降低了熔覆层的耐蚀性; 具有良好共晶组织的熔覆层(1400 W)的耐蚀性相对有所降低, 自腐蚀电流密度为 4.332×10<sup>-6</sup> A·cm<sup>-2</sup>。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 高熵合金; 激光功率; 共晶组织

**中图分类号** TG174.4; TG113.12

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL220498

## 1 引言

2004 年叶均蔚教授提出的高熵合金(HEAs)设计理念打破了传统合金设计的瓶颈, 拓宽了多主元合金的应用领域。高熵合金通常由 5~13 种元素组成, 每种元素的原子分数在 5%~35% 之间<sup>[1]</sup>。由于高熵效应, 高熵合金通常由体心立方(BCC)和面心立方(FCC)固溶体组成, 不存在复杂的金属间化合物。另外, 由于固溶强化、晶格畸变、缓慢扩散等效应, 高熵合金表现出了优良的性能, 如较高的强度和硬度<sup>[2-3]</sup>、良好的延展性与耐磨性<sup>[4-5]</sup>、优异的耐蚀性和抗氧化性能<sup>[6-7]</sup>等, 这些特性使其在机械制造、车辆船舶、航空航天等重要工程领域具有广阔的应用前景和巨大的发展潜力。

激光熔覆技术具有加工过程快热快冷、基材热变形小、熔覆层稀释率低且可与基材形成良好的冶金结合等特点, 是金属材料表面制备高熵合金涂层的有效方式之一<sup>[8-19]</sup>。王同敏教授团队<sup>[9]</sup>发现, 在海水中, AlCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>W<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.75</sub> 激光熔覆层比基体 Q235 钢和

SUS304 具有更好的耐磨性和耐蚀性。崔秀芳教授团队<sup>[10]</sup>制备的 FeCrCoAlMn<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.1</sub> 熔覆层的耐磨性比基材 316L 不锈钢提高了近 4 倍, 而且其在 NaCl 溶液中具有更好的耐蚀性。周芳教授等<sup>[11]</sup>发现, 添加硅后, MoFeCrTiW 高熵合金熔覆层中生成的金属间化合物有利于耐磨性的提高。利用激光熔覆技术制备的高熵合金熔覆层与基体相比具有更加优异的耐磨性与耐蚀性, 可有效延长金属零件的服役寿命, 减少金属资源的浪费, 符合当前绿色制造的理念。

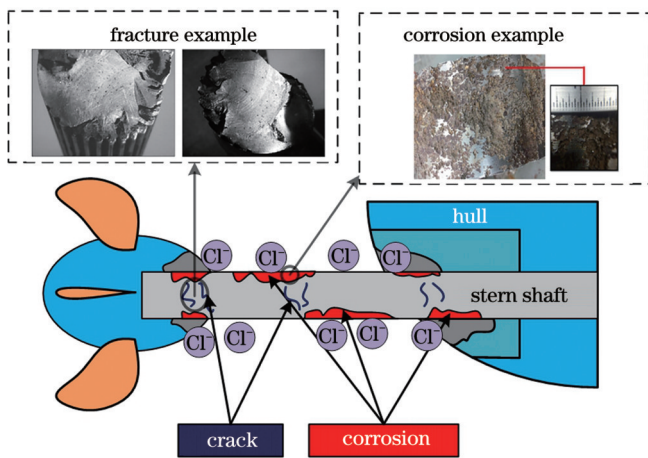
如图 1 所示, 以舰船舵轴为代表的海工装备件长期服役于重载、高盐、高湿海洋环境下, 其表面腐蚀及磨损是其主要的失效形式<sup>[20-21]</sup>。与海水直接接触的舰船舵轴易受 Cl<sup>-</sup> 侵袭而发生腐蚀, 而腐蚀区域易成为结构缺陷, 最终在应力集中与波动载荷作用下发生疲劳断裂<sup>[22-23]</sup>。另外, 密封处若有海水渗入, 将会加剧腐蚀, 造成严重损失。舰船舵轴运转时的振动与冲击会加剧舵轴磨损<sup>[24]</sup>。

42CrMo 钢具有较高的强度以及良好的韧性和耐磨性, 已被广泛应用于制造舰船舵轴等海工装备件<sup>[25]</sup>。

收稿日期: 2022-01-17; 修回日期: 2022-03-08; 录用日期: 2022-04-02; 网络首发日期: 2022-04-12

基金项目: 山东省重点研发计划(2019GNC106102)、山东省自然科学基金(ZR2019MEE059, ZR2021ME198)

通信作者: \*jiangfl@qut.edu.cn

图 1 舰船艉轴失效形式<sup>[20-21]</sup>Fig. 1 Failure mode of ship stern shaft<sup>[20-21]</sup>

为保证 42CrMo 舰船艉轴等海工装备的服役寿命,需对其进行表面强化与改性,以提高其耐蚀性、耐磨性、断裂韧性。电镀、喷涂等传统的表面防护手段会产生大量废水废料,而玻璃钢等耐腐蚀材料的加工过程会对人体产生一定危害,与我国当前的绿色发展理念不符。若能利用激光熔覆技术在舰船艉轴表面制备高熵合金熔覆层,不仅可以显著提高艉轴表面的使用性能,还不会产生废水废料,具有一定的经济价值以及重要的生态价值。

高熵合金至少由 5 种金属元素组成,各种元素的不同组合使得高熵合金种类繁多、绚丽多彩,如何在众多的高熵合金中选择适合舰船艉轴表面改性的材料格外重要。与 304 不锈钢相比,FeCoNiCrNb<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$ ) 共晶高熵合金具有更好的耐蚀性<sup>[26]</sup>。由于纳米共晶组织对点蚀的抑制作用以及腐蚀表面致密的氧化膜,FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub> 共晶高熵合金在 1 mol/L NaCl 溶液中具有比其他高熵合金以及传统金属材料更优异的耐蚀性<sup>[27]</sup>。显微组织的细化可以促进厚而致密的钝化膜的形成,进一步增强 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub> 共晶高熵合金的耐蚀性<sup>[28]</sup>。FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub> 共晶高熵合金的抗压断裂强度、断裂应变和断裂韧性分别为 2300 MPa、23.6% 和 15 MPa·m<sup>0.5</sup><sup>[29-30]</sup>。另外,在 900 °C 退火处理后,FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub> 共晶高熵合金的层状共晶组织保持稳定,抗压断裂强度在 2000 MPa 以上<sup>[31]</sup>。

综上所述,FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub> 共晶高熵合金具有优异的耐蚀性和强韧性,是实现舰船艉轴表面绿色改性的理想材料。在固定的高熵合金体系中添加新元素后,物相与显微组织的改变通常会改善高熵合金的使用性能。为了提高 42CrMo 舰船艉轴等海工装备承载件的服役寿命与使用价值,本团队在 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub> 高熵合金的基础上加入适量对组织共晶化、耐蚀性、耐磨性和强韧性有促进作用的钼元素<sup>[32-33]</sup>,并利用激光熔覆技术在 42CrMo 钢表面制备了具有纳米级间距层状共

晶组织的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层,获得了兼具优异耐蚀性和力学性能的海工装备用高熵合金熔覆层;探究了不同激光功率下 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层组织的共晶化行为及其耐磨、耐蚀机理,为开发性能更加优异的 FeCoNiCrNbMo 共晶高熵合金体系提供了参考。

## 2 试验方法

基体 42CrMo 钢的尺寸为 7.5 cm × 1.5 cm × 1 cm,其化学成分<sup>[34]</sup>如表 1 所示。先用 150 目和 400 目 SiC 砂纸对基体表面进行打磨,去除表面的氧化物和锈蚀。用 38~74 μm 商业纯金属粉末按物质的量比配制 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金粉末,然后将合金粉末置于行星式球磨机中以 65 r/min 的速度研磨 1 h。将无水乙醇作为黏合剂,将合金粉末预置在基体表面,形成 6.5 cm × 1 cm × 0.1 cm 的粉末床,然后在 100 °C 下烘干 2 h。

表 1 42CrMo 钢的化学成分<sup>[34]</sup>Table 1 Chemical composition of 42CrMo steel<sup>[34]</sup>

Element	Mass fraction / %
C	0.42
Cr	1.12
Mn	0.65
Si	0.28
Mo	0.22
Fe	Bal.

使用 FL020 光纤激光器在氩气氛围下进行激光熔覆,激光光斑直径为 4 mm,扫描速度为 3 mm/s,激光功率分别为 1200、1300、1400、1500、1600 W。熔覆完成后,用线切割机将试样切成 4 块,进行不同的性能检测。

依次用 150 目、400 目、600 目、800 目、1000 目、1200 目、1500 目和 2000 目砂纸对熔覆层进行打磨,然后使用粒径为 0.5 μm 的金刚石研磨膏进行抛光,并用王水(用盐酸和硝酸按体积比为 3:1 配制而成)进行腐蚀,腐蚀时间为 60 s。采用扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层的微观结构;采用 X 射线能谱仪(EDS)检测熔覆层中的元素分布;对高熵合金熔覆层中部进行微区 X 射线衍射(XRD),表征其物相组成。

用 HV-1000 显微硬度计测量高熵合金熔覆层的硬度,加载载荷为 9.8 N,保载时间为 10 s,从熔覆层顶部垂直向下每隔 0.2 mm 取 3 个测试点(点与点之间的水平间隔为 0.4 mm),以 3 点的平均硬度作为该处的硬度。

使用多功能摩擦磨损试验机对高熵合金熔覆层和基体进行摩擦磨损测试。试验前,先用砂纸将熔覆层打磨至中部位置,对磨件采用直径为 9.525 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球。摩擦磨损试验时间为 30 min,加载载荷为 20 N,往复运动行程为 6 mm,频率为 2 Hz。用扫描电子显微镜对熔覆层的表面磨损形貌进行观察,并用

能谱仪检测磨损表面的元素分布。用激光共聚焦显微镜测量磨损表面的三维轮廓,并使用配套的分析软件将磨痕的二维平均轮廓曲线导出。用式(1)计算熔覆层与基体的磨损率<sup>[4]</sup>。每组样品进行三次摩擦磨损试验,以保证结果的可重复性。

$$W = \frac{V}{F \cdot L}, \quad (1)$$

式中:  $W$  为磨损率,单位为  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $V$  为磨损损失体积,单位为  $\text{mm}^3$ ,通过对平面磨痕轮廓曲线进行积分并乘以磨损行程求得;  $F$  为载荷,  $F=20 \text{ N}$ ;  $L$  为磨损行程,  $L=6 \times 10^{-3} \text{ m}$ 。

在高熵合金熔覆层摩擦磨损试样表面取 3 个点进行纳米压痕试验,加载载荷为 100 mN,以 3 点的平均值作为最终结果。

用电火花线切割机将高熵合金熔覆层试样切割成表面尺寸为  $0.8 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$  的试样,并用环氧树脂包裹试样,只露出熔覆层表面。使用三电极电化学工作站测试熔覆层试样和基体试样在 3.5% NaCl (质量分数) 溶液中的极化曲线。高熵合金熔覆层试样或基体试样作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极。开路电压 (OCP) 测试时间为 30 min。极化曲线测量电位为  $-1.5 \sim 1.5 \text{ V}$ ,扫描速度为  $2 \text{ mV/s}$ 。电化学试验结束后用扫描电子显微镜观察试样的腐蚀形貌。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 物相组成和显微组织

从图 2 所示的 XRD 结果来看,不同激光功率下制备的  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层的物相均由面心立方固溶体 (FCC 相) 和  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  型 Laves 相组成。FCC 相是  $\text{FeCoNiCr}$  系高熵合金的重要组成相。Laves 相的形成原因主要是 Nb 与其他元素之间的混

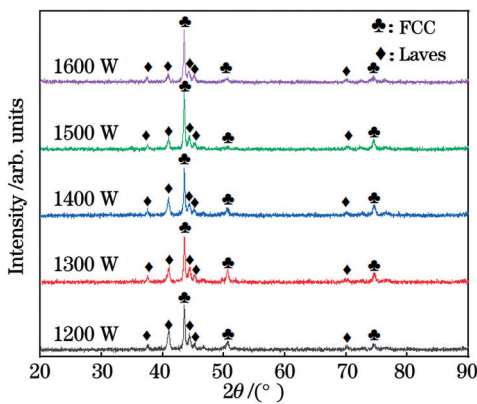


图 2 不同激光功率下制备的  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层的 XRD 结果

Fig. 2 XRD results of  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  high-entropy alloy cladding layer prepared at different laser powers

合焓负值更大 (如表 2 所示),对其他元素原子具有较强的吸引力,不利于固溶体的形成。Nb 的添加促进了 Laves 相的形成<sup>[4, 35]</sup>。

表 2 元素的二元混合焓<sup>[35]</sup>  
Table 2 Element binary mixing enthalpy<sup>[35]</sup>

Element	unit: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$					
	Fe	Co	Ni	Cr	Nb	Mo
Fe		-1	-2	-1	-16	-2
Co	-1		0	-4	-25	-5
Ni	-2	0		-7	-30	-7
Cr	-1	-4	-7		-7	0
Nb	-16	-25	-30	-7		-6
Mo	-2	-5	-7	0	-6	

图 3 为不同激光功率下制备的  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$

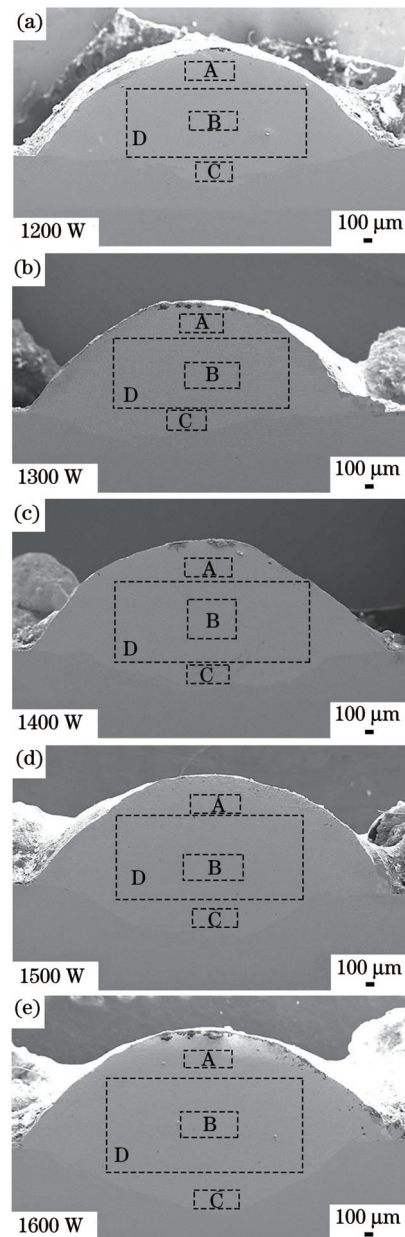


图 3 不同激光功率下制备的  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层横截面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  high-entropy alloy cladding layer prepared at different laser powers

高熵合金熔覆层横截面的 SEM 图片,可以看出各熔覆层均比较光滑,无裂纹、气孔等缺陷。随着激光功率增大,熔池深度明显增加,基体对高熵合金熔覆层的稀释作用增强。如表 3 所示,由于激光熔覆快速加热快速

冷却的特点,熔覆层顶部(A区)、中部(B区)、底部(C区)的元素含量略有不同。相较于其他五种元素,Fe 元素在顶部、中部、底部这三个区域的含量变化较为明显,底部区域的 Fe 含量较多。

表 3 不同激光功率下制备的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层不同位置处的元素含量

Table 3 Element content in different regions of FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer prepared at different laser powers

Power / W	Region in Fig. 3	Atomic fraction / %					
		Fe	Co	Ni	Cr	Nb	Mo
1200	A	37.21	16.65	16.40	17.02	8.89	3.83
	B	32.41	18.93	18.83	16.13	9.52	4.17
	C	38.89	16.24	16.20	15.04	10.34	3.28
1300	A	31.96	19.85	19.90	16.41	8.57	3.34
	B	32.48	19.13	19.96	16.25	8.70	3.50
	C	36.52	16.90	17.81	14.73	10.19	3.86
1400	A	32.23	18.27	20.12	16.92	8.95	3.51
	B	31.13	18.03	20.08	16.68	10.43	3.66
	C	36.43	16.93	18.15	14.08	10.84	3.56
1500	A	37.95	18.33	18.31	14.54	7.64	3.25
	B	37.10	16.76	19.92	15.14	7.77	3.22
	C	44.36	15.51	14.00	13.32	9.42	3.39
1600	A	45.17	15.47	15.77	12.80	7.69	3.11
	B	42.11	16.20	15.71	13.07	9.42	3.49
	C	46.53	14.21	12.97	12.74	10.11	3.44

本文用图 3 所示 D 区域的元素含量代表整个高熵合金熔覆层的元素含量。不同激光功率下制备的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层中各元素的含量如表 4 所示。由于基体在激光熔覆过程中熔化,基体

中的 Fe 元素大量涌入熔覆层,使得各熔覆层的 Fe 含量明显高于最初的设定值。随着激光功率增大,熔覆过程中熔池吸收的能量增多,导致基体对熔覆层的稀释作用增强,因此熔覆层中的 Fe 含量进一步增多。

表 4 不同激光功率下制备的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 熔覆层中各元素的含量

Table 4 Each element content in FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> cladding layer prepared at different laser powers

Power / W	Atomic fraction / %					
	Fe	Co	Ni	Cr	Nb	Mo
1200	33.61	16.70	20.23	16.19	9.63	3.64
1300	33.89	17.68	18.28	16.80	9.49	3.86
1400	33.90	18.65	17.05	16.03	10.58	3.79
1500	39.30	17.73	16.22	15.01	8.16	3.58
1600	42.70	14.96	15.46	13.57	9.52	3.79
Nominal composition	21.05	21.05	21.05	21.05	10.52	5.26

不同激光功率下制备的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层的上部、中部、下部均由暗相 A、明相 B、共晶组织 C 三部分组成,如图 4 所示。高熵合金熔覆层中部暗相 A 和明相 B 的元素含量如表 5 所示,可以看出 Fe、Co、Ni、Cr 在两相之间的分布较为均匀,而 Nb

和 Mo 则明显富集于明相 A 中。香港城市大学的杨勇教授团队<sup>[27]</sup>和大连理工大学的卢一平教授团队<sup>[36]</sup>曾指出,在 Laves 相与 FCC 相组成的共晶高熵合金中,Nb 主要分布在 Laves 相中,在 FCC 相中含量极低。本次试验的 XRD 结果显示 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆

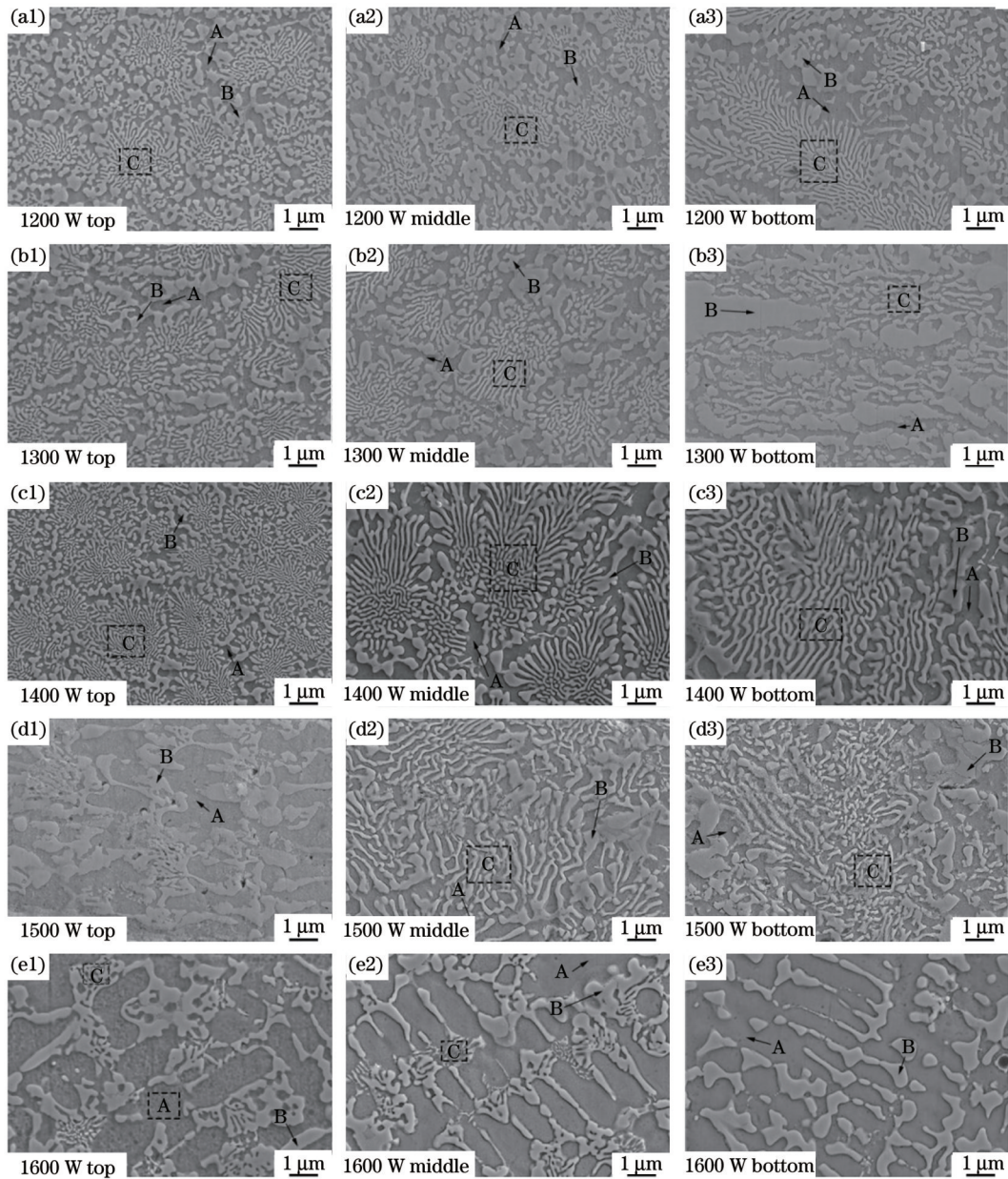


图 4 不同激光功率下制备的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层的显微组织

Fig. 4 Microstructures of FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer prepared at different laser powers

层由 FCC 相与 Laves 相组成,EDS 结果显示 A 相中的 Nb 含量相对较低,而 B 相中的 Nb 含量相对较高。因此,结合 XRD 与 EDS 的结果可以确认暗相 A 为 FCC 相,明相 B 为 Laves 相。FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层中有利 FCC 相形成的 Fe、Co、Ni、Cr 元素的含量较高,在熔池凝固过程中 FCC 相优先形核生长<sup>[29]</sup>。随着熔池温度逐渐降低,Nb 元素开始与其他金属元素结合,生成的 Laves 相与 FCC 相耦合生长,形成板层状共晶组织。从图 4 所示的各熔覆层中部的显微组织照片可以看出,1200 W 与 1300 W 激光功率下制备的熔覆层中以板层状交替排列的共晶组织较少且分散排布。这是因为较低的激光功率导致熔池温度较低,在熔池的快速冷却凝固过程中没有足够的能量维持共晶组织以板层状耦合生长,大量的 Laves 相无法与 FCC 相耦

合生长成长条状组织,因此便以块状形式凝固。当激光功率升至 1400 W 和 1500 W 时,熔池吸收的激光能量增多,凝固过程中 Laves 相有更多的机会与 FCC 相耦合生长,形成连续分布的共晶组织。当激光功率增大到 1600 W 时,熔覆层中几乎不存在 FCC 相与 Laves 相交替排列的板层状共晶组织,这与过高的激光功率引起高熵合金熔覆层成分改变有关。如表 4 所示,熔覆层中过多的 Fe 元素削弱了 Nb 和 Mo 对 Laves 相形成的促进作用,Laves 相含量减少且生长动力不足,无法与 FCC 相耦合生长成共晶组织。因此,适当提高激光功率可以明显改善共晶组织。一方面,激光功率的改变会导致熔池温度、冷却速率等发生变化,影响熔覆层的组织形态;另一方面,只有在适宜的成分下合金体系才能呈现出最佳的共晶组织<sup>[4]</sup>。整体来看,在

表 5 不同激光功率下制备的高熵合金熔覆层中 A 相和 B 相的元素含量

Table 5 Element content of phases of A and B in FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer prepared at different laser powers

Power /W	Phase	Atomic fraction /%					
		Fe	Co	Ni	Cr	Nb	Mo
1200	A	31.89	20.32	23.57	19.27	2.65	2.44
	B	28.09	19.90	21.55	17.94	8.23	4.30
1300	A	36.14	18.35	21.57	18.27	3.53	2.14
	B	27.32	19.48	15.62	13.18	17.04	7.37
1400	A	39.27	17.13	20.08	16.59	4.74	2.17
	B	29.87	17.91	14.23	11.89	19.21	6.90
1500	A	45.56	16.10	17.59	15.03	3.37	2.36
	B	33.79	16.68	13.51	11.32	17.91	6.78
1600	A	47.50	16.40	16.50	15.28	1.91	2.40
	B	32.90	16.49	12.08	11.32	19.53	7.69

1400 W 激光功率下制备的高熵合金熔覆层具有形态最佳的板层状共晶组织(中部共晶组织的层状间距约为 86 nm)。这是因为在该激光功率下制备的熔覆层的实际成分更贴近该合金体系的共晶成分点。温度梯度和凝固速率对合金的显微组织具有重要影响<sup>[37-38]</sup>。另外,即使是元素含量的细微变化也会导致共晶组织发生亚共晶→共晶→过共晶转变,表现出截然不同的特征<sup>[4]</sup>。激光熔覆快热快冷的特征使得

FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub>高熵合金熔覆层上部、中部、下部三个区域的元素含量、温度梯度和凝固速率存在差异,进而导致组织形态略有差别。熔覆层下部较高的 Fe 元素含量进一步使高熵合金偏离共晶成分点,且下部凝固速率较低,因此此处的共晶组织相对减少且结构比较松散。

### 3.2 显微硬度

结合图 5(a)所示的硬度打点位置以及图 5(b)所

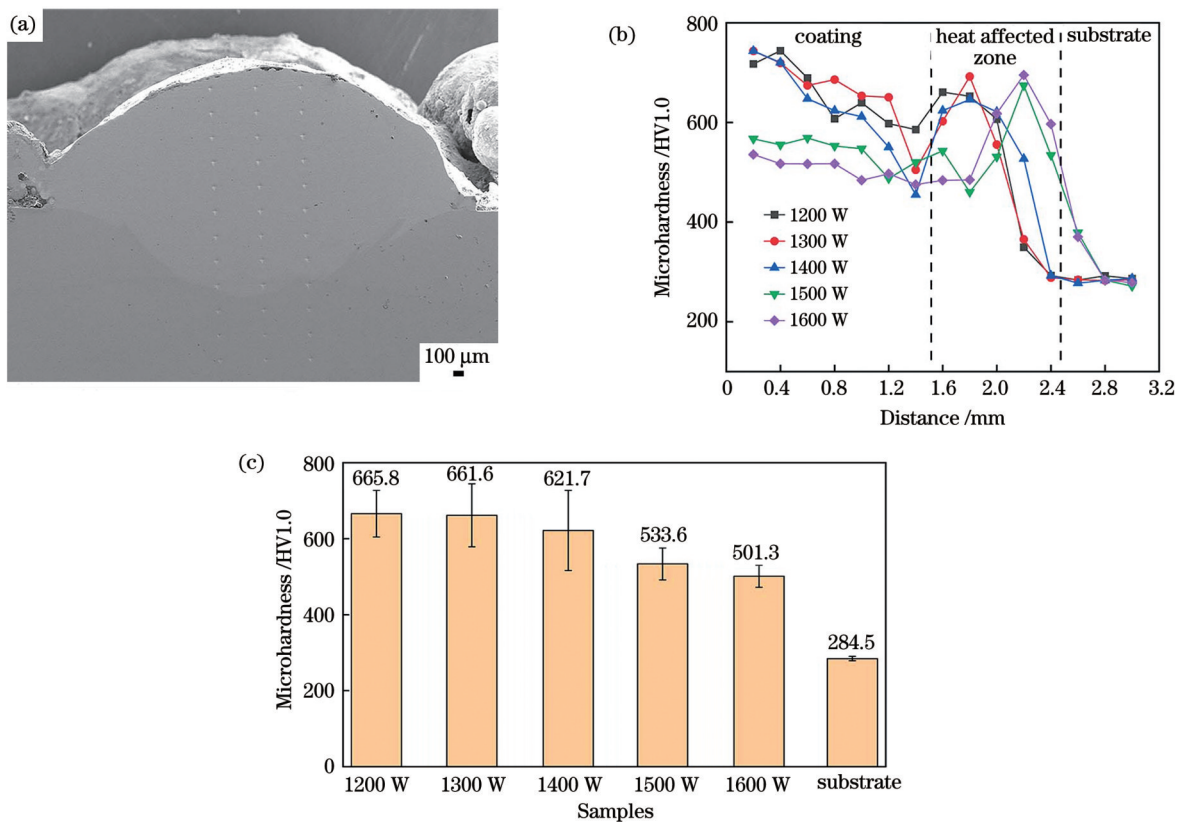


图 5 显微硬度测试结果。(a)显微硬度测试位置;(b)显微硬度曲线;(c)熔覆层的平均显微硬度

Fig. 5 Microhardness test results. (a) Microhardness test position; (b) microhardness curve; (c) average microhardness of cladding layer

示的各熔覆层的硬度曲线可以发现,不同激光功率制备的FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub>高熵合金熔覆层的显微硬度在熔覆层与基体结合区附近明显下降,但在热影响区又明显上升。一方面,如图6所示,在熔覆层与基体结合区,Fe和Cr元素的含量增加而其他元素含量降低,从而降低了硬度;另一方面,相较于顶部与中部,熔覆层底部的共晶组织减少,而且结构松散、间距增大,因此底部硬度下降<sup>[39-40]</sup>。由于激光熔覆快热快冷的特点,熔覆过程中热影响区上层经历了类似于淬火的快速升温、快速冷却过程。苏辉等<sup>[41]</sup>发现42CrMo钢激光淬火后形成了深度在2 mm以上、显微硬度约为660 HV5.0的淬硬层。焦咏翔等<sup>[42]</sup>发现激光淬火后

的42CrMo钢硬度可达851.5 HV0.2,淬火深度可达0.6 mm。如图5(b)所示,各试样热影响区的峰值显微硬度约为700 HV1.0,热影响区深度约为0.8 mm,与苏辉和焦咏翔等得到的结果类似。硬度在热影响区急剧上升的原因是熔覆过程中热影响区经历了淬火。如图5(c)所示,随着激光功率增大,基体对熔覆层的稀释作用增强,导致熔覆层的平均硬度降低。1200 W功率下制备的熔覆层具有最高的平均显微硬度665.8 HV1.0,约为基体显微硬度(284.5 HV1.0)的2.34倍;1600 W功率下制备的熔覆层的显微硬度最低,但这也远远大于基体的显微硬度,是基体显微硬度的1.76倍。

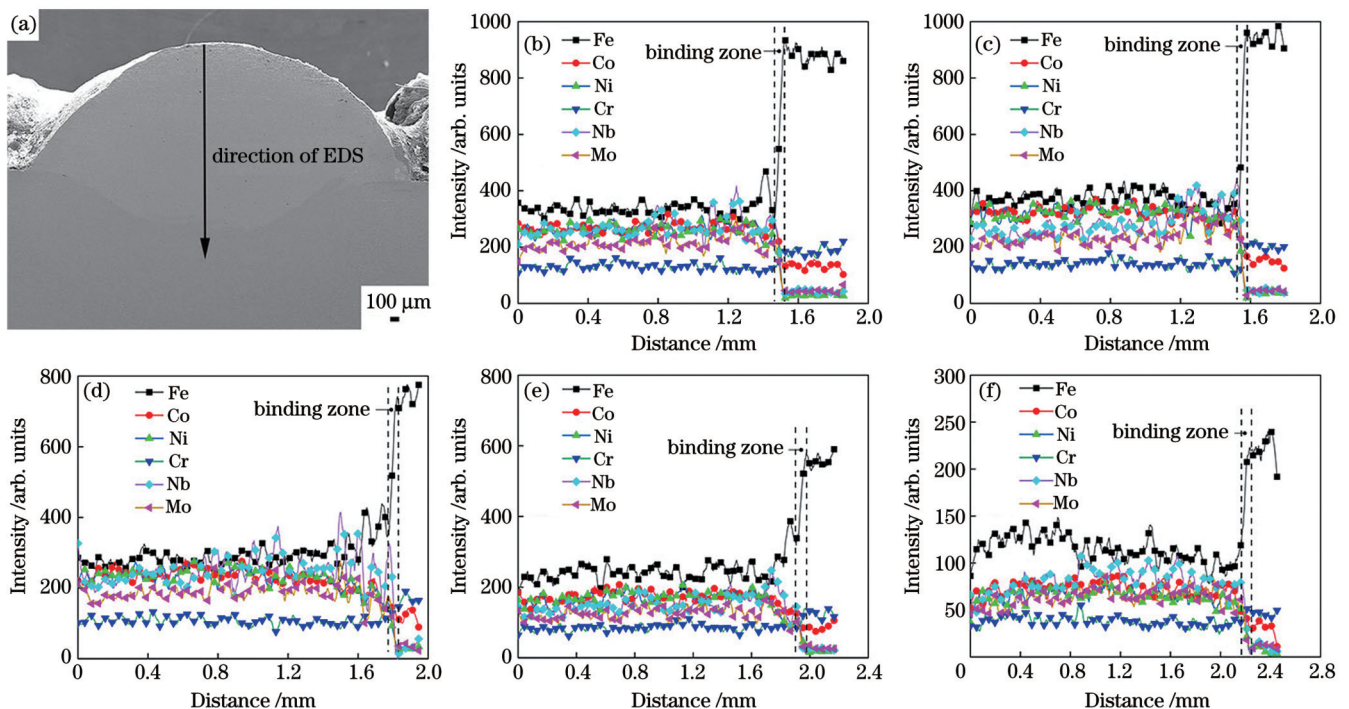


图6 不同激光功率下制备的FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub>高熵合金熔覆层顶部的元素分布。(a)EDS线扫描方向;(b)1200 W;(c)1300 W;(d)1400 W;(e)1500 W;(f)1600 W

Fig. 6 Element distributions of top of FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer prepared at different laser powers. (a) EDS line scanning direction; (b) 1200 W; (c) 1300 W; (d) 1400 W; (e) 1500 W; (f) 1600 W

### 3.3 摩擦磨损性能

由图7(a)可知,高熵合金熔覆层在磨损初期均表现出了摩擦因数逐渐上升的磨合阶段,大约900 s后进入稳定磨损阶段。这是因为摩擦磨损初期产生的部分碎屑颗粒黏附在熔覆层表面,阻碍了对磨件陶瓷球与熔覆层的平稳接触,导致摩擦因数增大。当碎屑颗粒积累到一定程度时,由于受到挤压与氧化作用,高熵合金熔覆层表面形成了一层具有减摩作用的氧化薄膜,摩擦过程趋于稳定<sup>[43]</sup>。氧化薄膜可以阻止下层高熵合金与对磨件Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷球直接接触,代替高熵合金参与摩擦磨损,从而有效减轻了高熵合金的磨损。由图7(b)可知,高熵合金熔覆层的平均摩擦因数均低于基体42CrMo钢,1300 W功率下制备的熔覆层具有

最低的摩擦因数0.435。

从图8(a1)~(f1)所示的高熵合金熔覆层试样与基体试样的磨损形貌可以看出,磨损表面分为深色黏着层与浅色金属表面两部分。由图9所示的磨损表面各元素分布可知O元素在深色黏着层富集,深色黏着层是氧化物薄膜。从图8(a2)~(e2)可以明显看到氧化膜上存在鱼鳞状黏着磨损痕迹以及少量犁沟,说明氧化膜参与摩擦,摩擦界面之间存在的氧化膜对高熵合金熔覆层摩擦磨损行为具有重要影响。深色氧化膜分布不均,且存在裂纹与剥落,这意味着其在摩擦磨损过程中不断破坏与生成。激光功率为1300 W时,氧化膜在熔覆层磨损表面几乎完全覆盖,起到了良好的润滑减摩效果,摩擦因数较低。表面

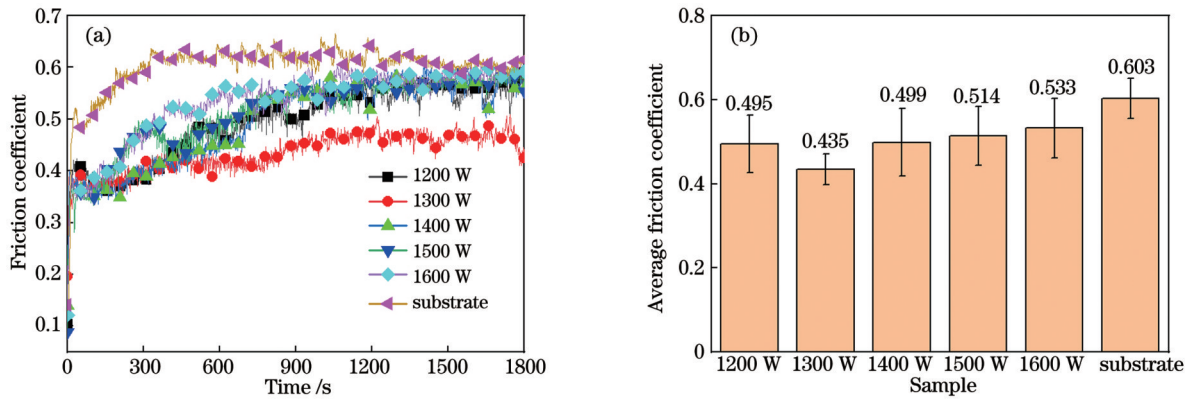


图7 基体试样以及不同激光功率下制备的FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub>高熵合金熔覆层试样的摩擦因数。(a)摩擦因数曲线;(b)平均摩擦因数

Fig. 7 Friction coefficient of substrate sample and FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer samples prepared at different laser powers. (a) Friction coefficient curve; (b) average friction coefficient

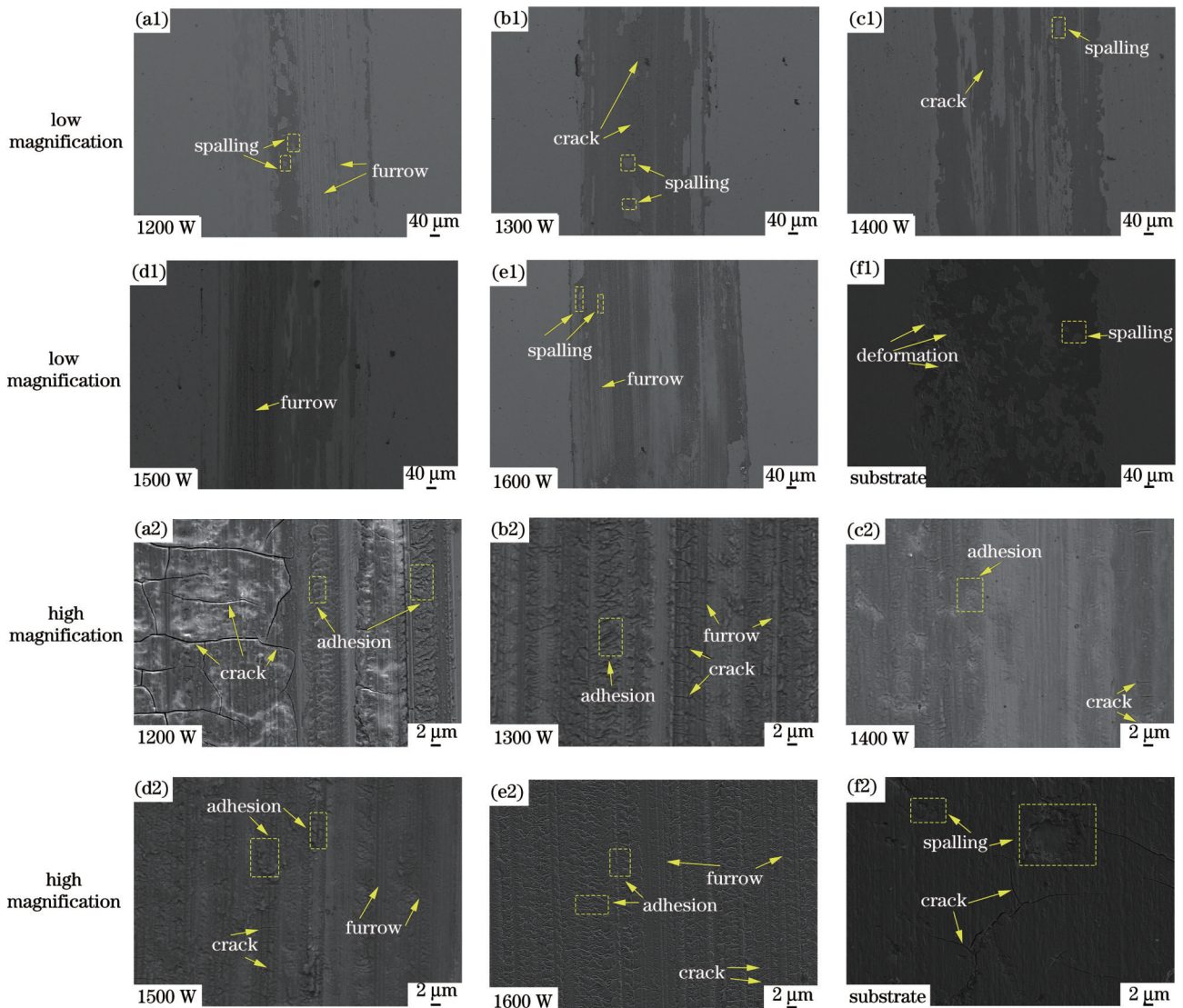


图8 基体试样以及不同激光功率下制备的FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub>高熵合金熔覆层试样磨损形貌的低倍和高倍放大图像。(a1)(a2)1200 W;(b1)(b2)1300 W;(c1)(c2)1400 W;(d1)(d2)1500 W;(e1)(e2)1600 W;(f1)(f2)基体

Fig. 8 Low magnification and high magnification images of wear morphology of substrate sample and FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer samples prepared at different laser powers. (a1)(a2) 1200 W; (b1)(b2) 1300 W; (c1)(c2) 1400 W; (d1)(d2) 1500 W; (e1)(e2) 1600 W; (f1)(f2) substrate



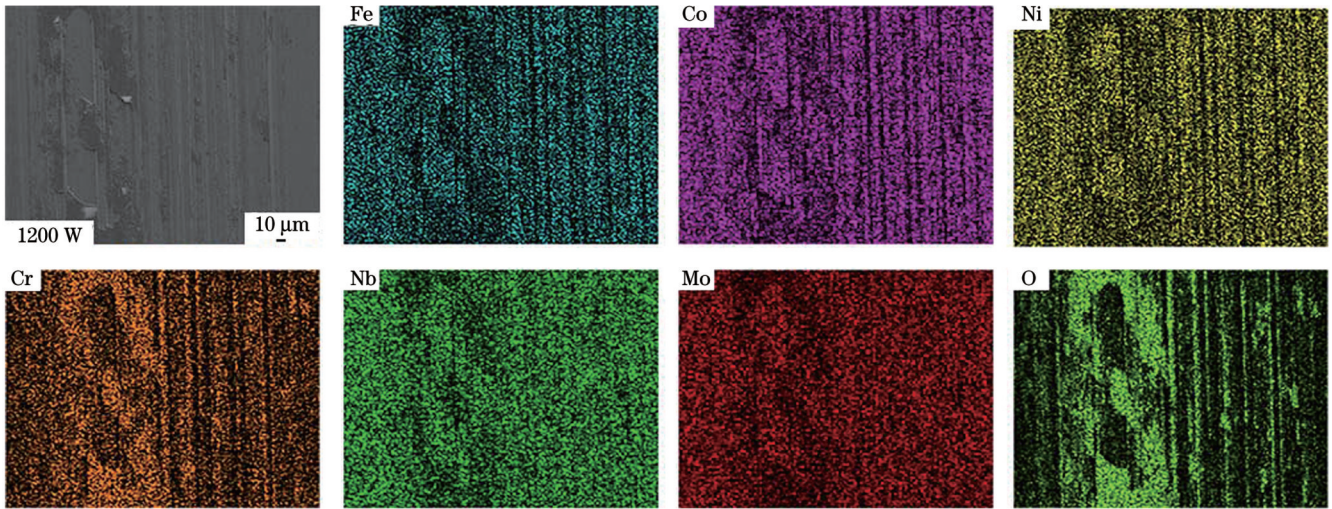


图9 磨损表面元素分布

Fig. 9 Element distribution of on wear surface

氧化膜较少的 1200 W 功率下制备的熔覆层的摩擦因数低于 1400~1600 W 功率下制备的熔覆层,说明不连续不均匀分布的氧化膜并不能有效降低摩擦因数。以上说明摩擦磨损过程中生成的氧化物薄膜有利于降低磨损。如图 8(a1)所示,1200 W 功率下制备的高熵合金熔覆层磨损表面氧化膜的分布面积较少,磨痕右侧裸露出高熵合金并存在明显的犁沟。这进一步说明深色的氧化膜在摩擦磨损过程中对下层金属起到了保护作用。高熵合金熔覆层的磨损机制为氧化磨损、黏着磨损和磨粒磨损。如图 8(f1)所示,基体 42CrMo 钢磨损表面浅色金属部分发生了严重的塑性变形,并且深色氧化膜分布散乱,因此摩擦因数较高。

图 10 为不同功率下制备的  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层试样与基体试样磨损形貌的三维图像与截面轮廓。1300 W 功率下制备的熔覆层试样具有最窄的磨痕宽度,为  $449.39 \mu\text{m}$ ,1400 W 功率下制备的熔覆层试样的磨痕最浅,为  $4.80 \mu\text{m}$ 。在所有高熵合金熔覆层中,1600 W 功率下制备的熔覆层的磨痕宽度与深度最大,耐磨性最差。从图 10(a)可以明显看出 1200 W 功率下制备的熔覆层磨痕右侧由于没有氧化膜的保护,犁沟深度较大,磨损严重。由图 11 可知高熵合金熔覆层的磨损率均小于基体,表现出良好的耐磨性。随着激光功率增大,熔覆层的磨损率先减小后增大。高熵合金熔覆层的磨损率除了与表面氧化膜有关外,还与熔覆层的显微组织有关,具有较高承载能力的硬 Laves 相与能减少材料损失的韧性 FCC 相的组合有利于减轻磨损<sup>[44-45]</sup>。激光功率会改变高熵合金熔覆层共晶组织的形成,进而影响高熵合金熔覆层的耐磨性。如图 4 所示,随着激光功率增大, $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层中板层状共晶组织先增多后减少,1400 W 功率下制备的熔覆层

中大面积的 FCC 相与 Laves 相以层状交替排列,减少了材料的磨损损失。

长期以来,硬度一直作为评判材料耐磨性的重要指标,但弹性模量也可能会对磨损行为产生重要影响<sup>[46-47]</sup>。纳米压痕试验得到的显微硬度  $H$  和有效弹性模量  $E^*$  的比值已被许多学者证明是评判材料耐磨性的重要参数。 $H/E^*$  越高,材料抵抗塑性变形与开裂的能力越强,耐磨性越优异<sup>[48-51]</sup>。纳米压痕试验数据如表 6 和图 12 所示。由图 12 可知:随着激光功率升高,高熵合金熔覆层的  $H/E^*$  值先增大后减小,磨损率则先减小后增大,磨损率与  $H/E^*$  的对应关系较好;1400 W 功率下制备的  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层的  $H/E^*$  值最高,磨损率最低。材料自身性质对耐磨性的影响固然重要,但摩擦磨损过程中生成的氧化膜也是影响耐磨性的重要因素之一。因此, $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层的摩擦磨损行为受力学性能、显微组织以及磨损表面氧化膜三个因素的综合影响。

### 3.4 耐蚀性

室温下, $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层试样和基体 42CrMo 钢试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 13 所示。由图 13 可知只有 1300 W 和 1500 W 功率下制备的高熵合金熔覆层试样存在明显的钝化特征,其他熔覆层试样处于一种伪钝化状态,即随着电压增加电流密度缓慢增加。当电压增加到 1 V 左右时,高熵合金表面的钝化膜陆续被击穿,其中 1600 W 功率下制备的高熵合金熔覆层试样具有最高的击穿电位( $E_{\text{pit}}$ ,约为 1.263 V)。由表 7 数据可知,随着激光功率增加, $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层试样的自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )先增大后减小再增大,自腐蚀电流密度( $i_{\text{corr}}$ )先减小后增大再减小。自腐蚀电流密度与试样的腐蚀速度相关<sup>[52-53]</sup>。与基体 42CrMo 钢相比, $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层试样的自

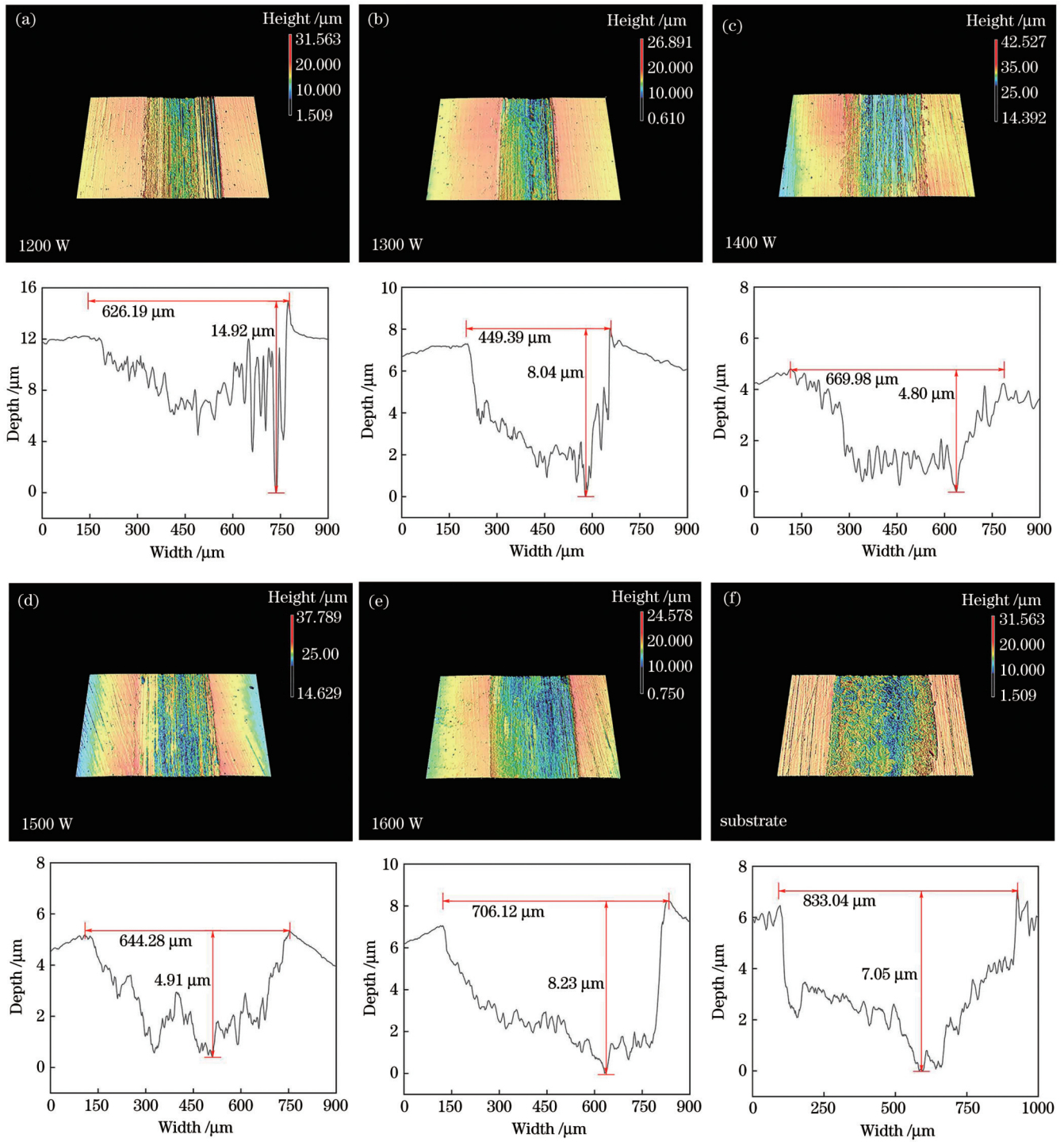


图 10 基体试样以及不同激光功率下制备的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层试样磨损表面的三维图像与轮廓曲线。(a)1200 W; (b)1300 W; (c)1400 W; (d)1500 W; (e)1600 W; (f)基体

Fig. 10 Three dimensional image and contour curve of wear surface of substrate sample and FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer samples prepared at different laser powers. (a) 1200 W; (b) 1300 W; (c) 1400 W; (d) 1500 W; (e) 1600 W; (f) substrate

腐蚀电流密度较低,具有良好的耐蚀性,1300 W 功率下制备的熔覆层试样的自腐蚀电流密度最低,具有最佳的耐蚀性。

由图 14(a)~(f)可以看出:FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 熔覆层表面较为完整,只在局部区域发生了腐蚀,腐蚀区域 B 以区域 A 为中心向外扩散;基体表面均匀腐

蚀,且腐蚀程度严重。从表 8 所示的各区域的元素含量来看,区域 A 中主要含有 O、Cr、Nb 三种元素,应该是 Cr 与 Nb 的氧化物。尽管在氩气氛围下进行激光熔覆,但无法形成密闭空间,仍有氧气混入并与抗氧化性较差的 Cr、Nb 反应。Cr、Nb 氧化物混合在一起以球形存在于高熵合金中。如图 15 所示,腐蚀区域 B

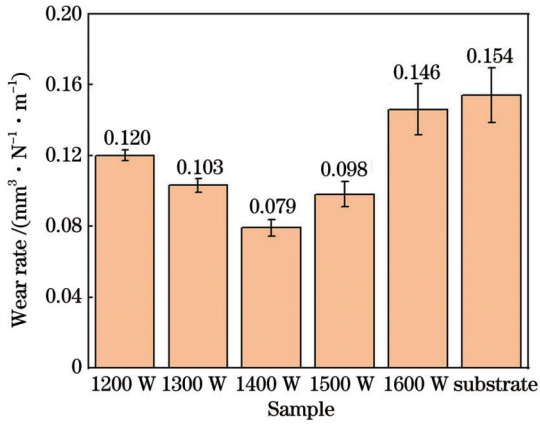


图 11 高熵合金熔覆层与基体的磨损率

Fig. 11 Wear rate of high-entropy alloy cladding layer and substrate

表 6 通过纳米压痕试验获得的高熵合金熔覆层的显微硬度  $H$  和有效弹性模量  $E^*$

Table 6 Microhardness  $H$  and effective elastic modulus  $E^*$  of high-entropy alloy cladding layer obtained by nanoindentation test

Power /W	$H$ /GPa	$E^*$ /GPa	$H/E^*$
1200	8.4534	218.3194	0.0387
1300	8.6006	217.5833	0.0395
1400	8.6966	219.5826	0.0396
1500	7.2948	214.2200	0.0341
1600	7.5393	223.9427	0.0337

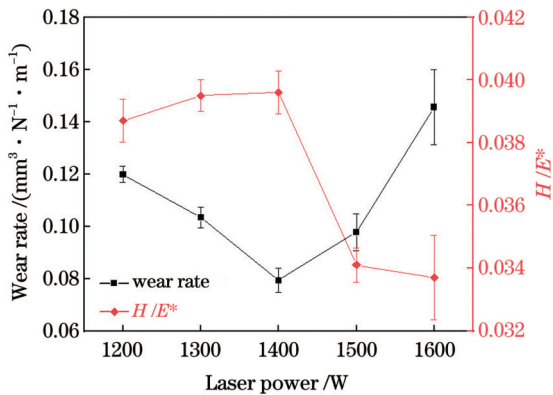


图 12 高熵合金熔覆层磨损率与  $H/E^*$  的关系

Fig. 12 Relationship between wear rate of high-entropy alloy cladding layer and  $H/E^*$

表现出了明显的层状共晶特征。与表 4 所列  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金成分相比, B 区的 Fe、Co、Ni、Cr 元素含量减小, 结合腐蚀外观可确定 FCC 相优先腐蚀。C 区域的 O 含量较少, 主要成分是高熵合金元素, 这意味着该处只发生了轻微腐蚀。杨勇教授团队<sup>[27]</sup>发现  $\text{FeCrNiCoNb}_{0.5}$  高熵合金在腐蚀过程中优先出现点蚀, 随着时间的推移, 点蚀坑周围的腐蚀逐

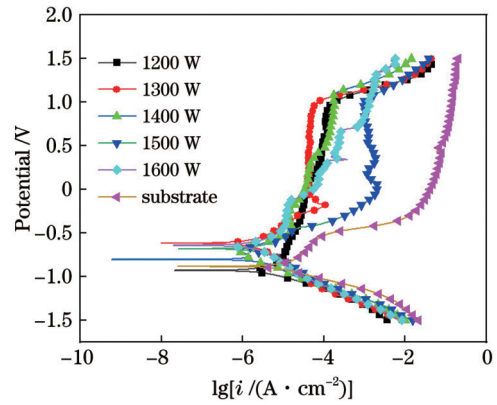


图 13  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层和基体试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 13 Polarization curves of  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  high-entropy alloy cladding layer and substrate samples in 3.5% NaCl solution

表 7  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层和基体试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学参数

Table 7 Electrochemical parameters of  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  high-entropy alloy cladding layer and substrate samples in 3.5% NaCl solution

Sample	$E_{\text{corr}}$ /V	$i_{\text{corr}}$ / ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
1200 W	-0.931	$3.506 \times 10^{-6}$
1300 W	-0.618	$1.716 \times 10^{-6}$
1400 W	-0.806	$4.332 \times 10^{-6}$
1500 W	-0.682	$2.643 \times 10^{-6}$
1600 W	-0.643	$1.930 \times 10^{-6}$
Substrate	-0.885	$9.321 \times 10^{-6}$

渐加剧, 共晶组织特征逐渐明显。结合杨勇教授等的研究结果以及  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  熔覆层的表面腐蚀形态, 可以推测在 NaCl 溶液中 Cr、Nb 的氧化物易被  $\text{Cl}^-$  吸附, 随后氧化物与合金的边界受到  $\text{Cl}^-$  侵袭发生腐蚀并不断向外扩散出共晶结构。Dai 等<sup>[54]</sup>发现: 随着共晶组织出现,  $\text{FeCoCrNiMo}_x$  的耐蚀性变差, 并且存在共晶组织的区域发生的腐蚀更加严重。因此, 1600 W 功率下制备的熔覆层未出现腐蚀区域 B 与其不存在共晶组织有关。

Tsau 等<sup>[26]</sup>和杨勇教授团队<sup>[27]</sup>同样发现 FCC 相比 Laves 相优先腐蚀。由于共晶组织双相的元素含量不同, 耐蚀性较差的一相在局部作为阳极优先腐蚀, 排列致密的组织加剧了电偶腐蚀<sup>[55]</sup>。双相合金中耐蚀性较差的一相的含量对于整体的耐蚀性至关重要。本团队利用 Image-Pro Plus 软件对  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  高熵合金熔覆层中部 FCC 相的含量进行了统计, 统计结果如图 16 所示。对于具有共晶组织特征的在 1200~1500 W 功率下制备的熔覆层, 其 FCC 相含量随着激

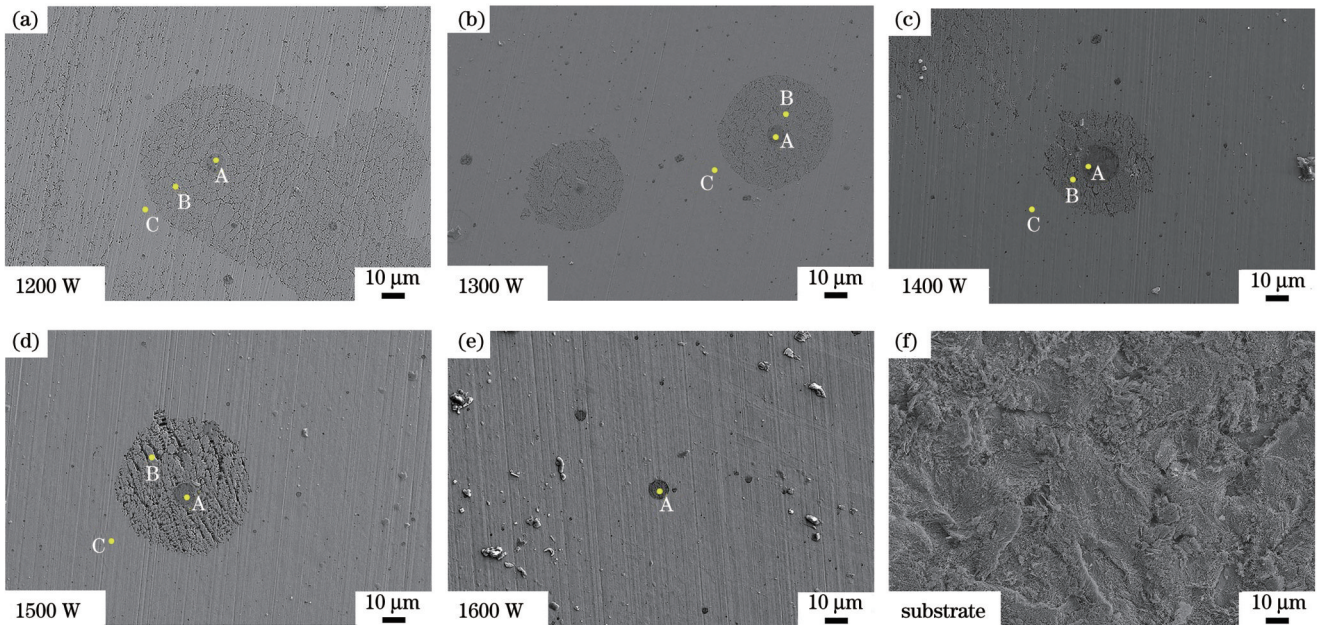


图 14 基体试样以及不同激光功率下制备的 FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金熔覆层试样的表面腐蚀形貌。(a) 1200 W; (b) 1300 W; (c) 1400 W; (d) 1500 W; (e) 1600 W; (f) 基体

Fig. 14 Surface corrosion morphologies of substrate sample and FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer samples prepared at different laser powers. (a) 1200 W; (b) 1300 W; (c) 1400 W; (d) 1500 W; (e) 1600 W; (f) substrate

表 8 不同腐蚀区域的元素含量

Table 8 Element content in different corrosion areas

Power /W	Region in Fig. 14	Atomic fraction /%						
		Fe	Co	Ni	Cr	Nb	Mo	O
1200	A	1.28	0.89	0.88	15.03	13.46	0.67	67.79
	B	16.67	14.47	9.90	12.50	15.83	6.22	14.40
	C	27.29	16.45	20.76	17.47	8.12	3.73	6.18
1300	A	0.61	0.30	0.01	18.46	10.10	0.28	70.22
	B	20.75	13.26	12.91	13.73	13.80	5.73	19.82
	C	29.27	16.97	17.43	14.61	10.09	4.35	7.28
1400	A	1.67	0.27	0.40	6.42	7.72	0.25	83.81
	B	18.75	11.18	7.89	9.05	15.45	7.04	30.63
	C	34.42	17.84	19.80	16.43	4.62	2.81	4.09
1500	A	0.52	0.36	0.00	11.26	11.65	0.00	76.21
	B	26.29	13.41	9.77	11.76	16.08	6.96	15.72
	C	34.79	15.47	17.61	14.05	9.73	4.71	3.64
1600	A	3.09	0.70	0.86	12.83	7.01	0.27	75.25
	C	37.22	15.41	14.74	14.16	9.16	4.26	5.06

光功率的增加而先增加后降低, FCC 相含量最高的 1400 W 功率下制备的熔覆层具有最大的自腐蚀电流密度。尽管 1200 W 功率下制备的熔覆层中的 FCC 相含量较低, 但如表 4 所示, Laves 相中耐腐蚀的 Nb 和

Mo 元素含量偏低, 因此其抵抗腐蚀的能力较差。另外, 由于 1600 W 功率下制备的熔覆层几乎不存在共晶组织, 电偶腐蚀较弱, 导致其未扩散出现共晶腐蚀区域, 耐腐蚀性仅次于 1300 W 功率下制备的熔覆层。

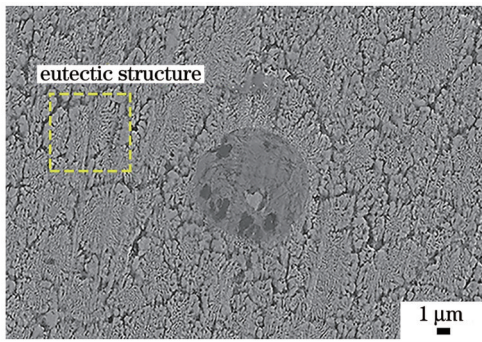


图 15 高熵合金熔覆层腐蚀表面的局部放大特征

Fig. 15 Local enlarged feature of corrosion surface of high-entropy alloy cladding layer

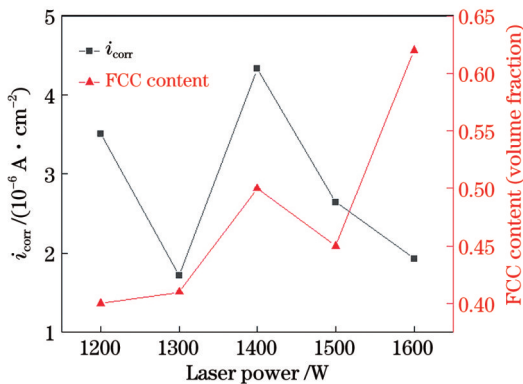


图 16 FCC 相含量与自腐蚀电流密度之间的关系

Fig. 16 Relationship between FCC phase content and self-corrosion current density

## 4 结 论

利用不同的激光功率制备了  $FeCoNiCrNb_{0.5}Mo_{0.25}$  高熵合金熔覆层, 其与基体 42CrMo 钢相比, 耐磨性与耐蚀性均有所提高, 可以满足舰船舵轴等海工装备表面改性的需求。本文探究了激光功率对熔覆层物相组成、显微组织、显微硬度、耐磨性和耐蚀性的影响, 得到的主要结论如下:

1) 不同激光功率下制备的  $FeCoNiCrNb_{0.5}Mo_{0.25}$  高熵合金熔覆层的显微组织均是由 FCC 相和 Laves 相组成的纳米级不完全共晶组织。随着激光功率增大, 共晶组织的占比先增加后降低。适当的激光功率可以提高组织的共晶化比例。1400 W 功率下制备的熔覆层具有最佳的共晶组织, 其中部共晶组织的层状间距约为 86 nm; 1600 W 功率下制备的高熵合金熔覆层中几乎不存在共晶组织。

2) 激光功率的增大导致基体元素对熔覆层的稀释作用增强, 熔覆层的平均硬度随着功率的升高而下降。1200 W 激光功率下制备的熔覆层具有最高的显微硬度 665.8 HV1.0, 约为基体 42CrMo 钢的 2.34 倍。

3) 不同激光功率下制备的  $FeCoNiCrNb_{0.5}Mo_{0.25}$  高熵合金熔覆层的磨损率均低于基体。高熵合金熔覆层的磨损机理为氧化磨损、黏着磨损和磨粒磨损。交

替排列的层状共晶组织以及氧化物薄膜可以有效降低磨损。1400 W 功率下制备的熔覆层具有最低的磨损率。

4) 与基体相比,  $FeCoNiCrNb_{0.5}Mo_{0.25}$  高熵合金熔覆层的自腐蚀电流密度较低, 具有良好的耐蚀性, 其腐蚀机理为 FCC 相优先腐蚀。激光功率对  $FeCoNiCrNb_{0.5}Mo_{0.25}$  熔覆层耐蚀性的影响无明显规律, 但共晶组织的存在会加剧电偶腐蚀, 在一定程度上降低了熔覆层的耐蚀性。共晶组织紧密排列的熔覆层 (1400 W) 的耐蚀性较差。

5) 具有良好共晶组织的熔覆层 (1400 W) 具有较优的耐磨性与较差的耐蚀性。

后续本团队拟通过改变高熵合金熔覆层元素的组成来实现共晶组织、耐磨性与耐蚀性的良好结合。

## 参 考 文 献

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] Singh A K, Subramaniam A. On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 113-119.
- [3] 翁子清, 董刚, 张群莉, 等. 退火对激光熔覆  $FeCrNiCoMn$  高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2014, 41(3): 0303002. Weng Z Q, Dong G, Zhang Q L, et al. Effects of annealing on microstructure and properties of  $FeCrNiCoMn$  high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(3): 0303002.
- [4] Yu Y, He F, Qiao Z H, et al. Effects of temperature and microstructure on the tribological properties of  $CoCrFeNiNb_x$  eutectic high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1376-1385.
- [5] Jin X, Liang Y X, Bi J, et al. Enhanced strength and ductility of  $Al_{0.5}CoCrNi_{2.1}$  eutectic high entropy alloy by thermomechanical processing[J]. *Materialia*, 2020, 10: 100639.
- [6] Senkov O N, Senkova S V, Dimiduk D M, et al. Oxidation behavior of a refractory  $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$  alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(18): 6522-6534.
- [7] Nascimento C B, Donatus U, Rios C T, et al. Electronic properties of the passive films formed on  $CoCrFeNi$  and  $CoCrFeNiAl$  high entropy alloys in sodium chloride solution[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 13879-13892.
- [8] 崔宸, 武美萍, 夏思海. 热处理对 42CrMo 钢表面激光熔覆钴基涂层性能的影响[J]. *中国激光*, 2020, 47(6): 0602011. Cui C, Wu M P, Xia S H. Effect of heat treatment on properties of laser cladding cobalt-based coating on 42CrMo steel surface[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(6): 0602011.
- [9] Liang H, Miao J W, Gao B Y, et al. Microstructure and tribological properties of  $AlCrFe_2Ni_2W_{0.2}Mo_{0.75}$  high-entropy alloy coating prepared by laser cladding in seawater, NaCl solution and deionized water[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 400: 126214.
- [10] Wen X, Cui X F, Jin G, et al. Design and characterization of  $FeCrCoAlMn_{0.5}Mo_{0.1}$  high-entropy alloy coating by ultrasonic assisted laser cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155449.
- [11] 周芳, 刘其斌, 郑波. Si、Al 添加对  $MoFeCrTiW$  高熵合金涂层组织性能的影响[J]. *中国激光*, 2016, 43(2): 0203002. Zhou F, Liu Q B, Zheng B. Effects of silicon and aluminum

- addition on microstructure and properties of MoFeCrTiW high-entropy alloy coating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(2): 0203002.
- [12] 黄留飞, 孙耀宁, 季亚奇, 等. 激光熔化沉积 AlCoCrFeNi<sub>2.5</sub> 高熵合金的组织与力学性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602107. Huang L F, Sun Y N, Ji Y Q, et al. Investigation of microstructures and mechanical properties of laser-melting-deposited AlCoCrFeNi<sub>2.5</sub> high entropy alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602107.
- [13] 张鸿羽, 余敏, 华俊伟, 等. Mo 元素对 Fe-Cr-Mo 激光熔覆层组织及性能的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 2202010. Zhang H Y, Yu M, Hua J W, et al. Effects of Mo on microstructure and properties of Fe-Cr-Mo laser cladding layer[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(22): 2202010.
- [14] 冯进宇, 肖华强, 肖易, 等. TC4 表面激光熔覆 Ti-Al-(C, N) 复合涂层的组织与力学性能[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202015. Feng J Y, Xiao H Q, Xiao Y, et al. Microstructure and mechanical properties of laser clad Ti-Al-(C, N) composite coating on TC4 surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202015.
- [15] 安相龙, 王玉玲, 姜美林, 等. 搭接率对 42CrMo 激光熔覆层温度场和残余应力分布的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002110. An X L, Wang Y L, Jiang F L, et al. Influence of lap ratio on temperature field and residual stress distribution of 42CrMo laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002110.
- [16] 丁前峰, 庞铭. 抽油泵内筒材料激光熔覆高熵合金的热力耦合仿真研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(5): 0514002. Ding Q F, Pang M. Thermal-mechanical coupling simulation of high-entropy alloy laser cladding for inner barrel of an oil pump[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(5): 0514002.
- [17] 董月, 舒林森, 林冉. 激光熔覆 Fe-Cr-Mo-Si 合金涂层的组织与摩擦磨损性能[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19): 1914007. Dong Y, Shu L S, Lin R. Microstructure and friction and wear properties of laser clad Fe-Cr-Mo-Si alloy coating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(19): 1914007.
- [18] 林冉, 舒林森, 董月, 等. 激光功率和扫描速度对熔覆组织与性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19): 1914004. Lin R, Shu L S, Dong Y, et al. Effect of laser power and scanning speed on microstructure and properties of cladding[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(19): 1914004.
- [19] 时晓宇, 温道胜, 王守仁, 等. 激光熔覆灰铸铁制动盘 Fe-Ni-Cr 梯度复合涂层微观组织及高温摩擦磨损性能研究[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202017. Shi X Y, Wen D S, Wang S R, et al. Microstructures and high-temperature friction and wear properties of laser clad Fe-Ni-Cr gradient composite coating for brake disc[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202017.
- [20] Dzionk S, Przybylski W, Ścibiorski B. The possibilities of improving the fatigue durability of the ship propeller shaft by burnishing process[J]. Machines, 2020, 8(4): 63.
- [21] Bellezze T, Roventi G, Fratesi R. Localised corrosion and cathodic protection of 17-4 PH propeller shafts[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2013, 48(5): 340-345.
- [22] Arisoy C F, Başman G, Şeşen M K. Failure of a 17-4 PH stainless steel sailboat propeller shaft[J]. Engineering Failure Analysis, 2003, 10(6): 711-717.
- [23] Kettrakul P, Promdirek P. Failure analysis of propeller shaft used in the propulsion system of a fishing boat[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(3): 9624-9629.
- [24] Huang Q W, Yan X P, Zhang C, et al. Coupled transverse and torsional vibrations of the marine propeller shaft with multiple impact factors[J]. Ocean Engineering, 2019, 178: 48-58.
- [25] Lin Y C, Chen M S, Zhong J. Effect of temperature and strain rate on the compressive deformation behavior of 42CrMo steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 205(1/2/3): 308-315.
- [26] Tsau C H, Yeh C Y, Tsai M C. The effect of Nb-content on the microstructures and corrosion properties of CrFeCoNiNb<sub>x</sub> high-entropy alloys[J]. Materials, 2019, 12(22): 3716.
- [27] Shuang S, Ding Z Y, Chung D, et al. Corrosion resistant nanostructured eutectic high entropy alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108315.
- [28] Shuang S, Yu Q, Gao X, et al. Tuning the microstructure for superb corrosion resistance in eutectic high entropy alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 109: 197-208.
- [29] He F, Wang Z J, Cheng P, et al. Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNb<sub>x</sub>[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656: 284-289.
- [30] Chung D Y, Ding Z Y, Yang Y. Hierarchical eutectic structure enabling superior fracture toughness and superb strength in CoCrFeNiNb<sub>0.5</sub> eutectic high entropy alloy at room temperature[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(3): 1801060.
- [31] He F, Wang Z J, Shang X L, et al. Stability of lamellar structures in CoCrFeNiNb<sub>x</sub> eutectic high entropy alloys at elevated temperatures[J]. Materials & Design, 2016, 104: 259-264.
- [32] Fu Y, Huang C, Du C W, et al. Evolution in microstructure, wear, corrosion, and tribocorrosion behavior of Mo-containing high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. Corrosion Science, 2021, 191: 109727.
- [33] Liu W H, Lu Z P, He J Y, et al. Ductile CoCrFeNiMo<sub>x</sub> high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 332-342.
- [34] Meng S G, Zhu B L, Zhuang Z F, et al. Effect of excitation coil voltage on TiAlSiN coating on 42CrMo steel surface[J]. Materials Research Express, 2020, 7(5): 056519.
- [35] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [36] Jiang H, Han K M, Gao X X, et al. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using simple mixture method[J]. Materials & Design, 2018, 142: 101-105.
- [37] Hidouci A, Pelletier J M, Ducoin F, et al. Microstructural and mechanical characteristics of laser coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123(1): 17-23.
- [38] Song C Y, Wang S H, Liu J C, et al. Microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> binary eutectic ceramic prepared by bridgman method[J]. Materials, 2018, 11(4): 534.
- [39] Kuang S H, Zhou F, Zheng S S, et al. Annealing-induced microstructure and properties evolution of refractory MoFeCrTiWAlNb<sub>3</sub> eutectic high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Intermetallics, 2021, 129: 107039.
- [40] Ai C, He F, Guo M, et al. Alloy design, micromechanical and macromechanical properties of CoCrFeNiTa<sub>x</sub> eutectic high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 2653-2662.
- [41] 苏辉, 马冰, 依颖辉, 等. 42CrMo 钢激光淬火组织和硬度的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2011, 34(2): 84-86. Su H, Ma B, Yi Y H, et al. Microstructure and properties of 42CrMo after laser surface melting and quenching[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(2): 84-86.
- [42] 焦咏翔, 邓德伟, 孙奇, 等. 工艺参数对 42CrMo 钢激光淬火效果的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(11): 90-96.
- [43] Jiao Y X, Deng D W, Sun Q, et al. Influence of process parameter on laser quenching effect of 42CrMo steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(11): 90-96.
- [44] Tripathy B S, Furey M J, Kajdas C. Mechanism of wear reduction of alumina by tribopolymerization[J]. Wear, 1995, 181/182/183: 138-147.
- [44] Wu C L, Zhang S, Zhang C H, et al. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi<sub>x</sub> high-entropy alloy on copper substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 315: 368-376.

- [45] Muskeri S, Hasannaemi V, Salloom R, et al. Small-scale mechanical behavior of a eutectic high entropy alloy[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 2669.
- [46] Leyland A, Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178: 317-324.
- [47] Oliver W C, Hutchings R, Pethica J B, et al. Hardness as a measure of wear resistance[J]. MRS Online Proceedings Library, 1983, 27(1): 603-608.
- [48] Leyland A, Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour[J]. Wear, 2000, 246(1/2): 1-11.
- [49] Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 207: 50-65.
- [50] Tsui T Y, Pharr G M, Oliver W C, et al. Nanoindentation and nanoscratching of hard coating materials for magnetic disks[J]. MRS Online Proceedings Library, 1994, 356(1): 767-772.
- [51] Dang C Q, Li J L, Wang Y, et al. Structure, mechanical and tribological properties of self-toughening TiSiN/Ag multilayer coatings on Ti6Al4V prepared by arc ion plating[J]. Applied Surface Science, 2016, 386: 224-233.
- [52] Kumar N, Fusco M, Komarasamy M, et al. Understanding effect of 3.5 wt.% NaCl on the corrosion of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 495: 154-163.
- [53] Hsu Y J, Chiang W C, Wu J K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu<sub>x</sub> high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(1): 112-117.
- [54] Dai C D, Zhao T L, Du C W, et al. Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 46: 64-73.
- [55] Hasannaemi V, Mukherjee S. Galvanic corrosion in a eutectic high entropy alloy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 848: 113331.

## Eutectic Behavior and Wear and Corrosion Resistance Mechanisms of FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> High-Entropy Alloy Laser Cladding Layer Microstructure

Zhou Zijun, Jiang Fulin\*, Yang Fazhan, Wang Yuling, Yang Yong, Song Pengfang, Zhong Zhaolin

*Key Laboratory of Laser Green Intelligent Manufacturing Technology, School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China*

### Abstract

**Objective** The stern shaft is an important device for the power transmission of ships. However, corrosion is the main failure mode for stern shafts, which are subjected to the attack of Cl<sup>-</sup> and microorganisms in seawater for a long time in a marine environment with high salt and humidity. The vibration and shock of the ship stern shaft aggravate the wear of the stern shaft. The traditional anticorrosion strengthening of the ship stern shaft surface involves coating its surface with anticorrosion coatings, such as ethylene resin, epoxy resin, and chlorinated rubber. Although these anticorrosion coatings protect ship stern shafts to a certain extent, most are toxic and harm the natural environment, which seriously violates the current trend of green development. Therefore, developing a green, clean, and pollution-free surface modification method for ship stern shafts has not only economic value, but also broad environmental value. An attempt is being made to develop a eutectic high-entropy alloy based on laser cladding technology to provide an effective method for green anticorrosion and wear-resistant modification of ship stern shaft surfaces.

**Methods** The base material was 42CrMo steel. In an argon atmosphere, FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layers were prepared using a laser with a spot diameter of 4 mm and a scanning speed of 3 mm/s at five different laser powers (1200, 1300, 1400, 1500, and 1600 W). The phase compositions of the cladding layers were analyzed using X-ray diffraction. The microstructures of the cladding layers were observed by scanning electron microscopy. The hardness values of the cladding layers were measured using a Vickers hardness tester. Friction and wear experiments were conducted using a multifunctional friction and wear tester. The corrosion resistances of the cladding layers were tested using an electrochemical workstation.

**Results and Discussions** With the increase in laser power, the molten pool depth of the high-entropy alloy cladding layers increases (Fig. 3). FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> entropy alloy cladding layers prepared using different laser powers are composed of an incomplete eutectic structure of FCC and Laves phases. With an increase in laser power, the content of lamellar nano-eutectic structure first increases and then decreases. The eutectic microstructure can be promoted by increasing the laser power appropriately, but too high laser power results in a stronger dilution effect of Fe in the substrate on the high-entropy alloy cladding layer, which weakens the promoting effect of Mo and Nb on the eutectic microstructure. The microstructure of the high-entropy alloy cladding layer prepared using a laser power of 1400 W is better than that of high-entropy alloy cladding layers prepared using other laser powers, and the microstructure is nano-eutectic with a lamellar spacing of approximately 86 nm. The increase in the laser power reduces the average hardness of the cladding layer, and the high-entropy alloy cladding layer sample prepared at laser power of 1200 W has the highest microhardness of 665.8 HV1.0, which is approximately 2.34 times that of the substrate (Fig. 5). With an increase in the laser power, the wear resistance of the FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy cladding layer first increases and then

decreases (Fig. 11). The high-entropy alloy cladding layer (1400 W cladding layer) sample owns excellent eutectic structure and the best wear resistance, with the lowest wear rate of  $0.079 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Compared with the substrate, the  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  high-entropy alloy cladding layers have better corrosion resistance. However, there is no obvious linear relationship between the laser power and corrosion resistance of the high-entropy alloy cladding layer (Table 7). The lowest self-corrosion current density of the  $\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}$  high-entropy alloy cladding layer is  $1.716 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . The existence of a eutectic structure reduces the corrosion resistance of the cladding layer to some extent. The corrosion resistance of the 1400 W cladding layer with a better eutectic structure is poor, and the self-corrosion current density is  $4.332 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

**Conclusions** Laser power affects the microstructure by changing the content of the cladding layer elements and solidification conditions. Properly increasing the laser power can promote the eutectic microstructure, but too high laser power strengthens the dilution effect of Fe in the matrix on the high-entropy alloy cladding layer and weakens the promotion effect of Mo and Nb on the eutectic microstructure. With an increase in the laser power, the microhardness of the cladding layers decreases owing to the increase in substrate dilution. The wear mechanisms of high-entropy-alloy cladding layers include oxidation wear, adhesion wear, and abrasive wear. The oxide film on the worn surface plays a significant role in protecting the lower metal. The eutectic structure with alternating soft and hard distributions reduces the material loss, and the cladding layer prepared at 1400 W has the lowest wear rate. In 3.5% NaCl solution, corrosion occurs around the oxide on the cladding layer surface, and the existence of a eutectic structure intensifies galvanic corrosion and reduces corrosion resistance.

**Key words** laser technique; laser cladding; high-entropy alloy; laser power; eutectic structure