Dp780双相钢表面激光熔覆高熵合金涂层组织 与性能研究

王义波, 慕登宇

兰州交通大学机电工程学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年2月20日; 录用日期: 2025年3月15日; 发布日期: 2025年3月25日

摘要

本文采用激光熔覆技术将CoNiCuMno.8Sio.2高熵合金粉末熔覆于Dp780双相钢基体上。在最优熔覆参数下研究了CoNiCuMno.8Sio.2高熵合金熔覆层的微观组织、硬度及耐磨性能。结果表明,熔覆层均与Dp780双 相钢具有清晰的融合线,其组织形貌主要以白色胞状晶及黑色圆点状组织嵌于基体中。高熵合金涂层显 著提升了Dp780双相钢基体的硬度及耐磨性,且硬度值达到了460 HV。

关键词

激光熔覆,高熵合金,微观组织,显微硬度,摩擦磨损

Study on Microstructure and Properties of Laser High Entropy Alloy Coating on Dp780 Dual Phase Steel Surface

Yibo Wang, Dengyu Mu

College of Mechanical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Feb. 20th, 2025; accepted: Mar. 15th, 2025; published: Mar. 25th, 2025

Abstract

In this paper, CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2} high entropy alloy powder was cladded on Dp780 dual phase steel substrate by laser cladding technology. The microstructure, hardness and wear resistance of CoNi-CuMn_{0.8}Si_{0.2} high entropy alloy cladding layer were studied under the optimal cladding parameters. The results show that the cladding layer has a clear fusion line with Dp780 dual-phase steel, and its microstructure is mainly white cellular crystal and black dot-like structure embedded in the matrix.

The high-entropy alloy coating significantly improves the hardness and wear resistance of the Dp780 dual-phase steel substrate, and the hardness value reaches 460 HV.

Keywords

Laser Cladding, High Entropy Alloy, Microstructure, Microhardness, Friction and Wear

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>

CC ① Open Access

1. 引言

钢在现代工业中具有不可替代的作用,由于钢的加工性强,塑韧性好被广泛应用在船舶制造、航空 航天、建筑业、汽车制造业等行业中。由于钢 Fe 具有大的屈服强度和高弹性模量且成本低,钢也被认为 是汽车应用中最受欢迎的材料[1]。在现代汽车的生产制造过程中,汽车轻量化已成为汽车制造商所追求 的目标[2]。汽车减重可以提高燃油的经济性和控制温室气体的排放,使得汽车制造业进一步朝着更轻、 更强、更环保的汽车的发展[2]。因此,非常有必要探索出一种轻量化钢来替代传统的汽车用钢。在这种 趋势下,先进高强度钢被开发出来,对比于低碳钢,先进高强度钢既能保持价格低廉的优势,又能保持 卓越的性能,而且生产同等功能部件所需的先进高强度钢材料更少,从而实现整车减重[2][3]。因此,先 进高强度钢被大量应用于汽车结构件上,包括车架、车身、保险杠、防撞梁、立柱、车顶纵梁、车门横 梁、座椅框架、前侧梁、摇臂、横梁、座椅轨道等[2][4]。这些结构件在工作的过程中通常面临着恶劣的 环境条件及受到复杂的力学影响,因此,对材料的表面硬度及耐磨性有着严格的要求,对先进高强度钢 进行表面涂层的制备变得至关重要[5][6]。

高熵合金是 Yeh 等[7]提出的一种新型的多组元合金,这种合金是由 5 种及 5 种以上元素组元通过真 空熔炼等方法形成的新型合金材料,这种新型合金突破了传统合金的设计理念而受到了研究者的广泛关 注。正是由于高熵合金的多组元成分,导致高熵合金具有高熵合金具有热力学上的高熵效应、动力学上 的迟滞扩散效应、品格畸变效应、性能上的鸡尾酒效应[8]。高熵合金的四大效应决定其具有优异的性能, 包括高硬度、高耐磨性、高耐蚀性等[9]-[11]。因此,将高熵合金熔覆于先进高强度钢表,可以增加其表 面硬度及耐磨性。目前高熵合金涂层的主要制备方法分别为激光熔覆、电弧熔化沉积、磁控溅射等技术 [7] [12] [13]。激光熔覆高熵合金技术是一种表面改性技术,通过使用高能量的激光束将高熵合金粉末或 丝材熔化并快速凝固到母材金属表面,形成与母材金属紧密结合的金属熔覆层。这个过程可以显著提高 基体材料表面的硬度、耐磨性、耐蚀性等性能,从而延长零件的使用寿命。采用激光熔覆技术所制备的 涂层可与基体间可形成良好的治金结合,是一种绿色环保的方法[14]。双相钢(DP)是先进高强度钢的典型 代表,本文采用激光熔覆技术在 Dp780 双相钢表面熔覆 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金涂层,对高熵合金涂 层的微观组织、摩擦磨损、显微硬度等进行研究,旨在提升 Dp780 双相钢的硬度及耐磨性。

2. 试验材料、设备及方法

2.1. 试验材料

本研究将 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2} 高熵合金粉末预置于基体 Dp780 双相钢表面,采用激光熔覆技术将 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2} 高熵合金粉末熔覆于基体上。其基体尺寸为 30 × 10 × 2 (mm),具体化学成分如表 1 所

示。采用纯度≥99.9%且粉末粒径在 150 目~300 目之间的 Co、Ni、Cu、Mn、Si 元素为原料制备 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金粉末。使用电子天平称量好粉末后,在其中加入聚乙烯醇粉末,其重量比例为 300:1。将混合粉末和球磨珠按照 1:4 的比例放入用酒精清洗且干燥后的粉末混合罐中,用球磨机进行混 合。球磨速度为 300 r/min,球磨时间为 6 小时。混粉完成后,在混合好的粉末中加入微量丙酮溶液,使 其成为粘稠状。将粘稠状混合粉末预置于 Dp780 双相钢表面,高熵合金预置尺寸为 20×5×1。预置完成 后,将基体置于干燥箱干燥,使得高熵合金粉末干燥,凝固成块状且粘接于基体表面。在预置前,用砂 纸对母材的表面进行打磨,去除上面的氧化膜和杂质,在焊接过程中采用氩气作为保护气体。图 1(a)为 预置高熵合金粉末于基体上表面结构图。

 Table 1. Chemical composition of DP780 dual phase steel (wt.%)

 表 1. Dp780 双相钢的化学成分(wt.%)

材料	С	Mn	Р	S	Si	Cr	Мо	Cu	W	Fe
Dp780	0.065	2.040	0.007	0.001	0.010	0.399	0.270	0.001	0.005	Bal.

2.2. 试验设备及工艺参数

本实验采用伯朗特机械臂控制武汉焊宸光纤激光焊接机来精确控制速度、激光功率等熔覆参数,最终获得最佳熔覆参数,即:焊接速度为3mm/s,扫描速度为300mm/s,焊缝宽度为5mm时,激光功率为620W时所获得熔覆层的微观组织、物相结果以及硬度变化规律。其熔覆后的宏观形貌如图1所示。从图1(b)中观察到熔覆层表面光滑且具有金属光泽,没有出现裂纹、脱焊、气孔等熔覆缺陷。将激光熔覆后获得的试样在中间位置用数控电火花割机切割成10mm×10mm×2mm的样品,用400、600、800、1000、1200、1500、2000目数砂纸依次打磨,然后用抛光机将试样抛光至镜面状。采用XRD-7000型X射线衍射仪(X-ray Diffraction,XRD)对熔覆试样进行物相检测。采用自带EDS分析功能的Quanta FEG 450型扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM),观察熔覆层的显微组织结构,对其进行表征。采用HSV-1000维氏显微硬度仪对熔覆试样进行显微硬度测量,测试载荷为300g,保压时间为15s,测试顺序为从基体到熔覆层顶部,共测量15个点位,每个点位间隔为0.2mm。采用摩擦磨损试验机HT-1000对熔覆层进行摩擦磨损测试,加载质量为1500g,摩擦半径为3mm,磨损时间为1800s,摩擦转速为320 r/min,分别对Dp780 双相钢母材和 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金熔覆层进行测试。



Figure 1. CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2} high-entropy alloy cladding diagram: (a) high-entropy alloy powder preset structure diagram, (b) macroscopic morphology after cladding **图 1.** CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金熔覆图: (a) 高熵合金粉末预置结构图, (b) 熔覆后的宏观形貌

3. 分析与讨论

3.1. 熔覆层微观组织分析

图 2(a)为 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金涂层在激光功率为 600 W 所获得熔覆层的横截面形貌。从图 2(a) 中可观察到,熔覆层均与 Dp780 双相钢具有清晰的融合线,高熵合金与基体实现了良好的冶金结合,在 熔覆层中并未观察到裂纹和气孔等缺陷。在图 2(a)中间区域 A 进行 EDS 元素检测,其检测结果如表 2 所 示。根据表 2 中数据分析可知,高熵合金熔覆层出现稀释现象,Fe 是涂层的主要成分,同时其他元素如 Co、Ni、Cu 和 Mn 等则提供了涂层的额外性能,如耐腐蚀性、硬度和高温稳定性。这些元素的相对分布 可能会影响涂层的微观结构及其性能,例如,Ni 和 Cu 的加入有助于提高涂层的耐腐蚀性,Mn 可能影响 相稳定性,而 Si 可能改善涂层的硬度,Co 元素具有较强的固溶强化作用,可以稳定涂层的晶体结构,增 强其高温性能和强度。图 2(b)为 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金涂层的微观组织。从中观察到组织形貌主要以 白色胞状晶及黑色圆点状组织嵌于基体中,熔覆层中晶粒内(DR)和晶间(ID)区域以及黑色圆点状组织的 元素含量如表 2 所示。

从表 2 中各区域的元素含量可以发现,在白色胞状晶组织中 Cu 元素大量富集。白色胞状晶区域的 Cu 含量显著高于其他区域,达到 57 at.%,这表明 Cu 元素在该区域发生了较为明显的富集。这种现象的 形成机制可能与 Cu 元素在该区域的析出或者在冷却过程中优先凝固的特性有关。在高温熔覆过程中, Cu 可能会从液态合金中析出,形成胞状晶结构。由于 Cu 的熔点相对较低,它可能在较高温度下就会凝 固,导致 Cu 富集于晶粒内或晶界处。随着温度的下降,Cu 在涂层内形成了胞状晶结构。白色胞状晶中 Cu 元素的含量最高,达到 50 at.%以上,所以形成以 Cu 为基的固溶体。Cu 元素有助于提升涂层的耐腐 蚀性,尤其是在高温或恶劣环境下,它的存在可以增加合金的耐氧化性。Mn 和 Fe 原子会溶解在 Cu 的 晶格中,形成置换固溶体。这种固溶体的形成主要是因为 Cu、Mn、Fe 的原子半径和晶体结构有一定的 相似性,使得 Mn 和 Fe 原子能够取代 Cu 晶格中的部分位置。因此白色胞状晶为 Cu₅Mn、Cu₃Mn₂和 CuFe₂ 金属间化合物。

在晶间(ID)区域中, Fe 元素的含量明显高于其他元素, Fe 元素在晶间富集, 而 Co、Ni、Cu 和 Mn 元 素的含量相对均匀。Fe 元素的富集可能与晶界处的热梯度和冷却速率较慢有关。在激光熔覆过程中,较 慢的冷却速率有助于 Fe 元素在晶界处积聚,形成稳定的固溶体或其他化合物。Fe 是基体材料的主要成 分,可以为合金提供较高的强度和硬度。而如 Co、Ni、Cu 和 Mn 的扩散速率较为接近,在凝固过程中不 容易在晶界区域发生显著的偏析。Ni 作为一种固溶强化元素,与其他元素(如 Co 和 Cu)共同作用,可以 提升合金的高温强度和耐腐蚀性。Mn 元素有助于提高高熵合金的相稳定性, 尤其是在多组分体系中, Mn 可以稳定固溶体,并影响涂层的晶体结构。Mn 与 Cu 和 Fe 可以形成金属间化合物(如 Cu₅Mn、Cu₃Mn₂和 CuFe2),这些化合物在涂层的微观结构中起着重要作用。黑色圆点状组织通常指的是一些特殊的相或析 出物,这些区域的颜色和形态与基体相区别明显。在高熵合金的激光熔覆过程中,由于元素的溶解度不 同,一些元素可能在凝固过程中没有完全溶解到基体中,导致它们在某些区域析出,形成较小的颗粒或 第二相,并以圆点状组织呈现。由于 Si 的溶解度较低,它往往在冷却过程中析出,形成第二相颗粒或化 合物,通常表现为黑色圆点状组织。Si 的析出有助于强化涂层,增加其耐磨性和抗氧化性。在黑色圆点 状组织中,Si的富集可能表明该区域经历了Si析出的过程。Si能够增加涂层的硬度和耐磨性,因为它与 其他元素(如 Fe)形成的化合物(如 SiO2)具有较高的硬度。Si 元素可能在涂层冷却过程中不完全溶解到基 体中,而是在某些区域析出,形成了第二相或化合物(例如 SiO2 或 Si 与其他元素形成的化合物),这些析 出物或化合物就可能以黑色圆点的形式出现在显微组织中。



Figure 2. Microstructure of CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2} high entropy alloy: (a) cross section of cladding layer, (b) microstructure of cladding layer

图 2. CoNiCuMno.8Sio.2 高熵合金微观结构: (a) 熔覆层横截面, (b) 熔覆层微观组织

 Table 2. EDS test results in area A and microstructure of high entropy alloy cladding layer (at.%)

 表 2. 高熵合金熔覆层 A 区域及微观组织中的 EDS 检测结果(at.%)

口电	元素								
区域	Со	Ni	Cu	Mn	Si	Fe			
А	10.9	8.5	9.1	6.6	1.8	63.1			
DR	3.7	10.1	57.0	18.9	1.4	8.9			
ID	16.7	15.5	10.7	10.2	2.4	44.6			
с	11.8	12.1	10.0	23.8	15.5	26.8			

3.2. 显微硬度

图 3 为 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金熔覆层显微硬度分布图。其熔覆层显微硬度分布由熔覆层(coating)、 热影响区(HAZ)和基体区域(substrate)组成。其涂层区域的显微硬度保持在较高的水平,在 400 HV~460 HV 之间。进入热影响区后,硬度明显下降,下降的原因是涂层过程中热效应导致微观结构和成分的变化。 表明高熵合金本身具有较高的硬度。在基材区域,显微硬度继续显著下降,在 260 HV~210 HV 之间。充 分表明 CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金涂层大幅提升了 Dp780 双相钢表面的硬度。





3.3. 摩擦磨损

从图 4(a)和图 4(b)分别展示了基体和高熵合金熔覆层的磨损截面轮廓和摩擦系数。从图 4(a)中可以 看到,Dp780 双相钢的磨损深度随着磨损轨迹宽度的增加而显著变化。在一些位置,磨损深度出现较大 的波动,这表明基体在摩擦过程中经历了较大的磨损,尤其是在磨损初期出现较深的磨损区。这种现象 可能是由于基体较低的耐磨性,导致材料表面在摩擦过程中逐渐被磨损。对比之下,高熵合金涂层的磨 损深度相对较浅,且整体磨损较为均匀。虽然也有磨损的波动,但磨损深度明显小于基体,表明高熵合 金涂层在摩擦过程中表现出了较好的耐磨性,能有效抵抗磨粒磨损和表面剥离。图 4(b)显示,熔覆层的 摩擦系数明显高于基体的摩擦系数。Dp780 双相钢的摩擦系数在摩擦过程中变化较大,起初摩擦系数较 低,然后随着时间的推移逐渐上升,表现为一个较为波动的摩擦系数曲线。这表明基体在摩擦过程中可 能经历了较大的表面变形,导致了较大的摩擦力波动,表面温度和摩擦力的不稳定可能是导致该现象的 原因。与基体相比,高熵合金涂层的摩擦系数表现出较为稳定的趋势,曲线较为平稳,显示出良好的摩 擦稳定性。这表明高熵合金涂层具有较低的摩擦力波动,可能是由于其表面硬度较高或材料在摩擦过程 中维持了较好的平衡状态,从而避免了摩擦力的剧烈变化。

图 5 显示了基体与高熵合金熔覆层的摩擦磨损形貌。由图 5(a)观察到,基体摩擦磨损形貌表面出现 明显的磨粒磨损和表面颗粒剥离现象,表面有较多的小颗粒磨损残留,表明摩擦过程中 Dp780 双相钢经 历了较为剧烈的磨粒磨损。图 5(b)显示的细节更加明显,磨损痕迹明显更深,且出现了局部的剥离和裂 纹。在更高的放大倍率下,图 5(c)展示了表面更细致的损伤,如明显的微裂纹和颗粒脱落。可以看到一些 微小的裂纹扩展,暗示该材料在摩擦过程中承受了较大应力和摩擦热,导致了表面的疲劳磨损和脆性损 伤。相比于图 5(a),高熵合金涂层的磨损区域显示了更为均匀的磨损。虽然也可以看到磨损痕迹,但相对 于 Dp780 双相钢,磨损区域相对较小,没有明显的大范围颗粒脱落。表面较为平整,显示出较好的耐磨 性。图 5(e)中,磨损痕迹较轻且表面更为平滑。磨损区域较为局部,材料表面没有明显的剥离或裂纹,表 现出较好的抗摩擦性。图 5(f)展示了更高的放大倍率,但仍未发现显著的裂纹或大范围的剥离现象。虽然 表面有些微的磨损痕迹,但没有明显的疲劳裂纹,表现出该材料在摩擦过程中对局部应力的承受能力较 强。结果表明,CoNiCuMn_{0.8}Si_{0.2}高熵合金涂层相比于 Dp780 双相钢基体,表现出更高的耐磨性和较少的 磨损,能够更好地承受摩擦力和摩擦温度。



Figure 4. (a) The wear cross-section profile of the substrate and the high-entropy alloy cladding layer; (b) The friction coefficient of the substrate and the high-entropy alloy cladding layer 图 4. (a) 基体和高熵合金熔覆层的磨损截面轮廓; (b) 基体和高熵合金熔覆层的摩擦系数



Figure 5. (a), (b), (c) friction and wear morphology of the matrix; the friction and wear morphology of (d), (e), (f) high entropy alloy cladding layer 图 5. (a), (b), (c) 基体的摩擦磨损形貌; (d), (e), (f) 高熵合金熔覆层的摩擦磨损形貌

4. 结论

高熵合金涂层在摩擦磨损过程中展现出优于 DP780 双相钢的性能,具有较低的磨损深度和更稳定的 摩擦系数,表明它具有更好的耐磨性和更稳定的摩擦性能。高熵合金涂层能够更好地承受摩擦力和摩擦 温度,而 Dp780 双相钢则在相同条件下显示出较为严重的磨损和损伤。这使得高熵合金涂层在高摩擦条 件下具有较大的应用潜力。

基金项目

国家自然科学基金(52075235); 甘肃省科技计划项目(2022JR5RA314, 22YF7WA151, 22YF7GA138, 23CXGA0151); 甘肃省教育厅产业支撑计划项目(2022CYZC-31)和甘肃省科协创新驱动力工程项目 (GXH20230817-10)。

参考文献

- [1] Singh, M.K. (2016) Application of Steel in Automotive Industry. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **6**, 246-253.
- Zhang, W. and Xu, J. (2022) Advanced Lightweight Materials for Automobiles: A Review. *Materials & Design*, 221, Article ID: 110994. <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110994</u>
- [3] Li, Y., Lin, Z., Jiang, A. and Chen, G. (2003) Use of High Strength Steel Sheet for Lightweight and Crashworthy Car Body. *Materials & Design*, 24, 177-182. <u>https://doi.org/10.1016/s0261-3069(03)00021-9</u>
- [4] Galán, J., Samek, L., Verleysen, P., Verbeken, K. and Houbaert, Y. (2012) Aceros avanzados de alta resistencia en la industria automovilística. *Revista de Metalurgia*, 48, 118-131. <u>https://doi.org/10.3989/revmetalm.1158</u>
- [5] 黄江, 朱志凯, 李凯玥, 师文庆, 吴香林, 谢玉萍. 304 不锈钢表面激光熔覆 Fe 基复合涂层的组织与性能研究[J]. 应用激光, 2023, 43(6): 29-35.
- [6] 夏宏伟, 刘国承, 孙明, 刘阳, 周凌云. 基于响应面的 FeCoCrNi 高熵合金激光定向能沉积工艺参数优化[J]. 应 用激光, 2023, 43(4): 39-46.

- [7] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., Gan, J.Y., Chin, T.S., Shun, T.T., et al. (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. Advanced Engineering Materials, 6, 299-303. <u>https://doi.org/10.1002/adem.200300567</u>
- Yeh, J. (2006) Recent Progress in High-Entropy Alloys. Annales de Chimie Science des Matériaux, 31, 633-648. https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648
- [9] 赵勇桃, 胡雨晴, 田志华, 陈志坚, 胡帅, 任慧平. FeCoCrNiAlMo_x 激光熔覆层的组织及微区成分分析[J]. 应用 激光, 2023, 43(8): 32-38.
- [10] Ma, S.G. and Zhang, Y. (2012) Effect of Nb Addition on the Microstructure and Properties of Alcocrfeni High-Entropy Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 532, 480-486. <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.110</u>
- [11] 杨长征,时小广,郁录平,曾庆仪. 激光熔覆制备 CoCrFeNiMo/SiC 涂层结构及摩擦性能分析[J]. 应用激光,2022, 42(5):135-140.
- [12] Otto, F., Dlouhý, A., Somsen, C., Bei, H., Eggeler, G. and George, E.P. (2013) The Influences of Temperature and Microstructure on the Tensile Properties of a Cocrfemnni High-Entropy Alloy. *Acta Materialia*, 61, 5743-5755. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018
- [13] Yang, D., Liu, Y., Qu, N., Han, T., Liao, M., Lai, Z., et al. (2021) Effect of Fabrication Methods on Microstructures, Mechanical Properties and Strengthening Mechanisms of Fe_{0.25}CrNiAl Medium-Entropy Alloy. Journal of Alloys and Compounds, 888, Article ID: 161526. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161526</u>
- [14] 张明奇, 姜伟, 王树奇. 激光熔覆 Fe 基合金涂层的高温磨损性能[J]. 材料保护, 2021, 54(6): 64-71.