

工艺参数对 H13 钢表面激光熔覆高熵合金 成型和性能的影响 *

陈路林, 王 成, 刘 强, 陈 森, 曹 岳, 李先芬
(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 为了研究工艺参数对 H13 钢表面激光熔覆高熵合金成型和性能的影响, 通过在 H13 钢表面激光熔覆 $\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 高熵合金, 并分析了不同激光功率和扫描速度参数下熔覆层的形貌、相组成、硬度和耐磨性。研究表明, 高熵合金 $\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 熔覆层为 BCC 相和 FCC 相; 当激光功率为 200 W、扫描速度为 300 mm/min 时, 熔覆层成形良好, 平均硬度最高, 耐磨性能也最好。相关结果为提高 H13 钢的表面性能提供了有效、可实施的方法和试验依据。

关键词: H13 钢; 高熵合金; 激光熔覆工艺参数; 激光功率; 扫描速度; 组织性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2022.03.003

Effect of Process Parameters on Forming and Properties of Laser Cladding High Entropy Alloy on H13 Steel Surface

CHEN Lulin, WANG Cheng, LIU Qiang, CHEN Sen, CAO Yue, LI Xianfen
(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to study the effect of process parameters on the forming and properties of laser cladding high entropy alloy on the surface of H13 steel, $\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ cladding high entropy alloy was deposited on the surface of H13 steel by laser, and the morphology, phase composition, hardness and abrasion resistance of the cladding layer under different laser power and scanning speed parameters were analyzed. The results show that the cladding layer of the high entropy alloy $\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ is BCC phase and FCC phase. When the laser power is 200 W and the scanning speed is 300 mm/min, the cladding layer has good forming, the average hardness is the highest, and the abrasion resistance is also the best. The relevant results provide an effective and practical method and test basis for improving the surface properties of H13 steel.

Key words: H13 steel; high entropy alloy; laser cladding process parameters; laser power; scanning speed; structure property

0 前 言

H13 钢具有较高的热强度、硬度、高耐磨性、韧性及较好的耐热疲劳性能, 广泛应用于各类锻模、热挤压模的制造。由于 H13 钢在使用

过程中承受着磨损、热疲劳、冲蚀、应力腐蚀和表面热焊合等作用, 其使用寿命会降低, 通过改善其表面组织及性能可有效提高使用寿命^[1]。

基于热力学概念对高熵合金进行初步定义, 高熵合金指具有 5 种或 5 种以上的主元, 原子

* 基金项目: 合肥工业大学 2020 年国家级大学生创新创业训练计划 “H13 钢表面激光熔覆高熵合金组织与性能分析” (项目编号 202010359013)。

比相等或接近等原子比, 每种主元的含量为 5%~35%, 混合熵不低于 12.64 J/(mol·K) 的合金^[2]。激光熔覆技术作为新型的金属材料表面强化技术, 以其对基体的热传导低、热影响区较小和基体变形较少的优点而得到广泛应用^[3-4]。

激光熔覆高熵合金是目前热点的研究方向, 已有的研究成果主要是利用高熵合金在性能上的“鸡尾酒”效应, 即通过调整合金的成分或者元素来改善其性能^[5]。李刚等^[6]在 40Cr 钢表面制备掺杂铬铁原矿粉的 $\text{CrFeNiSiAl}_{0.5}$ 高熵合金涂层, 熔覆层为单一的 BCC 相, 与基体冶金结合良好, 显著提升了 40Cr 钢的硬度和耐磨性。郝文俊等^[7]研究了 45 钢表层激光熔覆 CoCrFeNiSi_x 高熵合金涂层的组织及性能, 其中 Si 对于熔覆层的性能有很大影响。

本研究通过激光熔覆技术制备特定成分的高熵合金并使其作为 H13 钢的耐磨、耐腐蚀层。采用 LWS-1000 型 Nd: YAG 激光器, 通过改变激光熔覆工艺参数, 在 H13 钢表面制备 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 高熵合金熔覆层。该高熵合金体系中, Fe 是为了改善熔覆层与 H13 钢基体之间的润湿性; 高熵合金的相通常为 BCC 相或 FCC 相固溶体, 并且 BCC 相的硬度高于 FCC 相^[8]; 适量增加 Ni 和 Co 的含量以降低熔覆层的脆性和裂纹倾向, 并改善熔覆层和基底之间的润湿性^[9]。本试验对熔覆层的成形、相组成、硬度和耐磨性进行了研究, 并探求在 H13 钢表面激光熔覆 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 高熵合金的最佳工艺参数。

1 试验材料及性能检测

1.1 试验材料与合金制备

本研究选用的基体材料为 H13 钢, 尺寸为 200 mm×300 mm×10 mm 平板件。熔覆层粉末为 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 。金属粉末目数与纯度见表 1。

采用 LWS-1000 型 Nd: YAG 激光器, 在熔覆过程中通入氩气保护, 气流量为 12 L/min。试

表 1 熔覆粉末目数与纯度

项目	粉末					
	Fe	Cr	Co	Ni	Ti	Nb
目数	200	300	300	300	300	400
纯度	99.9%	99.95%	99.5%	99.5%	99.5%	99.9%

验选用激光功率为 150~250 W, 扫描速度为 100~500 mm/min。为保障熔覆层质量, 需在铺置高熵合金粉末前对基体 H13 钢用砂纸打磨并抛光至镜面, 并用乙醇清洗干净。高熵合金粉末按比例称重后倒入研磨钵中, 加入适量酒精并充分研磨至糊状, 置于 H13 钢表面, 利用刮刀控制熔覆层厚度为 250 μm 。放入干燥箱低温干燥 1 h, 取出冷却至室温后, 即可进行激光熔覆。

1.2 形貌观察和性能检测

采用蔡司 Stemi305 体视镜对宏观形貌进行观察, 放大倍数为 8~40 倍, 观察激光熔覆层表面宏观形貌变化、横截面形貌变化, 以及熔深和熔宽的变化。采用蔡司 Gemini500 扫描电镜, 对摩擦磨损试样的磨痕进行观察, 分析试样的磨损机理; 采用 X' Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪, 对激光熔覆高熵合金的试样进行物相分析。

硬度测试采用维氏显微硬度计, 沿硬化区和熔覆层横截面正中从上至下取点测试, 测试不同深度硬度变化。加载载荷为 50 g, 保载时间为 10 s。

耐磨试验采用 MFT-EC4000 电化学腐蚀摩擦磨损实验仪, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm, 对磨副为 $\Phi 6$ mm 的氮化硅陶瓷球。试验条件为干摩擦, 试验力为 15 N, 往复频率为 0.5 Hz (6 mm/s), 行程 5 mm, 试验时间为 20 min。试验前需对试样表面进行打磨抛光处理, 并用超声波清洗。在试验前后分别对试样进行称重, 得出磨损失重。试验采用 Form Talysurf PGI 800 型粗糙度轮廓仪测量磨痕深度, 得到平均磨痕深度。通过对比失重和平均磨痕深度得出试样耐磨性的高低。

2 试验结果与分析

2.1 激光功率对高熵合金熔覆层的宏观形貌和性能的影响

激光功率通过改变激光热输入的大小, 间接影响高熵合金粉末的熔凝和熔池内部金属的流动, 控制熔覆成形^[10]。基于前期试验和激光设备功率范围, 先将扫描速度预设 300 mm/min, 通过改变激光功率研究对成形的影响, 参数设计见表 2。

表 2 激光熔覆参数

功率/W	粉末厚度/ μm	脉冲宽度/ms	频率/Hz	离焦量/mm	搭接率	气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
150~250	250	2	25	0	0.5	12

图 1 所示为不同激光功率熔覆层表面形貌。从图 1 可见，当功率为 150 W 时，熔覆层表面起伏不定，部分高熵合金粉末熔化不充分，影响高熵合金的成分和熔覆层力学性能；当功率分别为 180 W 和 200 W 时，熔覆层表面成形良好，

呈规则鱼鳞状，较为平整，并未出现严重烧蚀、局部裂纹等缺陷；当功率为 230 W 和 250 W 时，熔覆层表面呈严重凹凸不平状，这是因为焊接热输入过大，熔覆层与基材发生氧化烧蚀现象，破坏了熔覆层的成形。

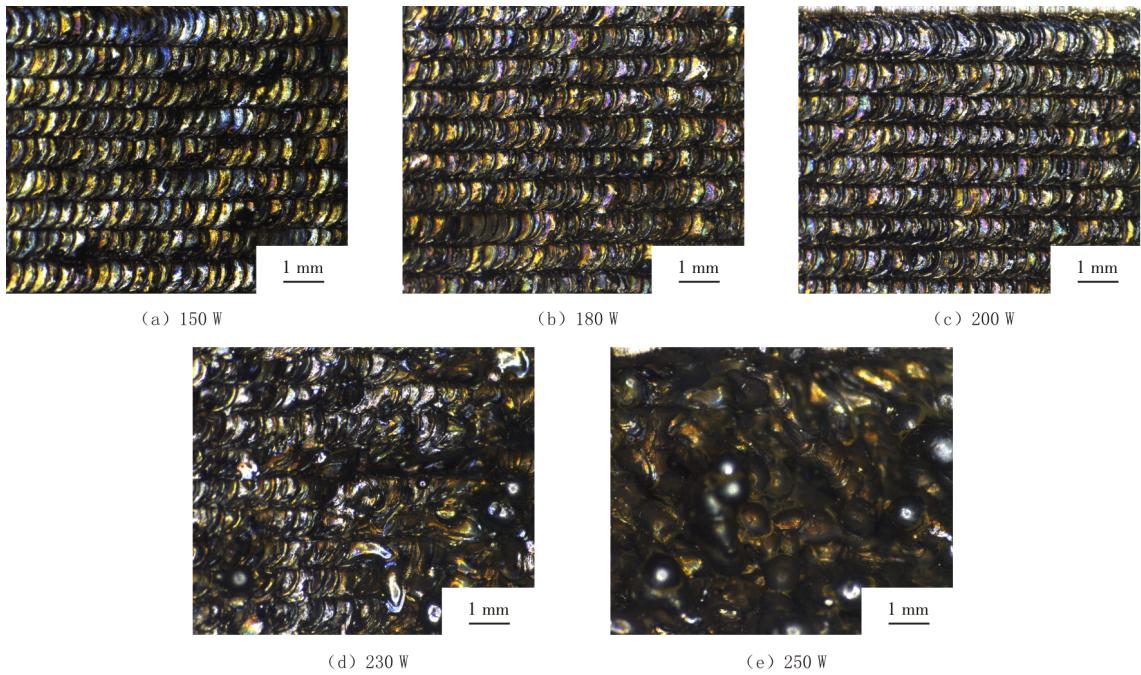


图 1 不同功率熔覆层表面形貌

图 2 为不同功率下熔覆层横截面宏观形貌。由图 2 可见，当功率为 230 W 和 250 W 时，熔覆层起伏较大且表面热输入量过大导致烧蚀，基材与熔覆层的元素互相扩散，严重影响熔覆层高熵合金成分和力学性能；当功率为 180 W 和 200 W 时，熔覆层成形良好，形貌平整，与基体结合良好，无宏观裂纹和气孔，焊道成形平整均匀；当功率为 150 W 时，熔覆层厚度明显减小，焊道成形不均匀，有部分粉末未熔化。结果表明，功率为 180 W 和 200 W 时，熔覆层成形最佳。

高熵合金通常具有较高的硬度^[1]，因高熵效应易形成 BCC 相和 FCC 相固溶体，提高了合金的力学性能，同时晶格畸变和滞迟效应也对合金性能起到了强化作用^[2]。图 3 为不同功率下熔覆层表面硬度变化曲线，可见随着功率的增加，熔

覆层平均硬度先增加后降低。当功率为 150 W 时，由于激光能量不足，粉末并未完全熔化，导致熔覆层成形和硬度不均匀；当功率过大时，粉末发生烧蚀氧化，且吸收热量增加，冷却速度降低、硬度降低；当功率为 180 W 和 200 W 时，粉末充分吸收热量，完全熔化并形成高熵合金，熔覆层成形较好，形成 BCC 相和 FCC 相固溶体，硬度较高。

对不同功率下形成的熔覆层进行摩擦磨损性能测试，通过试样磨损失重和平均磨痕深度衡量试样的耐磨性能。磨痕深度越小，试样耐磨性能则越好；质量损失越小，试样耐磨性能越好^[3]。当功率 230 W 时，熔覆层表面出现了严重的氧化烧蚀，故不进行耐磨性能测试。为保证摩擦磨损试验的进行，试验前对熔覆层表面须进行打磨抛光。

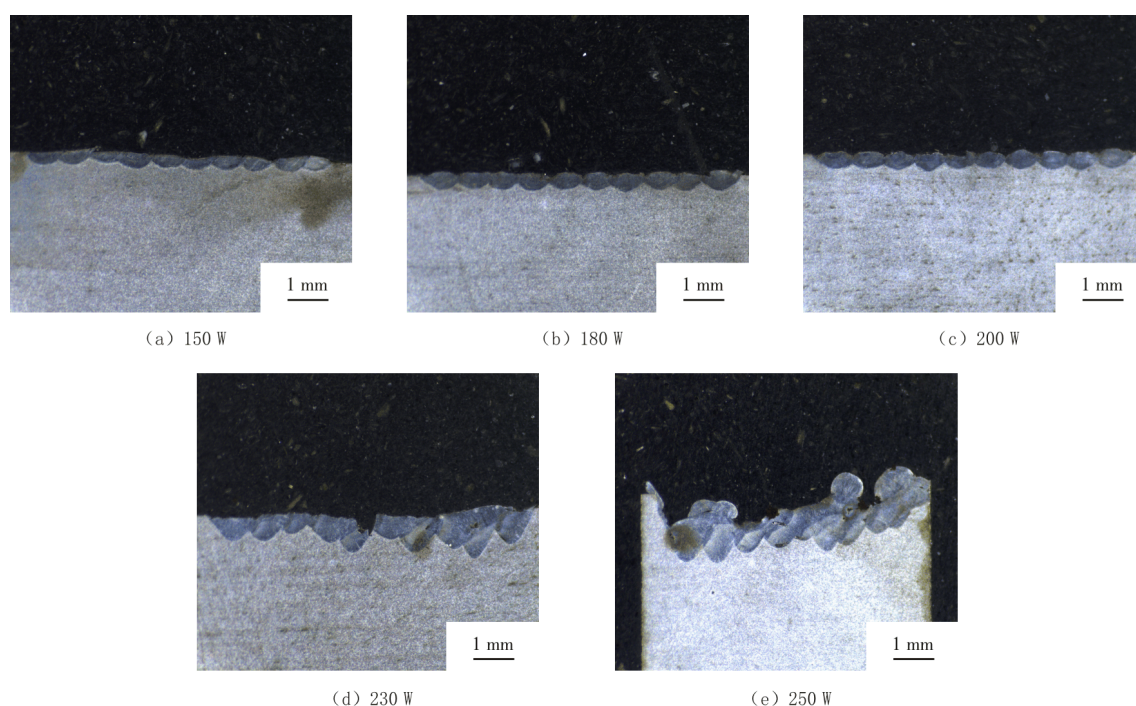


图 2 不同功率熔覆层横截面形貌

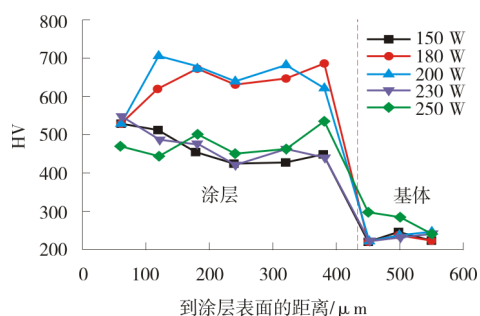


图 3 不同功率下熔覆层表面硬度变化曲线

表 3 为扫描速度 300 mm/min 时不同激光功率对耐磨性的影响。从表 3 可以看出, 激光功率 200 W 时, 高熵合金熔覆层平均磨痕深度最低为 0.082 μm , 质量损失最低为 0.000 4 g。测试结果表明, 较高平均硬度的熔覆层, 其耐磨性能也更好, 遵循了 Archard 定律 (材料的维氏硬度越高, 材料的耐磨性能越好)。图 4 为不同功率高熵

合金熔覆层试样磨痕, 功率为 150 W 和 180 W 时, 可以观察到磨损表面较为平整, 仅有较为稀疏的犁沟, 且犁沟较浅。分析认为是熔覆层被破坏剥落, 产生了磨屑。磨屑在法向载荷的作用下, 发生塑性变形; 在摩擦热影响下, 产生更多的磨屑并黏附在磨损表面, 主要磨损形式为黏着磨损。功率为 200 W 时, 可以观察到稀疏的犁沟, 且犁沟较浅, 存在磨粒, 磨损形式为磨粒磨损和黏着磨损。

综合激光功率对宏观形貌、微观结构、硬度、耐磨性的影响, 当激光功率设定为 200 W 时, 熔覆层的综合力学性能最优。

表 3 不同功率下试样平均质量变化及平均磨痕深度

试验功率/W	平均磨痕深度/ μm	平均失重/g
150	0.361	0.000 8
180	0.113	0.000 5
200	0.082	0.000 4

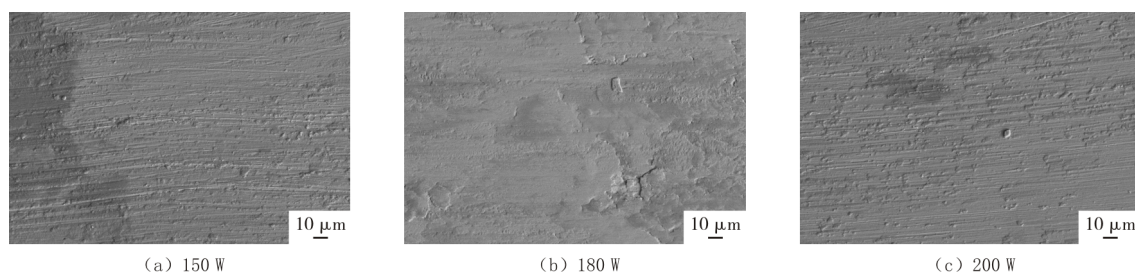


图 4 不同功率下高熵合金熔覆层试样磨痕 (扫描速度 300 mm/min)

2.2 扫描速度对熔覆层形貌及性能的影响

扫描速度决定单位时间内热输入量, 而这一参数直接影响激光熔覆过程和激光加工的效率。由激光能量公式 $E=P/Dv$ 可知, 当光斑直径 D 和功率 P 不变时, 线能量 E 与扫描速度 v 成反比。采用控制变量法, 激光功率选定 200 W 不变, 改变扫描速度, 扫描速度范围 100~500 mm/min, 参

数设置区间为 100 mm/min, 用纯度为 99.99% 的高纯氩气作为保护气体。

图 5、图 6 分别是不同扫描速度下的熔覆层表面形貌和截面形貌。不同激光扫描速度下, 熔覆层表面形貌区别较大。激光扫描速度为 300 mm/min、400 mm/min 和 500 mm/min 时, 熔覆层表面平整, 成形质量较好, 形成了

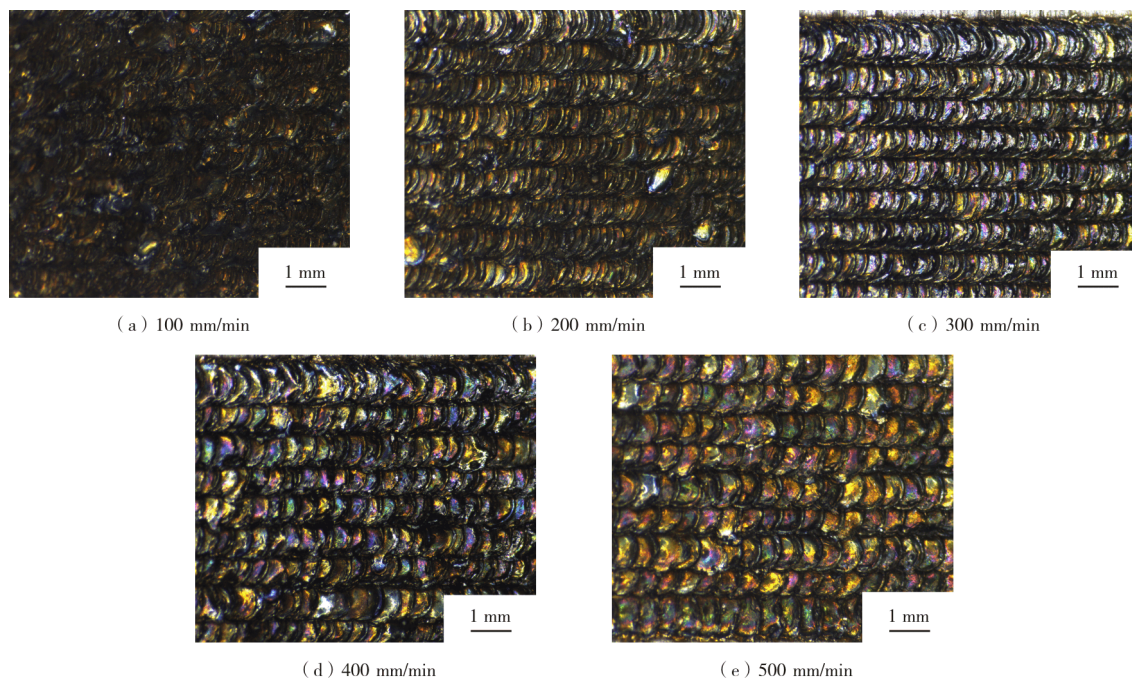


图 5 不同扫描速度熔覆层表面形貌

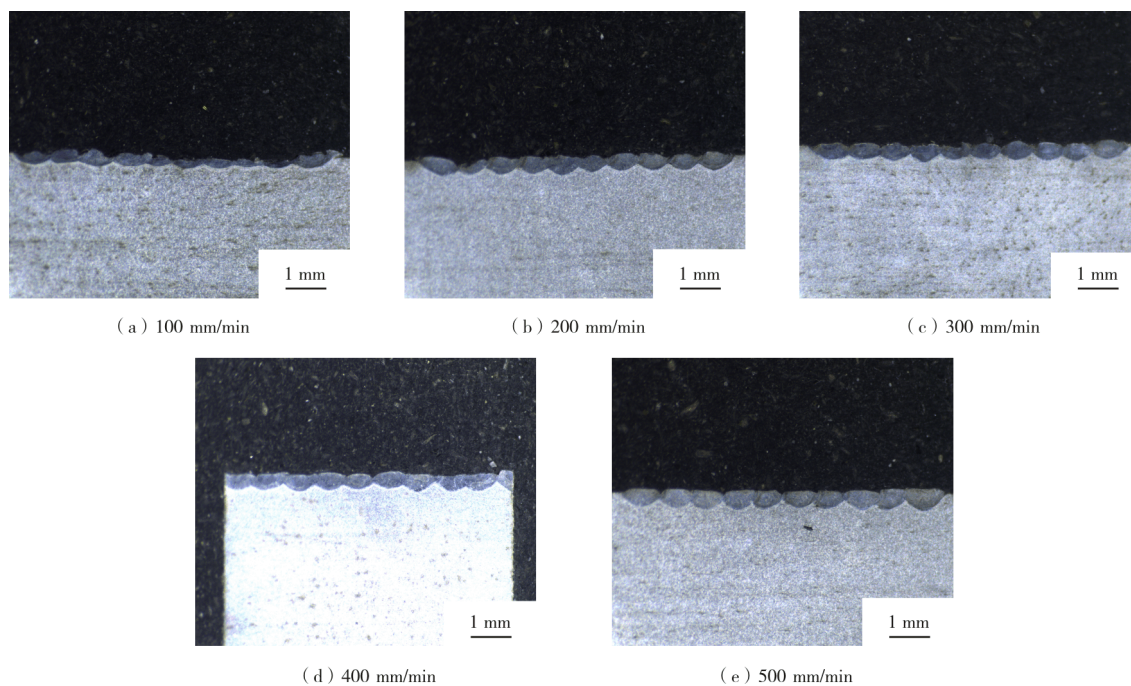


图 6 不同扫描速度熔覆层和横截面宏观形貌 (功率 200 W)

类似激光焊接的焊道形貌,此时单位时间热输入较小,高熵合金粉末吸收的激光能量合适。当激光扫描速度较低时,熔覆后的表面形貌变得不平整,这是由于扫描速度较小,粉末吸收热量较多,易发生氧化烧蚀,冷却后表现为焊道形貌不规则。

图 7 为不同扫描速度对熔覆层硬度的影响。随着扫描速度的增加,熔覆层平均硬度先增加后降低。激光扫描速度为 100 mm/min 时,速度过慢,热量过大导致合金表面氧化层被灼烧,同时高熵合金被稀释,导致硬度下降;扫描速度为 300 mm/min 时,线能量和冷却速度适中,硬度明显增大;扫描速度为 500 mm/min 时,热量过低,粉末不能完全熔化形成高熵合金,熔覆层内部易产生气孔等缺陷,使得熔覆层硬度较低。

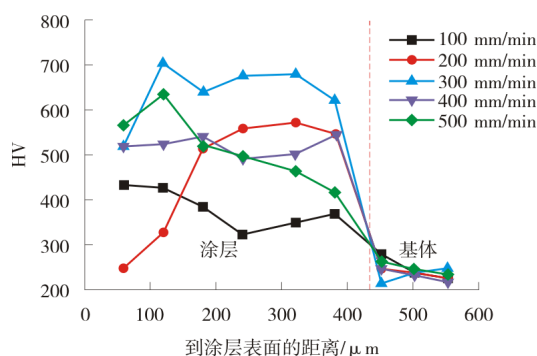


图 7 不同扫描速度对熔覆层硬度的影响

对不同扫描速度下熔覆层进行摩擦磨损性能测试。由于扫描速度为 100 mm/min 和 200 mm/min 的熔覆层表面出现了氧化烧蚀,且熔覆层成形表面不平整,所以不进行耐磨性能测试。对熔覆层表面进行研磨抛光,通过试样磨损失重和

平均磨痕深度评价试样的耐磨性能。

表 4 为 200 W 功率下摩擦磨损试验前后试样平均质量变化及平均磨痕深度。从表 4 可知,高熵合金熔覆层(功率 200 W、扫描速度 300 mm/min)平均磨痕深度最小,磨痕深度为 0.082 μm ,质量损失也最小,为 0.000 4 g。熔覆层硬度越高,组织抗塑性变形的能力也越强,这抑制了对磨副在熔覆层表面上的切削,并且磨损量相对较小。在保证熔覆层成形良好的前提下,扫描速度增加,熔覆层的耐磨性随之降低,较高的扫描速度可能导致粉末不能完全熔化并形成高熵合金,所以熔覆层的力学性能会降低。

表 4 不同扫描速度下试样耐磨试验平均质量变化及平均磨痕深度(功率 200 W)

扫描速度/(mm·min ⁻¹)	平均磨痕深度/ μm	平均失重/g
300	0.082	0.000 4
400	0.116	0.000 6
500	0.207	0.000 7

图 8 所示为 200 W 功率下不同扫描速度高熵合金熔覆层试样磨痕,从图 8 可见扫描速度为 500 mm/min 时,熔覆层表现出明显的黏着磨损,熔覆层组织在磨损过程中发生剥落,并在法向载荷和摩擦热影响下黏着在磨痕表面;扫描速度为 300 mm/min 和 400 mm/min 时,表现为黏着磨损和磨粒磨损同时存在,可观察到明显的犁沟;扫描速度为 300 mm/min 时,犁沟明显较浅且稀疏;扫描速度为 400 mm/min 时,可观察到熔覆层组织的剥落,犁沟明显较多且较深。综合分析,扫描速度为 300 mm/min 时,高熵合金熔覆层耐磨性能较好。

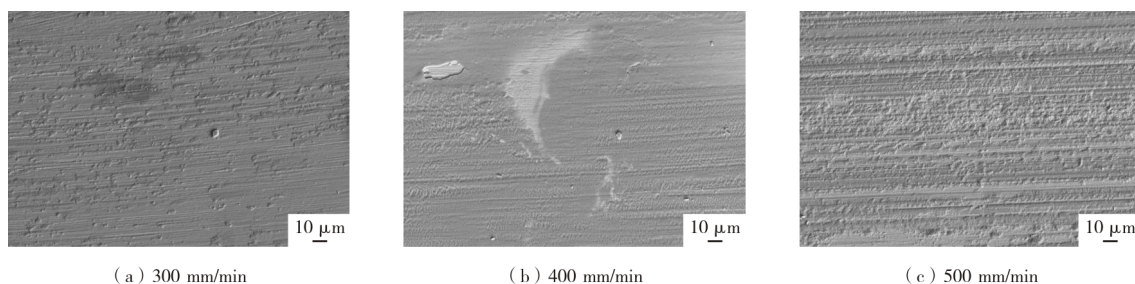


图 8 不同扫描速度高熵合金熔覆层试样磨痕(功率 200 W)

2.3 高熵合金熔覆层物相分析

图 9 为功率 200 W、扫描速度 300 mm/min

的 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 高熵合金熔覆层表面 XRD 图谱,可以观察到,熔覆层相组成为 BCC 相和

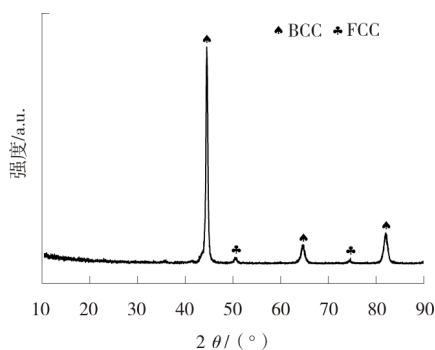


图9 高熵合金熔覆层表面 XRD 分析结果

FCC 相, 表明通过激光熔覆在 H13 钢表面制备了 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 高熵合金熔覆层。

传统合金理论中, 合金凝固后形成原子有序分布的相, 而高熵合金凝固后为固溶体组织。目前关于高熵合金的形成机理, 主要通过高熵合金体系中各元素的原子半径差、混合焓、价电子浓度和混合熵等参数进行研究。有部分研究者提出, 高熵合金的固溶体形成机理可以从高熵合金体系中元素的本身性质进行分析, 高熵合金可以理解为高熵合金体系中各元素的二元合金凝固后得到的组织, 同时各元素之间相互固溶形成了固溶体相^[14-15]。

3 结 论

(1) 当激光功率较小时, 激光能量不足, 粉末存在未完全熔化的现象, 熔覆层成形不均匀; 激光功率较高时, 粉末发生氧化烧蚀; 激光功率为 200 W 时, 表面成形好, 力学性能优良。

(2) 在 200 W 激光功率下, 使用不同激光扫描速度, 熔覆层截面形貌区别较大, 在合适的激光扫描速度下, 熔覆层表面成形质量较好。较低的激光扫描速度, 粉末发生氧化烧蚀, 冷却焊道形貌不规则。通过对比不同激光功率和扫描速度下的熔覆层的宏观形貌、显微硬度及耐磨性, 总结得出, 激光功率 200 W、扫描速度 300 mm/min 是较优的激光熔覆参数。

(3) 对功率 200 W、扫描速度 300 mm/min 的 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 激光熔覆层进行了 XRD 测试, 结果显示熔覆层由 BCC 相和 FCC 相组成,

表明通过激光熔覆试验在 H13 钢表面制备了 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}$ 高熵合金熔覆层。

参考文献:

- [1] 王鹏, 张杰江, 胡亚民. H13 钢的应用现状[J]. 模具制造, 2007(12): 1-7.
- [2] 赵丹. 高熵合金研究综述[J]. 机械研究与应用, 2021, 34(3): 231-233.
- [3] 江吉彬, 练国富, 许明三. 激光熔覆技术研究现状及趋势[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2015, 29(1): 27-36.
- [4] 杜学芸, 许金宝, 宋健. 激光熔覆再制造技术研究现状及发展趋势[J]. 表面工程与再制造, 2020, 20(6): 15-19.
- [5] 齐超琪. TC4 表面激光熔覆 FeCoCrNi 高熵合金组织与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2020.
- [6] 李刚, 刘团, 常雷明, 等. 铬铁原矿粉掺杂制备 CrFe-NiSiAl_{0.5} 高熵合金涂层及其组织性能[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 271-276.
- [7] 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiSi 高熵合金涂层的组织及性能[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 87-94.
- [8] ZHANG Y, HAN T F, XIAO M, et al. Effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding FeNiCoCrTi_{0.5}Nb_x high-entropy alloy coating[J]. International Journal for Light and Electron Optics, 2019(198): 163316.
- [9] 王成, 李先芬, 刘昊, 等. 激光熔覆 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_x$ 高熵合金的组织 and 性能研究[J]. 精密成形工程, 2021, 13(2): 81-86.
- [10] 汪震, 尚晓娟, 田兴强, 等. 激光熔覆工艺参数对 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层组织和性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 94-101.
- [11] 刘源, 李言祥, 陈祥, 等. 多元高熵合金研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 4-6.
- [12] 梁秀兵, 魏敏, 程江波, 等. 高熵合金新材料的研究进展[J]. 材料工程, 2009(12): 75-79.
- [13] 王骅. 激光熔覆增强单元体灰铸铁的热疲劳和摩擦磨损性能的相互影响[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [14] 李雅宁. TC4 表面激光熔覆高熵合金涂层的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [15] 宋继军. FeCoNiCrAl 激光熔覆层的组织与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.

作者简介: 陈路林 (1998—), 男, 本科, 主要研究方向为高熵合金制备。

收稿日期: 2021-08-12

编辑: 罗 刚