

激光表面重熔 CoCrFeMnNi 高熵合金组织及耐蚀性能研究

陈景润¹, 李珂¹, 王逸飞¹, 陆彦地², 许波², 张艳¹, 张静¹

(1. 江苏科技大学 冶金与材料工程学院, 江苏张家港 215600; 2. 江苏科技大学 苏州理工学院, 江苏张家港 215600)

摘要: 采用不同激光输出功率对CoCrFeMnNi高熵合金进行表面重熔处理, 研究激光功率参数对合金相结构、显微组织硬度、耐磨性能以及耐腐蚀性能的影响规律。研究结果表明, 经过激光重熔后合金表面明显出现重熔区、热影响区以及基体三部分, 随着激光功率的提高, 重熔区的深度明显增大。CoCrFeMnNi高熵合金在不同功率激光处理后, 其相结构均为FCC相, 未发生相变。激光表面重熔处理后, 由于细晶强化和溶质截留效果提高了重熔层的硬度和耐磨性能, 其中1 000 W重熔层的平均摩擦系数和磨损量最小, 分别为0.099和 $1.27 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, 耐磨性能最好。电化学腐蚀结果表明, CoCrFeMnNi高熵合金耐腐蚀性能不随激光功率的增加单一变化, 激光输出功率为1 000 W时, 重熔层的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度分别为-280 mV、 $1.69 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 耐腐蚀性能最好。

关键词: 高熵合金; 激光重熔; 显微组织; 耐腐蚀性能

作者简介:

陈景润(1997-), 男, 硕士生, 主要研究方向为高熵合金。电话: 0512-56731505, E-mail: 202150004@stu.just.edu.cn
通讯作者: 张静, 女, 副教授, 博士。电话: 0512-56731505, E-mail: sdzhangjing@126.com

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)10-1244-06

收稿日期:

2022-07-22 收到初稿,
2023-05-22 收到修订稿。

高熵合金也被称为复杂的浓缩合金, 代表了传统合金设计策略的转变, 它表现出优异的力学性能和表面性能^[1-4]。等原子比CoCrFeMnNi合金(Cantor合金)是典型的面心立方结构的高熵合金, 它具有超高的断裂韧性和较大的延展性, 甚至在低温(77 K)下也不会发生脆性转变, 伸长率可达70%^[5-7]。但是铸态CoCrFeMnNi高熵合金的晶粒较大(155 μm)、抗拉强度仅为500 MPa且硬度较低, 极大地限制了CoCrFeMnNi高熵合金作为结构材料的应用^[6, 8], 此外, 关于CoCrFeMnNi高熵合金表面改性的研究很少。激光表面重熔技术作为一种关键的表面改性技术, 可以在材料表面提供较高的加热温度和超快的冷却速率, 有利于提高成核速率, 抑制晶粒生长, 消除偏析^[9-10], 显著提高材料的硬度、耐磨性和耐腐蚀性^[11-13], 广泛应用于中熵合金^[14]、铝合金^[15]、钢铁^[16]等材料的表面改性。

因此本试验使用激光表面重熔技术对CoCrFeMnNi高熵合金进行表面改性, 通过改变激光功率和扫描速度控制激光输入能量密度, 分析激光表面重熔处理对高熵合金相结构、微观组织以及硬度、耐磨性能、耐腐蚀性能的影响, 以获得适合CoCrFeMnNi高熵合金表面改性的激光加工参数。

1 试验材料及方法

本试验以纯度为99%的单质Cr、Co、Mn、Ni、Fe颗粒为原材料, 采用真空悬浮熔炼炉制备等原子比CoCrFeMnNi高熵合金, 每个合金进行重复熔炼约6次, 以保证金属内部各元素的均匀性。真空熔铸在不锈钢熔铸设备中进行, 获得尺寸为20 mm × 40 mm × 100 mm的熔铸试样, 将熔铸出来的合金铸锭在1 200 °C下进行退火处理, 保温时间24 h, 取出进行水淬。

为进行不同激光功率的试验, 将试样进行线切割加工, 试样尺寸为20 mm × 10 mm × 50 mm, 激光重熔设备为TruDisk 6002激光设备, 激光处理功率分别为500 W、1 000 W、1 500 W。其工艺参数如表1所示。

表1 激光重熔工艺参数
Table 1 Laser remelting process parameters

编号	激光功率/W	光斑直径/mm	扫描速度/(mm·s ⁻¹)
1	500	4	20
2	1 000	4	20
3	1 500	4	20

采用Ultima IV X射线衍射仪对试样的相结构进行分析,扫描速度为10°/min,扫描2 θ 角度范围为20°~90°;采用Axio Scope.A1蔡司金相显微镜进行金相观察;采用JSM-6510LA扫描电镜(配备EDS能谱分析仪及EBSD探头)对高熵合金的显微组织进行分析;采用HXD-1000TMSC/LCD显微硬度计进行硬度分析,测试载荷为3 N,保压时间为15 s;采用MFT-4000多功能材料表面性能试验仪对不同功率激光重熔的高熵合金表面进行往复摩擦实验和磨损量的测试;采用DH7003-2电化学工作站对高熵合金进行电化学分析,测试溶液为3.5wt.% NaCl溶液。

2 试验结果与分析

2.1 物相分析

图1为五元等比CoCrFeMnNi高熵合金经不同激光功率处理后的XRD图。图中可以看出,铸态以及激光表面重熔处理后,CoCrFeMnNi高熵合金均为单一的FCC相,由三个衍射峰构成,分别由(111)、(200)以及(220)构成。其中最高峰的相(111) FCC相在2 θ ≈43°时出现,而(200) FCC相和(220) FCC相在2 θ ≈51°和2 θ ≈75°时出现。随着激光功率的增加,并未使得合金产生新相,这是因为高熵合金的高熵效应以及

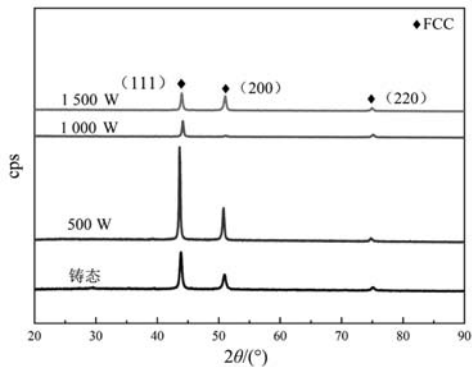


图1 不同激光功率下CoCrFeMnNi高熵合金的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of CoCrFeMnNi high-entropy alloys at different laser powers

良好的热稳定性使其生成了简单的固溶体相^[17]。

2.2 显微组织分析

图2为CoCrFeMnNi高熵合金经不同激光功率重熔处理前后的显微组织形貌图。由图2a、b可知,铸态CoCrFeMnNi高熵合金的铸造缺陷较多,显微组织为晶粒尺寸较大的等轴晶,晶粒尺寸约为200 μm 。500、1 000、1 500 W重熔层的厚度分别为237.2、791.6、1 312 μm ,见图2c、e、g。如图2d所示,500 W功率下由于激光能量密度较小、熔池较浅,熔池向基体传热极快,导致熔池搅拌不充分,生成了尺寸不均的等轴晶和粗树枝晶,晶粒尺寸约为3 μm 。随着功率的增大,熔池温度提高且流动性增强,1 000 W重熔层的显微组织由致密均匀的等轴晶和极少的树枝晶构成,晶粒尺寸约为2.8 μm ,如图2f所示。1 500 W重熔层相较于1 000 W吸收的能量增多,导致其过冷度下降,临界晶

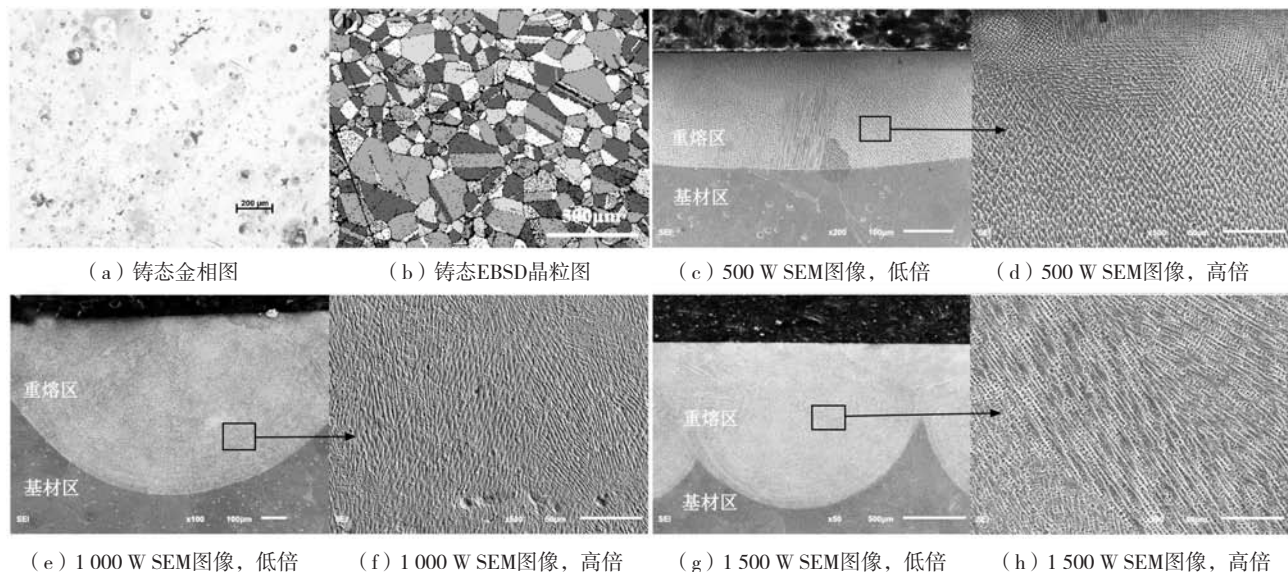


图2 CoCrFeMnNi高熵合金不同功率下重熔层显微组织形貌图

Fig. 2 Microstructures of remelted layers of CoCrFeMnNi high entropy alloy under different powers

核半径增大, 导致生成了大量粗大的树枝晶, 如图2h。

此外, 三个重熔层内的晶粒得到了明显细化, 这是因为在激光重熔的条件下, 由于冷却速度较快, 没有足够的时间进行形核的能量起伏, 所以实际结晶温度要明显低于理论结晶温度, 这样产生了较大的过冷度, 固液两相相差的自由能越大, 相变驱动力越大, 临界晶核半径越小, 形核功越低, 导致形核率的提升^[15, 18]。

2.3 高熵合金显微硬度分析

图3为CoCrFeMnNi高熵合金激光重熔后横截面的重熔区、热影响区以及基材区的维氏硬度对比图, 由

图可见经过激光重熔后的合金, 重熔区和热影响区的维氏硬度都相较于基材区得到明显提升。基材区的维氏硬度平均值为HV150.3, 500 W重熔区的平均维氏硬度为HV174.3, 热影响区平均维氏硬度为HV167.0; 1 000 W重熔区平均维氏硬度为HV191.22, 热影响区平均维氏硬度为HV168.2; 1 500 W重熔区的平均维氏硬度为HV193.3, 热影响区平均维氏硬度为HV177.3。重熔区和热影响区的维氏硬度都相较于基材区的维氏硬度得到明显提升, 一方面是由于晶粒细化且组织分布均匀, 另一方面激光表面重熔较快的冷却速度引起的溶质截留效果也提高了材料的硬度^[19]。

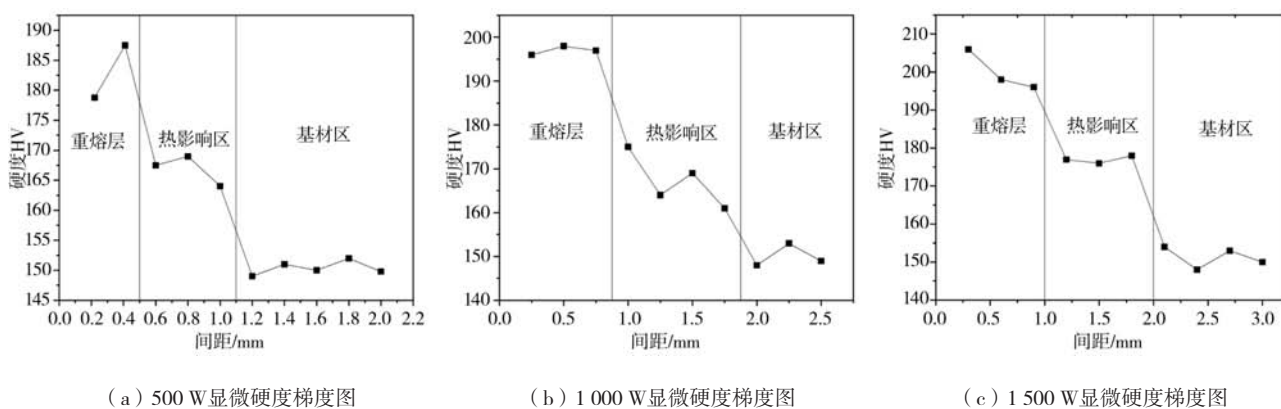


图3 各功率维氏硬度梯度图
Fig. 3 Vickers hardness gradient for each power

2.4 高熵合金磨损性能分析

图4为摩擦系数与时间的关系曲线, 不同激光功率下处理的高熵合金在磨损过程的开始阶段, 其动态摩擦系数都会随着磨损距离的增加而逐渐增大, 待到磨损进入稳定阶段后, 摩擦系数逐渐趋于平稳。图5显示了不同激光功率下重熔层的平均摩擦系数和磨损量, 铸态CoCrFeMnNi高熵合金的平均摩擦系数和磨

损量分别为 0.124 和 $4.15 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, 500 W重熔层的平均摩擦系数和磨损量分别为 0.103 和 $3.28 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, 1 000 W重熔层的平均摩擦系数和磨损量分别为 0.099 和 $1.27 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, 1 500 W重熔层的平均摩擦系数和磨损量分别为 0.115 和 $8.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ 。1 000 W激光表面重熔处理后重熔层的平均摩擦系数和磨损量最小, 其耐磨性能最好。

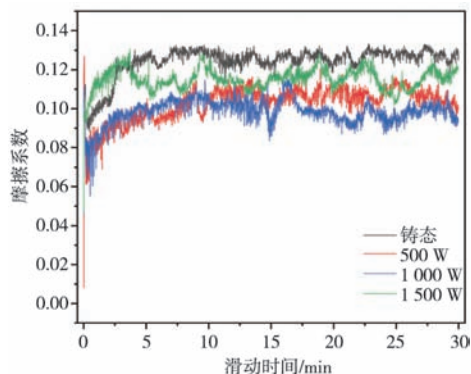


图4 摩擦系数与时间的关系曲线
Fig. 4 Friction coefficient versus time curves

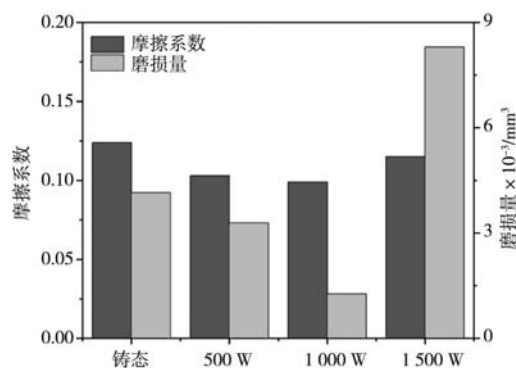


图5 不同激光功率下重熔层的平均摩擦系数和磨损量图像
Fig. 5 Images of the average friction coefficient and wear of remelted layers at different laser powers

图6所示为铸态CoCrFeMnNi高熵合金和激光重熔层摩擦磨损后的SEM图像。铸态CoCrFeMnNi高熵合金磨痕表面存在大量的犁沟，犁沟较长且较深，磨损方式为磨粒磨损。500 W、1 000 W重熔层磨损形貌相对于铸态CoCrFeMnNi高熵合金磨损形貌有了明显的改

善，犁沟较少且较浅，磨粒磨损程度较轻，1 000 W重熔层磨损形貌最好具有良好的耐磨性能。1 500 W重熔层磨损表面犁沟最宽且最深，可能是由于部分掉落的微米级硬质磨屑作为磨粒对涂层表面进行拉削形成的^[20]。

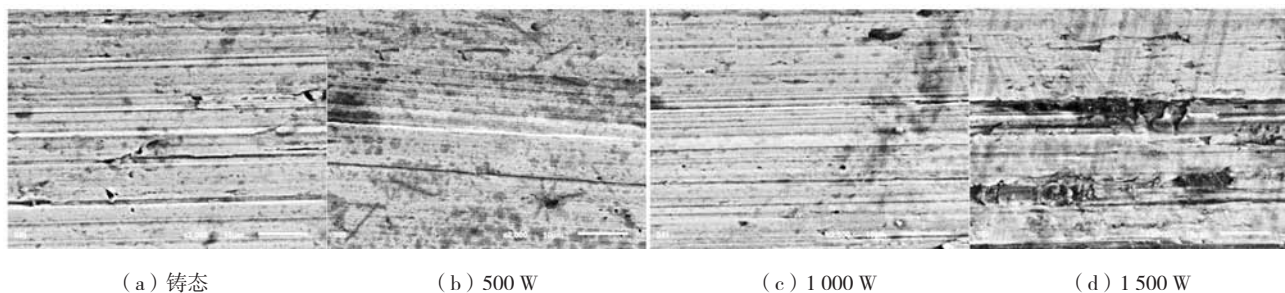


图6 不同激光功率下高熵合金重熔表面摩擦磨损形貌图

Fig. 6 Frictional wear morphology of high entropies alloy remelting surface under different laser powers

2.5 耐腐蚀性能分析

图7为激光表面重熔处理前后CoCrFeMnNi高熵合金在3.5wt.% NaCl溶液中的极化曲线，具体的电化学参数见表2。如图7、表2所示，铸态CoCrFeMnNi高熵合金自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 分别为-450 mV、8.52 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ；500 W重熔层的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度为-301 mV、3.21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，1 000 W

重熔层的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度为-280 mV、1.69 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，1 500 W重熔层的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度为-320 mV、5.82 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。自腐蚀电位越正、自腐蚀电流密度越小，则合金的耐蚀性能越好，激光表面重熔CoCrFeMnNi高熵合金表面电化学性能相较于铸态合金均得到了提高，此外，1 000 W重熔区具有明显的较宽钝化区，其耐蚀性能最好。Ralston K D^[21]认为晶粒细化可以提高试样的反应性，表面反应性的提高可使其表面快速形成 Cr_2O_3 钝化膜。同样1 000 W重熔层由于细晶强化且组织均匀致密所形成的钝化膜更加均匀，具有良好的耐蚀性能。

图8为铸态CoCrFeMnNi高熵合金以及不同激光功率下重熔表面的腐蚀形貌图。如图所示，腐蚀发生在枝晶间区域，随着腐蚀的进行，合金表面塌陷形成腐蚀坑，铸态CoCrFeMnNi高熵合金表面出现了大量面积较大且深度较深的腐蚀坑，耐蚀性能较差，经过重熔后高熵合金表面产生的腐蚀坑密度较小且腐蚀坑孔洞较小，激光重熔后的合金表面电化学性能均得到了提高。

刘径舟等^[22]在45#钢基体上制备了激光熔覆CoCrFeMnNi高熵合金涂层，涂层的硬度为HV183.2，摩擦系数为0.44，自腐蚀电位为-469 mV，自腐蚀电流密度为14.951 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。CoCrFeMnNi高熵合金激光表面重熔处理后，1 000、1500 W重熔层硬度高达HV190，重熔层的摩擦系数介于0.1~0.13之间，明显小于激光熔覆层的摩擦系数，这是由于激光熔覆层表面粗糙度较高，自润滑性能较差导致摩擦系数增高。此外，500、1 000、1 500 W重熔层的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度分别为-301 mV、3.21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，-280 mV、1.69 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和-320 mV、5.82 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，重熔层的

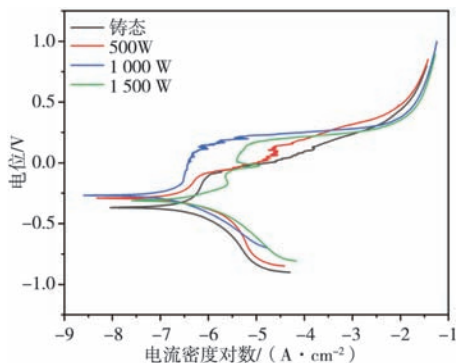


图7 经不同功率激光重熔后合金的极化曲线图

Fig. 7 Polarization curves of high entropy alloys after surface remelting by different power lasers

表2 不同功率激光重熔后高熵合金动电位极化所测得的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters measured by dynamic potential polarization of high entropy alloys after laser remelting at different powers

激光功率/W	自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}_{\text{SCE}}$	自腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
铸态	-450	8.52
500	-301	3.21
1 000	-280	1.69
1 500	-320	5.82

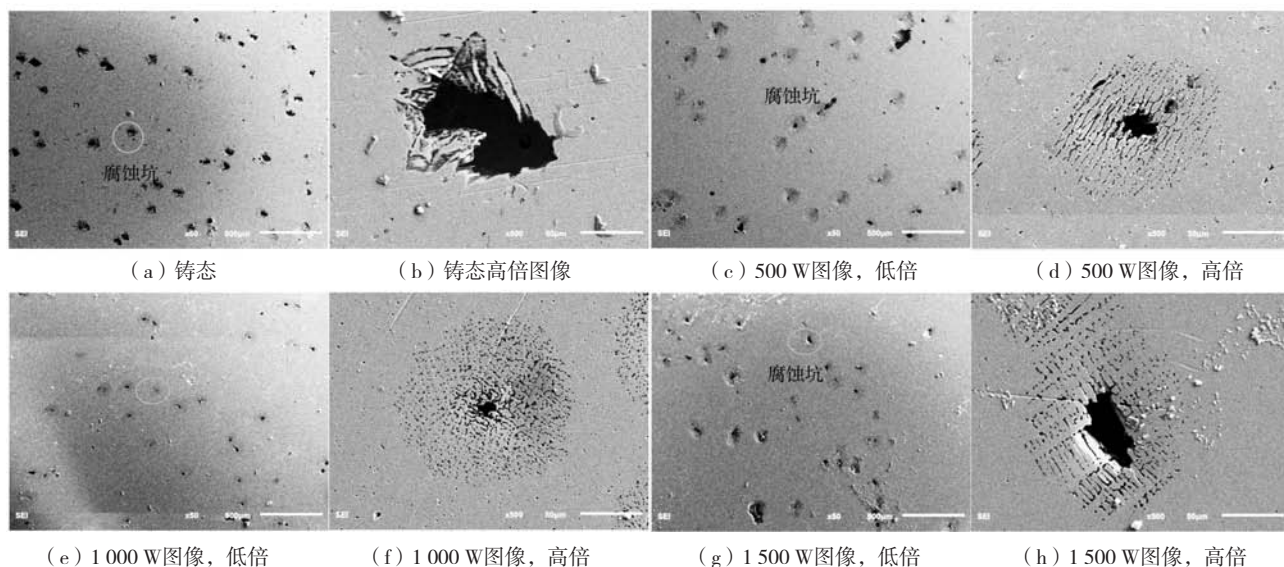


图8 不同激光功率下重熔表面电化学腐蚀形貌图

Fig. 8 Electrochemical corrosion morphologies of remelted surface under different laser powers

耐蚀性能比激光熔覆层耐蚀性更好。综上，激光表面重熔 CoCrFeMnNi 高熵合金的性能优于激光熔覆 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层。

3 结论

(1) CoCrFeMnNi 五元等比高熵合金经过退火后，铸态合金为单一的面心立方结构，随着重熔表层的激光功率的增大，由等轴晶转变为细小的晶粒，再而长成树枝晶，晶粒变得细长，均匀分布在晶粒内部，但经过 XRD 图分析，未出现新的相，依旧为单一的面心立方结构。

(2) 激光表面重熔处理后，重熔区的显微硬度相较于基材区得到明显提升，一方面是由于晶粒细化且组织分布均匀，另一方面激光表面重熔较快的冷却速度引起的溶质截留效果。

(3) 1 000 W 重熔层的平均摩擦系数和磨损量最小，分别为 0.099 和 $1.27 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ ，耐磨性能最好。

(4) CoCrFeMnNi 五元等比高熵合金经过不同功率的激光进行表面重熔处理，1 000 W 重熔层的自腐蚀电流密度最小、自腐蚀电位最大，分别为 $1.69 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 -280 mV ，且钝化区间较宽，其耐蚀性能最好。

参考文献:

- [1] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448–511.
- [2] AYYAGARI A V, GWALANI B, MUSKERI S, et al. Surface degradation mechanisms in precipitation-hardened high-entropy alloys [J]. Materials Degradation, 2018 (2): 33.
- [3] POLE M, SADEGHILARIDJANI M S, AYYAGARI J, et al. High temperature wear behavior of refractory high entropy alloys based on 4-5-6 elemental palette [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 843: 156004.
- [4] NAIR R B. Slurry erosion behavior of high entropy alloys [J]. Wear, 2017, 386–387: 230–238.
- [5] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. Science, 2014, 345: 1153–1158.
- [6] OTTO F, DLOUHY A. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 5743–5755.
- [7] GALI A, GEORGE E P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2013, 39: 74–78.
- [8] XIONG F, FU R D, LI Y J, et al. Effects of nitrogen alloying and friction stir processing on the microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNi high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822: 153512.
- [9] OSORIO W R, CHEUNG N, PEIXOTO L C, et al. Corrosion resistance and mechanical properties of an Al 9wt%Si alloy treated by laser surface remelting [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2009, 4: 820–831.
- [10] XU Q D, LUO Y, LIU X D, et al. Microstructural evolution and hardness of as-cast Be-Al-Sc-Zr alloy processed by laser surface remelting [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34: 131.

- [11] KHERADMANDFARD M, KASHANI-BOZORG S F, LEE J S, et al. Significant improvement in cell adhesion and wear resistance of biomedical β -type titanium alloy through ultrasonic nanocrystal surface modification [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 762: 941–949.
- [12] MAJD M T, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. Low carbon steel surface modification by an effective corrosion protective nanocomposite film based on neodymiumpolyacrylic acid-benzimidazole [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 952–968.
- [13] HAN T, LIU Y, LIAO M, et al. Refined microstructure and enhanced mechanical properties of AlCrFe₂Ni₂ medium entropy alloy produced via laser remelting [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 99: 18–27.
- [14] ZHANG J C, HUANG T W, SHEN Z L, et al. Enhanced structural refinement on eutectic medium-entropy alloy CrCoNiNb_{0.48} by laser remelting [J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130710.
- [15] 王建刚. 激光重熔A356铝合金表面组织及性能的研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
- [16] 徐伟, 王晓光, 门正兴. 激光表面重熔300M超高强度钢的组织及腐蚀行为 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57 (1): 136–142.
- [17] 程一丹. Al-Co-Cr-Fe-Mn-Ni-C系高熵合金组织及性能的研究 [D]. 西安: 西安工业大学, 2018.
- [18] 刘月洋, 高士友, 周英才, 等. 不同功率下激光重熔对Mg-Zn-Y-Zr合金性能的影响研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40 (6): 110–120.
- [19] 王晓鹏, 孔凡涛. 高熵合金及其他高熵材料研究新进展 [J]. *航空材料学报*, 2019, 39 (6): 1–19.
- [20] LEI Zhifeng, LIU Xiongjun, WU Yuan, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes [J]. *Nature*, 2018, 563: 546–562.
- [21] RALSTON K D, FABIJANIC D, BIRBILIS N. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (4): 1729–1736.
- [22] 刘径舟, 刘洪喜, 邸英南, 等. 碳含量对激光熔覆CoCrFeMnNi_x高熵合金涂层摩擦磨损和耐蚀性能的影响 [J]. *中国表面工程*, 2020, 33 (6): 118–127.

Study on Structure and Corrosion Resistance Properties of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy by Laser Surface Remelting

CHEN Jing-run¹, LI Ke¹, WANG Yi-fei¹, LU Yan-di², XU Bo², ZHANG Yan¹, ZHANG Jing¹

(1. Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China; 2. Suzhou Institute of Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)

Abstract:

The surface remelting treatment of CoCrFeMnNi high-entropy alloy was carried out by using different laser output powers to study the influence of laser power parameters on the phase structure, microstructure and corrosion resistance of the alloy. The results showed that the remelting zone, heat-affected zone and matrix parts appeared on the surface of the alloy after laser remelting, and the depth of the remelting zone increased significantly with the increase of laser power. The phase structure of CoCrFeMnNi high-entropy alloy was FCC phase without phase transformation after laser treatment with different power. The laser surface remelting treatment improved the hardness and wear resistance of the remelted layer due to the effect of fine grain strengthening and solute retention. The average friction coefficient and wear amount of the 1 000 W remelted layer were the smallest, 0.099 and $1.27 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, respectively, with the best wear resistance. The electrochemical corrosion results show that the corrosion resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy does not change with the single increase of laser power, and the self-corrosion potential and self-corrosion current density of the remelted layer are divided into -280 mV and $1.69 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ when the laser output power is 1 000 W, with the best corrosion resistance ability.

Key words:

high entropy alloy; laser surface remelting; microstructure; corrosion resistance