

# 不同熔覆参数下的 AlFeCrCoNiTi 高熵合金 涂层的高温摩擦磨损性能

崔少伟, 王树奇, 姜 伟, 刘喜艳

(江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘 要:**选取 H13 钢进行激光熔覆, 获得激光熔覆涂层, 并进行了微观组织和硬度分析。采用销—盘式高温磨损试验机研究了 H13 钢及各个涂层的高温磨损行为。采用 SEM、EDS 以及 XRD 等微观分析手段对各个涂层上的磨面进行形貌、成分及物相分析, 并探讨磨损机理。结果表明: 不论温度的高低与载荷的大小, 激光熔覆涂层的磨损量都比 H13 钢的磨损量低一个数量级。400 °C 下, 涂层的磨损失重速度高于涂层的氧化增重速度, 因此, 涂层整体呈现失重的趋势; 600 °C 下, 涂层的磨损失重速度低于涂层的氧化增重速度, 因此, 涂层整体呈现增重的趋势。涂层 1 具有最好的抗高温软化能力, 不论在 400 °C 还是 600 °C 下摩擦层表面都可以保持完整。涂层 2 的抗高温软化能力最弱。在 400 °C 下, 在载荷仅为 50 N 时就出现摩擦层表面大面积剥落; 在 600 °C 下, 其挤出程度较其他两个摩擦层更为严重。涂层 3 的抗高温软化能力弱于涂层 1 的但高于涂层 2。在 400 °C, 下低载时, 摩擦层保持完整, 高载时, 摩擦层发生大面积剥落; 在 600 °C 下, 其挤出程度较为严重但轻于涂层 2。

**关键词:**H13 钢; 激光熔覆; 磨损机制; 抗高温软化

中图分类号: TF76, TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)03-0155-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.024

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
聊科研  
与作者互动

## High-temperature tribological properties of AlFeCrCoNiTi high-entropy alloy coatings laser clad with different parameters

Cui Shaowei, Wang Shuqi, Jiang Wei, Liu Xiyan

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

**Abstract:** Some coatings were laser clad on H13 steel and the micro-structure and hardness of the coatings were analyzed. The high-temperature tribological performance of H13 steel and each coating was studied by a pin-plate high-temperature wear testing machine. The analysis of the micro-morphology, composition and phase of the friction layer on each coating was conducted by SEM, EDS and XRD, which provided the evidence for the wear mechanism. The results show that the wear volume of laser cladding coatings is always an order of magnitude lower than that of H13 steel, regardless of the temperature or the normal load. When the temperature is 400 °C, for all the coatings the velocity of weight loss caused by wear is higher than the velocity of weight gain caused by oxidation. As a result, the overall weight change tendency is decreasing. When the temperature is 600 °C, in contrast, the velocity of the weight loss is lower than that of the weight gain. Thus, the overall weight change tendency is increasing. Coating 1 has the highest resistance to high-temperature softening. The surface of the friction layer on this coating always remains intact, regardless of the temperature or the normal load. Coating 2 has the lowest resistance to high-temperature softening. When the temperature is 400 °C, mass peeling occurs on the surface of the friction layer even when the normal load is only 50 N. When the

temperature is 600 °C, the extrusion degree of the friction layer on this coating is more serious than those of other coatings. The resistance to high-temperature softening of coating 3 is lower than that of coating 1 but is higher than coating 2. When the temperature is 400 °C, the surface of the friction layer remains intact with low normal loads. But mass peeling occurs on it with high normal loads. When the temperature is 600 °C, the extrusion degree of the friction layer on this coating is less serious than that on coating 2 but still kind of harsh.

**Key words:** H13 steel, laser cladding, wear mechanism, resistance to high temperature softening

## 0 引言

H13 钢 (4Cr5MoSiV1) 是一种热作模具钢, 因为其具有较高的硬度、热强度、韧性、耐磨性及较好的耐热疲劳性能而被广泛用于制造各种热挤压模及锻模等<sup>[1]</sup>。在实际生产中, 模具会受到循环载荷的作用, 并且, 在不断受热与冷却中, 模具内部也会产生内应力。在内外力的共同作用下, 模具表面成为其最容易发生失效的部位<sup>[2]</sup>。因此, 对 H13 钢进行表面改性具有十分重要的实用价值<sup>[3-5]</sup>。

激光熔覆技术是一种利用高能激光束使熔覆材料(线材或粉末)与基体表层同时熔化并凝固在基体表面上的表面改性技术。其具有诸多优势, 如: 涂层与基体结合方式为冶金结合, 结合强度高; 输入功率高但总输入能量较低, 基体受到的热影响小, 不易变形; 当熔覆材料为粉末时, 可根据需要进行配制, 选材广<sup>[6-7]</sup>。凭借这些优势, 激光熔覆已被广泛应用于新材料制备、金属零部件制造及失效金属零部件修复中。近年来, 激光熔覆材料多以 Fe、Ni 元素为基材, 并在其中加入类金属元素 Si、B 等<sup>[8-9]</sup>。关于将高熵合金应用于激光熔覆的研究还十分有限, 对高熵合金熔覆层的摩擦磨损性能的研究更是很少。

高熵合金这一概念最早由中国台湾省学者叶均蔚<sup>[10-11]</sup>提出, 其与传统合金的最大区别为不再以一种或两种元素为主, 而是采用五种或五种以上的元素作为基本组元, 且每种元素的摩尔分数介于 5% 与 35% 之间。由于高熵合金的成分的特殊性, 其具有高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应与“鸡尾酒”混合效应<sup>[12]</sup>。这些特性使得高熵合金拥有强度与硬度高, 耐磨损性能好, 耐腐蚀性能好等优良性能<sup>[13]</sup>。如果利用激光熔覆技术在 H13 钢表面制备一层高熵合金涂层, 那么 H13 钢的表面性能有望得到极大提升。

笔者设计了多组激光熔覆参数并在 H13 钢表面制备出相应的 AlFeCrCoNiTi 高熵合金涂层, 之后在销—盘式高温磨损试验机上进行了涂层的干

滑动磨损试验, 并根据一系列微观检测结果探讨了磨损机制, 选择出最佳熔覆参数。

## 1 试验材料及方法

激光熔覆所选用的基体材料为 H13 钢, 其化学成分见表 1, 其尺寸为 70 mm×40 mm×10 mm。在进行激光熔覆前, 需要先对基体材料进行热处理: 1 020 °C 下保温 0.5 h 油淬, 600 °C 保温 2 h 空冷进行回火。之后进行平磨并用丙酮将表面清洗干净。激光熔覆中所选用的合金粉末的配比见表 2, 粉末的粒度为 100 ~ 150 目 (150 ~ 99 μm)。在称量完成后将合金粉末放入混粉罐中并充入氩气以防止氧化, 之后进行 12 h 的球磨以保证粉末混合均匀。然后将粉末取出放入密封袋中, 再将密封袋置于干燥皿中待用。本试验所采用的激光器为 TruDisk6002 碟片式激光器, 该设备可以输出连续稳定的激光束。本试验所采用的送料方式为同步送粉法。具体的激光熔覆参数见表 3。熔覆完成后, 对试样进行 600 °C 保温 2 h 之后空冷的退火处理以降低熔覆冷却过程中产生的内应力。某一熔覆参数与其所对应的熔覆涂层具有相同的编号, 例如, 按照参数 1 所熔覆的涂层即为涂层 1。

表 1 H13 钢的化学成分  
Table 1 Chemical compositions of H13 steel %

C	Si	Cr	Mn	V	Mo	S	P	Fe
0.42	1.04	5.15	0.43	0.90	1.45	≤0.030	≤0.030	余量

表 2 合金粉末的化学成分  
Table 2 Chemical compositions of coating powders %

Al	Fe	Cr	Co	Ni	Ti
9.0	18.6	17.3	19.6	19.6	15.9

磨损试验所采用的设备为 MMU-5GA 型销盘式高温磨损试验机。其中的磨销由激光熔覆后的 H13 钢加工而成, 尺寸为  $\Phi 4.7$  mm×12.7 mm。对磨

盘所选用的材料为 M2 钢, 尺寸为  $\Phi 54 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ , 硬度为 55 HRC 左右。磨损试验的试验参数见表 4。在进行磨损试验前, 先对磨销的试验表面进行打磨, 并使用丙酮将磨销清洗干净, 再称量销的质量。在

磨损试验结束并且磨销的温度降至室温后, 再次将磨销用丙酮清洗干净并进行称量以获得磨损过程中磨销的质量变化量。称量时, 使用精度为 0.1 mg 的电子天平称量五次, 取得平均值。

表 3 激光熔覆工艺参数  
Table 3 Laser cladding process parameters

参数编号	激光功率/W	扫描速度/(mm·s <sup>-1</sup> )	光斑直径/mm	送粉速度/(g·min <sup>-1</sup> )	搭接率/%	气流量/(L·min <sup>-1</sup> )
1	1 600	5	4	8.57	50	10
2	1 600	5	4	5.72	30	10
3	1 600	5	4	5.72	50	10

表 4 磨损试验参数  
Table 4 Tribological experiment parameters

温度/°C	载荷/N	力矩/(N·m)	转速/(r·min <sup>-1</sup> )	时间/min
400、600	50、100、150	5	50	120

磨损试验后, 使用 HRS150 型洛氏硬度计测试涂层的洛氏硬度, 使用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析激光熔覆后涂层和磨损后涂层磨面的物相组成, 使用 FEI NovaNano 450 型场发射扫描电子显微镜分析磨面的微观形貌, 使用电子显微镜自带的能谱仪分析磨面不同区域的成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层形貌及物相组成

图 1 是不同试样经退火处理后的沿垂直于激光运行方向切开的横截面形貌, 各个试样由上到下很明显地分为三层: 熔覆层, 结合区与基体热影响区。涂层 1 的熔覆层的平均厚度约为 1.7 mm, 基体热影响区的平均厚度约为 1.4 mm。涂层 2 的熔覆层的平均厚度约为 1.2 mm, 基体热影响区的平均厚度约

为 1.3 mm。涂层 3 的熔覆层的平均厚度约为 1.6 mm, 基体热影响区的平均厚度约为 1.1 mm。不论在哪一参数下进行熔覆, 结合区的厚度都与另外两层的厚度相差极大, 在宏观形貌图上难以显示, 需要在金相图中进行观察。但可以根据宏观形貌图得出此时的涂层与基体结合良好, 涂层内部比较致密、均匀。以涂层 1 的金相图为例, 可以从图 2 中观察到, 熔覆层 (a) 中的晶粒很细小。这是由于熔覆层在试样的最外层, 在结晶过程中冷却速度很快, 因此形成了细小的晶粒。结合区 (b) 紧邻基体, 结晶时存在着由熔池向基体方向的定向散热, 因此, 结合区中的晶粒为垂直于基体方向的柱状晶。此外, 结合区的厚度仅为约 50  $\mu\text{m}$ , 但正是结合区的存在保证了涂层与基体的结合方式为冶金结合, 从而保证了涂层不易脱落。

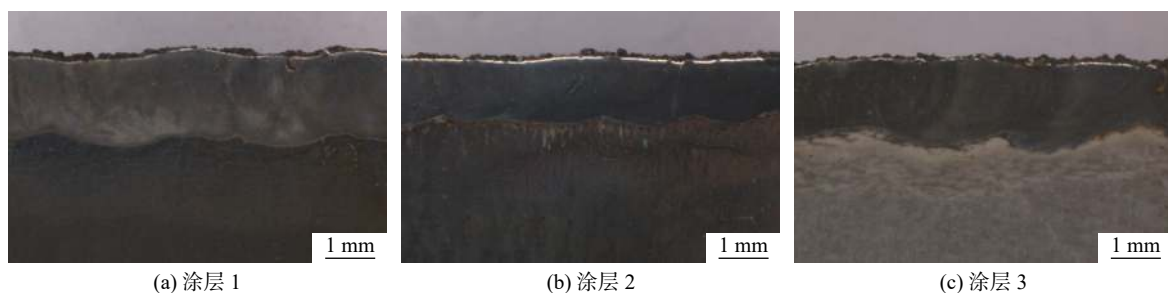


图 1 激光熔覆涂层的宏观形貌  
Fig. 1 Macro morphology of laser cladding coating

图 3 为激光熔覆后经退火处理的涂层的 XRD 图谱。尽管熔覆参数并不一致, 但熔覆并退火后的三个涂层的主要物相都是 BCC 相。该固溶体的形

成除了与高熵合金所具有的高熵效应有关外, 还与激光熔覆的特性有关: 激光熔覆过程中的加热与凝固速度极快, 第二相的析出受到了抑制。

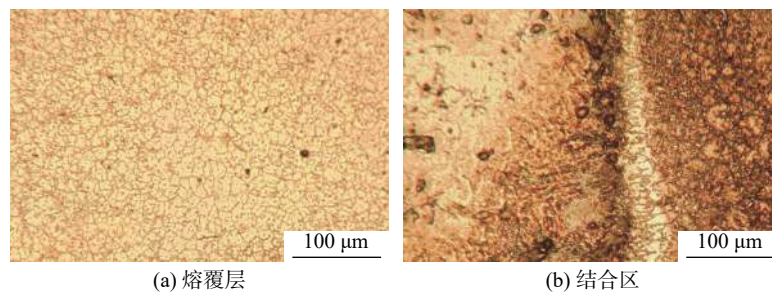


图2 熔覆层(a)与结合区(b)的金相图

Fig. 2 Metallographic diagram of laser cladding layer (a) and interfacial layer (b)

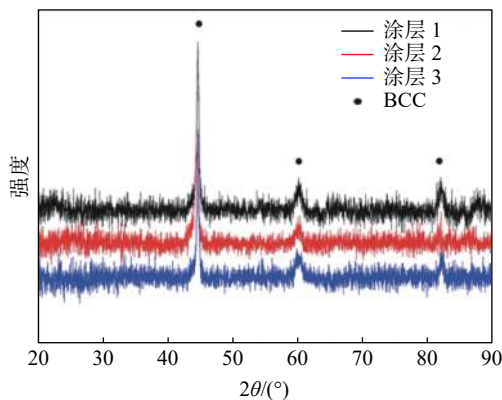


图3 激光熔覆涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of laser cladding coating

表5为各涂层及基体的硬度,其中,激光熔覆涂层的硬度要远高于基体的硬度。一方面,高熵合金独特的晶格畸变效应使得晶体内部位错运动阻力增大;另一方面,激光熔覆过程中熔池的冷速极快,造成了涂层内部有残余应力存在。两者的共同作用提高了涂层的硬度并保证了涂层可以起到抗磨的作用。退火处理后涂层的硬度发生了轻微的降低,说明退火过程中有残余应力被释放,这降低了涂层因应力集中而破裂的几率。

表5 涂层及基体硬度

Table 5 Hardness of coating and substrate

涂层	硬度 (HRC)		基体
	退火前熔覆层	退火后熔覆层	
1	51.7	49.3	24.3
2	48.1	46.3	23.9
3	46.5	46.1	22.5

## 2.2 磨损质量变化

图4展示了H13钢未加涂层与各涂层在不同载荷和不同温度条件下磨损后的质量变化。其中,

激光熔覆涂层的磨损失重量相较于H13钢的磨损失重量降低了一个数量级。并且可以观察到,当试验温度为600℃时,绝大部分涂层经历磨损后的质量变化为正,仅有当涂层2在150N的载荷的作用下发生磨损时质量变化为负。随着载荷的增加,各涂层的增重量降低甚至变为失重。而当试验温度为400℃时,所有涂层在经历磨损后都发生了磨损失重。随着载荷的增加,各涂层的磨损失重情况变严重。但涂层的磨损失重情况仍远远好于H13钢的磨损失重情况,说明涂层具有极好的高温耐磨性。

## 2.3 涂层摩擦磨损性能

经过磨损试验后,磨销表面分为摩擦层与未磨损区。图5为各涂层在不同试验条件下的磨面上的摩擦层与未磨损区的交界区域的微观表面形貌。无论是在600℃还是400℃下发生磨损,所有摩擦层都发生了挤出现象。当温度为400℃时,摩擦层挤出部分面积很小且厚度很低,其挤出程度几乎不随着载荷的增加而增加。当温度为600℃时,摩擦层挤出部分面积和厚度都有所增加,其挤出程度随着载荷的增加而不断增加。

图6为各涂层在不同试验条件下的磨面上的摩擦层的微观表面形貌。当温度为400℃时,涂层1上的摩擦层较为完整,随着载荷的增加,摩擦层破损程度有所增加,但仍保持了较为完整的表面;涂层2上的摩擦层破损很严重,当载荷为150N时,摩擦层表面变得完全不连续;涂层3上的摩擦层在载荷为50N时较为完整,载荷为150N时变得完全不连续。当温度为600℃时,不论载荷的大小,所有涂层都保持了较完整的表面。对于涂层1,随着载荷的增加,其表面剥落程度有所增加。但是对于涂层2和3来说,随着载荷的增加,其破损程度反而有所降低,整个摩擦层表面变得更加完整且光滑。

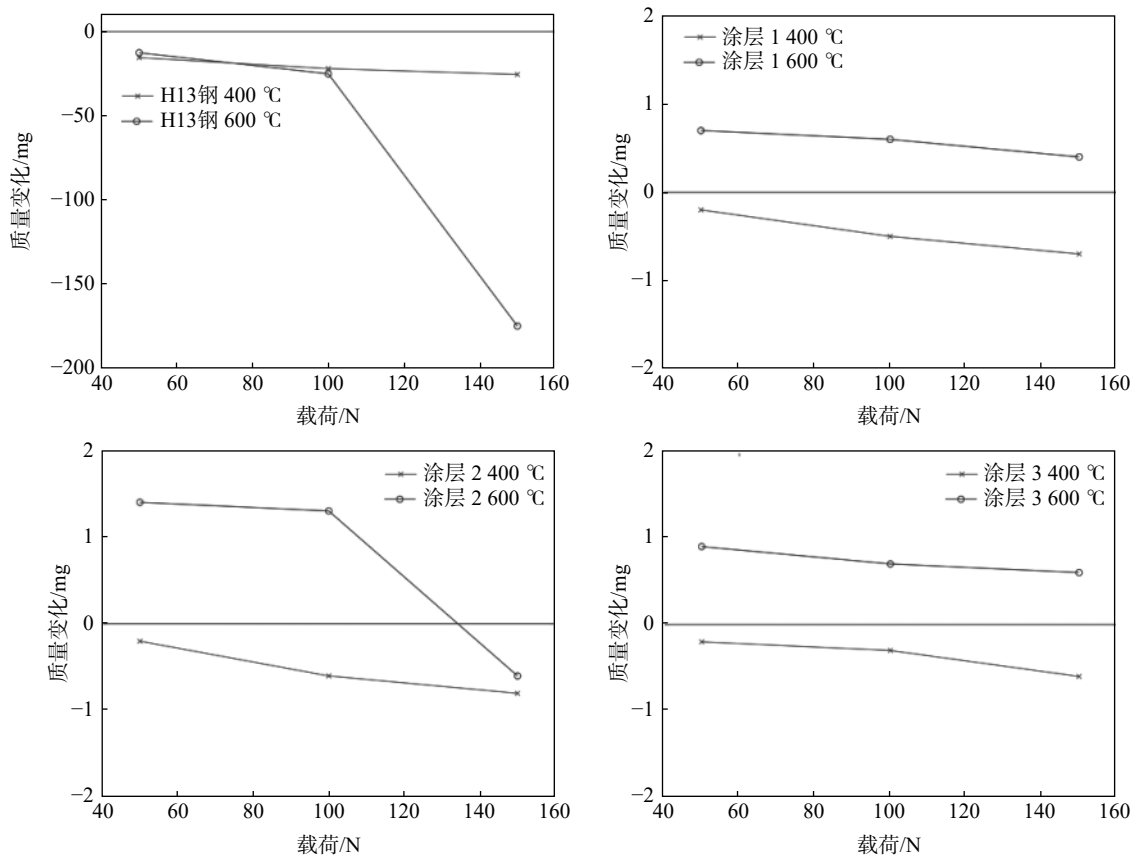


图 4 H13 钢未加涂层与涂层在不同载荷与温度下磨损后质量变化

Fig. 4 Mass change of H13 steel with no coating and coatings after wear under different load and temperature

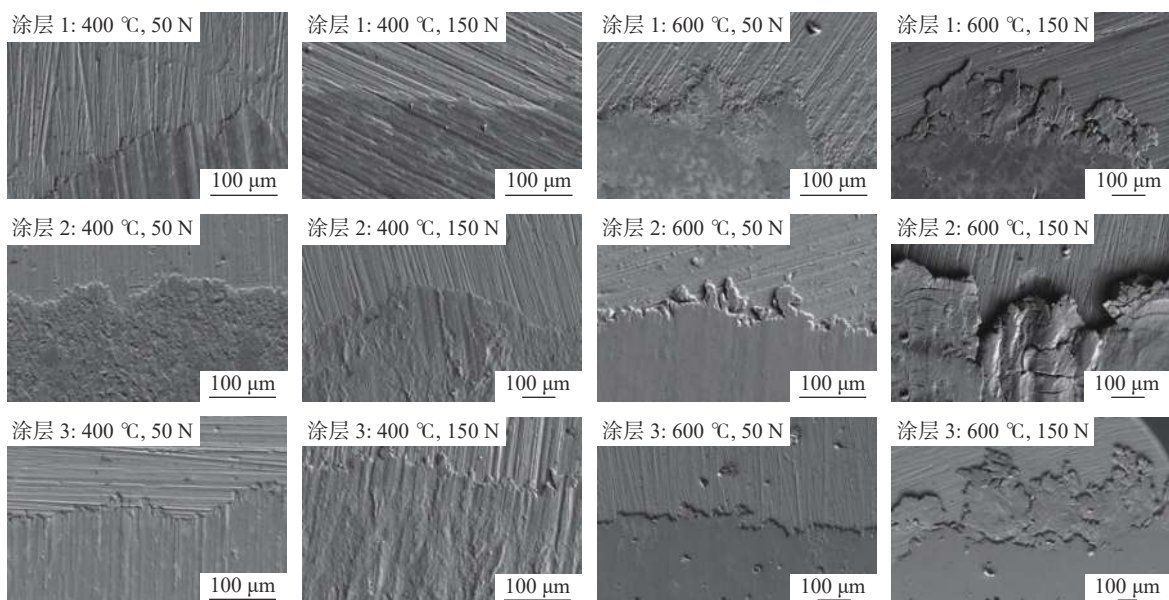


图 5 摩擦层与未磨损区交界区域的微观形貌

Fig. 5 Micro morphology of the interface between friction layers and unworn areas

对于 600 °C 下的涂层 1, 需要补充的一点是当载荷为 150 N 时, 其摩擦层边缘出现了缺口现象

(图 7)。这一现象也仅发生在这一涂层的这一特定试验条件下。

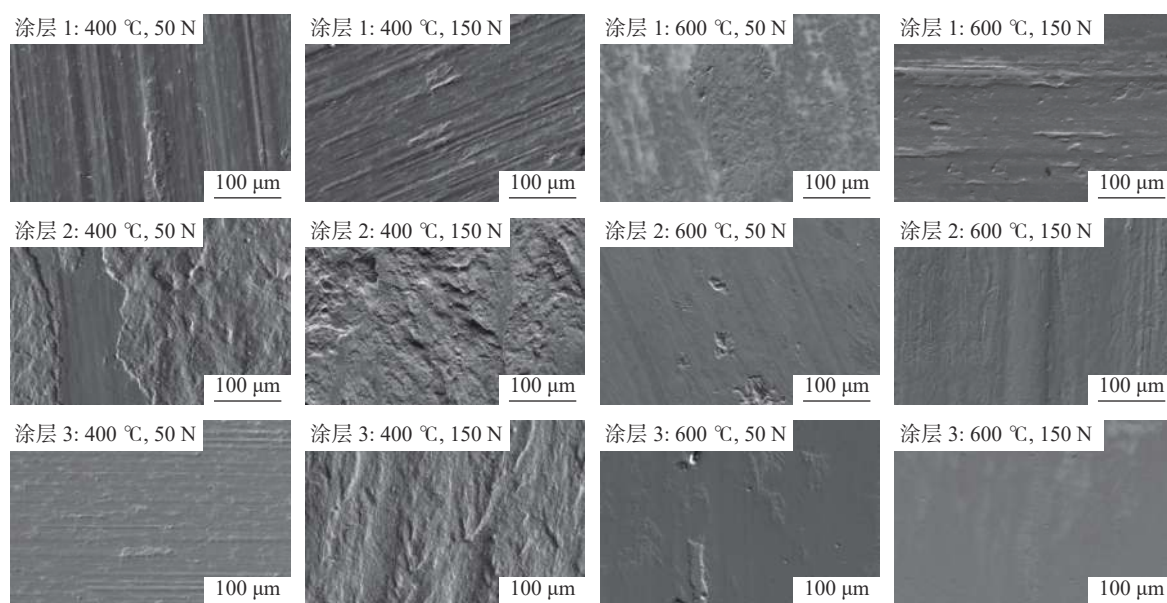


图6 各涂层上摩擦层的微观形貌  
Fig. 6 Micro morphology of friction layers on each coating

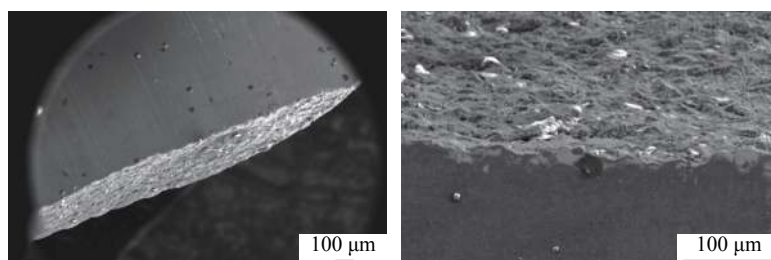


图7 摩擦层边缘的缺口  
Fig. 7 Gap on the edge of the friction layer

EDS 结果显示,对于所有涂层来说,氧含量主要受试验温度与试样和对磨盘接触状态影响。当温度为 400 °C 时,摩擦层中氧的质量分数为 20% ~ 22%,未磨损区氧的质量分数为 3% ~ 5%。当温度为 600 °C 时,摩擦层中氧的质量分数为 23% ~ 25%,挤出区中氧的质量分数为 23% ~ 25%,未磨损区中氧的质量分数为 11% ~ 13%。这是由于温度的升高使得氧化程度加剧。摩擦层产生于涂层表面与对磨盘接触的部位,由于摩擦力的作用,这些部位会有摩擦热产生。接触部位的温度也就高于未接触部位。因此,同一部位中的氧含量随着温度的升高而增加;同一温度下,摩擦层与挤出区的氧含量高于未磨损区的。

当温度为 600 °C 时,所有涂层表面的摩擦层都很完整。结合图 4 中的磨损前后质量变化情况、图 5 中的摩擦层挤出情况以及各个涂层的含氧量分析,此时各个涂层上的摩擦层都是氧化摩擦层并可

以起到保护基体以及润滑的作用。并且,所有摩擦层都有挤出部分存在,这一方面是由于试验温度较高且摩擦表面有摩擦热产生,摩擦层表面软化导致了整体滑移易于发生;另一方面,试验温度高,表层剥落物更有可能被局部的超高摩擦热点焊在摩擦层周围。所以,当摩擦力大于摩擦层剪切强度时,摩擦层表层会发生滑移并形成挤出区。

当温度为 600 °C 时,对于涂层 1,其摩擦层的抗高温软化能力最强,这表现在当载荷一定时,其摩擦层挤出量最少,以及随着载荷的增加,其表面破损程度与挤出程度都有所增加。这是由于其抗高温软化能力最强,表层滑移发生最困难,其内部应力依靠滑移进行的释放量也最少,其内部应力也就最大,表面剥落现象也就最严重。当载荷为 150 N 时,其内部应力甚至导致摩擦层的边缘出现了缺口(图 7)。

当温度为 600 °C 时,对于涂层 2 和 3,其摩擦层的抗高温软化能力低于涂层 1 的摩擦层的。当载

荷为 50 N 时,摩擦力小于摩擦层 2、3 的剪切强度,由于表面接触会有应力集中现象的产生,所有摩擦层会有极其微量的挤出。但是摩擦力不足以引起大规模的挤出,只会增大摩擦层表面的内应力。所以此时摩擦层表面剥落现象较严重,但挤出程度较轻。当载荷为 150 N 时,摩擦力大于摩擦层 2、3 的剪切强度,摩擦层表面发生了大规模的滑移,内部应力也通过滑移进行释放。因此,摩擦层挤出情况很严重,但表面变得很光滑。

当温度为 400 °C 时,不同涂层表面的摩擦层完整程度差别极大。结合图 4 中的磨损前后质量变化情况、图 5 中的摩擦层挤出情况以及各个涂层的含氧量分析,此时,各个涂层上的摩擦层都是氧化摩擦层,这些摩擦层对基体的保护作用弱于 600 °C 下形成的摩擦层,但仍远好于基体自身的摩擦层。并且,所有摩擦层都几乎不存在挤出部分,这一方面是由于试验温度低,即使摩擦表面有摩擦热产生也难以使得摩擦层表面发生软化;另一方面,试验温度低,局部产生超高摩擦热的概率也变低,剥落物难以被点焊到摩擦层上。所以,当摩擦力大于摩擦层剪切强度时,失效形式从表层滑移转变为表层大面积剥落。

当温度为 400 °C 时,对于涂层 1,其摩擦层的抗高温软化能力最强,这表现在当载荷一定时,其摩擦层完整程度最高,以及随着载荷的增加,其表面局部破损程度有所增加。这是由于其抗高温软化能力最强,摩擦层剪切强度也就最高,载荷为 150 N 时的摩擦力也仍小于该摩擦层的剪切强度,所以摩擦层表面未发生大面积剥落。由于表层应力无法通过大面

积剥落进行释放,其内部应力也就最大,表面局部剥落现象也就随着载荷的增加而增加。

当温度为 400 °C 时,对于涂层 2、3,涂层 3 的抗高温软化能力强于涂层 2 的抗高温软化能力。这表现在当载荷为 50 N 时,涂层 3 上的摩擦层仍保持完整而涂层 2 上的摩擦层表面发生大面积剥落。说明此时涂层 3 的摩擦层的剪切强度高于 50 N,而涂层 2 的摩擦层的剪切强度低于 50 N。

### 3 结论

1)通过激光熔覆在 H13 钢表面制备出高熵合金涂层,结果表明涂层与基体结合良好,涂层整体均匀、致密。

2)激光熔覆涂层的磨损失重情况较无涂层 H13 钢的磨损失重情况降低了一个数量级。当温度为 400 °C 时,涂层的磨损失重速度高于涂层的氧化增重速度,因此,涂层整体呈现失重的趋势。当温度为 600 °C 时,涂层的磨损失重速度低于涂层的氧化增重速度,因此,涂层整体呈现增重的趋势。

3)400 °C 下,当摩擦力小于摩擦层剪切强度时,摩擦层表面整体较为完整,但此时表面应力较大,局部剥落较为严重;当摩擦力大于摩擦层剪切强度时,摩擦层表面出现大面积剥落。600 °C 下,当摩擦力小于摩擦层剪切强度时,摩擦层挤出情况较轻,但此时表面应力较大,局部剥落较为严重;当摩擦力大于摩擦层剪切强度时,摩擦层挤出情况变严重,但摩擦层表面变光滑。

### 参考文献

- [1] Li Zhigang. Investigation on surface modification of die-casting mould steel H13[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008: 1-15.  
(李志刚. 热铸模具钢H13表面改性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2008: 1-15.)
- [2] Shahram K, Ahmad N. Effect of niobium on microstructure of cast AISI H13 hot work tool steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2008, 15(4): 61-66.
- [3] Liu J, Guan Y, Xia X, *et al.* Laser cladding of Al0.5CoCrCuFeNiSi high entropy alloy coating without and with yttria addition on H13 steel[J]. *Crystals*, 2020, 10(4): 320.
- [4] Liu Lijun, Liu Dayu, Wang Xiaolu, *et al.* Parameter optimization of laser cladding ceramic repair layer of H13 steel[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2020, 41(7): 65-70.  
(刘立君, 刘大宇, 王晓陆, 等. H13钢激光熔覆陶瓷修复层的参数优化[J]. 焊接学报, 2020, 41(7): 65-70.)
- [5] Patra Karmakar D, Muvvala G, Nath A K. Effect of scan strategy and heat input on the shear strength of laser clad Stellite 21 layers on AISI H13 tool steel in as-deposited and heat treated conditions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019: 384.

(下转第 192 页)