

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20240137

激光熔覆 SiC 陶瓷颗粒增强高熵合金 硬度的实验研究

温雪龙, 竺光升, 张文波, 韩凤兵
(东北大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 利用激光熔覆成形技术制备陶瓷颗粒增强高熵合金。采用电子维氏硬度仪测量试件硬度, 分析激光工艺参数、SiC 陶瓷颗粒增强相含量及 Al 元素含量对激光熔覆高熵合金硬度的影响。结果表明: 高熵合金熔覆层硬度值随激光功率增大变化不明显; 随着扫描速度与送粉速率的增大, 熔覆层硬度呈逐渐增大趋势; 随着 SiC 陶瓷颗粒增强相含量增加, 试件内部产生晶格畸变且微观应力增大, 高熵合金硬度明显提升; Al 元素对陶瓷颗粒增强高熵合金的性能具有调控作用, 可进一步提高合金硬度。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金; 陶瓷颗粒; 硬度; SiC

中图分类号: TH 161 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)12-0057-09

Experimental Study on Hardness of SiC Ceramic Particles-Reinforced High-Entropy Alloy by Laser Cladding

WEN Xue-long, ZHU Guang-sheng, ZHANG Wen-bo, HAN Feng-bing

(School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WEN Xue-long, E-mail: wenxl@me.neu.edu.cn)

Abstract: The ceramic particle-reinforced high-entropy alloy was prepared by laser cladding forming technology. The hardness of the specimens was measured using an electronic Vickers hardness tester, and the effects of laser process parameters, reinforcement phase content of SiC ceramic particles, and Al element content on the hardness of the high-entropy alloy by laser cladding were analyzed. The results indicate that the hardness value of the high-entropy alloy's cladding layer does not show a significant change with the increase in laser power. With the increase in scanning speed and powder feeding rate, there is a gradual upward trend in the hardness of the cladding layer. With the increase in the reinforcement phase content of SiC ceramic particles, lattice distortion occurs in the specimen; the micro-stress increases, and the hardness of the high-entropy alloy increases obviously. Al element has an obvious regulation effect on the properties of ceramic particle-reinforced high-entropy alloy and can further improve the hardness of the alloy.

Key words: laser cladding; high-entropy alloy; ceramic particles; hardness; SiC

激光熔覆成形技术是一种操作简单、高效、低成本的先进制造技术。近年来, 研究人员发现, 在强度-塑性不匹配的增材制造单相面心立方高熵合金中加入硬质陶瓷颗粒, 能够有效调控高熵合金的韧性及塑性。

Guo 等^[1]采用激光熔覆技术成功制备了原位

生成的 TiC 陶瓷增强 CoCrCuFeNiSi_{0.2} 涂层。实验结果表明, 随着 TiC 含量的增加, 涂层的硬度得到了显著提升。Zhou 等^[2]研究了 B₄C 对 CoCrMoNbTi 高熵合金涂层力学性能的影响。结果表明, B₄C 的加入使涂层的维氏硬度 (HV) 从 666.2 N/mm² 提升至 886.9 N/mm²。Ghanbariha 等^[3]

收稿日期: 2024-06-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52275412)。

作者简介: 温雪龙(1985—), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学副教授。

制备了高熵合金基复合材料 AlCoCrFeNi-xZrO_2 , 显微硬度分析表明, 添加质量分数 10% 的 ZrO_2 可使 fcc 相和 bcc 相的硬度分别提高 31% 和 22%. Lian 等^[4]采用粉末预调法制备了 $\text{CoCrFeNiTi}_{(1-x)}\text{Mo}_x$ 高熵合金涂层. 结果表明, 当 $x=0.5$ 时, 涂层表现出较好的机械性能, 其 HV 平均值可达 873.3 N/mm^2 . He 等^[5]采用超声波冲击复合钨极惰性气体保护焊 (TIG) 电弧熔炼工艺制备了 $\text{FeCrNiCoMnSi}_{0.1}$ 涂层, 发现焊后超声冲击工艺提高了涂层的力学性能, 显微硬度提高了 41%. Liu 等^[6]将 WC 颗粒添加到 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 中制备了共晶高熵合金, 结果表明, 高熵合金基体的硬度和耐磨性显著提高. Wang 等^[7]研究了添加 Y_2O_3 的 WMoTaNb 高熵合金的机械性能, 研究发现, Y_2O_3 颗粒的加入可获得更细的微观结构, 复合涂层的显微硬度得到显著改善. Chen 等^[8]采用激光熔化法在 40Cr 基体上制备了 CrFeNbTiMo_x 难熔高熵合金 (RHEAs) 涂层. 研究表明, 随着 Mo 元素的加入, 40Cr 基体的硬度、耐磨性和耐腐蚀性得到显著提高. Shen 等^[9]首次利用粉末等离子弧增材方法实现了 $\text{CoCrFeNi}(\text{SiC})_x$ 高熵合金的制备, 结果表明, 增强相 SiC 的加入可有效提高其硬度. Zhu 等^[10]采用机械合金化和火花等离子烧结法制备了一批 TiC 增强 FeCoNiCuAl 高熵合金复合材料, 研究发现, TiC 的加入使其硬度大幅提高. 结果表明, 可以通过添加增强相的方法在不损失塑性的同时提高高熵合金的性能. 目前, FeCoNiCr 系高熵合金在研

究中表现出良好的机械性能. 但在 FeCoNiCr 系高熵合金中加入陶瓷颗粒等硬质相的研究还处于起步阶段, 激光熔覆成形加工工艺参数对陶瓷颗粒增强高熵合金复合材料成形质量与性能影响的研究还相对较少. 针对激光熔覆制备的陶瓷颗粒增强 FeCoNiCr 高熵合金, 研究其硬度并进一步优化激光熔覆工艺参数, 从而制得高性能的高熵合金增强材料, 具有重要的实际工程意义.

本文通过对陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层与成形试件进行硬度检测实验, 研究激光熔覆成形陶瓷颗粒增强高熵合金的硬度特性, 分析激光工艺参数、SiC 陶瓷颗粒增强相含量及 Al 含量对硬度的影响规律. 实验结果为揭示激光熔覆 SiC 陶瓷颗粒增强高熵合金的硬度变化规律提供参考, 对推动激光熔覆技术在高熵合金增强相材料中的应用具有重要意义.

1 激光熔覆成形的制备原理及特点

1.1 激光熔覆成形制备原理

激光熔覆系统采用高功率激光作为热源, 在加工基板上形成熔覆层. 当在载气作用下由供粉口喷射粉末时, 激光束对基底材料进行辐照, 从而形成液态熔池. 粉末与激光作用后, 在送粉口的带动和激光作用下, 粉末在液态熔池中运动并形成熔覆层. 激光熔覆成形制备陶瓷颗粒增强高熵合金的原理如图 1 所示.

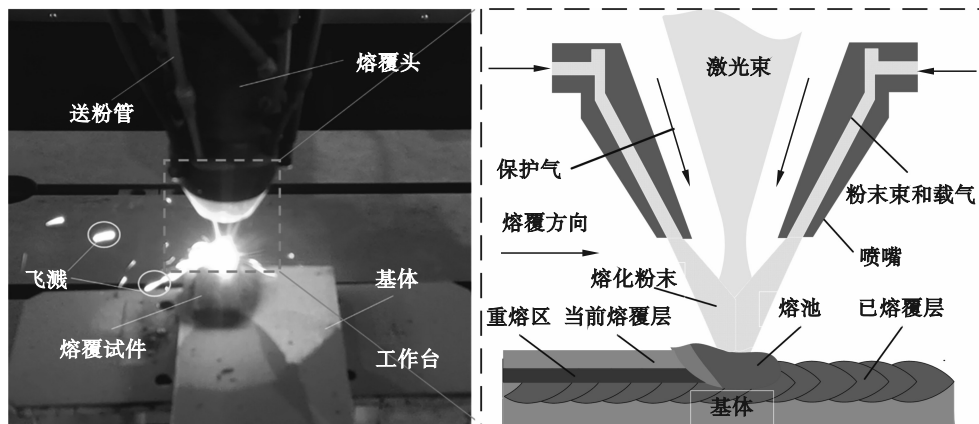


图 1 激光熔覆成形原理图

Fig. 1 Principle diagram of laser cladding forming

1.2 激光熔覆成形过程中的能量分配

激光熔覆层是由熔覆系统利用高功率激光束快速熔化和固化基体表面的熔覆材料, 并在基体表面形成冶金结合层. 合金粉末与基材吸收激光产生的能量, 转换成热能提高温度致使合金粉

末熔化^[11]. 当熔覆成形过程进入相对稳定阶段, 激光照射的能量与粉末和基体吸收的能量、熔池向周围环境散发的能量达到平衡. 其能量方程通过式(1)表示:

$$(1-r)E = E_p + E_s + E_r \quad (1)$$

式中: r 为损失率; E_p, E_s 分别为单位面积粉末和基体吸收的能量; E_r 为熔池散发的能量; E 表示单位面积上激光照射到工件表面的能量(即比能量), 则

$$E = \frac{P}{Dv_s} \quad (2)$$

式中: P 为激光功率; D 为光斑直径; v_s 为扫描速度.

对于同步送粉式激光熔覆而言, 单位面积粉末吸收的能量 E_p 可表示为

$$E_p = \frac{M_p}{Dv_s} [c_{ps}(T_m - T_0) + H_{lm}w_{ms} + c_{pl}(T_{Lf} - T_m)] \quad (3)$$

式中: M_p 为送粉率; c_{ps} 为固相比热容; H_{lm} 为熔化热; c_{pl} 为液相比热容; w_{ms} 为固相熔化质量分数; T_m 为熔化温度; T_0 为粉末初始温度; T_{Lf} 为液相最终温度.

由式(3)可以看出, 粉末吸收的能量由粉末的种类和熔池的状态决定, 故可定义常数 e , 即

$$e = c_{ps}(T_m - T_0) + H_{lm}w_{ms} + c_{pl}(T_{Lf} - T_m) \quad (4)$$

因此, 单位面积粉末吸收的能量 E_p 简化为

$$E_p = \frac{eM_p}{Dv_s} \quad (5)$$

设熔池热辐射系数为 b , 辐射的能量 E_r 为

$$E_r = \frac{b(T_L - T_a)}{Dv_s} = \frac{bE(T_L - T_a)}{P} \quad (6)$$

式中: T_L 为熔池的温度; T_a 为环境温度.

将式(2)~式(6)代入式(1), 能量方程可表示为

$$\frac{E[(1-r) - b(T_L - T_a)]}{P} = \frac{M_p e}{Dv_s} + E_s \quad (7)$$

由式(7)可知, 激光熔覆成形过程中的能量

分配受扫描速度、光斑直径、激光功率等工艺参数影响, 而激光功率起主导作用, 直接影响熔覆质量.

2 实验条件与方案

2.1 实验设备与材料

激光熔覆成形陶瓷颗粒增强高熵合金实验在中国科学院沈阳自动化研究所工艺装备与智能机器人研究室的第四代激光熔覆系统上进行, 设备主要由激光头、机械臂及控制系统组成, 如图2所示.

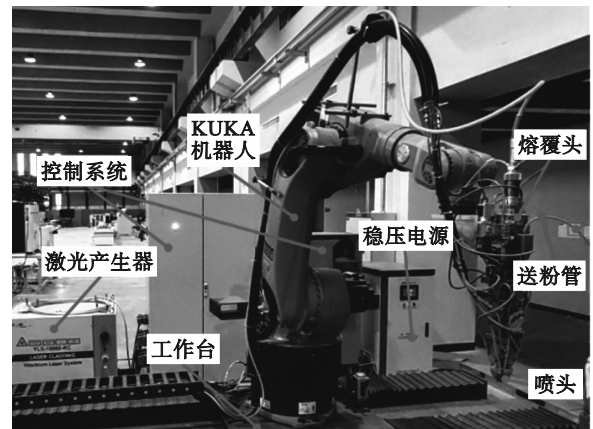


图2 激光熔覆成形系统

Fig. 2 Laser cladding forming system

实验材料以陶瓷颗粒增强高熵合金 FeCoNiCrAl_{0.5}+5%SiC(下文均为质量分数)为主体实验, 选用粒径为 50~150 μm 的金属粉末和 35~100 μm 的 SiC 粉末制备高熵合金试件. 实验整体过程如图3所示.

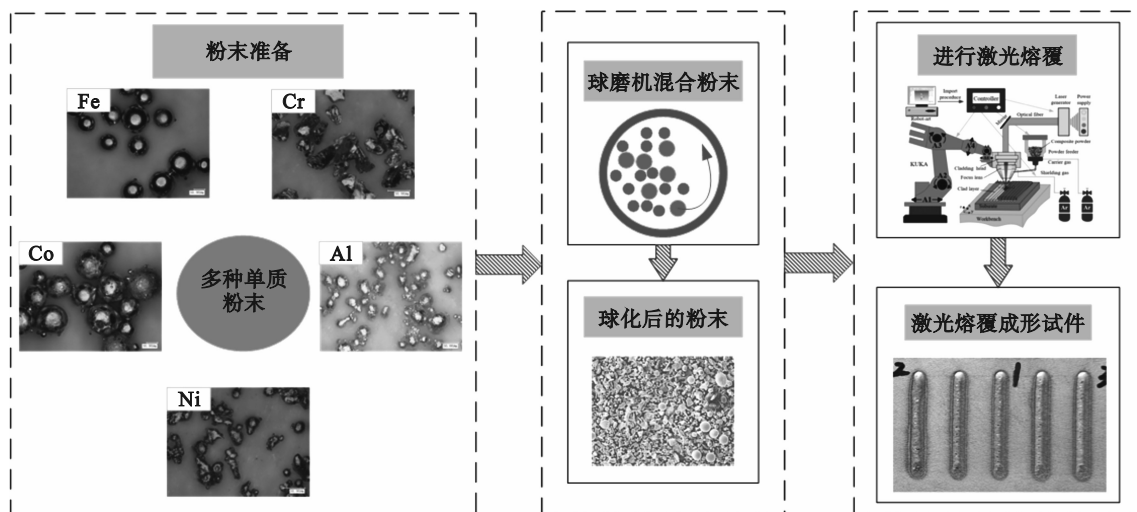


图3 激光熔覆陶瓷颗粒增强高熵合金流程图

Fig. 3 Flow chart of ceramic particles-reinforced high-entropy alloy by laser cladding

硬度检测设备采用数显式电子维氏硬度计. 该设备的工作原理是采用 136° 面角度的正四棱锥金刚石压头, 在给定载荷 (本实验载荷为 2.94 N) 下, 将其压入被测物体表面, 保持一段时间后计算出压痕的表面积. 利用式 (8) 计算维氏硬度:

$$HV = \frac{F}{S} = 2F \frac{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1.854 \frac{F}{d^2}. \quad (8)$$

式中: HV 为维氏硬度; F 为测试载荷, kg; S 为压痕表面积, mm^2 ; d 为压痕对角线的算术平均值, mm; θ 为金刚石压头的面夹角, $(^\circ)$.

为提高数据准确性, 减少基材熔化对熔覆层硬度的影响, 从每道熔覆层中部向熔覆层顶部每移动 $100 \mu\text{m}$ 进行一次测量, 将不同位置测量值取平均值作为该工艺参数下熔覆层的硬度值. 试件测量位置示意图如图 4 所示.

2.2 实验方案设计

对 $\text{FeCoNiCrAl}_{0.5}+5\%\text{SiC}$ 与 $\text{FeCoNiCrAl}_{0.5}+8\%\text{SiC}$ 进行单因素实验, 探讨扫描速度、激光功

率、送粉速率对陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层硬度的影响. 采用不同含量的 SiC 增强相及 Al 元素的高熵合金粉末进行实验, 探讨增强相含量及元素含量对陶瓷颗粒增强高熵合金机械性能的影响. 激光熔覆成形陶瓷颗粒增强高熵合金单因素实验方案如表 1 所示.

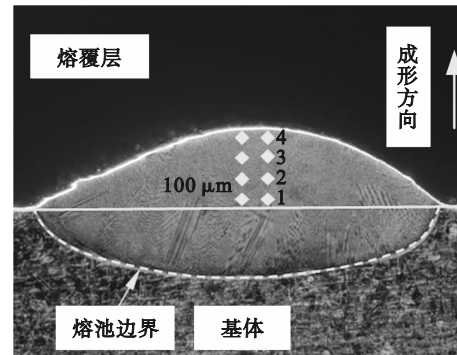


图 4 熔覆层硬度测量示意图

Fig. 4 Schematic diagram of cladding layer hardness measurement

表 1 单因素实验方案

Table 1 Single-factor experimental schemes

实验序号	激光功率 P/W	送粉速率 $v_f/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	扫描速度 $v_s/(\text{mm} \cdot \text{min}^{-1})$
1	1 000, 1 250, 1 500, 1 750, 2 000	1.1	8
2	1 500	0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 1.5	8
3	1 500	1.1	4, 6, 8, 10, 12

3 实验结果及讨论

3.1 激光功率对陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层硬度的影响

在不改变其他激光熔覆工艺参数的情况下, 激光功率与合金粉末熔化量呈正比例关系. 激光功率

增大能够熔化更多合金粉末, 但是产生气孔等缺陷的概率也随之增大. 而较低的激光功率由于激光能量较小, 不能充分熔化金属粉末, 使熔池深度减小而出现球化现象. 熔覆层硬度与其表面成形质量密切相关. 图 5 是不同激光功率下制备的 $\text{FeCoNiCrAl}_{0.5}+5\%\text{SiC}$ 高熵合金熔覆层的硬度值. 从图中可以看到, 不同激光功率下制备的熔覆层硬度不同.

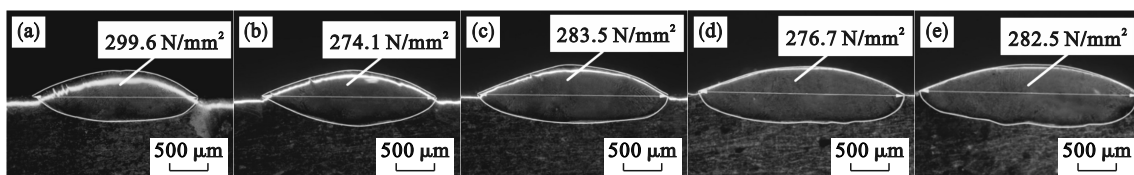


图 5 不同激光功率下熔覆层硬度

Fig. 5 Hardness of cladding layer under different laser powers

(a)— $P=1\ 000\ \text{W}$; (b)— $P=1\ 250\ \text{W}$; (c)— $P=1\ 500\ \text{W}$; (d)— $P=1\ 750\ \text{W}$; (e)— $P=2\ 000\ \text{W}$.

图 6 为两种高熵合金熔覆层硬度值随激光功率变化情况, 由图可知, 随激光功率增大, SiC 质量分数为 5% 的高熵合金硬度整体呈减小趋势; SiC 质量分数为 8% 的高熵合金硬度整体呈先增大后减小的趋势. 但是这两种高熵合金试件硬度

值随激光功率增大的变化不明显, 表明两种高熵合金熔覆层硬度在一定范围内波动变化但受激光功率的影响较小. 然而, SiC 质量分数为 8% 的高熵合金熔覆层的硬度值总体上较大, 说明增强相含量增加有利于提高陶瓷颗粒增强高熵合金

熔覆层的硬度.

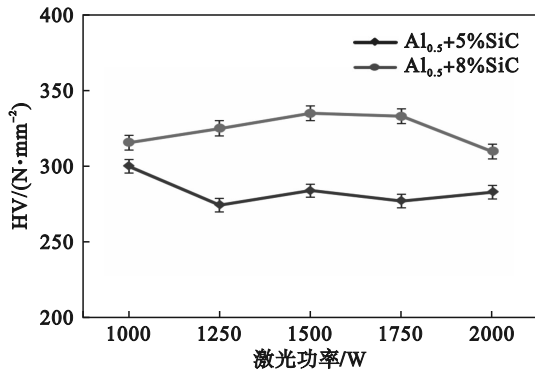


图 6 熔覆层硬度随激光功率变化曲线

Fig. 6 Variation curves of cladding layer hardness with laser power

随着激光功率的增大, SiC 质量分数为 8% 的高熵合金熔覆层的硬度在初期逐渐增大, 在激光功率为 1 500 W 时, 达到硬度最大值 334.5 N/mm², 当激光功率持续增大时, 硬度呈现逐渐下降的趋

势. 这是因为随着激光功率增大, 合金粉末吸收的激光热量不断增多, 在激光熔覆成形过程中温度梯度增大, 合金粉末从熔化至冷却再凝固这一变化过程在极短时间内完成, 从而致使高熵合金熔覆层内部组织晶粒细化, 因此试件的硬度在这一阶段逐渐增大. 在此基础上, 进一步提高激光功率会降低熔池中的冷却速度, 为晶粒的进一步长大提供了有利条件. 晶粒粗化导致硬度逐渐减小.

3.2 扫描速度对陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层硬度的影响

在不改变其他工艺参数的情况下, 扫描速度的增大会减少激光在单个合金粉末颗粒上停留的时间, 抑制球化现象的产生; 但是扫描速度过高会使合金粉末熔化量减小, 熔覆层整体高度降低, 同时合金粉末熔化不充分, 导致熔覆层不连续等缺陷, 成形质量较差. 图 7 为不同扫描速度下制备的 FeCoNiCrAl_{0.5}+5%SiC 高熵合金熔覆层的硬度值.

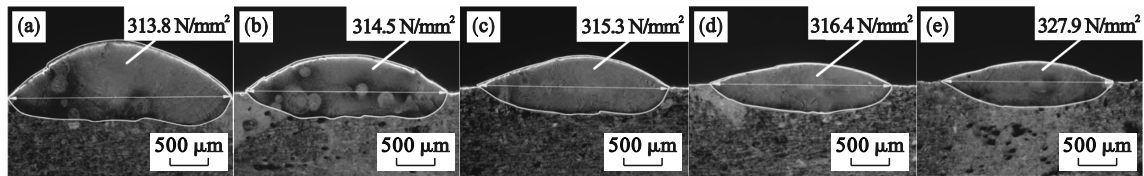


图 7 不同扫描速度下熔覆层硬度

Fig. 7 Hardness of cladding layer at different scanning speeds

(a)— $v_s=4$ mm/s; (b)— $v_s=6$ mm/s; (c)— $v_s=8$ mm/s; (d)— $v_s=10$ mm/s; (e)— $v_s=12$ mm/s.

图 8 为两种高熵合金熔覆层硬度值随扫描速度变化的情况, 由图可知, 随着扫描速度的增大, SiC 质量分数为 5% 的高熵合金硬度呈逐渐增大趋势; SiC 质量分数为 8% 的高熵合金硬度则先减小后整体呈逐渐增大趋势.

当扫描速度为 12 mm/s 时, SiC 质量分数为 5% 的高熵合金硬度值达到最大. 这是由于激光对合金粉末的辐照时间缩短, 熔池内的温度梯度逐渐升高, 从而使凝固后的结晶生长受限, 难以形成较粗的晶粒, 使晶粒细化, 进而提高合金的硬度, 这导致高熵合金熔覆层的硬度增大. 另一方面, SiC 质量分数为 8% 的高熵合金的硬度值总体上较大, 说明增强相含量增加有利于提高陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层的硬度. 这是由于 SiC 陶瓷颗粒增强相含量增加时, fcc 相衍射峰发生明显偏移, 产生晶格畸变; 同时 SiC 分解产生的 Si 原子有效促进了晶格畸变的发生. 此外, 随着 SiC 增强相的增加会形成碳化物强化相与少量未熔化的 SiC 颗粒, 起到弥散强化的效果, 导致熔覆层硬

度增大.

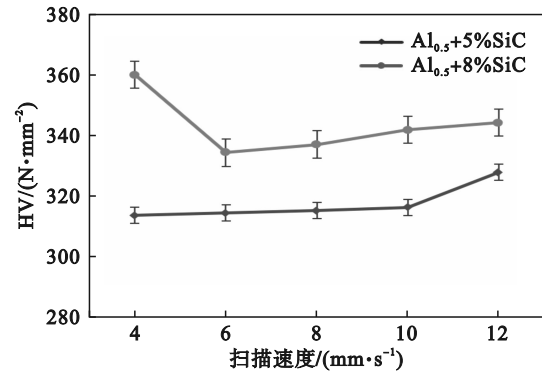


图 8 熔覆层硬度随扫描速度变化曲线

Fig. 8 Variation curves of cladding layer hardness with scanning speed

3.3 送粉速率对陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层硬度的影响

当送粉速率过高时, 颗粒的喷射速度过快, 而激光作用时间较短, 粉末吸收的能量较少, 会导致熔覆层产生缺陷; 当送粉速率过低时, 载气无法带出设定的粉量, 会影响结果的可靠性. 合

适的送粉速率对获得良好的涂层形貌和力学性能具有重要意义.图 9 为不同送粉速率下制备

的 FeCoNiCrAl_{0.5}+5%SiC 高熵合金熔覆层的硬度值.

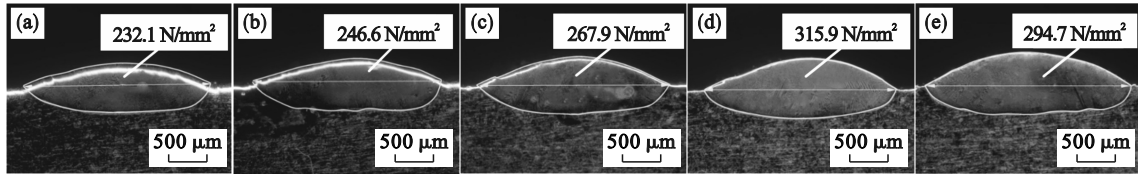


图 9 不同送粉速率下熔覆层硬度

Fig. 9 Hardness of cladding layer at different powder feeding rates

(a)— $v_f=0.7$ mm/s; (b)— $v_f=0.9$ mm/s; (c)— $v_f=1.1$ mm/s; (d)— $v_f=1.3$ mm/s; (e)— $v_f=1.5$ mm/s.

图 10 为两种高熵合金熔覆层硬度值随送粉速率变化的情况.由图可知,随着送粉速率的增大,两种熔覆层的硬度变化整体呈逐渐增大的趋势.

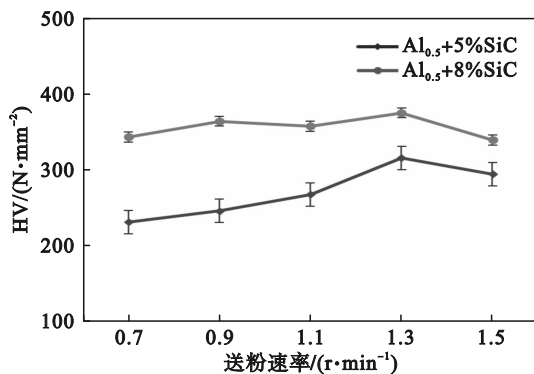


图 10 熔覆层硬度随送粉速率变化曲线

Fig. 10 Variation curves of cladding layer hardness with powder feeding rates

当送粉速率增大到 1.3 r/min 时,两种高熵合金熔覆层硬度值开始呈现减小趋势.当送粉速率为 1.3 r/min 时,两种高熵合金熔覆层试件取得最大硬度值.这是由于在初期激光功率与扫描速度不变、送粉速率较小时,合金粉末较少不足以吸收过多的激光能量,此时基体获得的激光能量增多,基体材料熔化量增大即稀释率增大,致使熔池内具有较多含量的基体材料,此时测得的硬度值由于基体材料稀释而导致偏小;随着送粉速率的持续增大,合金粉末增多足以吸收过多的激光能量,基体熔化材料减少,硬度值逐渐增大;当送粉速率增大到一定程度时,在本次实验中即增大到 1.3 r/min 时,若送粉速率持续增大,激光热量不足以使过多的合金粉末完全熔化,部分未熔化的金属粉末堆积在熔覆层表面,导致成形质量较差,产生硬度逐渐减小的现象.

3.4 EBSD 能谱分析

采用 SEM 配备的 EBSD 电子背散射衍射取

向成像系统对激光熔覆成形制备的 Al_{0.5}+5%SiC 高熵合金原始态样品的晶粒尺寸进行表征与分析.垂直于沉积方向的平面(X-Y 横截面)的 EBSD 表征图谱如图 11 所示.晶粒呈现粗细晶粒交替分布的特点(如图 11a 所示),这是因为每两个相邻的激光扫描路径之间存在搭接区域:当激光重新扫描新的路径时,搭接区域先前已经凝固的熔覆层会重新熔化并再次快速凝固.搭接区域的熔覆层经历双淬火过程,而非搭接区域仅经历了退火过程,因此搭接区域存在较高的残余应力,而非搭接区域残余应力较低.高残余应力可提高晶体的形核速率及形核数量,进而导致搭接区域晶粒细化.因此在 XY 横截面上晶粒的分布呈现规律性,即粗晶粒与细晶粒进行交替排列,扫描轨迹搭接区域晶粒尺寸较小,非搭接区域晶粒尺寸粗大.通过 IPF 图统计计算得出 Al_{0.5}+5%SiC 高熵合金的平均晶粒尺寸较小,为 38.1 μm,这归因于 Cr₂Fe₁₄C 相和少量 SiC 的存在,增加了异质形核点,熔池凝固过程中形核速率提高,从而细化晶粒.该机制有助于提升强度、硬度,改善高熵合金的综合力学性能.由图 11b 可知,Al_{0.5}+5%SiC 高熵合金由 fcc 相、bcc 相和碳化物 Cr₇C₃ 组成,且 fcc 相含量最多,未见后文 XRD 检测到的硅化物.推测是由于添加质量分数 5% 的 SiC 陶瓷颗粒时,产生的硅化物含量很少,不易被检测到.此外,添加 SiC 陶瓷颗粒后发现 bcc 相含量明显减少,表明添加 SiC 陶瓷颗粒对 bcc 相的生成产生了明显的抑制作用.

3.5 增强相含量对陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层硬度的影响

通过 X 射线衍射(XRD)对上述实验制备的成形试件进行物相分析,所使用的靶材为 Fe 靶,测量精度为 ±0.01°,扫描范围为 10°~90°,扫描速度为 8(°)/min.

图 12 显示了 SiC 质量分数分别为 0%, 2%,

5% 和 8% 的试样 XRD 结果. 试样的相组成主要由面心立方 (fcc) 相、体心立方 (bcc) 相、金属碳化物和金属硅化物等组成. 添加 SiC 的试样呈现出 $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 型碳化物峰, 主要是由 SiC 分解产生的大量碳与高熵合金中的 Cr 元素结合形成的. SiC 添加量越多, 碳含量越高, 有利于初级产物 Cr_7C_3 的产生. 因此, 随着 SiC 含量的增加, 峰值强度呈上升趋势. 在 SiC 质量分数为 2% 的试样中并

没有发现存在 SiC 相的衍射峰, 表明添加的 SiC 陶瓷颗粒绝大部分已经分解; 此外, 在试样中还存在着 $Cr_{23}C_6$ 型化合物. 随着 SiC 含量的增加, 试样 fcc 相衍射峰发生明显偏移, 产生了晶格畸变, 表明 Si 原子的存在有效地促进了晶格畸变的发生^[12], 使成形试件内能增大, 微观应力增大, 阻碍位错滑移变形, 有利于提高成形试件的强度和硬度.

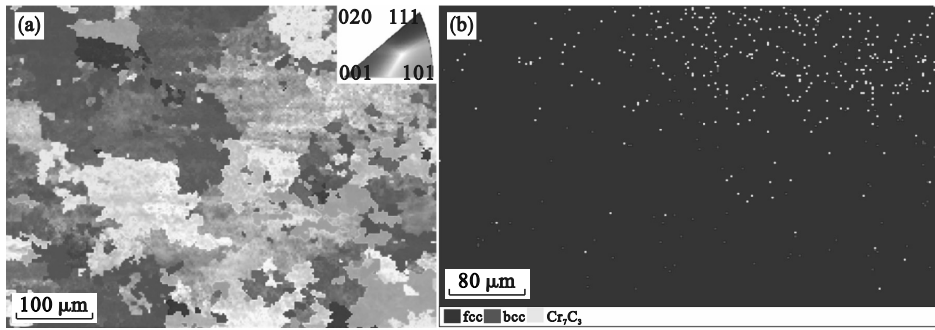


图 11 $Al_{0.5}+5\%SiC$ 高熵合金 EBSD 图

Fig. 11 EBSD diagram of $Al_{0.5}+5\%SiC$ high-entropy alloy

(a)—反极图; (b)—物相图.

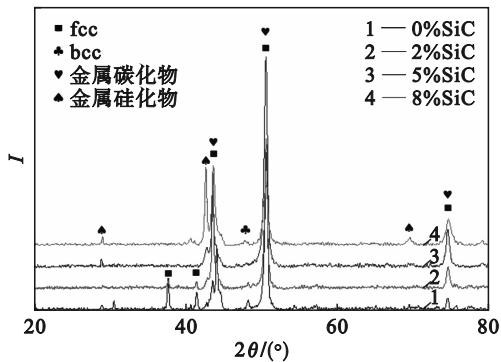


图 12 $Al_{0.5}+x\%SiC$ 高熵合金的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD pattern of $Al_{0.5}+x\%SiC$ high-entropy alloy

图 13 为不同增强相含量 $FeCoNiCrAl_{0.5}+x\%SiC$ ($x=0, 2, 5, 8$) 高熵合金成形试件硬度测量值. 由图可知, 当未添加增强相即 SiC 质量分数为 0 时, 成形试件 HV 最小, 为 $477.3 N/mm^2$; 当 SiC 质量分数为 8% 时, 成形试件 HV 最大, 为 $576.4 N/mm^2$.

通过图 13 可知, 激光熔覆成形制备的 $FeCoNiCr Al_{0.5}$ 高熵合金成形试件 HV 达到 $477.3 N/mm^2$, 与常规真空冶炼获得的同种高熵合金 HV 为 $180 N/mm^2$ 左右相比, 其硬度提高了约 165%; 较选区激光熔化制备出的 $FeCoNiCrAl_{0.5}$ 高熵合金的 HV 为 $270 N/mm^2$ ^[13] 提高了约 77%. 表明激光熔覆成形技术能够显著提高制备零部件材料的性能. 这主要是因为激光熔覆成形技术具有

“急冷急热”的特性, 冷却凝固过程温度梯度大, 微观组织更为致密细小, 细晶强化效应对硬度值提高起到了至关重要的作用.

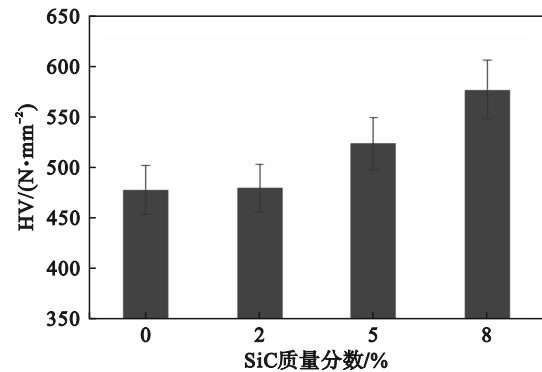


图 13 成形试件硬度随增强相含量变化

Fig. 13 Variation of formed specimen's hardness with reinforcement phase content

3.6 Al 元素含量对陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层硬度的影响

图 14 为不同 Al 含量 $Al_y+5\%SiC$ ($y=0.5, 1.0$) 高熵合金试件的 XRD 图谱. 通过 XRD 图谱可知, 当 $y=1.0$ 时的试样是由体心立方 (bcc) 结构、面心立方 (fcc) 结构和碳化物 $Cr_{23}C_6$ 组成的. 两者都产生了碳化物, 但是物相发生明显变化: 在衍射角大致 43° 位置衍射峰发生明显偏移, 且由 fcc 向 bcc 转变; 当 $y=1.0$ 时的试样 bcc 相明显增多, fcc 相含量很少, 表明发生了相变并且产生了晶格畸

变.这是由于Al的原子半径大导致晶格结构畸变程度增大,降低体系的自由能,使固溶强化效应显著增强.同时,Al元素的添加抑制了fcc相的形成,使得高熵合金倾向于形成bcc相固溶体.bcc相比fcc相具有更强的强度和硬度,显微组织由树枝晶向等轴晶转变并逐渐细化,从而进一步提高了合金的硬度^[14].

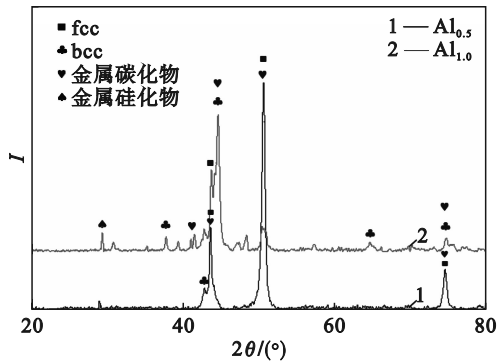


图 14 $Al_y+5\%SiC$ 高熵合金的 XRD 图谱

Fig. 14 XRD pattern of $Al_y+5\%SiC$ high-entropy alloy

图 15 为不同 Al 元素含量 $Al_y+5\%SiC$ ($y=0.3, 0.5, 0.8, 1.0$) (以下简称 Al_y) 高熵合金成形试件硬度测量值.由图可知,当 $y=0.3$ 时,成形试件 HV 最小,为 515.4 N/mm^2 ; 当 $y=1.0$ 时,成形试件 HV 最大,为 720.3 N/mm^2 .

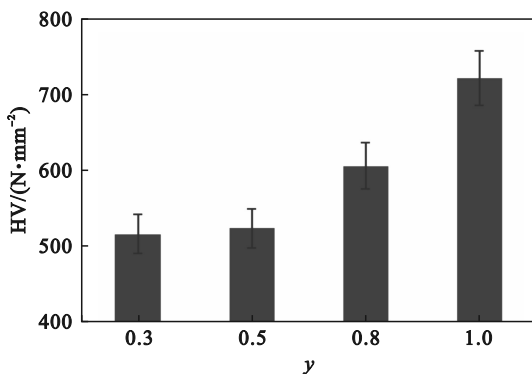


图 15 试件硬度随 Al 含量变化

Fig. 15 Variation of specimen's hardness with Al content

通过图 15 可以看出,陶瓷颗粒增强高熵合金试件的硬度随 Al 含量增多而逐渐增大,当 $y=1.0$ 时,试件硬度达到最大值.这是因为 Al 元素对陶瓷颗粒增强高熵合金的性能具有明显的调控作用,Al 属于轻金属元素,原子半径为 0.143 nm ,随着 Al 含量增加,其较大的原子尺寸导致晶格结构畸变程度增大,降低体系的自由能,使固溶强化效果显著增强.

4 结 论

1) 陶瓷颗粒增强高熵合金熔覆层硬度值随激光功率增大变化并不明显,随着扫描速度与送粉速率的增大熔覆层硬度变化呈逐渐增大趋势.

2) 随着 SiC 含量的增加,试样熔覆层硬度逐渐增大.与未添加 SiC 的熔覆层相比,添加质量分数为 8% 的 SiC 涂层硬度提高了 21%,其中形成的碳化物对硬度的增强起着积极作用.

3) Al 元素对陶瓷颗粒增强高熵合金的性能具有明显调控作用,随着 Al 元素含量增加,其较大的原子尺寸导致晶格结构畸变程度增大,降低体系的自由能,固溶强化效果显著增强;同时促使显微组织由树枝晶向等轴晶转变并逐渐细化,进一步提高了合金硬度.

参考文献:

- [1] Guo Y J, Li C G, Zeng M, et al. In-situ TiC reinforced CoCrCuFeNiSi_{0.2} high-entropy alloy coatings designed for enhanced wear performance by laser cladding[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 242: 122522.
- [2] Zhou X L, He L J, Zhang M N, et al. Effect of ceramic particles on microstructure and properties of CoCrMoNbTi high-entropy alloy coating fabricated by laser cladding[J]. *Optik*, 2023, 285: 170987.
- [3] Ghanbariha M, Farvizi M, Ebadzadeh T, et al. Effect of ZrO₂ particles on the nanomechanical properties and wear behavior of AlCoCrFeNi-ZrO₂ high entropy alloy composites[J]. *Wear*, 2021, 484/485: 204032.
- [4] Lian G F, Yang J H, Chen C R, et al. Influences of Ti and Mo alloying on the microstructure and properties of laser cladding for CoCrFeNi high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27: 5945-5964.
- [5] He Y L, Cong M Q, Lei W N, et al. Microstructure, mechanical and corrosion properties of FeCrNiCoMnSi_{0.1} high-entropy alloy coating via TIG arc melting technology and high-frequency ultrasonic impact with welding[J]. *Materials Today Advances*, 2023, 20: 100443.
- [6] Liu B C, Chen H S, Zhou J, et al. Interfacial bonding behavior of WC/AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy matrix composites fabricated by fast hot pressing sintering[J]. *Vacuum*, 2023, 217: 112574.
- [7] Wang Y, Li P J, Ma N, et al. Effect of Y₂O₃ on the microstructure and tribology property of WMoTaNb refractory high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 115: 106273.
- [8] Chen B, Li X M, Tian L Y, et al. The CrFeNbTiMo_x refractory high-entropy alloy coatings prepared on the 40Cr by laser cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 966: 171630.
- [9] Shen Q K, Kong X D, Chen X Z, et al. Powder plasma arc additive manufactured CoCrFeNi(SiC)_x high-entropy alloys: microstructure and mechanical properties[J]. *Materials Letters*, 2021, 282: 128736.
- [10] Zhu T, Wu H, Zhou R, et al. Microstructures and

- tribological properties of TiC reinforced FeCoNiCuAl high-entropy alloy at normal and elevated temperature [J]. *Metals*, 2020, 10(3):387.
- [11] Bartkowski D, Kinal G. Microstructure and wear resistance of Stellite-6/WC MMC coatings produced by laser cladding using Yb: YAG disk laser [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 58:157-164.
- [12] Grewal H S, Nair R B, Arora H S. Complex concentrated alloy bimodal composite claddings with enhanced cavitation erosion resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 392:125751.
- [13] 徐勇勇, 孙琨, 邹增琪, 等. 选区激光熔化制备 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 高熵合金的工艺参数及组织性能[J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(1):151-157.
(Xu Yong-yong, Sun Kun, Zou Zeng-qi, et al. Processing parameters, microstructure and properties of $Al_{0.5}CoCrFeNi$ high entropy alloy prepared by selective laser melting [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2018, 52(1): 151-157.)
- [14] 李刚, 温影, 于中民, 等. Al 含量对 $CrFeNiAl_xSi$ 系高熵合金性能的影响[J]. 材料研究学报, 2021, 35(9): 712-720.
(Li Gang, Wen Ying, Yu Zhong-min, et al. Effect of Al content on the properties of $CrFeNiAl_xSi$ high entropy alloy [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2021, 35(9): 712-720.)

(上接第 18 页)

- [7] Deng J X, Zhang H P, Wei S F. Prediction of vehicle-cargo matching probability based on dynamic Bayesian network [J]. *International Journal of Production Research*, 2021, 59(17): 5164-5178.
- [8] Huang Y X, Zhao L, Van Woensel T, et al. Time-dependent vehicle routing problem with path flexibility [J]. *Transportation Research Part B: Methodological*, 2017, 95: 169-195.
- [9] Elgharably N, Easa S, Nassef A, et al. Stochastic multi-objective vehicle routing model in green environment with customer satisfaction [J]. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, 2022, 24(1): 1337-1355.
- [10] Yu Y, Tang J F, Li J, et al. Reducing carbon emission of pickup and delivery using integrated scheduling [J]. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 2016, 47: 237-250.
- [11] 周鲜成, 吕阳, 贺彩虹, 等. 考虑时变速度的多车场绿色车辆路径模型及优化算法[J]. 控制与决策, 2022, 37(2): 473-482.
(Zhou Xian-cheng, Lyu Yang, He Cai-hong, et al. Multi-depot green vehicle routing model and its optimization algorithm with time-varying speed [J]. *Control and Decision*, 2022, 37(2): 473-482.)
- [12] Bektas T, Laporte G. The pollution-routing problem [J]. *Transportation Research Part B: Methodological*, 2011, 45(8): 1232-1250.
- [13] Deb K, Agrawal S, Pratap A, et al. A fast elitist non-dominated sorting genetic algorithm for multi-objective optimization: NSGA-II [C]// International Conference on Parallel Solving from Nature. Paris, 2000: 849-858.
- [14] Liu Q, Li X F, Liu H T, et al. Multi-objective metaheuristics for discrete optimization problems: a review of the state-of-the-art [J]. *Applied Soft Computing*, 2020, 93: 106382.
- [15] 倪少权, 罗轩, 肖斌. 考虑三方利益的车货匹配优化[J]. 西南交通大学学报, 2023, 58(1): 48-57.
(Ni Shao-quan, Luo Xuan, Xiao Bin. Optimization of vehicle-cargo matching regarding interests of three parties [J]. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2023, 58(1): 48-57.)
- [16] Ala A, Goli A, Mirjalili S, et al. A fuzzy multi-objective optimization model for sustainable healthcare supply chain network design [J]. *Applied Soft Computing*, 2024, 150: 111012.