# AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光加工组织及 性能研究

樊宇<sup>1</sup>, 孙强<sup>2</sup>, 方荣超<sup>3</sup>, 林华为<sup>1</sup>, 陈则阳<sup>1</sup>, 张许阳<sup>1</sup>, 张军<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学 材料科学与工程学院,江苏 徐州 221116;
2. 兖矿集团 兖矿东华重工煤机装备制造分公司,山东 邹城 273500;
3. 徐工挖掘机械事业部,江苏 徐州 221100)

**摘要:目的**针对液压支架立柱表面处理提出了新一代"激光包覆焊"新思路,着重探讨高熵合金 AlCoCrCuFeNi作为薄带材料的可行性。方法 采用真空熔炼的方法制备高熵合金 AlCoCrCuFeNi的铸锭, 用光纤激光器对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金进行单道焊接和连续多道表面重熔。通过金相显微镜观察重熔 层的表面形貌、X 射线衍射仪进行物相分析、显微硬度计测定硬度,并进行摩擦磨损试验和腐蚀试验来 研究重熔层的耐磨性和耐蚀性。结果 高熵合金 AlCoCrCuFeNi 铸态母材组织为等轴树枝晶,Cu 在枝晶 间区严重偏析,焊后晶粒更加细化,偏析现象也得到缓解,硬度上升了 29.9%,铸态母材与焊缝的物相 均为单一的 FCC 相;经激光重熔后,高熵合金 AlCoCrCuFeNi 形成了等轴、细小、均匀、致密的晶粒组 织,激光重熔层最大硬度为 HV669,重熔层摩擦因数和摩擦磨损量均小于铸态母材,激光重熔层和铸态 母材均在氯化钠溶液中耐蚀性较强,在盐酸溶液中的耐蚀性较差。结论 高熵合金 AlCoCrCuFeNi 经激 光重熔后,焊后晶粒更加细化,偏析现象也得到缓解,晶粒尺寸在 5~8 μm 左右。作为薄带的备选材料, 高熵合金 AlCoCrCuFeNi 满足耐磨性高、耐蚀性高(激光重熔后略低于铸态母材)、可焊性好的 3 个基 本要求。

关键词:液压支架;表面处理;激光焊接;高熵合金;AlCoCrCuFeNi DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2019.06.026 中图分类号:TG456.7 文献标识码:A 文章编号:1674-6457(2019)06-0178-11

### Microstructure and Properties of AlCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy Laser Processing

FAN Yu<sup>1</sup>, SUN Qiang<sup>2</sup>, FANG Rong-chao<sup>3</sup>, LIN Hua-wei<sup>1</sup>, CHEN Ze-yang<sup>1</sup>, ZHANG Xu-yang<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2. Yankuang Donghua Heavy Industry Coal Machine Equipment Manufacturing Branch,

Yankuang Group, Zoucheng 273500, China;

3. XCMG Excavator Machinery Business Department, Xuzhou 221100, China)

**ABSTRACT:** This paper aims to propose a new thought on a new generation of "laser packing welding" for surface treatment of hydraulic support columns, and emphatically discuss the feasibility of taking AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy as thin strip material. The ingot of high-entropy alloy AlCoCrCuFeNi was prepared by vacuum melting. The single-pass welding and continuous multi-surface remelting of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy were carried out by fiber

收稿日期: 2019-10-15

基金项目:江苏省博士后科研资助计划(2018K010A);中国博士后科学基金第64批面上资助(2018M642355);江苏 省"六大人才高峰"(GDZB-032);江苏省科协青年科技人才托举工程资助培养项目;徐州市科技计划面上项目(KC18072) 作者简介:樊宇(1983—),男,博士,副教授,主要研究方向为激光加工与表面成形技术。 通信作者:孙强(1978—),男,高级工程师,主要研究方向为矿山机械装备制造。

laser. The surface morphology of the remelted layer was observed by metallographic microscope; the phase analysis was performed by X-ray diffractometer; the hardness was measured by microhardness tester; and the friction and wear test and corrosion test were carried out to study the wear resistance and corrosion resistance of the remelted layer. The structure of as cast base metal of high-entropy alloy AlCoCrCuFeNi was equiaxed dendrite. Cu was seriously segregated in the dendrite area. The grain was more refined after welding; and the segregation phenomenon was alleviated. The hardness was increased by 29.9%. The phase of as cast base metal and weld was single FCC phase. After laser remelting, the equiaxed, fine, uniform and dense grain structure was formed in high-entropy alloy AlCoCrCuFeNi, and the laser remelted layer was formed. The maximum hardness of the laser remelted layer was HV669. Both the friction coefficient and friction wear amount of the remelted layer were smaller than that of the as cast base metal. Both the laser remelted layer and as cast base metal had high corrosion resistance in sodium chloride solution. After laser remelting, the grains of high-entropy alloy AlCoCrCuFeNi were more refined and the segregation phenomenon is alleviated. The grain size is about 5-8 µm. As an alternative material for thin strip, high-entropy alloy AlCoCrCuFeNi meets three basic requirements: high wear resistance, high corrosion resistance (slightly lower than as cast base metal after laser remelting) and good weldability. **KEY WORDS:** hydraulic support; surface treatment; laser welding; high-entropy alloy; AlCoCrCuFeNi

液压支架对综采工作面的矿工和采矿机械设备而 言至关重要,而液压支架柱是液压支架的重要组成部 分之一,是液压支架实现支撑和负载的关键部件<sup>[1]</sup>。 据不完全统计,我国现有煤矿配套设备超过 2000 万 套,投资成本占整个采煤设备成套投资总成本的 60% 以上。严重的腐蚀环境是影响立柱使用寿命的直接因 素,会导致立柱在使用过程中出现磨损、腐蚀、变形 等现象,以及液压系统故障,耽搁生产进度<sup>[2]</sup>,因此, 研究开发具有高性能、长寿命、低成本的优质液压立 柱成为煤炭生产的发展趋势和关键技术。

液压支架柱的两类失效方式分别是腐蚀和磨损, 所以对柱外表面的处理技术是影响液压支架使用寿 命的重要因素。柱表面处理技术一般分为两代,第一 代是镀铬和化学镀技术[3-11],服役于高湿度(湿度超 过 75%)的井下环境,该环境一般含有有毒有害气体 (例如 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>等) 腐蚀性物质(例如 S<sup>2-</sup>) 以及含有特殊酸碱的粉尘和腐蚀性介质(Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)。以乳白铬或锡青铜为基底的硬铬电镀技 术[4]首先出现后,高效能无低电流区腐蚀电镀超硬铬 技术[5]和使用酸性溶液和碱性溶液的镍合金电镀技 术[6-7]被逐步开发出来。化学镀的方法是通过在反应 溶液中加入一定量的还原剂 ,催化电化学反应而沉积 出合金镀层(如 Ni-P<sup>[8]</sup>和 Ni-P-B<sup>[9-10]</sup>合金镀层)。研 究显示,经过热处理之后,电镀铬与化学镀技术得到 的镀层的显微硬度可达到 HV1250 左右<sup>[8-9,11]</sup>。然而, 第一代镀铬和化学镀技术对表面进行处理时,在生产 中会生成含重金属离子的电镀废水和各类酸雾废气, 对生产人员的身体健康有严重影响,同时会破坏周围 的生态环境。实际应用中观察到,第一代镀铬和化学 镀技术的液压立柱的防腐性能在前期有较好的水平, 但由于无法消除孔隙和裂纹对立柱镀层造成的破坏 性腐蚀, 立柱的使用寿命并不能得到大幅延长, 而且 液压支架全部结构方面维护成本也会变高,更严重的

话液压支架产品的使用安全性会有较大的降低。第二 代的液压支柱表面处理技术是等离子喷涂及激光熔 覆技术[12-20],特别是近几年被深入研究的激光熔覆 技术,能使得熔覆层与基材结合紧固且组织致密。这 种方法表面处理后的立柱性能比镀铬和化学镀技术 处理后的更高 , 并得到了广泛关注。针对液压支架立 柱基材 27SiMn 钢,研究人员和生产商不断探索制备 出了 Ni45A<sup>[12]</sup>、Ni45A+TC<sup>[13]</sup>、Ni45A+TC-Co<sup>[14]</sup>、 NiCrBSi+TC<sup>[15]</sup>等合金粉末,采用同轴或旁轴送粉装 置输送合金粉末,使用各种激光器,如CO2激光器<sup>[16]</sup>、 Nd: YAG 激光器<sup>[17]</sup>、Diode 半导体激光器<sup>[18]</sup>、及 Fiber 光纤激光器[19],在材料的表层进行熔覆从而得到冶金 结合。 然而 , 第二种技术的原料是合金粉末 , 合金粉 末生产中存在成本高、周期长等问题,粉末加工容易 产生气孔、裂纹等缺陷,在热加工过程中容易产生残 余应力。另外在实际制备中,生产效率较低,悬浮颗 粒物(Total Suspended Particulate)总量增加,对生 产工人伤害较大。

针对第一代技术对环境有不良影响,第二代技术 又有制备成本过高与生产效率较低的缺点,本研究团 队提出了一种"激光包覆焊"的新思路,其基本思想是 将原材料由粉末材质改为薄带材料,加工技术由激光 熔覆改为激光焊接,如图1所示。其中,对于薄带材 料的要求可归纳为4点:耐磨性高、耐蚀性高、可焊 性好、塑韧性好。台湾学者叶均蔚提出的多主元高熵 合金<sup>[20]</sup>,即由多个元素同时作为基体元素,以此产生 的高熵效应,使高熵合金获得晶体结构简单的固溶体 相,具有优异的力学性能(如高强度、大塑性)以及 优异的抗腐蚀和耐磨性能<sup>[21—26]</sup>,获得了一定的关注, 是满足"激光包覆焊"薄带性能需求的材料。作为比较 廉价的一种纳米析出相强化高熵合金,可以对 AlCoCrCuFeNi 进行元素含量的细微调整,从而制备 出简单的 BCC、FCC 及 BCC+FCC 结构固溶体<sup>[27—29]</sup>, 以纳米晶的形式呈弥散分布,维氏硬度在 HV345~ HV500 之间,抗压强度可以在 1500~1850 MPa 之间, 王春伟等对高熵合金 AlCoCrCuFeNi 的结构进行研究 表明,有序 BCC 结构的 A1CoCrCuFeNi 合金有非常 优秀的耐磨性能<sup>[29]</sup>。此外,AlCoCrCuFeNi 的高温稳 定性较好,综合上述性能,可以被选为针对深部开采 (1000 m 以下矿井)的严苛条件下(高温、重载、 冲击、摩擦、介质腐蚀等)液压支架立柱"激光包覆 焊"的薄带材料。

现在的高熵合金,绝大多数都是通过铸造或凝固 方法进行制备,制备过程中会产生成分偏析,进行熔 炼会有很大的难度,因而将高熵合金用适合的焊接方 法连接起来成为重点研究,但是高熵合金的熔点较高 且导热性差,是一种难焊材料,生产中焊接性能并不 好<sup>[30—31]</sup>。以 AlCoCrCuFeNi 作为立柱"激光包覆焊" 的薄带材料,可焊性又是四大要素之一,因此,文中 采用激光焊接与重熔,这一具有加工速度快、热影响 区小、焊缝组织细化、焊缝变形小、可焊材料范围广 等优点的高能束流方法<sup>[32—34]</sup>,实现 AlCoCrCuFeNi 的焊接与表面重熔,旨在研究激光工艺参数对高熵合 金组织、硬度、耐磨性能与耐腐蚀性能的影响,以期 为液压支架立柱新一代表面处理技术薄带材料的选 择提供参考依据。



图 1 激光包覆焊图示 Fig.1 Diagram of laser packing welding

## 1 实验方法

采用质量分数为 99.99%以上的高纯金属粒作为 原料,按照等摩尔量来量取铝、钴、铬、铜、铁、镍 6 种元素,熔炼成总质量约为 70 g 的高熵合金 AlCoCrCuFeNi 铸态试样。根据每一种元素的比例计 算出所需要称量的质量,使用砂纸将氧化皮抹去,用 高精度的电子天平称取铝、钴、铬、铜、铁、镍 6 种 元素。AlCoCrCuFeNi 高熵合金的组成成分如表 1 所 示。称得原料后,将原料置入旋转式高真空铜模铸造 功能系统中的水冷铜坩埚中。通过机械泵将真空度抽 至 20 Pa 后,再使用分子泵将真空度抽至 5×10<sup>-3</sup> Pa 以下,关闭抽气系统后将纯度达到 99.999%的高纯氩 气通入其中,等待压力上升到-0.05 Pa 后,将充气系 统关闭。然后,使电弧枪枪尖置于原料上 3~5 mm 处, 再将电源打开,开始引弧。通过调节电弧枪与原料之间的相对位置并改变电流的大小,调节能量的输入, 使金属原料完全融化。同时,金属锭的熔炼次数应大于5次,保证合金成分混合均匀。最后,关闭电源, 让液态原料在通有循环水的铜模中自然冷却,得到的 铸锭将成圆饼状。

表 1 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的组成成分 Tab.1 Composition of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy

今县	元素					
百里	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
摩尔量/mol	0.221	0.221	0.221	0.221	0.221	0.221
质量/g	5.962	13.028	11.483	14.132	12.366	13.028

将熔炼后的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金饼状铸锭 经过线切割,切割成1 mm 厚的薄片。使用光纤激 光器对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金进行单道焊接,使 用金相显微镜观察单道焊的焊缝形貌及组织形态, 测量母材、热影响区及焊缝三者之间的硬度,得出 变化规律。对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金进行连续多 道表面重熔,研究重熔层的表面形貌、硬度、耐磨 性以及耐蚀性。在焊接过程中,全程采用高纯度的 氩气作为保护气体(气体压力为 0.15 MPa)。在激 光焊接时使用工装夹具对焊件进行夹紧固定,避免 焊件出现热变形等情况。 在焊接开始前,对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金进行试焊,以此来获得没 有缺陷的激光焊接功率和激光焊接(重熔)速度。 在经过一系列试焊后,得到的激光焊接功率、速度 及焊接搭接率见表 2 和表 3,其中离焦量为 0 mm, 焊缝搭接率为 30%。

表 2 高熵合金 AlCoCrCuFeNi 单道激光焊接参数 Tab.2 Single pass laser welding parameters of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy

组别	编号	激光功率/W	焊接速度/(m·min <sup>-1</sup> )
	1#	150	1.0
	2#	300	1.0
1	3#	450	1.0
1	4#	600	1.0
	5#	750	1.0
	6#	900	1.0
	7#	600	1.0
2	8#	600	1.2
	9#	600	1.4
	10#	600	1.6
	11#	600	1.8
	12#	600	2.0

表 3 高熵合金 AlCoCrCuFeNi 激光表面重熔参数 Tab.3 Laser surface remelting parameters of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy

组别	编号	激光功率/W	重熔速度/(m·min <sup>-1</sup> )
	1#	150	1.0
	2#	300	1.0
1	3#	450	1.0
1	4#	600	1.0
	5#	750	1.0
	6#	900	1.0
	7#	600	1.0
	8#	600	1.2
2	9#	600	1.4
2	10#	600	1.6
	11#	600	1.8
	12#	600	2.0

使用机械切割机将试样切成小块 ,再将义齿基托 聚合物液剂与义齿基托树脂混合作为基底 ,进行焊缝 截面和表面镶样,再进行金相制样。使用 80#,320#, 600#, 800#, 1000#, 1200#, 1500#, 2000#的砂纸由粗到细 按顺序打磨试样。结束后使用抛光机对试样进行抛 光,对表面进行清洗后,使用王水对试样表面进行短 时间腐蚀。在表面变暗无光泽后,立即用清水和酒精 冲洗试样表面。使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金母材和焊缝进行物相分 析。采用 TMVS-15 型显微硬度计测量高熵合金 AlCoCrCuFeNi 焊缝的硬度。进行硬度试验时的加载 载荷为 300 g, 加载时间为 10 s。测试的位置从母材 到热影响区、熔合区、焊缝区至另一侧的母材,硬度 点之间间隔为 0.15 mm。使用 UMT 型摩擦磨损试验 机对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的重熔层表面进行摩擦 磨损实验。 取每个参数的激光重熔层试样,使用氧化 铝作为对磨材料进行实验。在室温的条件下,单个样 品的试验时间为 30 min,试验用的磨损载荷是 20 N,



a 100倍

并且以干摩擦作为磨损条件。AlCoCrCuFeNi 高熵合 金激光重熔层和母材在体积分数为 3.5%的 NaCl 溶 液、0.1 mol/L 的盐酸溶液和 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶 液中分别进行不同 pH 值的耐腐蚀试验。电位扫描范 围为-400~1500 mV(相对于开路电位),扫描速率均 为 1 mV/s,然后在相应的软件中对数据进行处理,绘 制相应的电化学极化曲线。

## 2 结果与讨论

## AlCoCrCuFeNi 高熵合金焊接接头显 微组织

高熵合金 AlCoCrCuFeNi 铸态母材显微组织如图 2 所示。由图 2 可以观察到,铸态母材的中央区域由 众多等轴树枝晶组成,晶粒尺寸在 14.75 μm 左右。 黑色部分为凝固时合金中 Cu 偏析的枝晶区域,根据 吉布斯公式可知,Cu 与 Cr、Fe 之间的混合焓为+12、 +13 kJ/mol<sup>[29]</sup>,高焓使 Cr 与 Fe 将阻碍 Cu 在树枝晶 内存在,致使 Cu 不能与其他元素很好的互溶,且 Cu 本身因为属于等轴晶格结构,与其他 5 种元素的结构 都不同,从而导致了 Cu 与其他元素之间的结合力比 较差。

图 3 为 AlCoCrCuFeNi 高熵合金在 750 W 的激光 功率、1.6 m/min 的焊接速度、0 mm 离焦量条件下的 焊接接头显微组织。可以明显观察到,有近似于"丁" 字形的焊缝,未出现明显的气孔和裂纹等缺陷。焊缝 由熔合区、热影响区和焊缝 3 大区域组成。图 3a 和 3b 分别属于焊缝上下部分靠近熔合线附近的显微组 织。可以明显观察到, a 和 b 部分的晶粒为柱状树枝 晶,均沿着垂直于熔合线的方向做定向生长,而且各 个晶粒之间相互平行。图 3c 区域是位于焊缝中心区 域较细的等轴树枝晶,部分区域有少量等轴晶存在。 从远离两侧熔合线到焊缝中心区,晶粒形态由柱状晶 转化为等轴树枝晶与少量等轴晶,且不同形态的晶粒



b 400倍

图 2 高熵合金 AlCoCrCuFeNi 的母材的显微形貌 Fig.2 Microstructure of AlCoCrCuFeNihigh-entropy alloy base metal



a 显微组织



b a图中a放大





c a图中b放大

d a图中c放大

图 3 AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光焊接接头显微组织 Fig.3 Microstructure of laser welded joint of AlCoCrCuFeNihigh-entropy alloy

生长方位也不同,这主要与焊接熔池中成分过冷和结 晶位向有关<sup>[31–32,35]</sup>。

## AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光焊接物 相分析

AlCoCrCuFeNi 高熵合金母材的 XRD 物相分析 如图 4 所示。AlCoCrCuFeNi 高熵合金的母材物相为 单一 FCC 相。可以清晰地看出,母材 FCC 相的衍射 峰(220)最强,而(200)的衍射峰最弱。此外,母 材中的衍射峰较宽,可能是由于材料经过熔炼后冷 却,冷却不均匀产生微观应力,使得有一部分晶粒发 生压缩,一部分晶粒则受到拉伸。被压缩的晶面上面 间距减少,使得衍射角变大,而受到拉伸的晶面间距 增加,衍射角变小。经过压缩和拉伸两种影响的叠加, 使熔炼后的高熵合金衍射峰变宽[36]。在经过功率为 750 W, 焊接速度为 1.6 m/min, 离焦量为 0 的激光焊 接之后,AlCoCrCuFeNi 高熵合金焊缝的物相也是单 一 FCC 相, 与母材相同。但是与母材不同的是所得 到的衍射峰强度将完全反转。位于(200)的衍射峰 明显变强,成为主导衍射峰,(111)和(220)的衍 射峰明显变弱,说明在经过激光焊接之后,焊缝中的

晶粒发生转向,更多晶粒的(200)面平行于试样表面,在 XRD 上表现为衍射峰变强。



图 4 AlCoCrCuFeNi高熵合金的母材和焊缝的X射线衍射 图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of base metal and weld of high-entropy alloy AlCoCrCuFeNi

 AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光重熔层 组织与硬度

图 5 为 AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光重熔层显微

#### 第11卷 第6期

组织,所使用激光功率为 600 W,重熔速度为 1.0 m/min,离焦量为 0 mm,搭接率为 30%。重熔层表 面显微形貌未见明显的气孔和裂纹。由图 5a 可以清 晰地观察到由于连续多道焊接所产生的焊接搭接痕 迹,熔合区之间两两紧密结合。图 5b 中显示了重熔 层附近的晶粒情况,有细小的柱状树枝晶的出现。图 5c 为 100 倍下放大的熔合区中心的显微组织,为细 小的等轴晶。图 5d 为 400 倍放大的熔合区中心显微



a 重熔层



c 熔合区中心显微组织100倍放大图像

组织,经过激光表面重熔处理后,高熵合金通过系列 相变过程:L(液相)→枝晶组织→等轴晶,最终形 成了等轴、细小、均匀、致密的晶粒组织,晶粒尺寸 在 5~8 µm 左右。

不同激光工艺参数条件下的 AlCoCrCuFeNi 高熵 合金激光重熔层的显微硬度如图 6 所示。可以发现, 随着激光焊接功率的增加,重熔层硬度也随之增加, 从 150 W 的 HV612 上升至 900 W 的 HV669,且均高



b 柱状晶



d 熔合区中心组织400倍放大图像







图 6 不同工艺参数下的激光重熔层硬度 Fig.6 Laser remelted layer hardness under different process parameters 于母材的 HV469。随着速度的增加,重熔层的硬度未 出现上升或者是下降的趋势,呈现波动状态。速度为 1.4 m/min 时硬度为最大值 HV655,速度为 1.6 m/min 时为最小值 HV627。但是无论是何种速度,重熔层硬 度均大于母材硬度。

## 2.4 AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光重熔层 摩擦磨损性能

不同激光参数条件下摩擦因数如图 7 与表 4 所 示。AlCoCrCuFeNi 高熵合金母材的摩擦因数约为 0.59,各参数条件下激光重熔层的摩擦因数均小于母 材摩擦因数。重熔速度影响下的摩擦因数在 0.40 处 波动;摩擦因数随着激光功率增加而降低,从 150 W 的 0.51 降至 900 W 的 0.35。

AlCoCrCuFeNi 高熵合金母材与重熔层的磨损量

如图 8 所示。由图 8 可知,母材的磨损量为 9.1 mg, 不同参数下获得的重熔层磨损量均小于母材磨损量。 图 8a 为在不同激光功率参数下,磨损量呈现随着功 率增加而下降的趋势,重熔层平均磨损量为(7.7±0.6) mg,当激光功率达到 900 W时磨损量最小为 7.1 mg。 图 8b 为不同激光重熔速度下,获得的平均磨损量为 (7.7±0.1) mg,无上升或者下降的趋势,呈现出波动 的状态。在速度为 1.4 m/min 时获得最大的磨损量 7.9 mg,在 1.0 m/min 时获得最小的磨损量 7.5 mg,重熔 速度对其影响不大。

AlCoCrCuFeNi 高熵合金母材和激光重熔层表面 磨损形貌如图 9 所示,图 9a 为 AlCoCrCuFeNi 高熵 合金铸态母材表面磨损形貌,图 9b 为 AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光重熔层表面磨损形貌。图 9a 中,铸态 母材的硬度相对于重熔层的较低,磨损量大,表面磨



图 7 不同工艺参数下的激光重熔层摩擦因数 Fig.7 Friction coefficient of laser remelted layer under different process parameters

表 4 不同工艺参数下的激光重熔层摩擦因数 Tab.4 Friction coefficient of laser remelted layer under different process parameters



图 8 不同工艺参数下的激光重熔层磨损量

Fig.8 Laser remelted layer wear extent under different process parameters

损损失严重,磨损产生了大量深、宽且杂乱的划痕, 有较多由于粘着磨损导致的剥落坑;图 9b 中激光重 熔层的表面硬度高,摩擦磨损量较少,表面磨损损失 不如铸态母材的严重,其中较深的划痕少,大多为浅 而窄的划痕,表面也未出现由于粘着磨损产生的较大 的剥落坑。

# 2.5 AlCoCrCuFeNi 高熵合金激光重熔层 耐腐蚀性能

铸态母材在不同溶液中的极化曲线如图 10a 所 示,特征值如表5所示。氯化钠溶液中的自腐蚀电流 密度最小,其次为氢氧化钠溶液,最大的为盐酸溶液



a 铸态母材

中的自腐蚀电流密度,这是由于母材在氢氧化钠溶液 中形成难溶的氧化物或者是氢氧化物,阻止腐蚀的进 行,降低了自腐蚀电流密度。综上所述,母材在盐酸 溶液中的综合腐蚀性能最弱,而盐溶液中最优。高熵 合金 AlCoCrCuFeNi激光重熔层在不同溶液中的极化 曲线如图 10b 所示,特征值如表6所示。重熔层在盐 酸溶液中具有最高的自腐蚀电流密度和最低的自腐 蚀电位,在氢氧化钠中居中,在氯化钠溶液中有最小 的自腐蚀电流密度和最大的自腐蚀电位,这就说明重 熔层在氯化钠溶液中具有最好的耐蚀能力,在盐酸溶 液中最差。铸态母材和重熔层在体积分数为 3.5%的 氯化钠溶液中的极化曲线如图 10c 所示,特征值如



b 激光重熔层

图 9 AlCoCrCuFeNi 高熵合金母材和激光重熔层表面磨损形貌 Fig.9 Surface wear morphology of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy base metal and laser remelted layer



图 10 不同溶液中的极化曲线 Fig.10 Polarization curves in different solutions

表 5	AlCoCrCuFeNi 高熵合金铸态母材在		
	不同溶液中的极化曲线特征值		
Fab.5 Cl	naracteristic values of polarization curve		
of AlCo	CrCuFeNi high-entropy alloy as-cast base		
metal in different solutions			

表 6 AlCoCrCuFeNi 高熵合金重熔层在 不同溶液中的极化曲线特征值 Tab.6 Characteristic values of polarization curves of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy remelted layer in different solutions

溶液	自腐蚀电位	自腐蚀电流密度		溶液	自腐蚀电位	自腐蚀电流密度
	$E_{\rm ccor}/{ m V}$	$I_{\rm ccor}/({\rm A}\cdot{\rm cm}^{-2})$			$E_{ m ccor}/ m V$	$I_{\rm ccor}/({\rm A}\cdot{\rm cm}^{-2})$
3.5% NaCl	-0.3051	$2.239 \times 10^{-7}$		3.5% NaCl	-0.3671	$9.550 \times 10^{-7}$
0.1 mol/L HCl	-0.4162	$1.949 \times 10^{-6}$		0.1 mol/L HCl	-0.4782	$3.801 \times 10^{-6}$
0.1 mol/L NaOH	-0.3452	$3.311 \times 10^{-7}$		0.1 mol/L NaOH	-0.4232	$2.884 \times 10^{-6}$

表 7 所示。重熔层在氯化钠溶液中具有小于母材的自腐蚀电位,大于母材的自腐蚀电流密度,这就意味着母材在氯化钠溶液中,具有比重熔层更加优秀的耐蚀能力。其原因可能为:经激光重熔后,大量在晶界处Cu偏析的现象得到缓解,且晶粒尺度进一步细化,而Cu作为非钝化金属,随着晶粒尺度的减小,产生大量的晶界,晶界处原子大多为非规则排列,导致腐蚀易发生于晶界处,使其耐蚀性下降<sup>[37]</sup>。

表 7 AlCoCrCuFeNi 高熵合金铸态母材和重熔层在 体积分数为 3.5%的氯化钠溶液中的极化曲线特征值 Tab.7 Characteristic values of polarization curves of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy as-cast base metal and remelted layer in 3.5% sodium chloride solution

部位	自腐蚀电位Eccor/V	自腐蚀电流密度 I <sub>ccor</sub> /(A·cm <sup>-2</sup> )
母材	-0.3071	$2.239 \times 10^{-7}$
重熔层	-0.3751	$9.550 \times 10^{-7}$

## 3 结论

1)高熵合金 AlCoCrCuFeNi 铸态组织为等轴树 枝晶,晶粒尺寸在 14.75 μm 左右,Cu 在枝晶间区严 重偏析。激光焊接后,得到的焊缝组织在熔合区附近 形成垂直于熔合线的柱状树枝晶,在焊缝中心区域为 等轴树枝晶与少量等轴晶。焊后晶粒更加细化,偏析 现象也得到缓解。焊缝平均硬度为 HV610,母材平均 硬度为 HV469,焊后硬度上升了 29.9%。铸态母材与 焊缝的物相均为单一的 FCC 相。

2)高熵合金 AlCoCrCuFeNi 经激光重熔后,通 过系列相变过程:L(液相)→枝晶组织→等轴晶, 最终形成了等轴、细小、均匀、致密的晶粒组织,晶 粒尺寸在 5~8 μm 左右。激光重熔层最大硬度为 HV669,重熔层摩擦因数和摩擦磨损量小于母材,表 现出较高的耐磨性。激光重熔层和母材均在氯化钠溶 液中耐蚀性较强,在盐酸溶液中的耐蚀性较差。重熔 层与母材相比,在氯化钠溶液中更容易受到腐蚀。

3)作为新一代立柱表面处理新技术——"激光包 覆焊"薄带备选材料,高熵合金 AlCoCrCuFeNi 满足 耐磨性高、耐蚀性高(激光重熔后略低于铸态母材) 可焊性好的3个基本要求,而其塑韧性有待于进一步 考察。

#### 参考文献:

[1] 周跃进,张吉雄,聂守江,等.充填采煤液压支架受力分析与运动学仿真研究[J].中国矿业大学学报,2012,41(3):366-370.

ZHOU Yue-jin, ZHANG Ji-xiong, NIE Shou-jiang, et al.

Force Analysis and Kinematics Simulation of Hydraulic Support for Filling Mining[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2012, 41(3): 366—370.

- [2] SHAO Qun, LI Sen, LIU Li-zong, et al. The Influence on the Corrosion of Hydraulic Support System of Chloride Ions in the Transmission Medium and Preventive Measures[J]. Procedia Engineering, 2011, 26: 1214– 1219.
- [3] 王立平,高燕,薛群基,等.新型 Ni-P 功能梯度镀层的磨损特性研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(4): 294—297.

WANG Li-ping, GAO Yan, XUE Qun-ji, et al. Study on Wear Characteristics of New Ni-P Functionally Gradient Coating[J]. Journal of Tribology, 2005, 25(4): 294—297.

- [4] KVASHNIN A, OGANOV A, SAMTSEVICH A, et al. Computational Search for Novel Hard Chromium-Based Materials[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(4): 755–764.
- [5] ONDREJ C, ANTONIN K. The Influence of Corundum Particles as Filler on Properties of Hard Chromium Coatings[C]// Metal 2010: 19th International Metallurgical and Materials Conference, 2010.
- [6] KUMAR A, GANESH P. Study on Requirement of Nickel Electroplating in OFE Copper-316L Stainless Steel Brazed Joints[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 87(9): 2639—2651.
- [7] SCHMITZ E, QUINAIA S, GARCIA J, et al. Influence of Commercial Organic Additives on the Nickel Electroplating[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11: 983—997.
- [8] ZHANG Jun, XIE Zhi-hui, YU Gang, et al. Corrosion Behavior of Electroless Ni-P/Ni-B Coating on Magnesium Alloy AZ91D in NaCl Environment[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11: 10053—10066.
- [9] SHAO Qin-si, BAI Rui-cheng, TANG Zhi-yong, et al. Durable ElectrolessNi and Ni-P-B Plating on Aromatic Polysulfonamide (PSA) Fibers with Different Performances Via Chlorine-Aided Silver Activation Strategy[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 302: 185–194.
- [10] JIANG Bo-quan, XIAO Lin, HU Shu-fen, et al. Optimization and Kinetics of Electroless Ni-P-B Plating of Quartz Optical Fiber[J]. Optical Materials, 2009, 31(10): 1532—1539.
- [11] SADEGHZADEH-ATTAR A, AYUBIKIA G, EHTESHAMZADEH M. Improvement in Tribological Behavior of Novel Sol-Enhanced ElectrolessNi-P-SiO<sub>2</sub>

Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 837-848.

- [12] GU Sheng-ting, HOU Yi-fang, CHAI Guo-zhong, et al. Laser Caldding of Elasto-Plastical Properties of Particle Reinforced H13-TiC Composite Coatings[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(6): 0603019.
- [13] LIU Sheng-lin, ZHENG Xue-ping. Microstructure and Properties of AC-HVAF Sprayed Ni60/WC Composite Coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480: 254—258.
- [14] ZHANG Yong-zhong, GAO Shi-you, SHI Li-kai. Microstructure and Properties of Laser Clad Ni60A+ WC/12Co Composite Coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2002, 27(9): 10—13.
- [15] GUO Chun, ZHOU Jian-song, CHEN Jian-min, et al. High Temperature Wear Resistance of Laser Cladding Nicrbsi and Nicrbsi/Wc-Ni Composite Coatings[J]. Wear, 2011, 270(7): 492–498.
- [16] ACKER K, VANHOYWEGHEN D, PERSOONS R, et al. Influence of Tungsten Carbide Particle Size and Distribution on the Wear Resistance of Laser Clad WC/Ni Coatings[J]. Wear, 2005, 258(1/2/3/4): 194–202.
- [17] PAUL C P, ALEMOHAMMAD H, TOYSERKANI E, et al. Cladding of WC-12 Co on Low Carbon Steel Using a Pulsed Nd: YAG Laser[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 464(1/2): 170—176.
- [18] MAJUMDAR J, PINKERTON A, MANNA I, et al. Mechanical and Electrochemical Properties of Multiple-Layer Diode Laser Cladding of 316L Stainless Steel[J]. Applied Surface Science, 2005, 247(1/2/3/4): 373-377.
- [19] VALSECCHI B, PREVITALI B. Fiber Laser Cladding with High Content of WC-Co Based Powder[J]. International Journal of Material Forming, 2011, 3: 1127— 1130.
- [20] LI Xin-zhi, LIU Zong-de, LI Hong-chuan. Investigations on the Behavior of Laser Cladding Ni-Cr-Mo Alloy Coating on TP347H Stainless Steel Tube in HCl Rich Environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232: 627-639.
- [21] YEH Jien-wei, CHEN Sei-kai, LIN Su-jien, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004(6): 299—303.
- [22] MIRACLE D B, SENKOV O N. A Critical Review of High-entropy Alloys and Related Concepts[J]. Acta Materialia, 2016(122): 488—511.
- [23] SENKOV O N, MILLER J D, MIRACLE D B. Accelerated Exploration of Multi-principal Element Alloys with

Solid Solution Phases[J]. Nature Communications, 2015(6): 6529.

- [24] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153—1158.
- [25] 李春玲,马跃,郝家苗,等. 难熔高熵合金的研究进展及应用[J]. 精密成形工程, 2017, 9(6): 117—124.
  LI Chun-ling, MA Yue, HAO Jia-miao, et al. Research Progress and Application of Refractory High-entropy Alloys[J]. Precision Forming Engineering, 2017, 9(6): 117—124.
- [26] 牛朋达,李瑞迪,袁铁锤,等. 增材制造高熵合金研究进展[J]. 精密成形工程, 2019, 11(4): 51—57.
  NIU Peng-da, LI Rui-di, YUAN Tie-chui, et al. Research Progress of High-entropy Alloys Made by Add-ing Materials[J]. Precision Forming Engineering, 2019, 11(4): 51—57.
- [27] 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.
  LIANG Xiu-bing, WEI Min, CHENG Jiang-bo, et al. Research Progress of New Materials for High-entropy Alloys[J]. Material Engineering, 2009(12):75—79.
- [28] YUE Tai, XIE Hui, LIN Xin, et al. Microstructure of Laser Re-Melted AlCoCrCuFeNi High-entropy Alloy Coatings Produced by Plasma Spraying[J]. Entropy, 2013, 15: 2833—2845.
- [29] 王春伟, 唐健江, 欧子义, 等. AlCoCrCuFeNi-x 高熵 合金微观组织及硬度的研究[J]. 铸造技术, 2010(12): 1584—1587.
  WANG Chun-wei, TANG Jian-jiang, OU Zi-yi, et al. Study on Microstructure and Hardness of AlCo-CrCuFeNi-x High-entropy Alloy[J]. Casting Technology,
- [30] 吴小盼,张伟强,付华萌. CuCoCrFeNi 高熵合金薄板 脉冲激光焊接接头裂纹分析[J]. 热加工工艺, 2017, 46(9): 234—241.
  WU Xiao-pan, ZHANG Wei-qiang, FU Hua-meng. Crack Analysis of Pulsed Laser Welded Joint of CuCoCrFeNi High-entropy Alloy Sheet[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(9): 234—241.

2010(12): 1584-1587.

- [31] 吴小盼,张伟强,付华萌,等.异种高熵合金 CuCoCrFeNi和AlCoCrFeNi的激光焊接头组织和性能 研究[J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(4): 25—28.
  WU Xiao-pan, ZHANG Wei-qiang, FU Hua-meng, et al. Study on Microstructure and Properties of Laser Welded Joints of Different High-entropy Alloys CuCoCrFeNi and AlCoCrFeNi[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2017, 25(4): 25—28.
- [32] FAN Yu, CHEN Zheng, ZHANG Chong-hao, et al. A

Comparison of Microstructure and Mechanical Properties of Welded Thin Ti6Al4V with Three Different Types of Laser[J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(4): S187—S192.

- [33] FAN Yu, TIAN Wen-teng, LI Zong-pei, et al. Application of Pulsed Nd: YAG Laser Welding Heart Assist Device[J]. Acta Optica Sinica, 2015: 147–152.
- [34] LI Pei-zhi, FAN Yu, ZHANG Chong-hao, et al. Research on Heat Source Model and Weld Profile for Fiber Laser Welding of A304 Stainless Steel Thin Sheet[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018: 1—12.
- [35] 樊宇,李沛智,柳岸敏,等.保护气体对薄板 A304 光 纤激光焊接接头形貌和力学性能的影响[J].激光与光 电子学进展,2017(1):177—183.

FAN Yu, LI Pei-zhi, LIU An-min, et al. Effect of Protective Gas on Morphology and Mechanical Properties of A304 Fiber Laser Welded Joints[J]. Progress in Laser and Optoelectronics, 2017(1): 177–183.

- [36] 黄继武,李周. 多晶材料 X 射线衍射[M]. 北京: 冶金 工业出版社, 2012.
  HUANG Ji-wu, LI Zhou. X-ray Diffraction of Polycrystalline Materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [37] 罗检,张勇,钟庆东. 晶粒度对一些常用金属耐腐蚀 性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 349—356.
  LUO Jian, ZHANG Yong, ZHONG Qing-dong. Effects of Grain Size on Corrosion Resistance of Some Common Metals[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(4): 349—356.