

FeCrNiCoCu(B)高熵合金涂层的制备与表征*

郭 伟^a, 梁秀兵^{a,b}, 陈永雄^a, 魏 敏^a

(装甲兵工程学院 a. 再制造技术重点实验室 b. 科研部, 北京 100072)

摘 要: 用高速电弧喷涂方法在工业常用 AZ91 镁合金基体表面制备了 FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种高熵合金涂层, 并用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 等手段研究了涂层的微观形貌、成分和常规力学性能。结果表明, 两种高熵合金涂层都形成了致密的层状结构, 晶体结构均为简单的 FCC 结构, 显微硬度分别达到了 408 HV 和 346 HV, 涂层与基体结合良好, 两种涂层的结合强度分别为 36.9 MPa 和 33.6 MPa。

关键词: 高速电弧喷涂; 高熵合金; 涂层; 组织与性能

中图分类号: TG135; TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)02-0070-04

Preparation and Characterization of the FeCrNiCoCu(B) High-entropy Alloy Coatings

GUO Wei^a, LIANG Xiu-bing^{a,b}, CHEN Yong-xiong^a, WEI Min^a

(a. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory b. Department of Science and Research, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: Two kinds of high-entropy alloys coatings of FeCrNiCoCu and FeCrNiCoCuB were prepared on AZ91 magnesium alloy using the high velocity arc spraying technology. Microstructure and mechanical properties of the prepared coatings were observed with SEM, XRD and hardness and strength bond testers. The results show that the two kinds of coatings both exhibit compact layered microstructure and the phase lattice type are both FCC, the micro-hardness of the two coatings are 408 HV and 346 HV respectively. Bond strength are 36.9 MPa and 33.6 MPa.

Key words: high velocity arc spraying; high-entropy alloys; coating; microstructure and properties

0 引 言

高熵合金是上世纪九十年代中期由我国台湾学者首先提出的一种新型合金, 基于等摩尔比、高混合熵的理念设计的高熵合金具有显微结构简单化、纳米析出物、非晶结构、纳米晶粒等组织特征和高强度、高硬度、高耐磨性、耐腐蚀性、耐回火软化特性等性能特点。由于高熵合金具有这些优异的性能, 近年来受到国内外学者的广泛关注^[1,2]。但目前国内外对高熵合金的研究主要限于块体高熵合金的制备与表征。热喷涂技术是一种快速成形技术, 喷涂材料到达基体表面后具有快速凝固的特点, 非常适合非晶纳米晶结构的成形^[3]。文中将热喷涂中的电弧喷涂技术和高熵合金结合起来, 采用

高速电弧喷涂技术在 AZ91 镁合金表面制备了 FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种高熵合金涂层, 并研究了其常规力学性能和微观组织。

1 试验材料及方法

1.1 FeCrNiCoCu(B)粉芯丝材的制备

采用北京工业大学的多功能药芯丝材成型设备, 制备了 4 种不同成分配比的粉芯丝材, 分别编号为 1 号、2 号、3 号、4 号, 其成分组成见表 1, 粉芯丝材的外径为 2 mm。其制备工艺过程如图 1 所示, 依次为: ① 带材经特殊轧辊被压制成 U 形; ② 混合粉末由皮带式送粉器以特定速度送入到 U 形带中; ③ 已填充粉末的 U 形带经轧辊被压制成圆形并封口; ④ 封口的带材经由多道拔丝模被顺序拉拔减径, 最终形成一定直径的粉芯丝材。丝材的填充率约为 40 %~43 %。

收稿日期: 2011-02-18; 修回日期: 2011-03-04

基金项目: *国家自然科学基金项目(50735006, 50905185); 国家“863”计划项目(2009AA03Z342)

作者简介: 郭伟(1988—), 男(汉), 山西忻州人, 硕士生。

表 1 粉芯丝材的成分
Table 1 Composition of cored wire materials

编 号	外皮	粉芯成分
1 号	18-8 不锈钢带	Cr 粉、Cu 粉
2 号	18-8 不锈钢带	Cr 粉、Cu 粉、硼铁粉
3 号	Ni ₈₀ Cr ₂₀ 带	Cr 粉、Co 粉
4 号	Ni ₈₀ Cr ₂₀ 带	Cr 粉、Co 粉、硼铁粉

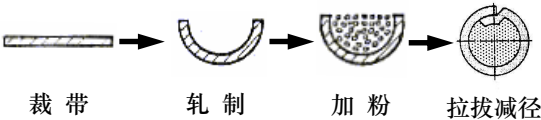


图 1 粉芯丝材制造工艺流程图
Fig.1 Schematic of producing of the cored wires

1.2 涂层的制备

喷涂设备采用装甲兵工程学院再制造技术重点实验室开发的自动化高速电弧喷涂系统（如图 2）。由于该系统由机器人对喷涂参数进行控制，与传统的电弧喷涂技术相比，具有涂层均匀性好、可重复性高的特点。

基体试样为工业常见的 AZ91 镁合金，四种不同成分比的丝材两两组合进行喷涂，其中 1 号和 3 号丝同时喷涂得到 FeCrNiCoCu 涂层，2 号和 4 号丝得到 FeCrNiCoCuB 涂层，后一种涂层添加了微量 B 元素。



图 2 自动化高速电弧喷涂系统
Fig.2 Robot high velocity arc spraying process system

1.3 涂层测试与表征

采用 Quanta200 型环境扫描电镜（SEM）观察涂层表面和截面的微观形貌，并利用其配套的能谱仪对涂层进行成分分析。用再制造技术重点实验室开发的图像分析软件分析了涂层的孔隙率。

采用 D8 型 X 射线衍射仪分析涂层的相结构，采用 Cu 靶的 K_{α} 射线($\lambda=0.154060\text{ nm}$)，加速电压 40 kV，电流 100 mA，衍射范围 $20\sim100^\circ$ ，衍射速度 $2^\circ/\text{min}$ ，步长为 0.02° 。

采用 FM-700 型显微硬度计测量涂层截面的显微硬度，测量对象为涂层截面金相试样。采用 WDW-E100D 型万能试验机测试涂层与基体之间的结合强度。该两种数据均采用多次测量取平均值的方法得到试验数据。

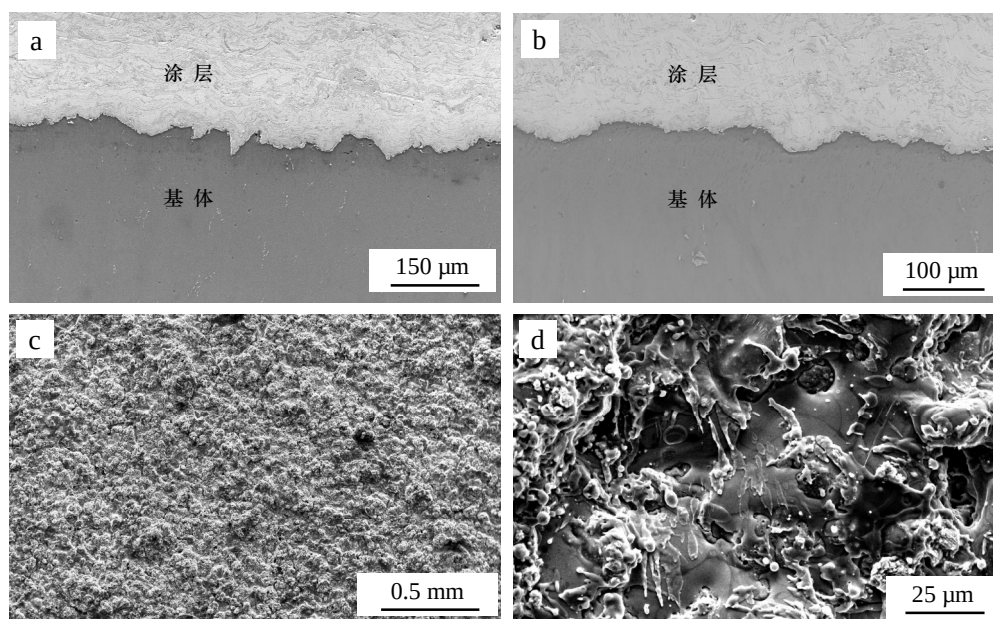
2 试验结果与分析

2.1 FeCrNiCoCu(B)涂层的组织特征

图 3 展示了两种高熵合金涂层的截面和表面形貌。其中图 3(a)为 FeCrNiCoCu 涂层的截面形貌，图 3(b)为 FeCrNiCoCuB 涂层的截面形貌。由图可以看出，两种涂层均呈典型层状结构，层与层间由粒子相互搭接堆积反应形成机械嵌合涂层。这是在喷涂过程中绝大部分雾化粒子以熔化或部分熔化的状态撞击到了基体上，粒子铺展良好，迅速沉积固化，从而形成了层状搭接咬合结构。可以看出，涂层与基体的结合呈现明显机械咬合，界面结合良好。两种高熵涂层都非常致密，使用重点实验室开发的图像分析软件测试两者的孔隙率，均小于 5%。

图 3(c)、(d)是 FeCrNiCoCu 涂层的表面形貌，可见涂层表面致密平整，在喷涂过程中熔融粒子铺展度较好。FeCrNiCoCuB 涂层表面形貌与之相似。

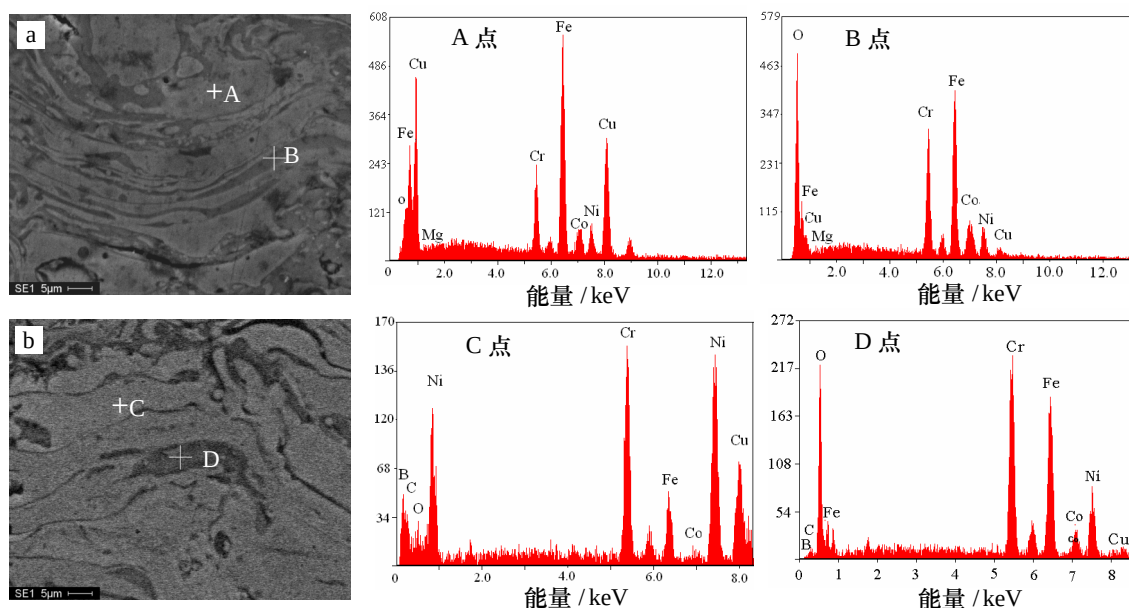
图 4(a)、(b)分别是 FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 涂层的截面形貌，从图中可以看出两种涂层均由黑白两相组成，两相为层状堆叠状态。能谱分析表明，FeCrNiCoCu 涂层白色相中氧的原子数分数约达到 13%，而加了 B 元素的 FeCrNiCoCuB 涂层白色相中约为 5%，FeCrNiCoCu 涂层黑色相中氧原子数分数达到 40%~50%，而 FeCrNiCoCuB 涂层黑色相中约为 25%。涂层整体氧原子数分数，FeCrNiCoCu 涂层约为 30%，而 FeCrNiCoCuB 涂层约为 10%，这说明，加入微量 B 后，涂层的氧化现象明显减弱，FeCrNiCoCuB 涂层的黑色相氧化现象比 FeCrNiCoCu 涂层的白色相严重，但比 FeCrNiCoCu 涂层的黑色相氧化要轻，两种涂层的黑色相均比白色相氧化严重。也就是说，加入微量 B 后喷涂过程中涂层材料的氧化明显减弱。据前期研究^[4]，其机理为：B 在高温下氧化活性要高于另



(a) FeCrNiCoCu涂层截面 (b) FeCrNiCoCuB涂层截面 (c) (d) FeCrNiCoCu涂层表面

图3 两种高熵合金涂层的SEM形貌

Fig.3 SEM photographs of the two high-entropy alloy coatings



(a) FeCrNiCoCu 涂层 (b) FeCrNiCoCuB 涂层

图4 两种高熵合金涂层的EDAX分析结果

Fig.4 EDAX patterns of the two high-entropy alloy coatings

外5种金属元素。氧化主要发生在融滴飞行过程中,含有B的金属融滴在飞行过程中,融滴表面的B首先与空气中的O发生反应,生成 B_2O_3 ,而 B_2O_3 在1000℃以上会迅速挥发,由于B原子半径远小于其他几种金属元素,所以液态融滴内部的B原子会迅速补充融滴面挥发的B原子,这个过程在融滴

从喷枪口到基材不到2ms的飞行时间中不断发生,从而减弱了其他几种金属元素的氧化。

FeCrNiCoCuB涂层中的黑白两相中B元素含量基本相同。结合前面的原理,推测可能是由于形成黑色相区的金属融滴中B元素的含量较低,不足以补充融滴表面快速挥发掉的B原子,导致融滴表

面其他金属元素的氧化。此推测还有待于验证。

两种涂层中 Cr 含量分布情况相似,在白色相中 Cr 原子数分数约为 10%,黑色相中约为 14%。Fe 元素在两相中分布差异不大,黑色相中略高约 2~3 个百分点。Co 元素在两相中的分布也较为均匀,没有很大差异。Ni 元素在两种涂层中的分布规律相似,在白色相中的原子数分数能到 20%,而在黑色相中的仅为 6%。Cu 元素在白色相中的原子数分数约为 6~8%,而在黑色相中仅为 1%左右。几乎全部聚集在白色相中。

图 5 是两种涂层的 X 射线衍射(XRD)图谱,分析表明,FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种高熵合金涂层都呈现为简单的面心立方(fcc)晶体结构。结合相关文献^[5,6]分析,FeCrNiCoCu(B)高熵合金中占大部分的白色相为一种简单固溶体相,含量相对较少的黑色相是合金冷却过程中形成的端际固溶体。

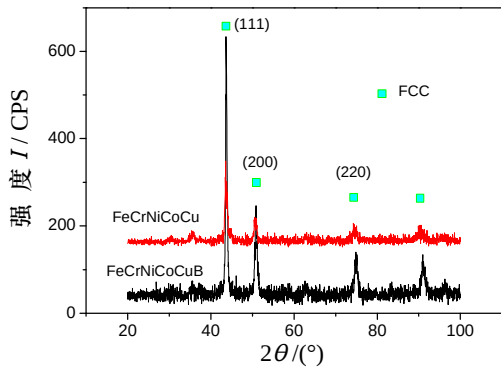


图5 两种高熵合金涂层的XRD图谱
Fig.5 XRD patterns of the two high-entropy alloy coatings

2.2 涂层的常规力学性能

表 2 和表 3 分别是两种高熵合金涂层的显微硬度和界面结合强度。

由表 2 可见,FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种涂层的显微硬度分别为 408 HV 和 346 HV。相比较而言,不含 B 元素的 FeCrNiCoCu 涂层硬度更高,这是因为在 FeCrNiCoCuB 涂层中,B 和其他几种元素形成硼化物,导致涂层中硬度较高的氧化物含量降低,所以 FeCrNiCoCuB 涂层整体硬度有所下降。

表 2 涂层的显微硬度值 (HV_{0.1})
Table 2 Vickers hardness values of the two high-entropy alloy coatings (HV_{0.1})

涂层材料	测试值					平均值
FeCrNiCoCu	442	389	397	457	355	408
FeCrNiCoCuB	338	317	385	370	323	346

表 3 涂层的拉伸结合强度值 (MPa)

Table 3 Bond strength values of the two high-entropy alloy coatings (MPa)

涂层材料	测试值					平均值
FeCrNiCoCu	35.6	38.8	33.3	41.6	35.6	36.9
FeCrNiCoCuB	32.4	31.7	35.8	32.2	35.8	33.6

3 结 论

(1) 采用自动化高速电弧喷涂技术在 AZ91 镁合金基体表面制备了 FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种高熵合金涂层,两种涂层均表现为简单的 fcc 晶体结构。

(2) FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种高熵合金涂层均呈典型的层状结构,层与层间由粒子相互搭接堆积反应形成机械嵌合,涂层均匀致密。两种高熵合金涂层都呈现为简单的面心立方(fcc)晶体结构。FeCrNiCoCu(B)高熵合金中占大部分的白色相为一种简单固溶体相,含量相对较少的黑色相是合金冷却过程中形成的端际固溶体。

(3) FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种高熵合金涂层均表现出较好的力学性能,其显微硬度分别达到 408 HV 和 346 HV,结合强度分别为 36.9 MPa 和 33.6 MPa。

参考文献:

[1] 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.

[2] 阳隽飏,周云军,张勇,等. 多主元高熵合金的研究现状及前景展望 [J]. 中国材料科技与设备, 2007,6: 16-19.

[3] 梁秀兵,徐滨士,魏世丞,等. 热喷涂亚稳态复合涂层研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23: 1-4.

[4] 程江波. 基于再制造电弧喷涂铁基非晶纳米晶涂层的制备与表征 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.

[5] Wang X F, Zhang Y, et al. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys [J]. Intermetallics, 2007, 15: 357-362.

[6] 张勇,周云军,陈国良. 快速发展中的高熵溶体合金 [J]. 物理学和高新技术, 2008, 37(8): 21-23.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室
Tel: (010) 6671 7880 E-mail: gwhy@163.com