

碳含量对激光熔覆 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层 摩擦磨损和耐蚀性能的影响

刘径舟, 刘洪喜, 邸英南, 蔺健全, 郝轩宏, 王悦怡, 陈林, 张晓伟
(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 采用激光熔覆技术在 45 钢基体上制备了不同碳含量(等摩尔比)的 CoCrFeMnNiC_x ($x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$) 高熵合金涂层。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、HVS-1000A 型显微硬度计、RST5000 型电化学工作站、UMT-2 型摩擦磨损试验机表征和测试手段研究了不同碳含量对激光熔覆 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层物相结构、显微硬度、摩擦磨损及耐腐蚀性能的影响。结果表明,当碳含量 x 由 0 逐渐增加至 0.09 时,高熵合金相结构由 FCC 固溶体转变为 FCC 固溶体和 M_{23}C_6 相共存,合金微观组织变得细小;熔覆层硬度由 $183.20 \text{ HV}_{0.2}$ 增加至 $223.48 \text{ HV}_{0.2}$;涂层的摩擦因数降低,耐磨性能变强;腐蚀电位由 -469 mV 增大至 -348 mV ,腐蚀电流密度由 $14.95 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 减小为 $2.29 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,耐腐蚀性增强。当碳含量 x 由 0.09 逐渐增加至 0.15 时,合金相结构再次转变为 FCC 固溶体,且合金微观组织恢复粗大状态;熔覆层硬度与耐腐蚀性降低,但耐磨性能却先减弱后增强。合金在碳含量为 0.09 时,硬度最高且耐腐蚀性能最强;在碳含量为 0.15 时,耐磨性最强。

关键词: 高熵合金; 激光熔覆; 摩擦磨损; 耐腐蚀性; 微观组织

中图分类号: TG174.44; TG113

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)06-0118-10

Effects of Carbon Content on Friction and Wear Behavior and Corrosion Resistance of Laser Cladding CoCrFeMnNiC_x High Entropy Alloy Coatings

LIU Jingzhou, LIU Hongxi, DI Yingnan, LIN Jianquan, HAO Xuanhong, WANG Yueyi, CHEN Lin, ZHANG Xiaowei
(College of Material Science, Kunming University of Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: CoCrFeMnNiC_x ($x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$) high entropy alloy coatings with different carbon content (equimolar ratio) were prepared by laser cladding on 45 steel substrate. The effects of different content of carbon on the phase structure, microhardness, friction and wear resistance of laser cladding CoCrFeMnNiC_x high entropy alloy coatings were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), HVS-1000A microhardness tester, RST5000 electrochemical workstation and UMT-2 friction and wear tester. Results show that when the C content x increases from 0 to 0.09, the phase structure of the high entropy alloy changes from FCC solid solution to the coexistence of FCC solid solution and M_{23}C_6 phase, and the microstructure of the alloy becomes fine. The hardness of the cladding layer increases from $183.20 \text{ HV}_{0.2}$ to $223.48 \text{ HV}_{0.2}$. The friction coefficient decreases, and the wear resistance becomes stronger. The corrosion potential increases from -469 mV to -348 mV , and the corrosion current density decreases from $14.95 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $2.29 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. When the C content x increases from 0.09 to 0.15, the phase structure of the alloy transforms into FCC solid solution again, and the microstructure of the alloy returns to coarse state. The hardness and corrosion resistance of the cladding layers decrease, but the wear resistance first weakens and then increases. The hardness and corrosion resistance of the alloy are the highest when the carbon

收稿日期: 2020-09-01; **修回日期:** 2020-11-09

通信作者: 刘洪喜(1972—),男(汉),教授,博士; **研究方向:** 激光束表面改性、功能涂层优化设计与合成; **E-mail:** piiliuhx@sina.com
基金项目: 国家自然科学基金(11674134,61963021)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(11674134,61963021)

引用格式: 刘径舟, 刘洪喜, 邸英南, 等. 碳含量对激光熔覆 CoCrFeMnNiC_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.

LIU J Z, LIU H X, DI Y N, et al. Effects of carbon content on friction and wear behavior and corrosion resistance of laser cladding CoCrFeMnNiC_x high entropy alloy coatings [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 118-127.

content is 0.09, and the wear resistance is the strongest when the carbon content is 0.15.

Keywords: high-entropy alloy; laser cladding; friction and wear; corrosion resistance; microstructure

0 引言

高熵合金(High-entropy alloys, HEA)即含有多种主要元素的合金。与传统二元合金以一种元素为主不同,高熵合金含有5个以上主要元素且每个元素含量(原子数分数)在5~35%^[1]。高熵合金及其衍生物在等原子或近等原子浓度下,往往形成具有简单晶体(FCC或BCC)结构的固溶体^[2]。等原子比的CoCrFeMnNi高熵合金不仅具有单一的面心立方相结构(FCC),同时还有着良好的综合性能,包括应变硬化,低温下高的拉伸伸长和断裂韧性^[3]。由于高熵合金具有晶格畸变严重与合金元素扩散缓慢的特点,其在硬度、耐腐蚀性、耐磨性、电阻率等方面均表现出了优异的性能^[4-6]。通过合理地设计合金成分和制备工艺方法,可以得到高硬度,耐磨耐腐蚀的高熵合金^[7]。

CoCrFeMnNi高熵合金的制备方法主要有电弧熔炼、等离子烧结、等离子熔覆,铝热法和激光熔覆等^[8,12]。其中激光熔覆因为具有加热和冷却速度快,涂层与基体呈冶金结合,热影响区小等优点而被广泛应用在高熵合金涂层制备中。

CoCrFeMnNi在常温及低温下的耐腐蚀性能优异,但其硬度、耐磨性较差,主要原因是其单相的FCC结构所导致^[13-14]。因此,可通过添加合金元素的方式来改变其单相FCC结构,从而提高其硬度和耐磨性能。研究发现,B元素的加入可以使得合金相结构逐渐由FCC固溶体转变为FCC固溶体和硼化物相共存,并且随着B含量的增加,合金的硬度增大,耐磨性增强^[12,15]。QIN等^[16]研究了Mo对FCC结构CoCrFeMnNi高熵合金的影响,发现合金产生 σ 相,且随着 σ 相体积分数的增加,合金抗压强度提高。张太超等^[17]制备了CoCrFeMnNix($x = V, Ti, Si, Zr$)高熵合金,研究了原子尺寸对合金组织,相结构及耐磨性的影响,结果表明,随着原子尺寸差异增大,合金由FCC单相结构过渡到FCC+BCC双相结构,且合金摩擦因数降低,硬度和耐磨性提高。研究表明,钢铁中添加适量碳可提高硬度和耐磨性^[18]。为进一步提高高熵合金强度而不影响塑性,在CoCrFeMnNi高熵合金中添加合金元素碳

同样是一种有效方法^[19-20]。WU等^[21]发现添加原子数分数为0.5%的碳到CoCrFeMnNi高熵合金中可增加强度。WANG等^[22]发现碳的加入降低了高熵合金的层错能,增加了层间摩擦应力,导致了室温下平面滑动。CHEN等^[23]研究发现,高熵合金的强度随着碳浓度的增加而变强,但在碳原子比浓度大于0.1时,其延展性降低。碳纳米材料既具有碳素材料在硬度、力学性能方面的优异性能,又具有纳米材料特有的体积效应、表面效应等优势。因此,碳纳米材料被广泛应用在耐磨、耐腐蚀等方面。鉴于此,文中尝试着向CoCrFeMnNi高熵合金中添加纳米碳球,采用激光熔覆方法,在45钢表面制备了不同碳摩尔比的CoCrFeMnNiC_x高熵合金涂层,研究了碳含量对CoCrFeMnNiC_x高熵合金涂层物相结构、摩擦磨损和耐腐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 涂层制备

试验选用江苏威拉里公司生产的纯度大于99.9%的CoCrFeMnNi高熵合金粉末和纳米碳球粉末,粉末相关物理参数如表1所示。试验前,将CoCrFeMnNi高熵合金粉末和纳米碳球粉末放入球磨罐中球磨2h,以保证粉末充分混合均匀。粉末混合均匀后加入无水乙醇搅拌成糊状,通过模具将其预置于45钢基材(尺寸为52 mm×10 mm×4 mm)表面;预置层尺寸为52 mm×4 mm×1 mm。预置完后放入干燥箱中85℃下烘干8h。干燥完后,使用激光熔覆技术在45钢基体表面制备CoCrFeMnNiC_x(摩尔比 $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$)高熵合金材料涂层。

表1 粉末物理参数表

Table 1 Physical parameters of alloy powders

Element	CoCrFeMnNi	C
Lattice type	FCC	FCC
Particle size of powder	<25 μm	30~50 nm

激光熔覆设备由GS-TFL-6 000 A型多模横流CO₂激光器、SIMENS802D型数控工作台、GS-

TEL 型同步送粉器、水冷机组及供气系统组成。分别采用不同激光功率和扫描速度进行激光熔覆试验,获得不同激光参数下的熔覆层单道,通过对比后选出最佳的激光参数:激光功率 3.7 kW,扫描速度 $200 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,光斑直径 4 mm,保护气氛为 Ar,气体流速为 $15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.2 结构表征及性能测试

利用线切割机将激光熔覆后的 CoCrFeMnNiC_x 涂层割成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 试样。经 $20 \sim 75 \text{ } \mu\text{m}$ (200~800 目) 砂纸逐道次打磨至涂层表面光滑平整后,使用 Empyrean 型 X 射线衍射仪对高熵合金熔覆涂层进行物相分析。扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,衍射角范围 $20 \sim 100^\circ$,加速电压 40 kV,管电流 30 mA。将切割后的熔覆涂层试样镶嵌,对横截面打磨抛光后用王水腐蚀,然后用无水乙醇将腐蚀后试样清洗干净,再通过吹风机吹干后使用 Leica DFC280 立式金相显微镜对涂层不同区域进行观察、分析。借助 XL30 ESEM-TEP 型扫描电镜与 Nova NanoSEM 450 型扫描电镜及其所附的 Phoenix+OIM 能谱仪分析高熵合金涂层不同区域的元素分布及微观形貌。使用 HVS-1000 A 型显微硬度计测量熔覆层显微硬度。硬度测试方向自熔覆层顶端至基体,每隔 0.25 mm 取一个测试点,载荷 0.2 kg,持续时间 15 s。使用 UMT-2 型摩擦磨损试验机测试 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的磨损失重和摩擦曲线。试验前先使用 200~800 目砂纸对涂层表面逐道次打磨平整,以保证所有试验用涂层表面皆为粗糙度是 $20 \text{ } \mu\text{m}$ 的平面。摩擦磨损试验采用直径 6 mm 的 GCr15

磨球为摩擦副,在激光熔覆涂层表面进行线性往复运动。试验机频率 0.3 Hz,载荷 50 N,冲程 3 mm,摩擦磨损时间 600 s。运用 RST5000 型电化学工作站测试 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的塔菲尔曲线。试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,工作环境为质量分数为 3.5% NaCl 溶液,参比电极饱和甘汞电极,辅助电极铂电极,扫描速度 1 mV/s 。

2 结果与分析

2.1 高熵合金涂层相结构

图 1 是不同碳含量下 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层的 XRD 谱。从图 1(a) 可以看出,未添加 C 的 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层,其 XRD 衍射谱包含 4 个衍射峰,衍射角分别位于 43.42° 、 50.45° 、 74.37° 和 90.20° 。由点阵消光规律可知, $\sin^2 \theta$ 的比值对应 $1:3:4:8:11 \dots$ 时,晶体表现为面心立方(FCC)。计算图 1(a) 中标记的 $\sin^2 \theta$ 比值,分别为 $3:3.98:8.01:11.33$,接近于 $3:4:8:11$ 。因此可以判断这些峰与单相 FCC 结构的特征峰对应,这与 CANTOR 等^[24] 的研究结果一致。经激光熔覆后, CoCrFeMnNi 高熵合金中的固溶体相仍保持着 FCC 结构。由于 C 在 CoCrFeMnNi FCC 固溶体基体中的溶解度有限,因此当固溶体基体中的 C 饱和后,C 元素以碳化物 M_{23}C_6 相的形式析出^[21,25]。随着纳米 C 的加入,当 CoCrFeMnNiC_x 中 x 取值为 0.03, 0.06 和 0.09 时,纳米 C 原子与 CoCrFeMnNi 高熵合金中金属原子结合产生金属间化合物 M_{23}C_6 。因此,X 射线衍射图谱中出现了与 M_{23}C_6 对应的衍射峰。然而, $\text{C}_{0.03}$,

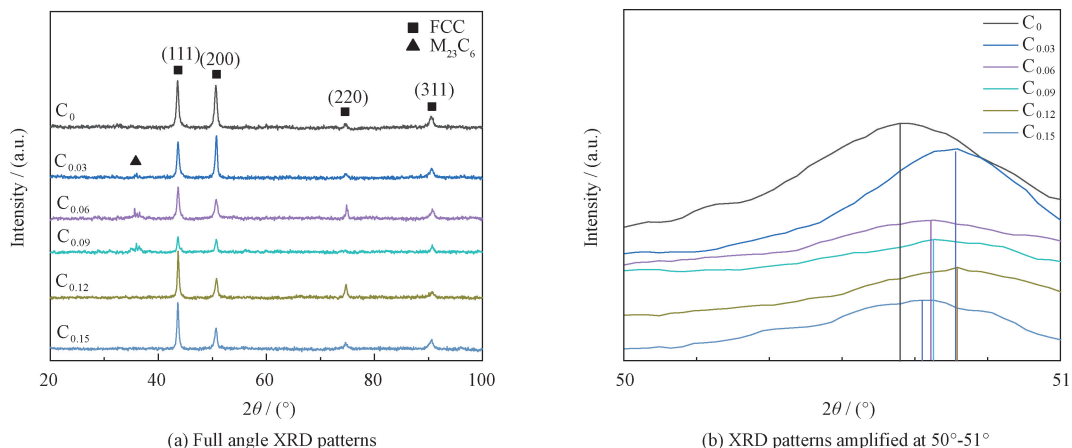


图 1 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CoCrFeMnNiC_x HEA coatings

C_{0.06} 和 C_{0.09} 合金中 M₂₃C₆ 相的强度远低于 FCC 固溶体相强度,说明 FCC 固溶体仍是主要相,而 M₂₃C₆ 为第二相。在 $x \leq 0.09$ 时,随着碳含量的增加, M₂₃C₆ 相的衍射峰逐渐增强,而 FCC 固溶体的衍射峰逐渐减弱。但当碳含量 x 继续增至 0.12 和 0.15 时, M₂₃C₆ 相的衍射峰消失,而 FCC 固溶体的衍射峰得到强化。

图 1(b) 是 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层中 FCC 固溶相在 50.45° 即 (200) 面处的放大信息。根据 CHEN^[23] 等的研究,由于 C 与这些金属元素之间存在较大的原子半径差,随着 C 在 CoCrFeMnNi 高熵合金中的不断溶解, C 会固溶到 CoCrFeMnNi 高熵合金的八面体间隙中,使 FCC 固溶体相的晶格常数增大, (200) 峰向小角度偏移。但在本试验中, FCC 固溶相 (200) 峰并不存在明显向小角度偏移的倾向,可见 C 原子并未固溶或未完全固溶到 FCC 固溶体中,而是以金属间化合物与单质的形式存在。因此,当 CoCrFeMnNiC_x 中 x 取值为 0.03, 0.06 和 0.09 时,纳米碳原子与合金中的金属元素结合产生金属间化合物 M₂₃C₆。

但当添加 C 原子较多,即 $x = 0.12, 0.15$ 时,由于高熵合金的迟滞扩散效应,合金中能提供与 C 原子结合的金属元素有限,因而 C 原子与金属

原子结合生成碳化物 M₂₃C₆ 的几率大大减小,更倾向于 C 原子偏聚在一起,即 C 主要以单质形式存在。

2.2 熔覆层显微组织

图 2 为 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层与基体界面处的金相组织。由图 2 可以看出,界面处主要由熔覆区、结合区和基体组成,其中结合区宽度约为 9 μm ;熔覆区主要由胞状晶、柱状晶和细小的等轴晶组成。随着碳含量的增加,晶体组织由粗大变细小再变粗大。

当 $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$ 时,随着碳含量增加,产生金属间化合物 M₂₃C₆ 且其含量逐渐增加,大量的 M₂₃C₆ 析出相阻碍晶粒长大,故晶体组织由粗大变细小。当 $x = 0.12, 0.15$ 时,碳化物 M₂₃C₆ 消失, C 原子团聚并以单质形式存在,因此晶体组织恢复到粗大状态。在所添加的碳含量较小,即 $x = 0 \sim 0.09$ 时,合金涂层中上部晶粒多以等轴晶形式存在,且随着碳含量的增加,晶粒先变细小后变粗大。

当未添加 C 原子时,如图 2(a) 所示,胞状晶出现在过冷度较低的界面处,随着过冷度增大,出现柱状晶与细小的等轴晶,柱状晶生长沿着过冷度的梯度方向。随着纳米 C 的加入,如图 2(b) 所示, $x = 0.03$ 时,晶体组织明显减小。当 x 增加到

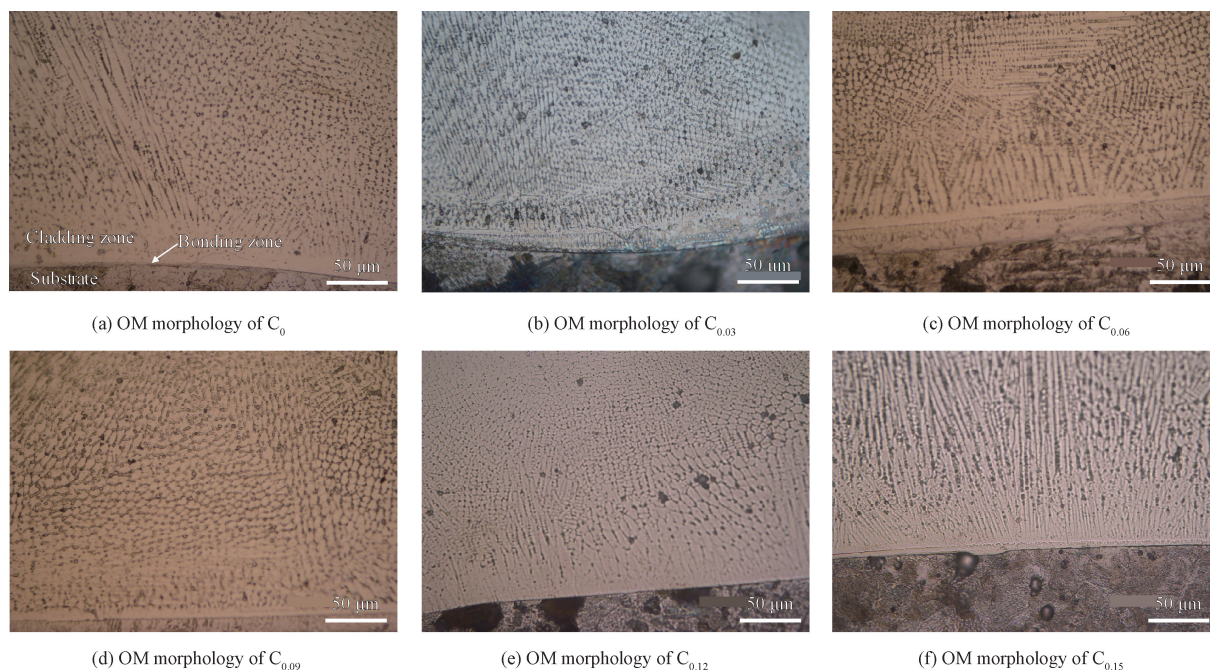


图 2 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的 OM 形貌

Fig. 2 OM morphologies of CoCrFeMnNiC_x HEA coatings

0.06 时,如图 2(c) 所示,由于成分过冷的影响,产生大量非平行枝晶臂^[26]。当碳含量较高即 $x=0.12, 0.15$ 时,由于 C 元素的大量引入,导致合金成分过冷度减小,使原本该出现等轴晶的位置并未生长出等轴晶,而涂层与基体界面处的柱状晶生长至涂层中上部。当 $x=0.15$ 时,如图 2(f) 所

示,涂层组织为粗大树枝状。

图 3 为 C_0 合金涂层界面处的线扫描结果。显而易见,涂层中的 Co 元素和 Cr 元素由涂层向基体中扩散,同时基体中的 Fe 元素进入到涂层中。这说明在 HEA 中,Co 和 Cr 元素受 HEA 迟滞扩散效应影响较弱,扩散性较强。

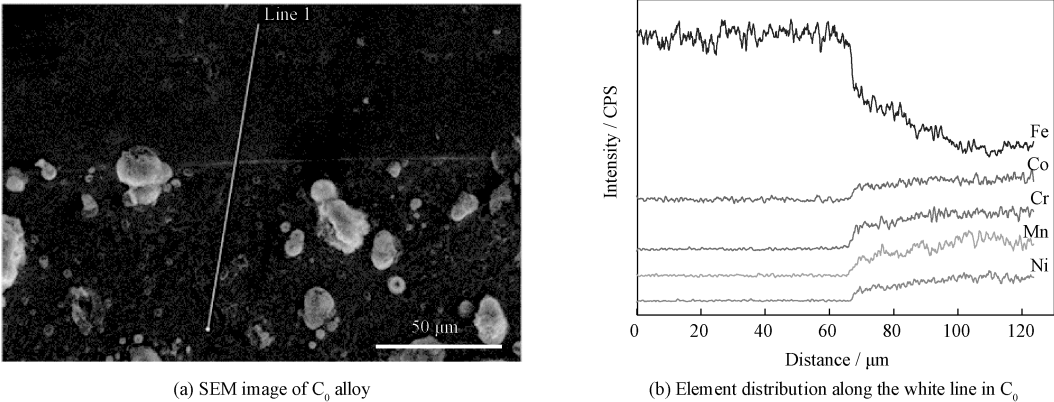


图 3 C_0 高熵合金涂层界面处的元素分布

Fig. 3 Element distribution at the interface of C_0 HEA coating

图 4 为 $C_{0.09}$ 合金的 SEM 显微照片。分别在图中 1、2、3、4 这 4 个点处进行 EDS 分析,结果如表 2 所示。在位置 P1、P2 处,主要元素为 C、Cr、Mn 和 Fe,因此此处 C 原子与高熵合金中的 Cr、Mn 和 Fe 原子结合形成金属间化合物 $M_{23}C_6$ 。

在位置 P3 处只有 C 和 Cr,且 C 含量远大于 6/23 的 Cr 含量。这说明此处 C 原子与金属原子 Cr 结合产生 $Cr_{23}C_6$,且有部分 C 未与金属原子结合,而是以单质形式存在。分析晶界位置处 P1、P2、P3 的各元素含量,发现 C 原子在与金属原子结合后还有剩余,故 C 在晶界处除了以 $M_{23}C_6$ 形式存在外,还有部分 C 以单质形式存在。位置 P4 处平均分布 C、Cr、Mn、Fe、Co、和 Ni 元素,由于位置 P4 恰好位于晶粒内部,因此在晶粒内部高熵合金各个元素皆为均匀分布。

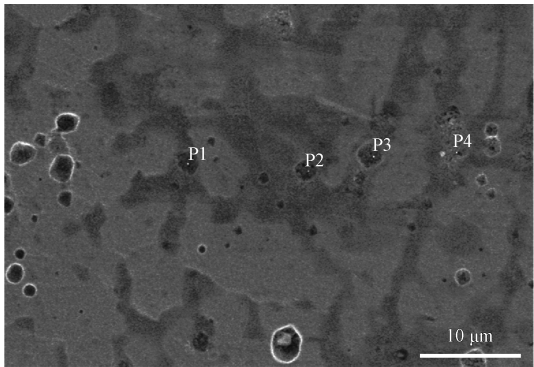


图 4 $C_{0.09}$ 合金的 SEM 显微照片

Fig. 4 SEM image of the $C_{0.09}$ coating

表 2 $C_{0.09}$ 合金在图 4 位置处的 EDS 结果

Table 2 EDS results of $C_{0.09}$ HEA at Fig. 4

Position	Mole fraction/%					
	C	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1	58.5	9.2	9.1	23.3	—	—
2	47.8	6.6	11.9	33.8	—	—
3	73.8	26.2	—	—	—	—
4	18.6	15.6	15.2	17.9	15.9	16.8

图 5 为 $C_{0.15}$ 合金的 SEM 显微照片,图 6 为其 EDS 面扫描结果。从图 5 中可以看出,高熵合

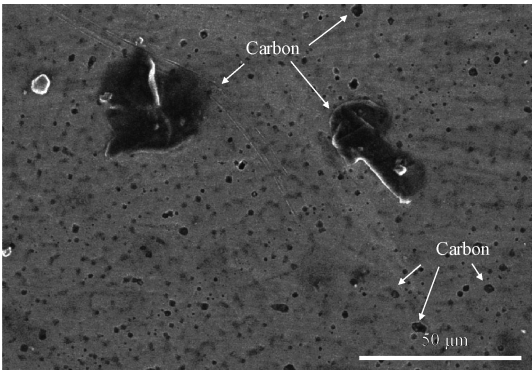


图 5 $C_{0.15}$ 高熵合金的 SEM 显微照片

Fig. 5 SEM image of $C_{0.15}$ HEA coating

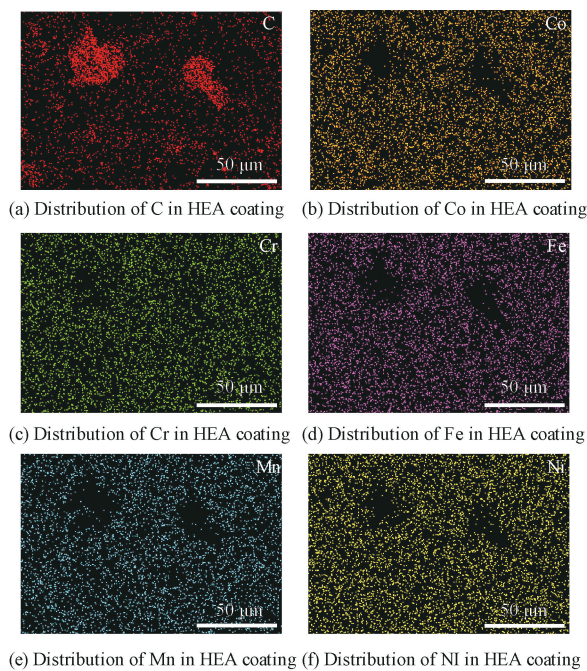


图 6 C_{0.15} 高熵合金涂层中不同元素的 EDS 分布结果
Fig. 6 EDS distribution of different elements in C_{0.15} HEA coating

金涂层中存在大块未溶于高熵合金的 C 单质, 同时在涂层中还广泛分布着大量体积较小的 C 单质。

大块 C 单质可能是由于机械混合时纳米碳球粘连产生的, 而小型 C 单质是由于在激光熔覆过程中纳米碳球的团聚所致。

2.3 熔覆层显微硬度

图 7 为 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金熔覆层自涂层顶端至基体的显微硬度分布曲线。将位置位于 0~2 mm 处熔覆层的显微硬度取平均值, 得到熔覆层的平均显微硬度。在未添加 C 时, 熔覆层的平均硬度较低, 为 183.2 HV_{0.2}。随着碳的加入, C 原子与合金中的金属元素 Cr 形成金属间化合物 M₂₃C₆, 大量 M₂₃C₆ 析出相的存在一方面通过阻碍晶粒长大使得晶粒细化, 另一方面阻碍了位错运动使得晶粒变形困难, 在细晶强化与沉淀强化的共同作用下, 熔覆层硬度显著提高^[9]。同时, 由于硬质相 M₂₃C₆ 的不均匀分布, 存在 M₂₃C₆ 相区域的显微硬度较高于未存在的区域, 这导致熔覆层显微硬度存在一定波动。在深度为 0~1 mm 处, C_{0.03} 合金熔覆层硬度相较于未添加 C 的熔覆层有显著提高; 而在更深处 C_{0.03} 合金熔覆

层硬度则小于 C₀ 合金。造成熔覆区较深处硬度 C_{0.03} 合金小于 C₀ 合金的原因可能是由于 C_{0.03} 合金的熔覆层较薄, 1 mm 后到达基体附近, 因此硬度较低。在 $x = 0.09$ 时, 熔覆层平均硬度取得最大值 223.48 HV_{0.2}。碳含量继续增加, 金属间化合物 M₂₃C₆ 减少, 沉淀强化作用减弱, C 原子以单质形式存在, 激光熔覆熔覆层硬度逐渐降低, 在 $x = 0.15$ 时, 硬度为 195.04 HV_{0.2}。

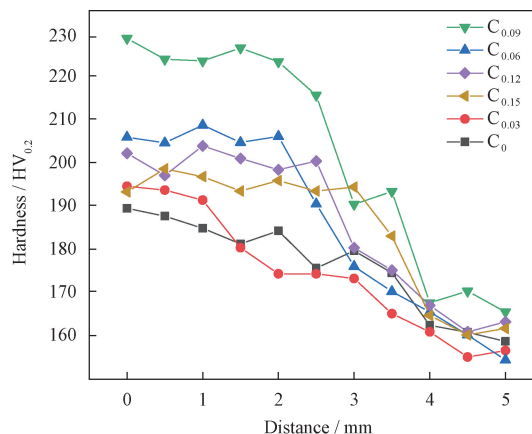


图 7 高熵合金激光熔覆区的硬度

Fig. 7 Hardness of HEA laser cladding coatings

2.4 涂层摩擦磨损性能

表 3 为 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的磨损失重和平均摩擦因数。图 8 为不同碳含量的高熵合金涂层摩擦因数随时间的变化关系曲线。将整个摩擦磨损过程中的摩擦因数取平均值, 得到平均摩擦因数。

表 3 涂层的磨损质量和摩擦因数

Table 3 Wear lost and friction coefficient of coatings

Alloy	Lost weight/mg	Average friction coefficient
C ₀	0.54	0.44
C _{0.03}	0.40	0.47
C _{0.06}	0.14	0.36
C _{0.09}	0.46	0.22
C _{0.12}	0.21	0.40
C _{0.15}	0.30	0.13

在摩擦磨损开始阶段, 合金涂层的摩擦因数快速上升, 随着时间的延长, 摩擦因数逐渐趋于稳定。但在 $x = 0.15$ 时, 合金的摩擦因数在前 550 s 内缓慢上升, 在 550~600 s 时快速上升。这说明在此成分下, 合金具有短时间内较强的耐磨

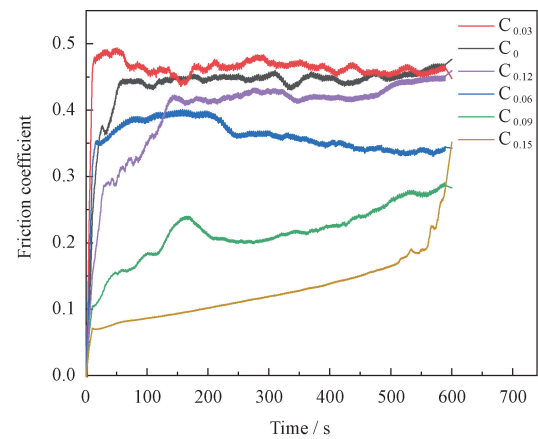


图 8 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的摩擦系数
Fig. 8 Friction factors of CoCrFeMnNiC_x HEA

性能。 $C_{0.03}$ 合金相比于 C_0 合金,平均摩擦因数略有增加,而随着碳的继续增加,即 $x=0.06, 0.09$ 时,由于其合金硬度增加导致其耐磨性能增强,同时其平均摩擦因数开始降低,在 $x=0.09$ 时取得极小值 0.22。随后,随着 x 增加至 0.12 时,合金的平均摩擦因数突然升高。在 x 继续增加至 0.15 时,合金的平均摩擦因数取得最小值 0.13。

由于硬质相 $M_{23}C_6$ 的大量析出^[27], $C_{0.09}$ 合金的耐磨性能本应高于 $C_{0.06}$ 合金,但结果显示 $C_{0.09}$ 合金的磨损失重相比于 $C_{0.06}$ 合金不降反升。这种现象可能是由于其特殊的磨损机制造成的。图 9 为不同碳含量 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的三维磨损形貌。 $C_{0.09}$ 合金部分表面金

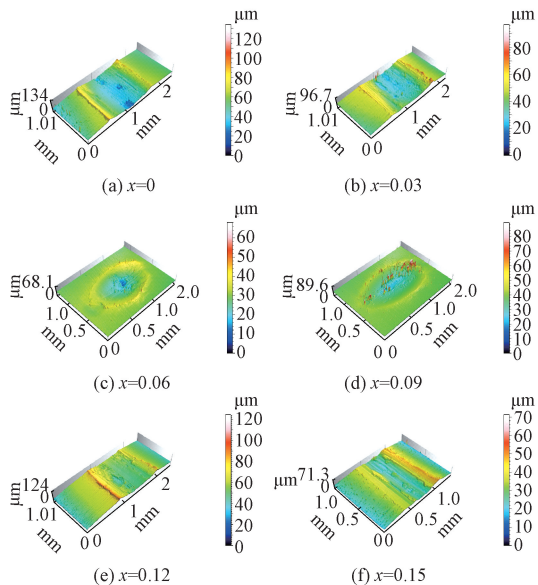


图 9 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的磨损形貌
Fig. 9 Wear morphologies of CoCrFeMnNiC_x HEA

属在相对滑动过程中发生撕裂后,脱离母体形成块状粘着磨粒。 $C_{0.12}$ 合金表面出现金属脱落后

的斑点磨损。

图 10 为不同碳含量 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层磨损最严重位置处的横截面图。一般来说,磨损横截面的面积越大,代表单位长度材料的磨损量越大,即磨损率越高,耐磨性能越差。

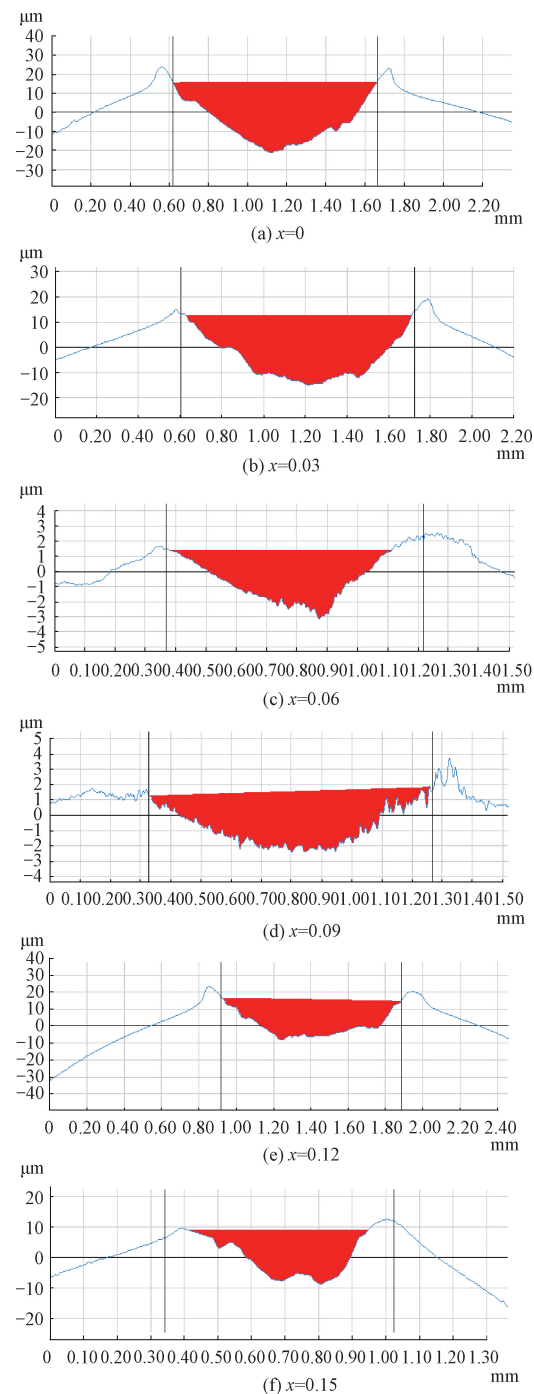


图 10 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的磨损截面
Fig. 10 Wear sections of CoCrFeMnNiC_x HEA

在 x 为 $0 \sim 0.09$ 时, 由于析出硬质碳化物 $M_{23}C_6$ 的存在, 可以保护磨损表面, 起到提高材料耐磨性能的作用^[27]。因而, 随着碳含量的增加, 磨痕深度逐渐减小, 磨损率也在降低。由图 10 计算可得不同碳含量 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的最大磨痕深度和界面磨损面积, 如表 4 所示。由表 4 可见, 当 x 由 0.06 增加至 0.09 时, 虽然磨痕深度继续降低, 但磨损率却在升高。结合图 9(d) 中 $C_{0.09}$ 合金的磨损形貌与图 10 中的截面图可发现, 此时的磨痕表面具有黏着磨损皱纹。因此, x 由 0.06 增加至 0.09 时磨损率的升高可以归结为黏着磨损造成合金表面耐磨性减弱所致。

表 4 涂层的磨痕深度与磨损截面面积

Table 4 Wear depth and wear cross section area of coatings

Alloy	Maximum depth/ μm	Wear section area / $\times 10^3 \mu\text{m}^2$
C ₀	37.90	24.48
C _{0.03}	28.30	20.48
C _{0.06}	4.70	1.76
C _{0.09}	4.07	2.33
C _{0.12}	24.90	15.70
C _{0.15}	18.20	5.61

当 $x = 0.12$ 时, 在合金磨痕深度增加的同时磨损率也在升高, 且在图 9(e) 中可发现, 磨损表面产生点蚀、剥落现象, 表明此时合金表面受到接触疲劳的损伤较为严重。

图 11 为 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的硬度与磨损体积随碳含量的变化情况。根据 Archard 模型, 磨损体积本应该随硬度的增加而线性减少, 而在文中试验中并不完全符合此模型。

这可能是因为 Archard 模型考虑的为单一的磨损机制, 如磨料磨损或者粘着磨损^[28], 而文中

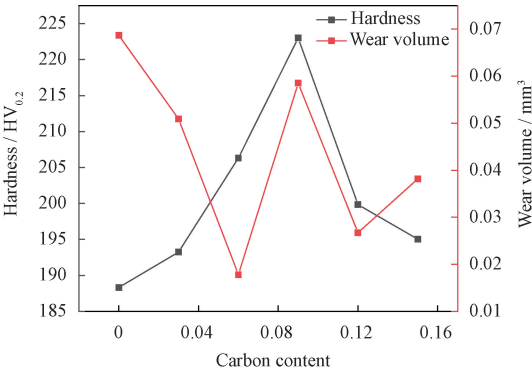


图 11 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的硬度与磨损体积
Fig. 11 Hardness and wear volume of CoCrFeMnNiC_x

试验磨损机制为磨料磨损、粘着磨损和接触疲劳的联合磨损机制。

2.5 涂层耐腐蚀性

图 12 为不同碳含量下 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的 Tafel 曲线。表 5 为 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金涂层的电化学参数。在 x 为 $0 \sim 0.15$ 时, 高熵合金表现出典型的钝化行为, 所以该合金具有良好的钝化性能。

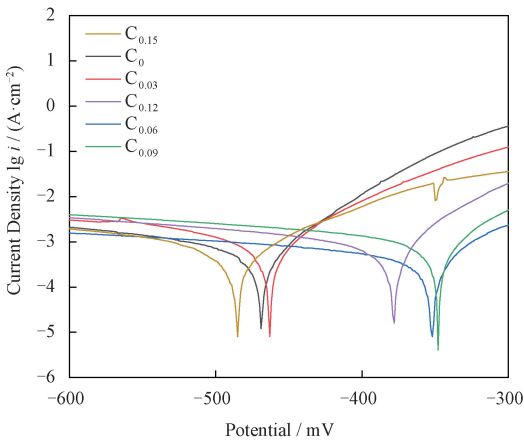


图 12 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的 Tafel 曲线
Fig. 12 Tafel curves of CoCrFeMnNiC_x HEA

表 5 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的电化学参数

Table 5 Electrochemical parameters of CoCrFeMnNiC_x HEA

Alloy	Corrosion potential/mV	Corrosion current density/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Polarization resistance /($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$)	Lost weight /($\text{g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)	Corrosion rate/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
C ₀	-469	14.951	1871.252	12.770	0.190
C _{0.03}	-463	9.147	2376.542	8.348	0.106
C _{0.06}	-352	6.304	3448.468	5.753	0.073
C _{0.09}	-348	2.293	9479.002	2.093	0.027
C _{0.12}	-378	3.780	5751.567	3.450	0.044
C _{0.15}	-485	8.992	2417.564	8.206	0.104

腐蚀电流随着碳含量的增加而减小,这说明 C 的加入使得钝化膜在溶液中的溶解在一定程度上受到抑制。由于 C 的加入,在增加钝化膜厚度的同时也改变了合金成分,进而起到了保护钝化膜的作用^[29],而钝化膜可以阻止铁、锰等元素在极化过程的主动溶解反应,且抑制氯化物穿透钝化膜,因此合金的耐腐蚀性能增强。可见,在 $x=0, 0.03, 0.06, 0.09$ 时,随着碳含量增加,合金腐蚀电位增加,腐蚀速率降低,耐腐蚀性能增强,在 $x=0.09$ 时,合金的耐腐蚀效果达到最佳。但由于碳化物 $M_{23}C_6$ 的存在需要高熵合金提供 Cr 元素,导致了涂层中产生局部的铬耗尽区。这会改变钝化层特性并引起氯化物腐蚀环境下的局部腐蚀。同时,在 $x=0.12, 0.15$ 时,由于 C 原子团聚并以单质石墨形式存在,且石墨点位高于其他金属固溶体,这使得 C 单质与其他金属元素构成大量微型原电池,加速合金被腐蚀的速率^[30]。因此,当继续添加碳含量使 $x=0.12, 0.15$ 时,合金的耐腐蚀性下降。

3 结 论

(1) 通过激光熔覆技术在 45 钢表面设计并制备的 $CoCrFeMnNiC_x$ 高熵合金涂层具有平整的表面形貌,并且在涂层与基体结合处形成了紧密的冶金结合。未添加 C 原子时,高熵合金由简单的 FCC 相组成;当加入少量 C 原子($x=0.03, 0.06, 0.09$)时,HEA 开始出现 $M_{23}C_6$ 相;当加入 C 原子较多($x=0.12, 0.15$)时, $M_{23}C_6$ 相消失,HEA 再次由单相 FCC 相组成。

(2) 熔覆层的微观组织自界面向涂层顶端依次分别为胞状晶、柱状晶和等轴晶。随着 C 原子的加入涂层中上部的柱状晶取向趋于杂乱,且在 C 原子含量较高($x=0.12, 0.15$)时柱状晶区增加而等轴晶区减少。

(3) 随着碳含量的增加,高熵合金的硬度和耐腐蚀性均先增加后降低。 $x=0.09$ 时,HEA 平均硬度取得最大值 $223.01 \text{ HV}_{0.2}$;且此时的 HEA 的耐腐蚀性也最强,电化学腐蚀电位 -348 mV ,腐蚀电流密度 $2.293 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。HEA 的耐磨性能总体上看随硬度的增加而增强,但在 $x=0.15$ 时合金可以获得短时期内较强的耐磨性能。

(4) 综合考虑 $CoCrFeMnNiC_x$ 高熵合金在微

观组织、硬度、耐腐蚀性能以及耐磨性能方面的因素, $x=0.09$ 即合金成分为 $CoCrFeMnNiC_{0.09}$ 时,HEA 的综合性能最佳。

参考文献

- [1] HSU C Y, YE H J W, CHEN S K, et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNi-CrAl 0.5 Fe alloy with boron addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(5): 1465-1469.
- [2] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2-3): 233-238.
- [3] LAPLANCHE G, HORST O, OTTO F, et al. Microstructural evolution of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy after swaging and annealing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 548-557.
- [4] 邱星武, 张云鹏. 粉末冶金法制备 CrFeNiCuMoCo 高熵合金的组织与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(3): 377-382.
QIU X W, ZHANG Y P. Microstructure and properties of CrFeNiCuMoCo high entropy alloy prepared by powder metallurgy [J]. Powder metallurgy materials science engineering, 2012, 17(3): 377-382 (in Chinese).
- [5] 季承维, 马爱斌, 江静华. 轻质高熵合金的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2020(17): 1-18.
JI C W, MA A B, JIANG J H. Research status and development trend of lightweight high entropy alloys [J]. Materials guide, 2020(17): 1-18 (in Chinese).
- [6] HSU C Y, SHEU T S, YE H J W, et al. Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFeMo 5Ni high-entropy alloys[J]. Wear, 2010, 268: 653-659.
- [7] 黄祖凤, 张冲, 唐群华, 等. WC 颗粒对激光熔覆 Fe-CoCrNiCu 高熵合金涂层组织与硬度的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 13-19.
HUANG Z F, ZHANG C, TANG Q H, et al. Effect of WC particles on microstructure and hardness of laser cladding Fe-CoCrNiCu high entropy alloy coating [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 13-19 (in Chinese).
- [8] 王勇, 李明宇, 孙丽丽, 等. FeCrNiCo (Cu/Mn) 高熵合金组织及腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 94-102.
WANG Y, LI M Y, SUN L L, et al. Microstructure and corrosion properties of FeCrNiCo (Cu/Mn) high entropy alloy [J]. Acta nonferrous metals Sinica, 2020, 30(1): 94-102 (in Chinese).
- [9] YU Y, ZHANG B, ZHU S, et al. Microstructural and tribological characteristics of in situ induced chrome carbide strengthened CoCrFeMnNi high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020(19): 3714-3722.
- [10] 王智慧, 秦晓婷, 贺定勇, 等. 等离子熔覆 $CoCrFeMnNiC_x$ 高熵合金的组织结构[J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 64-69.
WANG Z H, QIN X T, HE D Y, et al. Plasma cladding microstructure of $CoCrFeMnNiC_x$ high entropy alloy [J].

- China Surface Engineering, 2014, 27(4): 64–69 (in Chinese).
- [11] 肖海波. 铝热法制备 CoCrFeMnNi、MoCrFeMnNi、TiCrFeMnNi 高熵合金及其组织表征和力学性能[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- XIAO H B. Preparation of CoCrFeMnNi, MoCrFeMnNi and TiCrFeMnNi high entropy alloys by aluminothermic method and their microstructure characterization and mechanical properties [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Science and Technology, 2017 (in Chinese).
- [12] 张冲, 吴炳乾, 王乾廷, 等. 激光熔覆 FeCrNiCoMnBx 高熵合金涂层的组织结构与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(9): 2639–2644.
- ZHANG C, WU B Q, WANG Q T, et al. Microstructure and properties of laser cladding FeCrNiCoMnBx high entropy alloy coating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(9): 2639–2644 (in Chinese).
- [13] YE Q F, FENG K, LI Z G, et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating [J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1420–1426.
- [14] 黄标, 张冲, 程虎, 等. 激光熔覆 FeCoCr_xNiB 高熵合金涂层的组织结构与耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 82–88.
- HUANG B, ZHANG C, CHENG H, et al. Laser cladding microstructure and wear resistance of FeCoCr_xNiB high entropy alloy coating [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 82–88 (in Chinese).
- [15] 陈国进, 张冲, 唐群华, 等. 含 B 量对激光熔覆 FeCoCrNiB_x (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 高熵合金涂层组织结构与耐磨性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1418–1422.
- CHEN G J, ZHANG C, TANG Q H, et al. Effect of B content on microstructure and wear resistance of laser cladding FeCoCrNiB_x (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) high entropy alloy coating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(6): 1418–1422 (in Chinese).
- [16] QIN G, CHEN R R, ZHENG H T, et al. Strengthening FCC-CoCrFeMnNi high entropy alloys by Mo addition [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(4): 578–583.
- [17] 张太超, 李俊魁, 徐向俊, et al. V、Ti、Si、Zr 对 CoCrFeMnNi 高熵合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(6): 28–33.
- ZHANG T C, LI J K, XU X J, et al. V, Ti, Si, Zr effects on Microstructure and properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. Metal Heat Treatment, 2018, 43(6): 28–33 (in Chinese).
- [18] 陈爱荣, 董学勤. 碳含量对热处理低合金耐磨铸钢组织性能的影响[J]. 铸造技术, 2012, 33(7): 793–795.
- CHEN A R, DONG X Q. Effect of carbon content on Microstructure and properties of heat treated low alloy wear resistant cast steel [J]. Casting Technology, 2012, 33(7): 793–795 (in Chinese).
- [19] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, TIKHONOVSKY M A, et al. Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 59–71.
- [20] CHEN L B, WEI R, TANG K, et al. Heavy carbon alloyed FCC-structured high entropy alloy with excellent combination of strength and ductility[J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 716: 150–160.
- [21] WU Z, PARISH C M, BEI H. Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 815–822.
- [22] WANG Z W, BAKER I, CAI Z H, et al. The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in Fe 40.4 Ni 11.3 Mn 34.8 Al 7.5 Cr 6 high entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2016, 120: 228–239.
- [23] CHEN J, YAO Z, WANG X, et al. Effect of C content on microstructure and tensile properties of as-cast CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. Materials Chemistry & Physics, 2017: 136–145.
- [24] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 375–377: 213–218.
- [25] JUN Y K, SUN L H. Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing CoCrFeMnNi-C high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics, 2018, 743: 115–125.
- [26] MA S G, LIAW P K, GAO M C, et al. Damping behavior of Al x CoCrFeNi high-entropy alloys by a dynamic mechanical analyzer [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 604: 331–339.
- [27] CHENG J B, LIU D, LIANG X B, et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of in situ synthesized TiC-TiB 2/CoCrCuFeNi high entropy alloy coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 281: 109–116.
- [28] LIU R, LI D Y. Modification of Archard's equation by taking account of elastic/pseudoelastic properties of materials [J]. Wear, 2001, 251(1): 956–964.
- [29] WANG C J, CHEN Q J, XIA H X. Optimization of Cr/Mo molar ratio in FeCoCrMoCBy alloys for high corrosion resistance [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(12): 2663–2672.
- [30] 曹振飞, 齐海波, 高珣, 等. 碳含量对 CrMnFeCoNi 高熵合金组织和性能的影响[J]. 应用激光, 2018, 38(3): 367–371.
- CAO Z F, QI H B, GAO Y, et al. Effect of carbon content on Microstructure and properties of crmnfeconi high entropy alloy [J]. Applied laser, 2018, 38(3): 367–371 (in Chinese).