

等离子熔覆 CoCrFeMnNiC_x 高熵合金的组织结构^{*}

王智慧, 秦晓婷, 贺定勇, 崔 丽, 蒋建敏, 周 正

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 用等离子熔覆技术在 Q235 钢上制备了 CoCrFeMnNiC_x ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, x$ 为摩尔分数) 高熵合金熔覆层, 并研究了熔覆层的合金成分、显微组织、相结构以及显微硬度。结果表明: C₀、C_{0.05}、C_{0.1} 和 C_{0.2} 合金熔覆层的显微组织均为树枝晶结构, 其中, C₀ 合金熔覆层只形成了简单的面心立方相, 其晶格常数为 0.359 7 nm; 加入 C 后, 合金熔覆层仍以简单面心立方为主, 只是晶格常数有所增加, 分别为 0.360 2 (C_{0.05})、0.360 3 (C_{0.1}) 和 0.361 8 (C_{0.2}) nm; 同时有少量 Cr₇C₃ 生成, 且随着 C 含量的增加, Cr₇C₃ 的形态由棒条状变为多边形颗粒状。由于少量的 C 元素在熔覆层中既可以作为固溶元素起到间隙固溶强化效果, 也可与 Cr 元素形成 Cr₇C₃ 起到第二相弥散强化作用, 所以随含 C 量的增加, 熔覆层显微硬度呈增大的趋势, 当 C 的摩尔比为 0.2 时, 熔覆层硬度达到 354.7 HV_{0.5}。

关键词: 等离子熔覆; 高熵合金; 显微组织

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)04-0064-06

Microstructure of CoCrFeMnNiC_x High-entropy Alloy Prepared by Plasma Cladding

WANG Zhi-hui, QIN Xiao-ting, HE Ding-yong, CUI Li, JIANG Jian-min, ZHOU Zheng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: The CoCrFeMnNiC_x ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, x$ is mole fraction) high-entropy alloys cladding layers were prepared on the Q235 steel by plasma cladding. The component, microstructure, crystal structure and microhardness of the layers were investigated. The results show that the microstructure of the cladding layers consists of dendritic segregation. C₀ alloy only contains single FCC phase, and the lattice constant is 0.359 7 nm. As carbon is added into the alloy, Cr₇C₃ appears and the lattice constants of FCC phase increase to 0.3602 (C_{0.05}), 0.3603 (C_{0.1}) and 0.3618 nm (C_{0.2}), respectively. The morphologies of Cr₇C₃ change from stick to polygonal granular with increasing C. Element C in the cladding layer can not only be used as a solid solution element, but also form Cr₇C₃ with the element Cr to play dispersion strengthening effect. Therefore, the microhardness of the cladding layer increases with increasing C. The microhardness of the cladding layer reaches 354.7 HV_{0.5}, when the mole ratio of C is 0.2.

Key words: plasma cladding; high-entropy alloy; microstructure

0 引 言

1995 年, 台湾学者叶均蔚^[1-3]提出了高熵合金。研究表明高熵合金具有高强度、高硬度、高耐磨耐腐蚀性、高热阻、高电阻等优良的性能^[4-6]。碳在高熵合金中的存在形态有两种, 一种是形成固溶体, 另一种是形成碳化物, 而高熵合金中碳

化物硬质相的析出有利于提高其耐磨性。由于高熵合金的高混合熵可以抑制复杂金属间化合物相的析出^[7], 碳化物的析出也同样受到抑制。因此有必要研究加入 C 后, 高熵合金显微组织的变化以及碳化物的析出与 C 含量的关系。

目前, 高熵合金主要采用真空电弧炉熔炼和

收稿日期: 2014-04-17; 修回日期: 2014-06-11; 基金项目: * 国家自然科学基金(51275010)

作者简介: 王智慧(1956—), 男(汉), 北京人, 教授, 博士; 研究方向: 材料表面强化、抗磨损复合材料

网络出版日期: 2014-07-02 16:38; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140702.1638.002.html>

引文格式: 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.

熔铸等方法制备块体,然而,这些方法凝固速率不高,而且很难通过添加第二相粒子制备均匀分布的颗粒增强复合材料。文中采用等离子熔覆技术在 Q235 钢上制备了 CoCrFeMnNiC_x ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$, x 为摩尔分数)高熵合金熔覆层,并研究了熔覆层的化学成分、显微组织、相结构以及显微硬度。

1 材料与方法

采用高纯度的 Co、Cr、Fe、Mn、Ni 金属粉末为原材料,粉末粒度 74~250 μm (60~200 目)。将原材料按等摩尔比混合,用 L₅-400PC 型等离子喷焊机在 Q235 钢表面制备熔覆层,而 C 则通过高碳铬铁 (63%Cr, 7%C, 30%Fe) 向熔覆层过渡,成分设计如表 1 所示。熔覆过程以氩气作为保护气体,工艺参数为:非转移弧电流 10 A,转移弧电流 119 A,离子气和保护气均为 300 L/h,送粉气 400 L/h,摆动器摆幅为 7.0 mm,摆速为 0.3 mm/min。在熔覆前需要对基体材料进行除油、除锈等,为了降低基体对熔覆层的稀释作用,共熔覆 3 层。熔覆层宏观形貌照片如图 1 所示。熔覆层成型良好,表面光滑无裂纹。

表 1 CoCrFeMnNiC_x 熔覆层的成分设计

Table 1 Composition design of the CoCrFeMnNiC_x cladding layer ($\omega/\%$)

| Element | Co | Cr | Fe | Mn | Ni | C |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C ₀ | 20.99 | 18.51 | 19.93 | 19.57 | 20.99 | 0 |
| C _{0.05} | 20.95 | 18.47 | 19.89 | 19.53 | 20.95 | 0.21 |
| C _{0.1} | 20.91 | 18.43 | 19.84 | 19.49 | 20.91 | 0.43 |
| C _{0.2} | 20.82 | 18.35 | 19.76 | 19.41 | 20.82 | 0.87 |

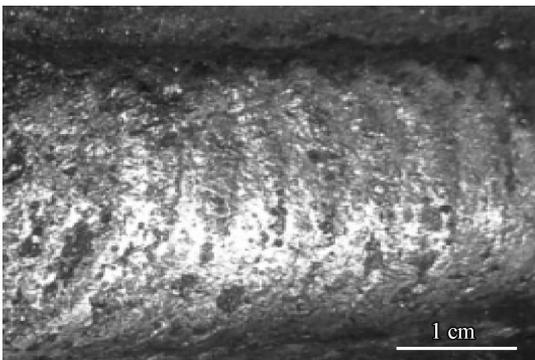


图 1 CoCrFeMnNi 高熵合金熔覆层宏观形貌

Fig. 1 Macro morphology of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy cladding layer

用线切割方法切取试样,大小为 15 mm × 15 mm,试样经过磨光、抛光处理,然后用王水进行腐蚀。采用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对熔覆层进行成分分析;熔覆层的晶体结构分析在 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行,测试条件为 Cu 靶,测量电压 35 kV,测量电流 30 mA,扫描速度为 1°/min,扫描范围 20°~100°;采用 OLYMPUS PMEG3 型金相显微镜对熔覆层表面进行显微结构观察,用 SEM 附带的能谱仪 (EDS) 进行微区成分分析;使用 HXD-1000 型显微硬度计测试熔覆层显微硬度,载荷 500 g,每个试样选取 5 个点,再取平均值得到试样硬度。

2 结果与分析

2.1 化学成分与相结构

合金熔覆层的化学成分如表 2 所示,其中实际成分与名义成分存在一定的差别,这是由于部分元素在熔覆过程中飞溅或被烧损。

表 2 CoCrFeMnNi 熔覆层的化学成分

Table 2 Chemical composition of the CoCrFeMnNi cladding layer ($a/\%$)

| Element | Co | Cr | Fe | Mn | Ni |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nominal | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Actual | 19.46 | 21.69 | 18.41 | 17.96 | 22.49 |

图 2 是对 CoCrFeMnNiC_x 合金熔覆层进行 X 射线衍射的结果,可以看到,熔覆层均出现了面心立方相的衍射峰,根据干涉面的间距和干涉指数的关系,选取 FCC 相衍射线的主峰 (111) 晶面,可以计算出其晶格常数为 0.359 7 nm。这一结果与用熔铸法制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金的研究结果一致^[8]。加入 C 元素后,面心立方相的晶格常数分别为 0.360 2 (C_{0.05})、0.360 3 (C_{0.1}) 和 0.361 8 (C_{0.2}) nm,并且开始出现 Cr₇C₃ 的衍射峰,其相对强度随着 C 质量分数的增加逐渐增强。

根据自由能公式: $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$,多主元固溶体与化合物的竞争形核过程中,由于多主元固溶体的混合熵较大而具有较低的自由能,使其在与其它化合物竞争的过程中占优势,从而抑制金属间化合物的析出。图 2 显示熔覆层中只出现了简单的 FCC 相和 Cr₇C₃ 的衍射峰,这说

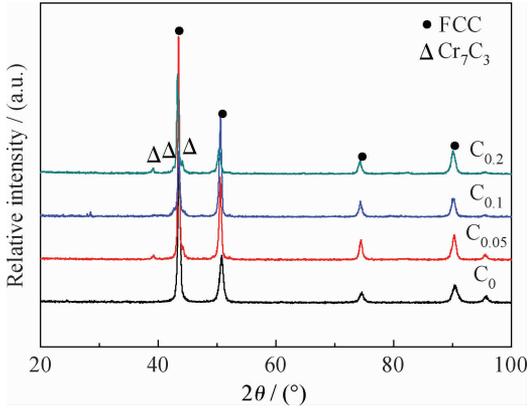


图2 合金熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the cladding layers

明在 FeCoCrMnNiC_x 合金体系中,高熵效应可以抑制大量金属间化合物的形成,但不足以抑制 Cr_7C_3 的析出。Cr 与 Mn 均可以与碳形成碳化物,而 Cr 与 C 的亲合力高于 Mn,所以优先形成 Cr_7C_3 。

2.2 组织形貌

图3为 C_0 、 $\text{C}_{0.05}$ 、 $\text{C}_{0.1}$ 和 $\text{C}_{0.2}$ 合金熔覆层的金相组织,可以看出, C_0 、 $\text{C}_{0.05}$ 和 $\text{C}_{0.1}$ 合金的显微组织均为明显的树枝晶结构,且随着 C 含量的增加,枝晶逐渐细化,而 $\text{C}_{0.2}$ 合金熔覆层中已看不出明显的树枝晶结构,但在基体上可以明显看到有类似 Cr_7C_3 的组织(图3(d)中矩形标记)。从图4合金的扫描电子显微形貌中可以看出,不含 C 的试样,微观组织由初生树枝状晶(DR)和枝晶间(ID)两相相组成,晶间处有大量的腐蚀坑(Pit)。加入 C 后,在基体(图4(b)(c)(d)中的 A)上析出了碳化物(图4(b)(c)(d)中的 B),当 $\text{C}_x=0.05$ 时,碳化物形状不规则,而且分布不均匀,随着碳含量的增加,碳化物变为颗粒状均匀的分布在基体上,且尺寸变大。

表3为图4中不同区域的 EDS 分析结果,由于能谱分析对 C 含量的测定不一定准确,所以表格中没有列出 C 的测定结果。可以看出,没有加入 C 时,CoCrFeMnNi 合金内各主元素的分布相对均匀,不存在严重的偏析现象,与 XRD 结果显示只有 FCC 相一致,这与含 Cu 的合金^[6]不同。在含 Cu 的合金中,Cu 与其它元素的混合焓较大,所以其在多主元合金中的溶解性最差,被排斥到枝晶间形成富 Cu 相在枝晶间偏析。

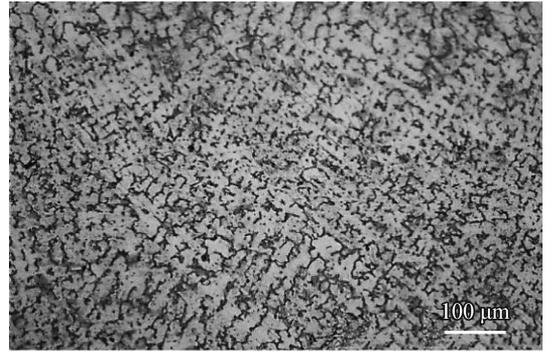
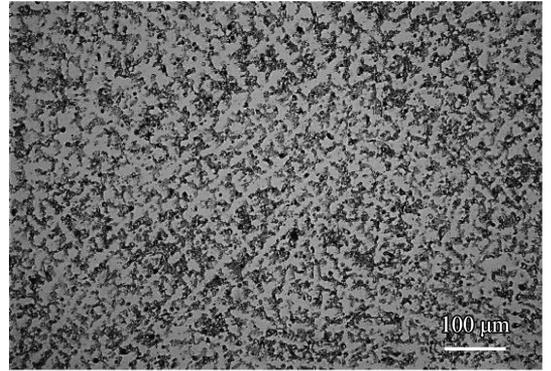
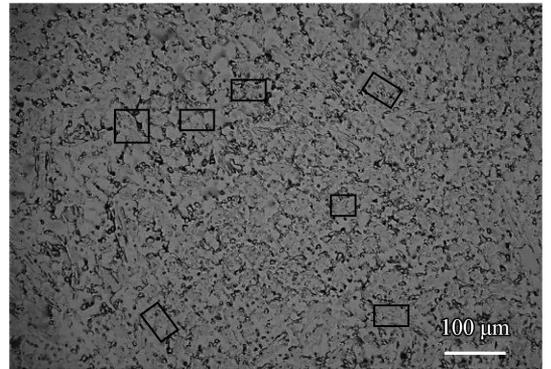
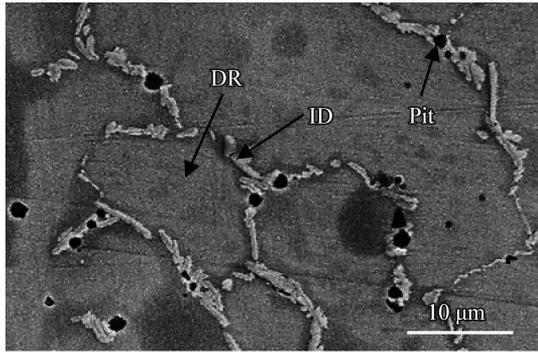
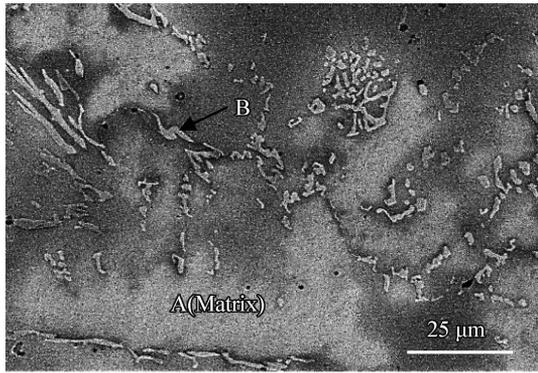
(a) C_0 (b) $\text{C}_{0.05}$ (c) $\text{C}_{0.1}$ (d) $\text{C}_{0.2}$

图3 合金熔覆层的金相组织

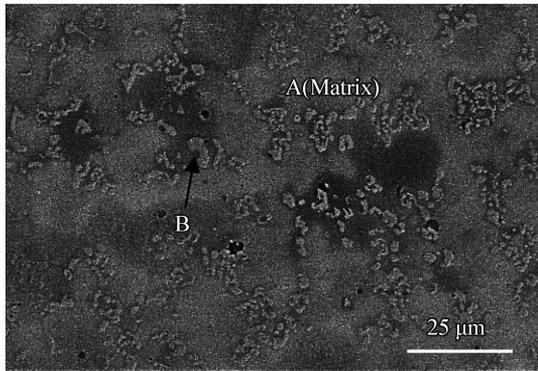
Fig. 3 Microstructure of the alloys cladding layers



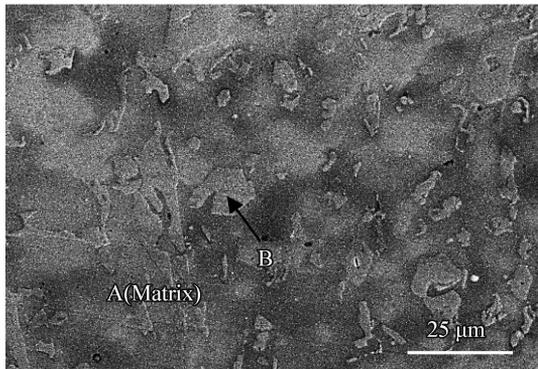
(a) C₀



(b) C_{0.05}



(c) C_{0.1}



(d) C_{0.2}

图 4 合金熔覆层的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of the alloys cladding layers

表 3 图 4 箭头标记处 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis of the arrow marked in Fig. 4 (a/%)

| Alloys | Area | Co | Cr | Fe | Mn | Ni |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C ₀ | DR | 21.70 | 24.89 | 14.88 | 16.55 | 21.98 |
| | ID | 19.89 | 28.17 | 11.53 | 17.95 | 22.46 |
| C _{0.05} | A | 25.12 | 26.29 | 10.09 | 15.90 | 22.61 |
| | B | 3.66 | 33.89 | 2.30 | 5.63 | 2.26 |
| C _{0.1} | A | 25.06 | 22.61 | 11.20 | 17.18 | 23.95 |
| | B | 2.67 | 22.44 | 1.55 | 3.36 | 1.70 |
| C _{0.2} | A | 10.15 | 8.43 | 4.86 | 6.64 | 10.32 |
| | B | 1.35 | 28.63 | 1.39 | 3.05 | |

由表 3 可以看出,在 CoCrFeMnNi 合金中加入少量 C 后,C_{0.05} 和 C_{0.1} 合金基体相中各元素含量与未加 C 时相近,说明 Cr 还是大部分固溶在基体相中,只有少量的 Cr 与 C 结合形成了 Cr₇C₃,而且冷却速度较快,原子扩散速度慢,导致 Cr₇C₃ 的尺寸较小。而 C_{0.2} 合金中基体相 Cr 含量明显减少,Cr 主要集中于析出相,说明更多的 Cr 与 C 形成 Cr₇C₃,所以其尺寸明显增大。

表 4 为试验中所用元素的原子半径及不同原子对的混合焓^[9],可以看出,Co、Cr、Fe、Mn、Ni 元素之间的混合焓均为负值,易于形成固溶体合金^[10]。

表 4 元素的原子半径和原子对的混合焓

Table 4 Atomic radius of different elements and mixing enthalpies of atomic pairs (kJ/mol)

| Element | Co | Cr | Fe | Mn | Ni |
|------------|----|----|----|----|----|
| Co(1.25 Å) | | -7 | -1 | -5 | 0 |
| Cr(1.25 Å) | | | -1 | 2 | -7 |
| Fe(1.24 Å) | | | | 0 | -2 |
| Mn(1.26 Å) | | | | | -8 |
| Ni(1.25 Å) | | | | | |

2.3 显微硬度

表 5 为各合金熔覆层的硬度值。可以看出,随着 C 含量的增加,合金熔覆层硬度呈增加趋势。根据熔覆层的 XRD 衍射图谱和显微组织形貌,加入 C 后,熔覆层中有 Cr₇C₃ 析出,数量不断增加,而且,C 的加入有利于固溶强化,这些都有利于合金硬度的提高。

表5 熔覆层的显微硬度

Table 5 Microhardness of the cladding layer (HV_{0.5})

| Alloy | C ₀ | C _{0.05} | C _{0.1} | C _{0.2} |
|---------------|----------------|-------------------|------------------|------------------|
| Microhardness | 258.2 | 250.6 | 326.6 | 354.7 |

2.4 熔合线附近成分

图5为C_{0.05}合金截面熔合线附近金相组织。熔覆层与基体之间存在一条明显的熔合线，熔合线上方为熔覆层，下方为母材热影响区。在热影响区出现了一个明显过渡带，宽度约50 μm。对熔合线两侧区域进行能谱分析，结果表6所示，可以发现融合线附近的熔覆层组织中Cr、C含量较高，为增碳富铬区^[11]，这可能是由于在C_{0.05}高熵合金熔覆层中析出了Cr₇C₃，从而吸引过热区的C向熔覆层移动。而且多层熔覆使过热区多次受到等离子熔覆热循环的作用，给C的迁移扩散提供了扩散的驱动能量。

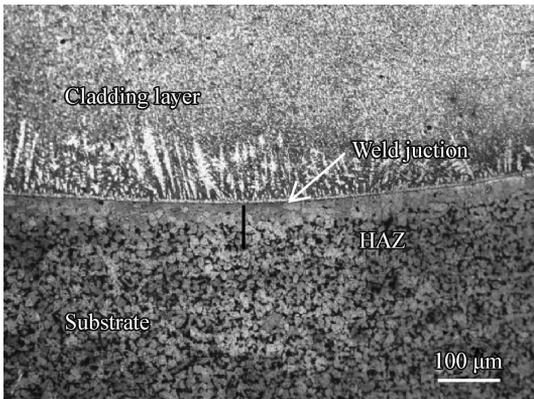
图5 C_{0.05}合金截面的金相组织Fig. 5 Cross section microstructure of the C_{0.05} alloys

表6 熔合线两侧化学成分

Table 6 Chemical composition on both side of the fusion line (ω/%)

| Elements | Co | Cr | Fe | Mn | Ni | C |
|----------------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| Cladding layer | 8.97 | 17.01 | 10.39 | 9.64 | 10.16 | 43.26 |
| HAZ | 2.16 | 3.28 | 70.07 | 2.23 | 1.72 | 19.69 |

对图5中热影响区垂直于熔合线方向做线扫描(见图5黑色竖线位置),结果如图6所示。由于基体中Fe元素含量太多,所以结果中没有列出Fe的能谱。从图中可以发现,从熔合线开始,各元素

的含量急剧变化,距离熔合线5 μm后变化趋于平缓。随着距熔合线距离的增加,Co元素的含量远远高于其它熔覆金属元素,这说明钴元素较易向基体中扩散。因为扩散主要发生在高温阶段,基体在高温阶段(1 185 K以上)会转变为γ-Fe,所以通过计算高温阶段高熵组元素在γ-Fe中的扩散系数,就可以在一定程度上分析各元素在基体中的扩散情况。根据计算扩散系数的经验公式:

$$D = D_0 \exp[\Delta Q/RT] \quad (1)$$

其中,D₀为扩散常数,ΔQ为扩散激活能,eV。可以计算出Co、Cr、Mn、Ni在1 200 K温度下的扩散系数,各合金元素在γ-Fe中的扩散常数和扩散激活能列于表7^[12]中。计算可以得到Co元素在γ-Fe中的扩散系数高于Cr、Mn、Ni,与试验结果一致。

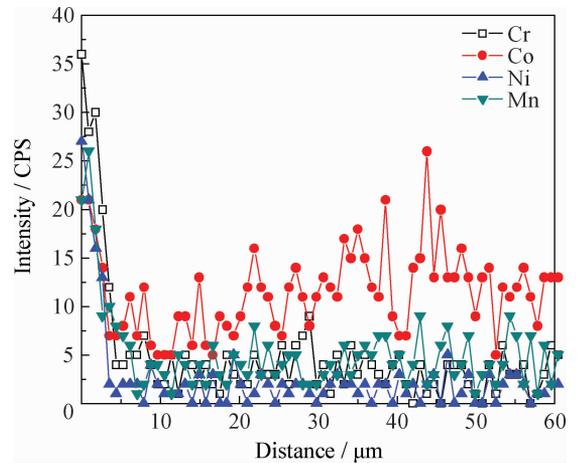


图6 图5热影响区垂直于熔合线方向的线扫描分析
Fig. 6 Line scanning analysis of the HAZ perpendicular to the direction of the fusion line in Fig. 5

表7 合金元素在γ-Fe中的扩散常数和扩散激活能

Table 7 Diffusion constant and diffusion activation energy of alloy element in γ-Fe

| Element | D ₀ /(cm ² ·s ⁻¹) | Q/(kJ·mol ⁻¹) |
|---------|---|---------------------------|
| Co | 1.25 | 305.2 |
| Cr | 4.08 | 286.8 |
| Mn | 0.16 | 261.7 |
| Ni | 1.09 | 296.8 |

3 结论

(1) 采用等离子熔覆技术制备了CoCrF-

eMnNiC_x ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) 高熵合金熔覆层,熔覆层中不含碳时,合金的显微组织为典型的树枝晶结构,熔覆层具有简单的面心立方结构,其晶格常数为 0.3597 nm ;加入 C 后,没有改变合金的显微组织形貌,熔覆层仍以简单面心立方结构为主,晶格常数有所增加,固溶体发生了一定的晶格畸变。

(2) 高熵合金的高熵效应没能抑制 Cr₇C₃ 的析出,当加入 C 的摩尔比为 0.05 时,开始有 Cr₇C₃ 形成,且随着碳含量的增加,Cr₇C₃ 的分布均匀化,且尺寸逐渐增大。

(3) 随含 C 量的增加,熔覆层硬度呈增大的趋势,当 C 的摩尔比为 0.2 时,熔覆层硬度达到 $354.7 \text{ HV}_{0.5}$ 。

参考文献

- [1] 叶均尉,陈瑞凯,刘树均. 高熵合金的发展概况 [J]. 工业材料杂志, 2005, 22(4): 71-75.
- [2] Kao Y F, Chen T J, Chen S K, et al. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1): 57-64.
- [3] Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 6(13): 4887-97.
- [4] Juan C C, Hsu C Y, Yeh J W, et al. On microstructure and mechanical performance of AlCrFeMo_{0.5}Ni_x high-entropy

- alloys [J]. Intermetallics, 2013, 32: 401-407.
- [5] Wu J M, Lin S J, Yeh J W, et al. Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content [J]. Wear, 2006, 261(5): 513-519.
- [6] Tang W Y, Chuang M H, Chen H Y, et al. Microstructure and mechanical performance of new Al_{0.5}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5} high-entropy alloys improved by plasma nitriding [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(20): 3118-24.
- [7] 邱星武,张云鹏. 高熵合金的特点及研究现状 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(1): 44-47.
- [8] He J Y, Liu W H, Wang H, et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system [J]. Acta Materialia, 2014, 62: 105-113.
- [9] Guo S, Hu Q, Liu C T. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions of amorphous [J]. Intermetallics, 2013, 41: 96-103.
- [10] 王艳苹. AlCrFeCoNiCu 系多元合金及其复合材料的组织与性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [11] 孟庆森,韩培德,杨世杰,等. 铁素体-奥氏体异种钢接头的界面组织及力学性能 [J]. 焊接学报, 1997, 18(2): 24-28.
- [12] 刘宗昌,袁泽喜,刘永长. 固态相变 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号 100124
北京工业大学材料科学与工程学院
Tel: (010) 6739 6188
E-mail: zhwang@bjut.edu.cn

(责任编辑: 王文宇)

• 本刊理事单位介绍 •

上海僖舜莱机电设备制造有限公司

上海僖舜莱机电设备制造有限公司专业从事辊类堆焊修复和预保护工作,以及喷涂、纳米刷镀等表面处理工作,生产过程节能环保,广泛服务于钢铁冶金、水泥、电力等行业,产品修复后使用寿命比新品提高数倍。在钢铁行业,主要针对对冷热支承轧辊、工作辊、矫直辊、连铸辊、开坯辊、型钢辊等数十种轧辊进行修复。在水泥行业,开展对辊压机挤压辊的修复,修复后使用寿命达 8 000 小时以上,同时对立磨辊/盘瓦、耐磨板均可实现在线、离线堆焊修复。在电力行业,主要对煤磨辊/盘瓦进行修复。针对实际工作条件,可采用不同的耐磨药芯焊丝及硬面堆焊修复工艺。公司不仅对耐磨、耐腐蚀、耐高温、耐冲击等方面产品堆焊修复,其喷涂还广泛应用于防腐领域。公司同全军装备维修表面工程研究中心开展技术合作,成立“材料表面工程示范应用基地”。