

激光熔覆FeMnNiCoCr高熵合金涂层的组织结构及腐蚀性能研究*

刘 涛,赵立娟,庄梦雅,纪秀林
(河海大学机电工程学院,常州 213022)

[摘要] 在 Q345 钢基体上,采用激光熔覆技术制备 $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cr}_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) 高熵合金涂层,并研究 Cr 含量对涂层组织结构和耐蚀性的影响。借助 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜分析高熵合金涂层的组织结构,同时通过显微硬度计和电化学工作站表征涂层的显微硬度和冲蚀磨损量。研究表明 Cr10 涂层仅由 BCC 相构成,其他涂层由简单的 BCC 和 FCC 两种相构成。随着 Cr 含量的增加, FCC 相的含量先增多后减少,微观组织由较大的等轴晶变化到细小的树枝晶,再变化到较大的柱状晶。同时,涂层硬度也呈现先增大后减小,在 Cr 原子分数为 20% 时达到最大值(约 500HV)。在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性试验表明, Cr10 涂层具有最小的腐蚀电流密度, Cr12.5 具有最高的腐蚀电位。研究表明,激光熔敷高熵合金涂层 Cr20 具有最好的综合力学和耐蚀性能。

关键词: 高熵合金;激光熔覆;组织结构;腐蚀;涂层

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.21.059



刘 涛

硕士研究生,研究方向为表面工程摩擦学。

高熵合金一般由 5 种或 5 种以上的元素组成,由于较高的混合熵可以抑制金属间化合物的形成,所以高熵合金凝固后不仅不会形成很多金属间化合物,反而会形成简单的面心立方结构(FCC)或体心立方结构(BCC)固溶体^[1-3]。高熵合金在呈现出简单微观结构的同时,还表现出优良的力学和耐腐蚀性能^[4-8]。

制备高熵合金的常用方法是真空电弧熔炼^[9]。但也有很多其他方法可以用于制备高熵合金。

例如,采用磁控溅射技术制备出 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 的金属氧化物薄膜^[10];采用电化学沉积技术制备出 BiFeCoNiMn 高熵合金薄膜^[11]等。为获得具有一定厚度,且无裂纹、表面平整、稀释率低^[12]的涂层,本文采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层。此外,激光熔覆时,为了提高熔融合金与基体的润湿性,一般会选择所含有的主要元素作为合金涂层元素的一些基体材料。例如,在 45 钢上激光熔覆 $\text{FeCoCr}_x\text{NiB}$ 高熵合金涂层^[13],在 Ti-

* 基金项目:国家自然科学基金(51875169);中央高校基本科研业务费(学生项目)(2018B731X14);江苏省研究生科研与实践创新计划项(KYCX18_0538)。

6Al-4V 合金表面激光熔覆 TiVCrAlSi 合金涂层^[14]等。由于 Cr 元素对合金的耐腐蚀有重要的影响,因此,本文采用激光熔覆技术在 Q345 钢上制备不同 Cr 含量的高熵合金涂层,重点探讨 Cr 含量对涂层组织结构、硬度和耐腐蚀性能的影响,为改善不锈钢表面性能和 FeMnNiCoCr 系高熵合金涂层的开发利用提供参考帮助。

试验及方法

本试验采用 Fe、Mn、Ni、Co、Cr 这 5 种金属粉末,配置了 6 种 $Fe_{60-x}Mn_{20}Ni_{10}Co_{10}Cr_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) 合金成分^[15]。下文中为了简化,分别用 Cr10、Cr12.5、Cr15、Cr20、Cr25、Cr30 来表示不同 Cr 含量的高熵合金涂层。采用的金属粉末粒径为 200~300 目,纯度在 99.5% 以上。混合金属粉未经 4.5h 球磨后,采用预置粉末法将球磨混好的金属粉末涂敷在 Q345 钢基体上,干燥后进行采用 YAG 能量反馈激光器激光熔覆。每制备好一层涂层后将基材放入真空干燥箱,在 60°C 的温度下保温 3h。为减少稀释的影响,如此激光熔覆 4 层高熵合金涂层。激光功率 $P=3.0kW$,激光扫描速度为 260mm/s。激光熔覆完成后,切割成 10mm×10mm×10mm 大小的试样。最后,将切割好的试样进行研磨,然后用机械抛光机进行抛光。

使用 PW3710 型 X 射线衍射仪对试样进行相组成分析,对 Cu 靶进行测试,扫描角度范围为 20°~100°。涂层组织形貌的观测采用 JSM-6360 型号的扫描电子显微镜。采用 Vickers 显微硬度计(载荷为 1.961N,加载时间为 15s)检测涂层的硬度,随机测量 8 个点,取平均值作为硬度的测量结果。采用 CHI660E 型电化学工作站,在 3.5% NaCl 溶液对样品进行电化学测试,并由涂层、甘汞电极和铂电极构成三电极体系。Tafel 极化测试的扫描速率为 0.5mV/s。

试验前需对样品表面打磨抛光从而获得相同的表面状态。

结果与讨论

1 相结构与分析

激光熔覆 $Fe_{60-x}Mn_{20}Ni_{10}Co_{10}Cr_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) 高熵合金涂层的 XRD 图谱见图 1。可见,该体系的高熵合金主要是由 BCC 和 FCC 两种结构组成。这表明合金的高混合熵抑制了金属间化合物的形成,从而形成简单的 FCC 和 BCC 双相组织^[16]。

从衍射峰的强度来看,BCC 相和 FCC 相主要集中在 44° 和 45° 衍射角附近。当合金涂层含 10% Cr 元素时,合金涂层仅含 BCC 相,没有显著的 FCC 衍射峰。当 Cr 元素的原子百分比由 10% 增大到 20% 时,FCC 相的逐渐增多,BCC 相则逐渐减少。当 Cr 元素达到 20% 时,FCC 相的相对含量超过 BCC 相,达到所有样品中 FCC 相的最多量,而 BCC 相则是相对最少。当 Cr 由 20% 增大到 30% 的过程中,FCC 相则逐渐减少,BCC 相逐渐增多。因此,随着 Cr 元素的增加,合金涂层中 FCC 的相对含量先增加后减少,并在含 20% Cr 时具有最多的 FCC 相,甚至超过 BCC 相的含量并占据主导地位。

2 显微结构

激光熔覆 $Fe_{60-x}Mn_{20}Ni_{10}Co_{10}Cr_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) 高熵合金涂层的 SEM 照片见图 2。由图 2(a) 可知,Cr 元素原子分数为 10% 时,微观组织晶粒较大,且均为等轴晶,此时的涂层大部分由 BCC 相组成。由图 2(b) 可知,Cr 元素原子分数增大到 12.5% 时,出现了非常明显的组织变化,出现了树枝晶组织且晶粒变小变细,此时的涂层中 FCC 相增多,但仍以 BCC 相为主。由图 2(c) 可知,Cr 元素原子分数增大到 15% 时,晶粒进一步变小,此时涂层中 FCC 相进一步增多,BCC 相减少。由图 2(d) 可知,Cr 元素增大到 20% 时,晶粒更小,且出现等轴晶,此时涂层中 FCC 相达到最多,BCC 相很少。由图 2(e) 可知,Cr 元素原子分数增大到 25% 时,部分晶粒稍稍变大,此时 BCC 相开始增多,FCC 相变少。观察图 2(f) 可以看出,Cr 元素增大到 30% 时,晶粒较大,组织为多为柱状晶,此时涂层中 BCC 相进一步增加,FCC 相进一步减少。

3 硬度分析

激光熔覆 $Fe_{60-x}Mn_{20}Ni_{10}Co_{10}Cr_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) 高熵合金涂层表面硬度变化曲线见图 3。可见,显微硬度的变化大体呈现先上

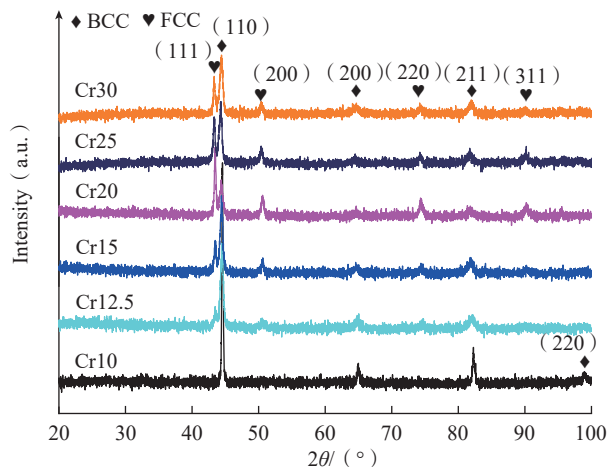
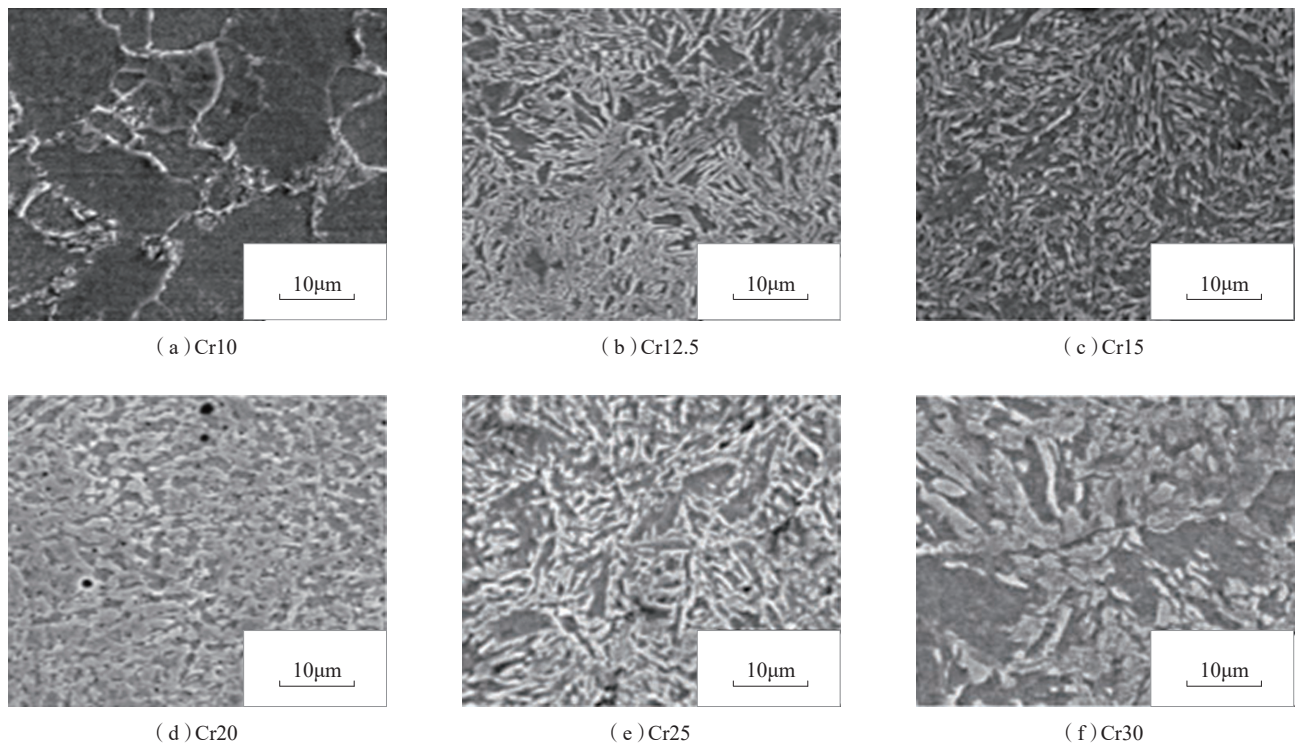


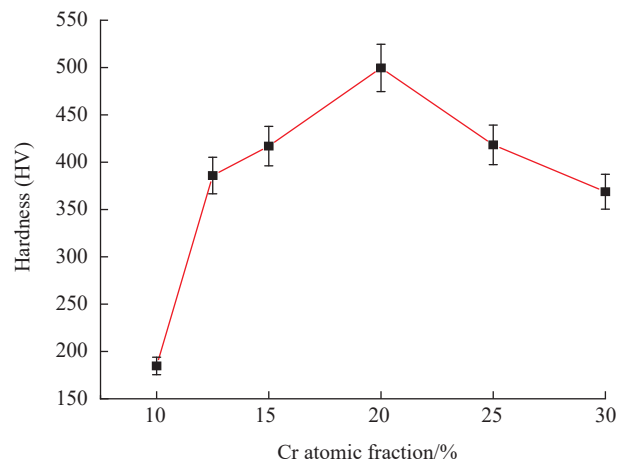
图1 $Fe_{60-x}Mn_{20}Ni_{10}Co_{10}Cr_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) 高熵合金涂层的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of $Fe_{60-x}Mn_{20}Ni_{10}Co_{10}Cr_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) high-entropy alloy coatings

图2 $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cr}_x$ 高熵合金涂层的微观组织Fig.2 Microstructure morphologies of $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cr}_x$ high-entropy alloy coatings

升后降低的趋势。当 Cr 元素的原子百分比由 10% 增大到 20% 时, 硬度值逐渐增大, 由约 184HV (略高于 Q345 钢基体硬度 148HV) 增大到约 500HV, 达到所有涂层的最高硬度。激光熔覆过程中的快速冷凝条件增加固原子的固溶度极限, 因而有更多的 Cr 原子固溶在固溶体中, 导致合金固溶体的严重晶格畸变, 所以固溶强化是高熵合金涂层硬度增加的一个主要因素。当 Cr 元素的原子百分比由 20% 继续增大到 30% 时, 硬度值逐渐降低, 在 30% 的时候硬度下降为约 368HV, 但仍显著高于基体硬度。结合扫描电镜的组织照片来看, 这可能主要是由于晶粒粗化造成的。可见, Cr 元素的增加, 引起晶格畸变和晶粒大小的变化。Cr20 的晶体结构最细小, 如图 2 (d) 所示, 具有最显著的细晶强化效果。

4 涂层的耐腐蚀性能

高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 4 所示。通过

图3 $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cr}_x$ 高熵合金涂层的表面硬度Fig.3 Hardness of $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cr}_x$ high-entropy alloy coatings

Tafel 直线外推法测得不同 Cr 含量下的高熵合金涂层的腐蚀电流 (I_{corr}) 和腐蚀电位 (E_{corr}), 具体数值见表 1。所有研究的 6 种合金都表现出阴极钝化现象, 这表明它们均具有良好的耐腐蚀性能。因只有 Cr10 具有单相组织, 如图 1 所示, 避免了 FCC 与 BCC 相间的电偶腐蚀, 所以 Cr10 具

有最小的腐蚀电流密度。Cr12.5 具有最高的腐蚀电位, 表明该合金涂层的电化学腐蚀趋势最小。这与腐蚀的 1/8 定律是否有关, 值得今后进一步探讨。从 Cr12.5 至 Cr30, 腐蚀电流密度先降低后增加, 在 Cr20 时达到最小值。自腐蚀电位越大, 自腐蚀电流密度越小, 就说明腐蚀速度越

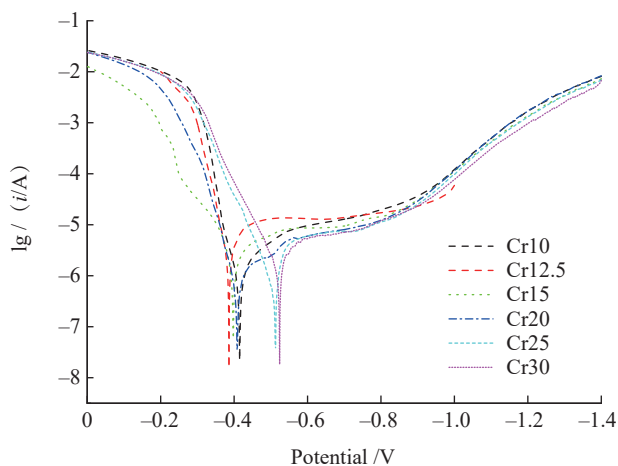


图4 高熵合金涂层在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves for high-entropy alloy coatings in 3.5% NaCl solution

表1 Fe_{60-x}Mn₂₀Ni₁₀Co₁₀Cr_x高熵合金涂层在3.5% NaCl溶液中的极化参数
Table 1 Polarization parameters for Fe_{60-x}Mn₂₀Ni₁₀Co₁₀Cr_x HEA coatings in 3.5% NaCl solution

Cr 原子分数 /%	Corrosion current density/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Corrosion potential/V
10	0.573	-0.485
12.5	5.316	-0.386
15	2.034	-0.402
20	1.053	-0.409
25	2.541	-0.515
30	4.398	-0.524

小,即耐蚀性越好。所以综合比较两者的关系, Cr20 的耐蚀性达到最佳,从而表明涂层随着 Cr 元素的增加,新相 FCC 的出现有利于降低腐蚀电位,但同时导致电偶腐蚀。当两方面因素达到一个平衡时,可以获得最佳的耐腐蚀性能。

结论

对激光熔覆 Fe_{60-x}Mn₂₀Ni₁₀Co₁₀Cr_x (x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30) 高熵合金涂层的组织结构与性能进行了研究,得到以下结果。

(1) 激光熔覆制备的 Fe₅₀Mn₂₀Ni₁₀Co₁₀Cr₁₀ 涂层是主要由

BCC 相构成的单相固溶体。随着 Cr 含量的增加、Fe 含量的减少,合金涂层中产生 FCC 相,并且 FCC 相先增加后减小。Cr 原子分数为 20% 时具有最多的 FCC 相,甚至超过 BCC 相的含量并占据主导地位。

(2) 随着 Cr 含量的增加,合金涂层微观组织由较大的等轴晶变化到细小的树枝晶,再变化到较大的柱状晶。同时,合金涂层的硬度先增加后减小,在 Cr 原子分数为 20% 时达到最大值。

(3) 在 3.5% NaCl 溶液中, Cr10 涂层具有最小的腐蚀电流密度, Cr12.5 具有最高的腐蚀电位。Cr20

具有良好的综合耐腐蚀性能。

参考文献

[1] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰. Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 AlFeCrCoCu-X 高熵合金组织与高温氧化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 103-110.

XIE Hongbo, LIU Guizhong, GUO Jingjie. Effects of Mn, V, Mo, Ti, Zr elements on microstructure and high temperature oxidation performance of AlFeCrCoCu-X high-entropy alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 103-110.

[2] WANG Y P, LI B S, FU H Z. Solid solution or intermetallics in a high-entropy alloy[J]. Advanced Engineering Materials, 2009, 11(8): 641-643.

[3] SINGH S, WANDERKA N, MURTY B S, et al. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2011, 59(1): 182-190.

[4] ZHUANG Y X, LIU W J, CHEN Z Y, et al. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 556: 395-399.

[5] ZHANG Y, PENG W J. Microstructural control and properties optimization of high entropy alloys[J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 1169-1178.

[6] ZHANG A J, HAN J S, SU B, et al. Microstructure, mechanical properties and tribological performance of CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite[J]. Materials & Design, 2017, 114: 253-263.

[7] HU C P, ZHAO Y L, WANG J P, et al. Tribological properties of AlCoCrFeNiCu high entropy alloy in high concentration hydrogen peroxide[J]. Tribology, 2011, 31(5): 439-446.

[8] 张冲, 吴旭辉, 戴品强, 等. FeCoCr_{0.5}NiBSi_x 高熵合金涂层的高温冲蚀磨损性能[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 166-172.

ZHANG Chong, WU Xuhui, DAI

- Pinqiang, et al. Erosive wear properties of FeCoCr_{0.5}NiBSi_x high-entropy alloy coating at high temperature[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 166–172.
- [9] 李涵, 马玲玲, 位超群, 等. 钛合金表面激光熔覆 AlB_xCoCrNiTi 高熵合金涂层的组织与性能 [J]. 表面技术, 2017, 46(6): 226–231.
- LI Han, MA Lingling, WEI Chaoqun, et al. Microstructure and properties of laser cladding AlB_xCoCrNiTi high-entropy alloy coating on titanium alloys[J]. Surface Technology, 2017, 46(6): 226–231.
- [10] CHEN T K, WONG M S. Structure and properties of reactively sputtered Al_xCoCrCuFeNi oxide films[J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2–4): 141–146.
- [11] YAO C Z, ZHANG P, LIU M, et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(28): 8359–8365.
- [12] 吴炳乾, 饶湖常, 张冲, 等. Si 含量对 FeCoCr_{0.5}NiBSi_x 高熵合金涂层组织结构和耐磨性的影响 [J]. 表面技术, 2015, 44(12): 85–91.
- WU Bingqian, RAO Huchang, ZHANG Chong, et al. Effect of silicon content on the microstructure and wear resistance of FeCoCr_{0.5}NiBSi_x high-entropy alloy coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 85–91.
- [13] 黄标, 张冲, 程虎, 等. 激光熔覆 FeCoCr_xNiB 高熵合金涂层的组织结构和耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014 (7): 4–8.
- HUANG Biao, ZHANG Chong, CHENG Hu, et al. Research on the microstructure and wear resistance of FeCoCr_xNiB high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Chinese Surface Engineering, 2014(7): 4–8.
- [14] HUANG C, ZHANG Y Z, SHEN J Y, et al. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coating on Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface & Coating Technology, 2011 (206): 1389–1395.
- [15] LI Z M, PRADEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off[J]. Nature, 2016, 534: 227–230.
- [16] 顾鹏, 纪秀林, 鲍亚运, 等. 放电等离子烧结铁基非晶涂层的滑动与冲蚀磨损性能[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 117–121.
- GU Peng, JI Xiulin, BAO Yayun, et al. Sliding and erosive wear resistance of spark plasma sintered Fe-based amorphous coating[J]. Surface Technology, 2017, 46(7): 117–121.

通讯作者: 纪秀林, 博士生导师, 教授, 研究方向为表面技术与摩擦学, E-mail: xiulinji@gmail.com。

Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Cladding FeMnNiCoCr High-Entropy Alloy Coatings

LIU Tao, ZHAO Lijuan, ZHUANG Mengya, JI Xiulin

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, China)

[ABSTRACT] The work aims to investigate the effect of Cr content of the coating on the microstructure and corrosion resistance of Fe_{60-x}Mn₂₀Ni₁₀Co₁₀Cr_x ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding technique on the Q345 steel substrate. The microstructure of the high-entropy alloy coating was analyzed by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. Meanwhile the microhardness and corrosion of the coating were characterized respectively by microhardness tester and electrochemical workstation. The results show that Cr10 coating consists only of BCC phase, and other coatings consist of BCC and FCC phases. With the increase of Cr content, the content of FCC phase first increases and then decreases. The microstructure changes from large equiaxed crystal to fine dendrites, and then changes to larger columnar crystals. At the same time, the hardness of the coatings also increased first and then decreased, reaching a maximum value (~500HV) when the Cr atomic fraction was 20%. Corrosion resistance tests in 3.5% NaCl solution showed that the Cr10 coating had the lowest corrosion current density and Cr12.5 had the highest corrosion potential. Therefore, laser cladding high-entropy alloy coating Cr20 has good comprehensive mechanics and corrosion resistance.

Keywords: High-entropy alloy; Laser cladding; Microstructure; Corrosion; Coating

(责编 知舟)