

引用格式: 刘亮, 王灿明, 孙宏飞, 等. 激光熔覆 AlFeCrNiTiCu_x 系高熵合金涂层[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(2):74-79.

LIU Liang, WANG Canming, SUN Hongfei, et al. AlFeCrNiTiCu_x High-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2018, 37(2):74-79.

激光熔覆 AlFeCrNiTiCu_x 系高熵合金涂层

刘亮, 王灿明, 孙宏飞, 刘振振, 宋驰

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:采用激光熔覆工艺在Q235基体上制备AlFeCrNiTiCu_x系高熵合金并进行了组织结构和性能的分析。结果表明:所制备的AlFeCrNiTiCu_x系高熵合金涂层均具有简单的面心立方(face center cubic, FCC) + 体心立方(body center cubic, BCC)混合结构。激光熔覆冷却速度极快,有利于抑制晶粒的长大,在涂层中获得了微米级别的等轴状树枝晶结构。随着Cu含量的加入,促进了FCC相的形成,抑制了BCC相的形成,也降低了涂层硬度。由于混合熵的提高,金属间化合物相的生成随着Cu的加入受到抑制。由于Cu和其他合金元素正的混合焓,涂层熔凝过程中,Cu受到排挤易在晶间偏析获得富Cu的FCC组织。

关键词:高熵合金; 激光熔覆; 微观组织; 显微硬度

中图分类号:TG146.4

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2018)02-0074-06

DOI:10.16452/j.cnki.sdkjzk.2018.02.011

AlFeCrNiTiCu_x High-entropy Alloy Coatings Fabricated by Laser Cladding

LIU Liang, WANG Canming, SUN Hongfei, LIU Zhenzhen, SONG Chi

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of
Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: AlFeCrNiTiCu_x high-entropy alloy coatings were fabricated on Q235 steel substrate by the technology of laser cladding. Microstructure and properties of the coatings were analyzed in detail. The results show that all the AlFeCrNiTiCu_x high-entropy alloy coatings have the composite structure of face center cubic (FCC) and body center cubic (BCC). Due to the high cooling rate after laser cladding, the growth of the coatings' grain was inhibited and the micrometer scale axial dendritic structure was observed in the coatings. The addition of Cu content promotes the forming of FCC solid phase, hampers the forming of BCC phase, and decreases the hardness of the coatings. Due to the increase of mixing entropy, the forming of intermetallic compound phases was inhibited with the addition of Cu. Due to the positive mixing entropy of Cu and other alloy elements, the segregation of element Cu in intergranular region results in the forming of Cu-rich FCC phase in fusing process of coatings.

Key words: high-entropy alloy; laser cladding; microstructure; microhardness

收稿日期:2016-12-14

基金项目:山东省科技发展计划项目(2013GGB01096)

作者简介:刘亮(1991—),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事高熵合金的研究. E-mail:591363710@qq.com

王灿明(1974—),男,山东成武人,副教授,博士,主要从事表面工程研究,本文通信作者.

E-mail:wangcanming1974@yeah.net

传统的合金都是将1~2种元素作为主要元素,然后加入少量的其他合金元素或通过热处理等方法获得良好的组织和性能。高熵合金是近年来发展的新型高强度合金之一,是多种元素处于领导地位的合金^[1-3]。高熵合金是由5种或5种以上元素近等摩尔比配置。因为合金的混合熵很高,抑制了金属间化合物的析出,反而形成了简单的固溶体结构,并具有高硬度、特殊电磁性能、耐高温氧化、耐腐蚀等特性^[4-7]。高熵合金的制备方法,大多都是真空熔炼,不仅成本较高,制备的样品内应力较大,使高熵合金的实际应用受到限制^[8-11]。激光熔覆具有快速加热和快速凝固($10^4 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$)^[12]的特点,采用激光熔覆制备高熵合金涂层可以有效细化涂层组织,避免合金元素在高温下的过度扩散和偏析,从而有利于获得均匀的组织。

在高熵合金材料的前期研究中,大多采用FeCrNiCo作为基本合金元素,因为这4种合金元素具有相近的原子半径,其中的任意两个组成的原子对的混合焓接近于零,因此具有等原子比的FeCrNiCo固溶体非常稳定^[13-14]。因为Al元素具有相对较大的原子半径,和这4种元素具有较高的混合焓,在该合金体系中加入Al对其组织和性能有重要影响^[3]。研究表明,对于CuCoNiCrFeAl_x合金体系,Al的加入有助于体心立方晶格结构(BCC)的形成,并且能够提高合金的硬度。文献[15]采用真空熔炼炉制备了Cu_xCrFeNiAl高熵合金,研究结果表明,随着Cu的加入,合金由BCC相逐渐转变为FCC相。Hsu等^[16]研究了CrFeCoNiCu_x在3.5%NaCl溶液中的腐蚀性,结果表明Cu的加入急剧增加了合金的耐蚀性。参考文献[17],Cu-Fe、Cu-Co、Cu-Cr和Cu-Ni的混合焓分别是+13,+6,+12和+4 kJ/mol,均为正的混合焓。因此,从热力学的角度分析,Cu和Fe、Co、Cr、Ni很难形成强的键合力,形成均匀的固溶体。含Cu高熵合金往往会展成富Cu相和贫Cu相,降低合金的抗电化学腐蚀性能。基于以上研究现状,本课题拟采用激光熔覆的方法制备AlFeCrNiTiCu_x系高熵合金,研究Cu含量对AlFeCrNiTiCu_x合金的组织结构和性能的影响。

1 实验材料和方法

选择Q235钢作为基体,Al、Fe、Cr、Ni、Ti、Cu粉末(纯度 $\geqslant 99.5\%$)作为熔覆涂层材料。激光熔覆设备为LSSK-009激光熔覆系统,YAG固体激光器。将不同配比的混合粉末放入球磨机(QM-3SP4)中研磨3 h,均匀铺展在清洗过的基体表面,预置粉末厚度约为1.5 mm。激光熔覆参数:脉宽35 ms,电流210 A,频率14 Hz,扫描速度230 mm/min,光斑直径4 mm,搭接率50%,熔覆后涂层厚度约为1.0 mm。

利用D/Max2500PC型X射线衍射仪(扫描速度8°/min,扫描范围2θ为20°~100°)对涂层的相结构进行分析。采用Nova Nano SEM450型高分辨扫描电镜对样品截面(取样方向垂直于激光扫描方向)进行高倍观察,用SEM(扫描电子显微镜,scanning electron microscope)附带的能谱仪进行成分分析。用HVS-1000数显显微硬度计进行硬度测试,载荷200 g,加载时间15 s。测量区域为涂层截面,依次从涂层/基体结合处向涂层表面测量,测量点间距约为0.1 mm。

2 实验结果与讨论

2.1 相结构分析

图1是不同Cu含量的AlFeCrNiTiCu_x合金涂层XRD(X射线衍射,X-ray diffraction)谱图。当x=0时,涂层由BCC和FCC两种简单结构固溶体构成,同时含有少量的金属间化合物相,如AlCr₂和Al₅Ti₃。当x=0.5时,涂层中金属间化合物相的衍射峰基本消失。Cu元素的加入,增加了多主元合金体系的混合熵,有利于形成BCC和FCC简单

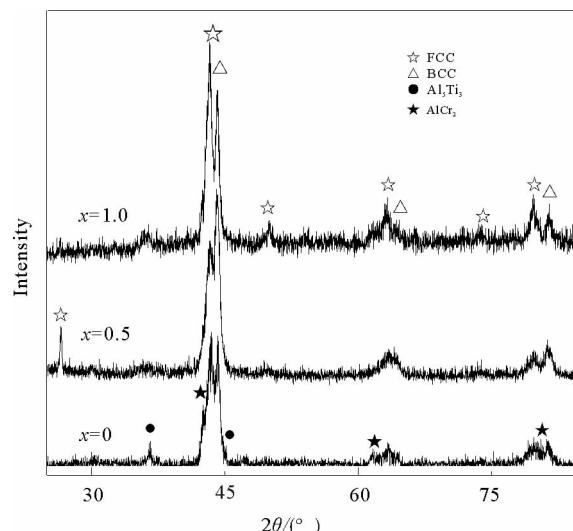


图1 AlFeCrNiTiCu_x(x=0, 0.5, 1.0)合金涂层XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of AlFeCrNiTiCu_x
(x=0, 0.5, 1.0) alloy coatings

固溶体结构。当 $x=1.0$ 时,从衍射峰强度可以判断,FCC 相的含量明显增多,BCC 相的含量降低。表明铜元素的加入促进了面心立方结构的形成,同时抑制了体心立方结构的形成。随着 Cu 元素的加入,FCC 衍射峰向左略有偏移,即向小角度方向迁移。这是由于在该合金体系中,Cu 原子半径相对较大,Fe、Ni、Cr 相对较小,Cu 元素的加入增大了 FCC 晶格常数。

2.2 显微组织观察及成分分析

三种涂层的截面组织在低倍下具有相似的形貌,如图 2 所示。总体上可以分为三个区域:A 为熔合区。在该区域基体表层熔化,大量 Fe 元素和涂层元素熔合,形成以 Fe 为主的合金相。B 区域是成分过渡区,在该区域由于基体 Fe 元素向表层的扩散,获得富 Fe 的合金相。C 区域和设计成分最为相近。对三种涂层的 C 区域选区进行放大,微观形貌如图 3 所示。

三种涂层在图 2 中 C 区的组织均为典型的细小等轴状枝晶组织。由图 3(a)可见当 $x=0$ 时,涂层主要是有等轴状组织构成,该等轴状组织中心(图 3(a)中 1)块状组织,尺度为 $2\sim3 \mu\text{m}$,周边(图 3(a)中 2 为细小的针状组织,纳米尺度,沿着枝晶内块状组织向外定向生长。各区域成分如表 1 所示,枝晶内(DR 区域)Fe、Cr 含量相对较多,有助于形成 BCC 结构。枝晶间(ID 区域)Ni、Ti 元素含量较多,有助于形成 FCC 结构。涂层形成了以 BCC 结构为主的 BCC+FCC+少量的金属间化合物复合组织。图 3(b)和图 3(c)有相类似的显微组织,涂层由等轴晶(DR)和晶间组织(ID)构成。

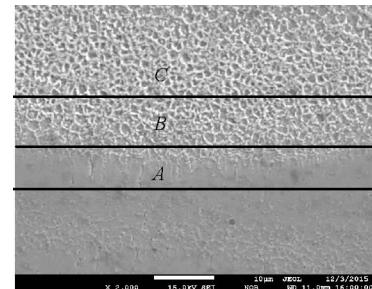
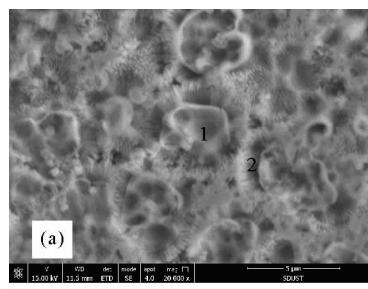
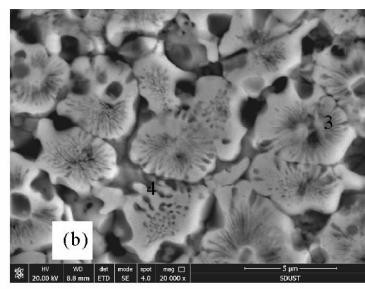


图 2 AlFeCrNiTiCu_{1.0} 涂层截面组织

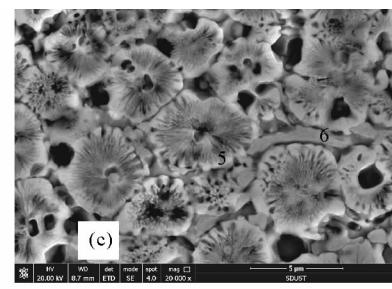
Fig. 2 The cross-section microstructure of AlFeCrNiTiCu_{1.0} alloy coating



(a) $x=0$



(b) $x=0.5$



(c) $x=1.0$

图 3 AlFeCrNiTiCu_x 涂层显微组织

Fig. 3 Microstructure of AlFeCrNiTiCu_x alloy coatings

将等轴晶区域放大,如图 4 所示,该区域在形态上和图 3(a)相似,也是以块状组织为核心,向外呈发射状,形成针状组织,并且以放射状的针状组织为主,可以推断该区域相和图 3(a)相似,即 BCC+FCC 混合组织,但 FCC 相含量明显增多。加入 Cu 元素后,晶间区域(图 3 中的 4 和 6)明显变宽,成分分析结果表明该区域含有大量的 Cu、Ni 含量也较高,这两种元素均是促进 FCC 形成的元素,结合 XRD(X-ray diffraction)分析结果可以推断该区域为具有 FCC 结构的固溶体,即 Cu 元素的加入扩大了涂层中的 FCC 区域的面积。

由表 1 的 EDS(energy dispersive spectrum)能谱分析可知,晶间为 Cu 富集的区域,芯部的元素主要是 Fe 和 Cr,边部是 AlNiTi 含量高的区域。由此可以推测合金的凝固过程如下:合金从液相开始凝固时,富有(α -Fe, Cr)的高熔点初生相从液相内部最先析出,然后 Al、Ni、Ti

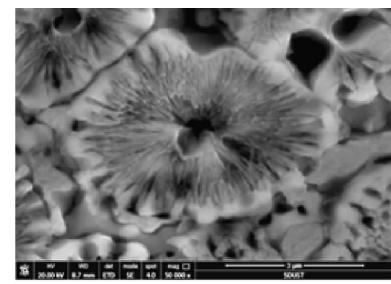


图 4 AlFeCrNiTiCu_{1.0} 涂层显微组织

Fig. 4 Microstructure of

AlFeCrNiTiCu_{1.0} alloy coating

相依附在(α-Fe,Cr)的初生相形核,接着渐渐形成两相交替组织,由一个晶核长出一个共晶团,同时Cu元素被排到晶间。因为空气的激冷作用明显,共晶团的生长速度非常快,在外侧形成一层细微的共晶胞。而后液相内部的共晶胞逐渐长大,芯部最后生核。由于生长时间较长,形核率低,因此芯部的共晶胞最为粗大。因为混合熵对固溶体起稳定性的作用是随着温度的降低而减小的,所以合金在凝固过程中经常发生相变,如失稳分解、有序化或脱溶析出等。尽管如此,固态多主元合金因为不存在一个主要的基体元素,其相分离过程中的长程扩散是很缓慢的,而且合金中元素的置换式扩散很困难,再加上分配时扩散粒子的相互作用,大大降低了晶体的形核率和生长速度,以至于多主元合金会形成纳米组织。

表 1 AlFeCrNiTiCu_x 合金涂层的成分分析结果Tab. 1 Results of component analysis of AlFeCrNiTiCu_x alloy coatings

%

Alloy	Zone	Al	Fe	Ni	Cr	Ti	Cu
Cu ₀	Nominal	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	0.00
	1	15.10	46.16	13.61	18.14	6.99	0.00
	2	15.61	39.53	21.69	10.31	12.85	0.00
Cu _{0.5}	Nominal	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	9.09
	3	7.77	24.26	9.44	37.50	9.06	6.10
	4	10.31	10.00	12.64	7.22	3.44	54.59
Cu _{1.0}	Nominal	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
	5	7.65	33.09	13.66	27.38	10.84	7.38
	6	10.35	12.02	8.11	5.88	10.53	53.10

2.3 不同 Cu 含量对 AlFeCrNiTiCu_x 涂层硬度的影响

图 5 显示出不同 Cu 含量的 AlFeCrNiTiCu_x 高熵合金涂层截面硬度分布曲线。可见,AlFeCrNiTi 涂层平均硬度到达了约 880 HV;AlFeCrNiTiCu_{0.5} 涂层平均硬度约为 790 HV;AlFeCrNiTiCu 涂层的硬度下降到 650 HV。由于三种涂层中均含有 Al 和 Ti 元素,原子半径较大,增加了固溶体的畸变程度,有利于涂层硬度的提高,所以三种涂层均硬度较高。随着 Cu 元素的增加,AlFeCrNiTiCu_x 高熵合金涂层的硬度逐渐降低。这是因为 Cu 元素在晶间富集,促进了 FCC 结构的形成,滑移系较多,塑性提高,其硬度就会相应的降低。所以在 $x=1$ 时,合金中的显微硬度值是最小的。

2.4 AlFeCrNiTiCu_x 高熵合金涂层形成机制

ZHANG 等^[2]提出高熵合金相变主要通过 3 个参数判定,即混合熵 ΔS_{mix} 、混合焓 ΔH_{mix} 以及综合原子尺寸差 δ ,各参数的表达式^[18-19]分别为:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_i^n c_i \ln c_i ; \quad (1)$$

式中: R 为阿伏伽德罗常数, c_i 为 i 种元素摩尔分数。

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, j=i}^n 4 \Delta H_{ij} \text{mix} c_i c_j ; \quad (2)$$

式中: $4 \Delta H_{ij} \text{mix}$ 为第 i 和第 j 两组元之间混合焓。

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2} . \quad (3)$$

式中: \bar{r} 为多主元合金组元的原子平均半径, $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$; r_i 为 i 种元素的原子半径。

合金化体系中,吉布斯自由能 ΔG_{mix} 表示为:

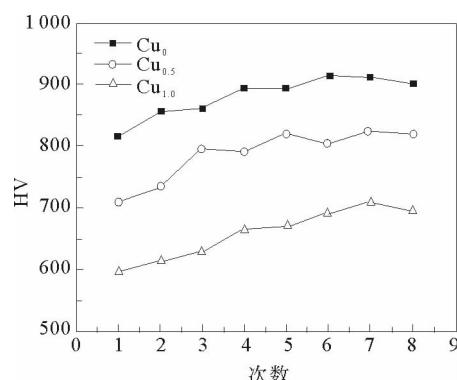


图 5 AlFeCrNiTiCu_x 合金涂层显微硬度
Fig. 5 Microhardness of AlFeCrNiTiCu_x alloy coatings

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}。 \quad (4)$$

式中 T 为温度。

综合公式(1)、(2)、(3)可以计算出 AlFeCrNiTiCu_x 各自对应的混合熵 ΔS_{mix} 、混合焓 ΔH_{mix} 以及综合原子尺寸差 δ , 如表 2 所示。三个合金涂层的熵值均不小于 1.61, 都在高熵合金的熵值范围内, 参考文献[20], 由 δ 与 ΔH_{mix} 之间的关系图可知, 当 $x=0$ 时, 合金含有金属间化合物; 当 $x=0.5$ 和 $x=1.0$ 时, 合金以固溶体组织, 与 XRD 分析一致。

根据公式(4)可知, 合金体系的混合熵越高, 吉布斯自由能就越低, 涂层越有利于抑制金属间化合物的形成, 从而形成固溶体。Yang 等^[21] 提出参数 Ω 来表示固溶体形成能力, 其表达式为

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|}。 \quad (5)$$

式中 T_m 多主元合金组元的原子平均熔点, $T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i$, $(T_m)_i$ 为 i 种元素的熔点。

如果 $\Omega \leq 1$, 也就是 $|\Delta H_{\text{mix}}|$ 大于 $T\Delta S_{\text{mix}}$, 在形成高熵合金中优先形成金属间化合物; 反之, $\Omega > 1$, 则将促进固溶体的形成。由公式(5)计算出三个高熵合金涂层的 Ω (如表 2)均大于 1, 因此合金涂层更倾向于形成固溶体。

表 2 AlFeCrNiTiCu_x 合金涂层的物理参数

Tab. 2 Physical parameters of AlFeCrNiTiCu_x alloy coatings

Alloy	ΔS_{mix}	$\Delta H_{\text{mix}}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\delta/\%$	Ω
Cu ₀	1.61	-22.72	6.68	1.00
Cu _{0.5}	1.77	-17.52	6.48	1.41
Cu _{1.0}	1.79	-13.67	6.30	1.80

3 结论

1) 激光熔覆 AlFeCrNiTiCu_x 系高熵合金涂层获得了 FCC+BCC 的简单固溶体结构, 随着 Cu 元素的加入, 涂层中 FCC 相含量增多, 金属间化合物相的生成受高熵效应的影响被抑制。

2) 激光熔覆冷却速度极快, 有利于抑制晶粒的长大, 在涂层中获得了微米级别的等轴状树枝晶结构。该等轴状组织由块状晶核(BCC)+纳米尺度的放射状针状组织(FCC)构成。随着 Cu 元素的加入, 块状晶核区域变小, 针状组织区域增大, 在晶间区域也出现了大量的富 Cu 的 FCC 组织。

3) 由于由于 Al、Ti 元素具有较大的原子半径, 所制备的 AlFeCrNiTiCu_x 系高熵合金涂层平均显微硬度较高。但 Cu 元素的加入促进了 FCC 相的生成, 降低了涂层的硬度, 提高了涂层塑性。

参考文献:

- [1] CANTOR B, CHANG I, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Material Science and Engineering A, 2004, 375-377(1): 213-218.
- [2] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61(8): 1-93.
- [3] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [4] YEH J W, CHEN Y L, LIN S J, et al. High-entropy alloys: A new era of exploitation[J]. Materials Science Forum, 2007, 560: 1-9.
- [5] HEMPHILL M A, YUANB T, WABGGA G Y, et al. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2012, 60(16): 5723-5734.
- [6] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATTOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic application

- [J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [7] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.
- [8] TSAI C W, CHEN Y L, TSAI M H, et al. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1): 427-435.
- [9] MIRACLE D B, MILLER J D, SENKOY O N, et al. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications[J]. Entropy, 2014, 16(1): 494-525.
- [10] WU W H, YANG C C, YEH J W. Industrial development of high-entropy alloys[J]. Studies in Dialectics of Nature, 2006, 31(6): 737-747.
- [11] HUNG P K, YEH J W, SHUNT T, et al. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(1/2): 74-78.
- [12] ZHANG H, HE Y Z, YUAN X M, et al. Microstructure and age characterization of Cu-15Ni-8Sn alloy coatings by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5837-5842.
- [13] FAN Q S, LI B S, ZHANG Y. Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of (FeCrNiCo) Al_xCu_y high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 614: 203-210.
- [14] FAN Q S, LI B S, ZHANG Y. The microstructure and properties of (FeCrNiCo) Al_xCu_y high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites[J]. Material Science and Engineering, 2014, 598(6): 244-250.
- [15] 张国玺,任波,赵瑞峰,等.时效处理对 Cu_xCrFeNiAl 高熵合金组织与硬度的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(4): 440-443.
ZHANG Guoxi, REN Bo, ZHAO Ruifeng, et al. Effect of aging treatment on microstructure and hardness of Cu_xCrFeNiAl alloys[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2015, 35(4): 440-443.
- [16] HSU Y J, CHIANG W C, WU J K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(1): 112-117.
- [17] LIU N, WU P H, ZHOU P J, et al. Rapid solidification and liquid-phase separation of undercooled CoCrCuFe_xNi high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2016, 72: 44-52.
- [18] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46: 2817-2829.
- [19] GUO S, HU Q, NG C, et al. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase[J]. Intermetallics, 2013, 41: 96-103.
- [20] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2010, 10(6): 534-538.
- [21] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132: 233-238.

(责任编辑:吕海亮)