等离子原位合成 VC 增强 CoCrCuFeNiMn 高熵合金基熔覆层微观组织研究

王虎[1]，王智慧[2]，李红波[1]，贺定勇[2]，庞国星[1]，解峥[1]

（1.北华航天工业学院 材料工程学院，河北 廊坊 065000；
2.北京工业大学 材料科学与工程学院，北京 100124）

摘 要：目的 在廉价钢材表面制备原位自生碳化物增强高熵合金基熔覆层，研究熔覆层的微观结构及性能，为进一步探索高熵合金及其复合材料在表面工程中的应用提供实验范例和理论依据。**方法** 利用等离子熔覆法在 Q235 钢表面原位制备出 VC 增强的 CoCrCuFeNiMn$(VC)_x$（x=0、0.1、0.2，摩尔比）高熵合金基熔覆层，采用 X 射线衍射仪、金相显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、显微硬度计，对熔覆层的相结构、微观组织以及硬度进行分析。**结果** CoCrCuFeNiMn$(VC)_x$（x=0.1、0.2）熔覆层由高熵固溶体基体相（FCC1+FCC2）以及 VC 增强相组成。VC 呈颗粒状或花瓣状，主要在基体的枝晶间偏聚，少量在枝晶内析出。透射电子显微镜实验结果显示，原位自生 VC 与基体之间的界面洁净，未发现明显的反应产物，符合原位自生复合材料的界面特征。在一定范围内（x=0~0.2），熔覆层的硬度随着 VC 含量的增加而升高。**结论** 在 Q235 钢表面采用等离子熔覆法可以原位制备出 VC 增强 CoCrCuFeNiMn 高熵合金基熔覆层，熔覆层与基材呈冶金结合，原位自生 VC 对基体起到了强化作用。

关键词：高熵合金；等离子熔覆；原位合成；VC；微观组织；显微硬度

中图分类号：TG174.44 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)08-0271-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.037

Microstructure Characterization of In-situ Synthesized VC Reinforced CoCrCuFeNiMn High-entropy Alloy-based Coatings by Plasma Cladding

WANG Hu[1], WANG Zhi-hui[2], LI Hong-bo[1], HE Ding-yong[2], PANG Guo-xing[1], XIE Zheng[1]

(1.School of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China;
2.School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare in-situ carbide enhanced high-entropy alloy-based cladding layers, study the microstructure and properties of the cladding layers, and then provide the experimental example and theoretical basis for further application of high-entropy alloys and their composites in surface engineering. In-situ VC reinforced CoCrCuFeNiMn$(VC)_x$ (x=0, 0.1, 0.2, mole ratio) high-entropy alloys cladding layers were prepared on Q235 steel substrate by plasma cladding. Phase com-

收稿日期：2018-05-03；修订日期：2018-07-24

Received：2018-05-03；**Revised**：2018-07-24

基金项目：河北省高等学校科学技术研究项目（QN2017301）；国家自然科学基金项目（51275010）；河北省大学生创新创业训练计划项目（CX2018126）；河北省教育厅科研项目（ZD2018239，Z2017116）

Fund：Supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province (QN2017301), National Natural Science Foundation of china (51275010), Hebei College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program Project(CX2018126), Scientific Research Projects of Education Bureau of Hebei Province (ZD2018239, Z2017116)

作者简介：王虎（1986—），男，硕士，讲师，主要研究方向为表面工程。

Biography：WANG Hu (1986—), Male, Master, Lecturer, Research focus: surface engineering.

position, microstructure and microhardness of the cladding layers were investigated by XRD, OM, SEM, TEM and microhardness tester. $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ (x=0.1, 0.2) cladding layers were composed of solid solution matrix phase(FCC1+FCC2) and VC enhanced phase. VC was in granular or petaloid shape and mostly deposited in the interdendrite and only a small amount was precipitated in the dendrite. From TEM results, the interface between in-situ synthesized VC and substrate was clean without any other reacting products and conformed to the interface characteristics of the in-situ composite material. In a certain region of (x=0~0.2), the microhardness of cladding layers increased as the VC content went up. In-situ synthesized VC reinforced CoCrCuFeNiMn high-entropy alloy-based coatings can be prepared on Q235 steel substrate by plasma cladding. Cladding layers have a good metallurgical combination with the substrate and in-situ VC plays a significant role in strengthening cladding layers.

KEY WORDS: high-entropy alloy; plasma cladding; in-situ synthesis; VC; microstructure; microhardness

高熵合金是近些年来开发的新型金属材料之一。高熵合金由 5~13 种元素构成，每种组元的摩尔分数在 5%~35%之间，合金性能是多种组元共同作用的结果[1]。由于合金的高熵效应，在凝固过程中能够抑制脆性金属间化合物的析出，从而形成 FCC、BCC 或其他简单结构的固溶体[2]。大量研究表明[3-5]，高熵合金具有高硬度、高强度、耐腐蚀、耐高温氧化、耐高温软化等性能，在航空航天、化工、能源等领域具有广泛的应用前景。

当前高熵合金的研究主要集中在组元元素对合金性能的影响，其中研究最典型的高熵合金是 BCC 结构的 AlCoCrFeNi[1]和 FCC 结构的 CoCrCuFeNi[5]。FCC 型高熵合金具有良好的塑性和延展性，但硬度较低，引入弥散分布的增强相是改善 FCC 型高熵合金力学性能的一种重要手段。例如，Stepanov 等[6]在 $CoCrFeNiMnC_x$ 高熵合金中加入 C 元素，有效提高了其硬度；Chen 等[7]在 FeCoCrNi 中加入 B 元素，显著提高了其耐磨性。碳化钒（VC）作为一种常见的增强相，具有较高的熔点（2648 ℃）和硬度（2900HV），易于原位合成，与 Fe、Cr、Ni 等金属材料的相容性良好，能够显著提高合金的硬度和耐磨性[8]，并且我国钒资源比较丰富，因此开展 VC 颗粒增强复合材料的研究具有广阔的应用前景。然而，目前关于 VC 增强 FCC 型高熵合金基复合材料的研究还未见报道，VC 对高熵合金微观组织及力学性能的影响规律尚不清楚。基于此，本文以 FCC 型 CoCrCuFeNiMn 合金为基础，加入 C 元素和 V 元素，设计了 $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ 高熵合金，以期原位合成 VC 来改善其力学性能。

高熵合金大多采用真空电弧炉熔炼法制备块体材料。一般此类合金均含有 Co、Ni 等价格较昂贵的元素，导致生产块体材料的成本较高。此外，铸态合金中容易存在缩松、缩孔、成分偏析等冶金缺陷，在重要结构上的使用受到限制。在廉价钢材表面制备高熵合金涂层既能节约贵重金属的消耗，降低成本，又能获得优异的服役性能，更具有工业化优势。高熵合金涂层研究初期，研究者利用磁控溅射[9]和电化学沉积[10]制备高熵合金薄膜，但薄膜厚度仅能达到微米级，难以发挥高熵合金的性能优势。近年来，人们大多采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层[11]，但激光熔覆设备昂贵，工作环境要求苛刻，难以大规模推广应用。等离子熔覆作为一种重要的表面改性技术，具有高效率、低稀释率、设备成本低、适用材料广泛、工艺过程简单等优势[12]。另外，高熵合金的成分变化范围较宽泛，允许熔覆过程中出现元素烧损及局部成分不均匀的现象，因此采用该方法在廉价钢材表面制备高熵合金熔覆层的技术优势十分明显。本文以多种金属粉末为原料，利用等离子熔覆法在 Q235 钢表面原位制备出 VC 增强的 CoCrCuFeNiMn 高熵合金基熔覆层，研究熔覆层的相结构、微观组织以及硬度，为进一步探索高熵合金及其复合材料在表面工程中的应用提供实验范例和理论依据。

1 试验

实验以纯度高于 99.9%的 Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Mn 以及钒铁（50%的钒，铁余量）、高碳铬铁（7%的碳，63%的铬，铁余量）粉末为原料，其中粉末颗粒度在 80~300 目之间，按名义成分 $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$（x=0、0.1、0.2，摩尔比）准确称量并均匀混合。Q235 钢经除油、除锈后，采用 PTA-400E4-ST 型等离子喷焊机在其表面进行熔覆操作，熔覆过程采用氩气保护。具体工艺参数为：转移弧电压 30 V，转移弧电流 125 A，保护气和离子气流量均为 280 L/h，送粉气流量 360 L/h，行走速度 1.2 mm/s，摆速 6 mm/s，摆宽 10 mm。为了减少基材对熔覆层的稀释作用，采取多层熔覆，共熔覆 4 层。

用线切割从熔覆层上截取 15 mm×15 mm 试样。试样经过磨光、抛光、王水腐蚀后，使用 MPEG3 型金相显微镜（OM）和 S-3400N 型扫描电子显微镜（SEM）观察其微观组织，微区成分分析采用 SEM 自带的能谱仪（EDS）。使用线切割从熔覆层上切取 0.2 mm 厚的薄片试样，经机械减薄至 50 μm 左右，再冲成 ϕ3 mm 圆片，然后进行离子减薄直至穿孔，最后采用 JEM2100 型透射电镜（TEM）观察薄膜样品形貌。在 XRD-7000 型 X 射线衍射仪（XRD）上进行熔覆层物相分析，测试条件为：Cu 靶辐射

（λ=0.154 nm），电压 35 kV，电流 30 mA，扫描范围 20°~80°，扫描速率 1(°)/min。试样抛光后用 HXD-1000 显微硬度计测量熔覆层的表面硬度，载荷为 300 g，保压时间为 10 s。

2　结果及分析

2.1　熔覆层相结构及微观组织

对 $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ 熔覆层进行 X 射线衍射分析，结果见图 1。可以看出，当 x=0 时，熔覆层为简单面心立方固溶体（FCC1+FCC2）结构；当 x=0.1 和 x=0.2 时，熔覆层主要由高熵固溶体基体相（FCC1+FCC2）以及 VC 增强相组成。这说明加入 C 和 V 之后，高熵效应仍然在体系中起主导作用，抑制了除 VC 之外其他碳化物和金属间化合物的析出。

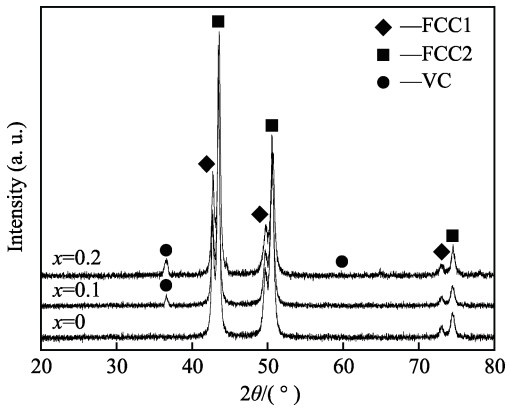


图 1　$CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ 熔覆层 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ cladding layers

图 2 为 $CoCrCuFeNiMn(VC)_{0.1}$ 熔覆层截面的金相组织。熔覆层与基材连接处存在一条白亮的结合带，结合带下方为基材热影响区，上方是熔覆层的柱状晶区，两者呈现良好的冶金结合。等离子熔覆过程具有快速加热、快速凝固的特点，因此熔覆层的结晶形态取决于温度梯度 G 与结晶速度 R 之比[13]。在熔池底部，由于基材与熔池的温度差异较大，致使温度梯度

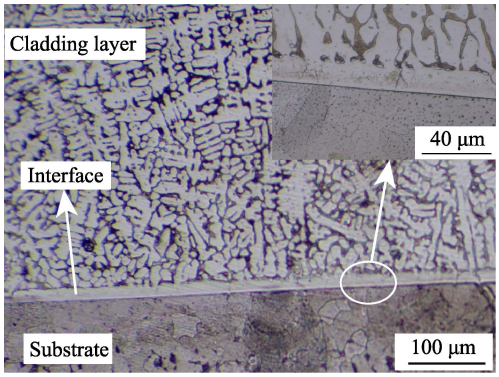


图 2　$CoCrCuFeNiMn(VC)_{0.1}$ 熔覆层截面的金相组织

Fig.2 Metallographic structure image of cross section of $CoCrCuFeNiMn(VC)_{0.1}$ cladding layer

G 极大，但该处的瞬时结晶速度 R 很小（此时晶体形核速度远大于结晶速度），使得 G/R 值极大，固/液界面以稳定的平面方式生长，形成平面晶；随着结晶的进行，从熔池中部到上部，温度梯度 G 逐渐减小，结晶速度 R 逐渐增大，G/R 值逐渐减小，因此结晶形态转变为柱状晶或树枝晶。

对熔覆层表面进行背散射电子显微分析（见图 3），可知当 x=0 时，合金为典型的树枝晶形貌，包括枝晶间（ID）和枝晶（DR）两部分；当 x=0.1 和 x=0.2 时，熔覆层的组织由基体（枝晶间和枝晶）以及不同形状的析出相组成，析出相呈颗粒状或花瓣状，主要在枝晶间偏聚，少量在枝晶内析出。对以上三组合金的枝晶间、枝晶以及析出相进行能谱分析，结果见表 1。可以看出，Cu 在枝晶间富集，Co、Cr、Fe 三种元素主要分布在枝晶内，Ni、Mn 的分布基本均匀；析出相富含 V、C，只有少量的 Cr、Fe 等元素，结合 XRD 衍射结果可以判断该析出相为 VC。

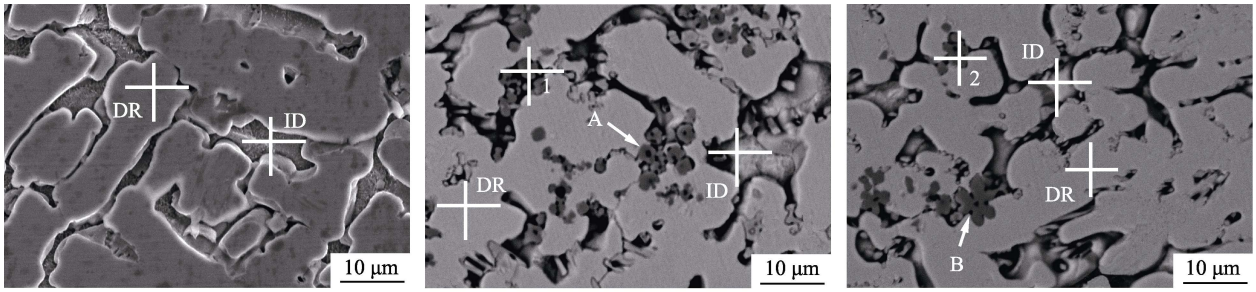
上述三组合金均存在 Cu 元素在枝晶间富集的现象，因为 Co、Cr、Fe、Ni、Mn 之间的互溶性较好，而 Cu 与体系内其他元素的互溶性较差，在凝固过程中被排斥到枝晶间，形成了富 Cu 相。又由于 Cu 与 Ni、Mn 之间具有无限的固溶度，致使 Ni、Mn 在枝晶间的含量高于 Co、Cr、Fe。由 XRD 图谱衍射峰强度（图 1）可知，FCC1 相的含量小于 FCC2 相，结合扫描电镜形貌可以判断，FCC1 相为枝晶间富 Cu 的面心立方固溶体，FCC2 相为枝晶内含有多种组元的面心立方固溶体。

电子探针对 C 元素的探测具有局限性，导致被测基体中 C 含量偏高（见表 1），与实际偏离较大，但仍可说明，C 元素除生成碳化物之外，也固溶到了基体中。经计算，CuCoCrFeMnNi 高熵合金的平均原子半径（$R_{平均}$）为 0.1265 nm，而 C 的原子半径（R_C）为 0.91 nm，两者之比 $R_C/R_{平均}$=0.719>0.59，根据传统金属学理论推断[14]，C 在 CuCoCrFeMnNi 高熵合金中以置换固溶体的形式存在，而不形成间隙固溶体。

图 3 中 VC 增强相主要在枝晶间偏聚，少量在枝晶内析出。分析认为，在高温状态下，C 和 V 分别溶入基体合金的熔体中，在凝固初期，由于 C 和 V 的添加量较少，达不到直接生成 VC 的临界浓度。随着凝固的进行，因为基体合金的选择性结晶，C、V 被不断排挤到熔体中，最后在枝晶间富集，达到临界浓度时，两元素发生反应生成 VC，因此 VC 主要在最后凝固的枝晶间析出。随着 VC 的不断析出，如果某些 VC 颗粒与液态合金处于润湿状态，则这些 VC 颗粒可以作为形核质点促进枝晶生长，当生长速度足够快时，VC 便被包裹在枝晶内部。

2.2　等离子熔覆层中 VC 的生长机理探讨

VC 属于 MC 型碳化物，空间点阵为 NaCl 型，在平衡凝固条件下为规则块状八面体[15]。本实验所得 VC 的



a x=0　　b x=0.1　　c x=0.2

图 3　$CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ 熔覆层显微组织

Fig.3 Microstructure of $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ cladding layers

表 1　$CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ 熔覆层 EDS 分析结果

Tab.1 EDS results of $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ cladding layers

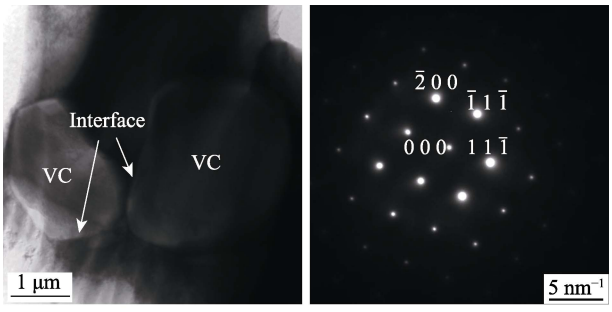
mol%

x	Region	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Mn	V	C
0	ID	6.1	6.2	39.96	8.86	18.95	19.93		
	DR	19.23	20.68	5.42	20.79	17.05	16.83		
0.1	ID	6.80	6.78	40.15	9.28	15.28	14.70	0.14	6.87
	DR	16.33	14.08	4.88	28.18	14.23	13.24	0.08	8.98
	1	0.81	3.85	1.30	2.52	1.13	1.15	40.26	48.98
0.2	ID	7.31	8.15	38.06	9.46	15.34	14.88		6.8
	DR	14.85	13.42	5.34	28.9	12.21	13.1	0.25	11.93
	2	1.82	3.48		4.58	2.02	2.40	44.90	40.8

形貌与平衡态八面体结构明显不同，主要呈颗粒状或花瓣状，这与等离子熔覆过程的热循环特点有关。等离子束移开熔池后，熔体温度不断降低，VC 开始形核长大，对于尺寸较小的 VC，其周围溶质溶度和温度梯度等动力学条件比较稳定，生长形态主要由晶体结构决定，VC 倾向于保持界面能最小，最终长大为近八面体的颗粒状形貌（图 3b 中的 A）。等离子熔覆过程为非平衡凝固过程，碳化物生长形态除了由晶体结构决定外，还取决于化学成分的传递过程以及合金凝固动力学[16]。在非平衡冷却条件下，随着过冷度的增加，C 和 V 在熔体中的扩散受到限制，八面体顶点与外表面之间的溶质稳态扩散被打破，导致 C 和 V 在顶点前沿的熔体中富集，而在外表面中心前沿的熔体中相对贫乏，此时顶点处具有最快的生长速度，顶点部位失稳生长进入溶质浓度和过冷度更大的熔体中，生长速度进一步增大，生长出二次枝晶臂，导致晶体形态从八面体转向枝晶状。在实际的枝晶长大过程中，VC 表面的晶体缺陷又可以为碳化物生长提供更多的生长台阶，加剧了 VC 的分枝，从而形成了更加复杂的枝晶形态，如花瓣状形貌（图 3c 中的 B）。

2.3　VC 与高熵合金基体的界面特征

图 4 为 VC 颗粒的透射电镜明场像及其选区电子衍射花样。VC 增强相与基体之间的界面洁净，结合良好，没有发现明显的反应物和附着物，符合原位自生复合材料的界面特征。由于高熵合金基体的混合熵较高，具有稳定的热力学特性，因此 VC 增强相与基体之间不易产生化学反应。这种界面状态是基体对增强相构成良好支撑的有利条件，使得增强相与基体之间具有牢固的结合力，可以有效抵抗外力引起的颗粒脱落问题，充分发挥基体与增强相之间的复合作用，提高材料的力学性能。



a 碳化钒的TEM形貌　　b 碳化钒的衍射花样

图 4　碳化钒的 TEM 形貌与衍射花样

Fig.4 TEM image and SAED pattern of VC particles: a) TEM image of VC particles, b) SAED pattern of VC

2.4　显微硬度

对熔覆层进行显微硬度测试，结果如图 5 所示。VC 增强高熵合金的硬度较基体合金有了明显提高，在一定范围内（x=0~0.2），熔覆层的硬度随着 VC 含量的增加而升高。主要原因是：（1）形态不同的 VC 增强相分布在熔覆层中，Orowan 机制起到了强化作

用，VC 增强相可以阻碍位错运动，导致位错线开动的应力增大，熔覆层得到了强化；（2）少量的 V 和 C 固溶到基体合金中，进一步增大了晶格畸变程度，固溶强化效果显著；（3）VC 和基体具有不同的热膨胀系数，致使两者间的收缩不一致，基体与 VC 的结合处会产生比较大的应力，引起该区域内位错密度增加，能够有效提高合金硬度。

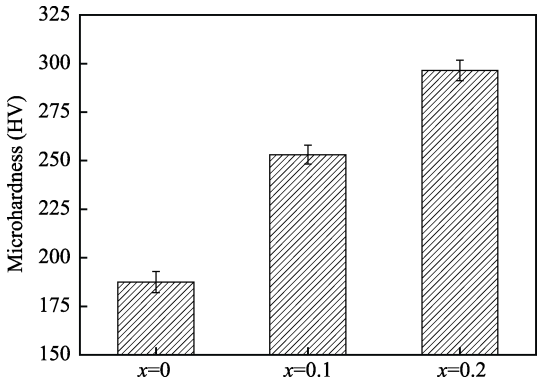


图 5　$CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ 熔覆层的显微硬度

Fig.5 Microhardness of $CoCrCuFeNiMn(VC)_x$ cladding layers

3　结论

1）利用等离子熔覆法在 Q235 钢表面原位制备出 VC 增强的 CoCrCuFeNiMn 高熵合金基熔覆层，熔覆层与基材呈良好的冶金结合。

2）$CoCrCuFeNiMn(VC)_x$（x=0.1、0.2）熔覆层由高熵固溶体基体相（FCC1+FCC2）以及 VC 增强相组成。VC 呈颗粒状或花瓣状，主要在基体的枝晶间偏聚，少量在枝晶内析出。原位自生 VC 与基体之间的界面洁净，结合良好，未发现明显的反应产物，符合原位自生复合材料的界面特征。

3）VC 增强高熵合金的硬度较基体合金有了明显提高，在一定范围内（x=0~0.2），熔覆层的硬度随着 VC 含量的增加而升高。

参考文献:

[1] 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.

[2] JUAN C C, HSU C Y, TSAI C W, et al. On microstructure and mechanical performance of $AlCoCrFeMo_{0.5}Ni_x$ high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2013, 32(1): 401-407.

[3] WANG W R, WANG W L, WANG S C, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2012, 26(7): 44-51.

[4] 王虎, 王智慧. 等离子熔覆法制备 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金微观组织与性能研究[J]. 材料导报, 2018, 32(4): 589-592.
WANG Hu, WANG Zhi-hui. Microstructure and properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys prepared by plasma cladding[J]. Materials Review, 2018, 32(4): 589-592.

[5] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Process in materials science, 2014, 61(8): 1-93.

[6] 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.

[7] CHEN Q S, DONG Y, ZHANG J J, et al. Microstructure and properties of $AlCoCrFeNiB_x$(x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0) high entropy alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(3): 651-656.

[8] EI-LABBAN H F, MAHMOUD E, AI-WADAI H. Formation of VC-composite surface layer on high C-Cr bearing tool steel by laser surface cladding[J]. Journal of manufacturing processes, 2015, 20: 190-197.

[9] CHEN T K, WONG M S. Structure and properties of reactively-sputtered $Al_xCoCrCuFeNi$ oxide films[J]. Thin solid films, 2007, 516(2): 141-146.

[10] YAO C Z, ZHANG P, LIU M, et a1. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy[J]. Electrochimica acta, 2008, 53(28): 8359-8365.

[11] QIU X W, ZHANG Y P, HE L, et al. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 549(2): 195-199.

[12] BARBEZAT G, NICOL A R, SICKINGER A. Abrasion, erosion and scuffing resistance of carbide and oxide ceramic thermal sprayed coatings for different applications[J]. Wear, 1993(162-164): 529-537.

[13] HUNT J D. Pattern formation in solidification[J]. Metal science journal, 2001, 2(1): 147-155.

[14] 崔忠圻, 刘北兴. 金属学与热处理[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991: 160.
CUI Zhong-qi, LIU Bei-xing. The metallography and heat-treatment[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1991: 160.

[15] 陈瑶, 王华明. MC 型碳化物的稳态/非稳态凝固转化机制[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 305-308.
CHEN Yao, WANG Hua-ming. Steady and non-steady-state solidication mechanism of MC carbide[J]. The transactions of nonferrous metals society of China, 2002, 12(2): 305-308.

[16] 金云学, 李庆芬. 钛合金中 TiC 晶体的配位多面体生长基元与生长习性[J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1249-1254.
JIN Yun-xue, LI Qing-fen. Growth elements and growth habit of coordination polyhedrons of TiC crystal in titanium alloy[J]. Journal of inorganic materials, 2004, 19(6): 1249-1254.