

强流脉冲电子束作用下 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金微观结构变化与耐蚀性能研究

陈亚楠^{1a}, 吕鹏^{1a}, 张舒窈^{1a}, 张从林², 蔡杰^{1b}, 李玉新³, 关庆丰^{1a}

(1.江苏大学 a.材料科学与工程学院, b.先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013; 2.盐城工学院 材料科学与工程学院, 江苏 盐城 224051; 3.中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 目的 提高 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金的耐腐蚀性能。方法 采用强流脉冲电子束(HCPEB)辐照非等原子比 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金(HEA)表面。通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析了辐照表面的微观结构和腐蚀形貌。利用 CHI760C 电化学工作站,在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中,研究 HCPEB 辐照处理前后合金的抗腐蚀性能。结果 XRD 分析表明,辐照样品表面发生了明显的取向变化,在(200)晶面上表现出择优取向。微观结构观察表明,在 HCPEB 辐照后,合金表面发生重熔,形成熔坑和厚度约为 3~5 μm 的致密重熔层。随着脉冲数量的增加,凹坑的密度和尺寸明显减小。此外,HCPEB 处理消除了烧结合金中的孔隙和成分偏析,实现了组织和成分的均匀化。动电位极化曲线表明,与烧结合金相比,辐照样品在 3.5% (质量分数)的 NaCl 溶液中具有更正的腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度。Nyquist 和 Bode 图的结果表明,在 HCPEB 辐照后,样品表面具有良好的电容行为和耐腐蚀性,其中辐照次数为 30 次时,样品的耐腐蚀性能最好。结论 HCPEB 消除了烧结合金表面的组织缺陷,促使表面的元素分布更加均匀,进而提高了 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金的耐腐蚀性能。

关键词: CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金; 强流脉冲电子束(HCPEB); 物相组成; 微观改性; 耐蚀性; 腐蚀机理

中图分类号: TG174.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0214-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.024

Microstructure Modification and Corrosion Resistance of CrFeCoNiMo_{0.2} High Entropy Alloy Induced by High-current Pulsed Electron Beam

CHEN Ya-nan^{1a}, LYU Peng^{1a}, ZHANG Shu-yao^{1a}, ZHANG Cong-lin²,
CAI Jie^{1b}, LI Yu-xin³, GUAN Qing-feng^{1a}

收稿日期: 2019-09-04; 修订日期: 2020-03-10

Received: 2019-09-04; Revised: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51601071); 国家自然科学基金-山西煤基低碳联合基金(U1810112); 江苏大学青年英才培育计划项目; 江苏省博士后科研资助计划 (No. 2018K025B); 江苏省研究生科研实践创新项目 (No. KYCX18-2236)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51601071); National Natural Science Foundation of China-Shanxi Coal-based Low Carbon Joint Fund (U1810112); Jiangsu University for Youth Talents Cultivation Program; Jiangsu Province Postdoctoral Sustentation Project (No. 2018K025B) and Jiangsu Province Postgraduate Research Innovation Project (No.KYCX18-2236)

作者简介: 陈亚楠 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面改性。

Biography: CHEN Ya-nan (1993—), Female, Master, Research focus: surface modification.

通讯作者: 关庆丰 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料微观结构分析和金属材料表面改性。邮箱: guanqf@ujs.edu.cn

Corresponding author: GUAN Qing-feng (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: microstructure analysis of metal materials and surface modification. E-mail: guanqf@ujs.edu.cn

引文格式: 陈亚楠, 吕鹏, 张舒窈, 等. 强流脉冲电子束作用下 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金微观结构变化与耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 214-223.

CHEN Ya-nan, LYU Peng, ZHANG Shu-yao, et al. Microstructure modification and corrosion resistance of CrFeCoNiMo_{0.2} high entropy alloy induced by high-current pulsed electron beam[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 214-223.

- (1.a.School of Materials Science and Engineering, b.Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2.School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;
3.School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of CrFeCoNiMo_{0.2} high entropy alloy. The surface of non-equiatom CrFeCoNiMo_{0.2} high entropy alloy (HEA) was irradiated by high-current pulsed electron beam (HCPEB). Microstructure and corrosion resistance of the CrFeCoNiMo_{0.2} HEA before and after high-current pulsed electron beam (HCPEB) irradiation were studied systematically. The microstructure evolution and corrosion morphology of the irradiated surface were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Corrosion resistance of alloy before and after HCPEB irradiation was studied by CHI760C electrochemical workstation in 3.5 wt.% NaCl solution. The results of XRD analysis indicated that the surface of the irradiated sample exhibited preferential orientation on (200) crystal plane. Microstructure observations revealed that craters and a compact remelted layer with a thickness of about 3~5 μm were formed on the surface of the alloy after HCPEB irradiation. The density and size of craters formed on the irradiated surface were significantly decreased with the increasing number of pulses. Besides, the HCPEB treatment eliminated porosity and composition segregation of the sintered alloy, thereby achieving homogeneity of structure and composition. The potentiodynamic polarization curves demonstrated that all the irradiated samples had a positive potential and a lower current density in 3.5% NaCl solution compared with the initial sample. The results of Nyquist and Bode plots showed that the surface of the irradiated samples had better capacitive behavior and corrosion resistance, among which 30-pulsed samples possessed the best corrosion resistance. HCPEB irradiation eliminates the structural defects on the surface of sintered alloy, promotes the more uniform distribution of surface elements, and further improves the corrosion resistance of CrFeCoNiMo_{0.2} high entropy alloy.

KEY WORDS: CrFeCoNiMo_{0.2} high entropy alloy; high current pulsed electron beam (HCPEB); phase composition; microstructure modifications; corrosion resistance; corrosion mechanism

近年来,农业机械的智能化和多功能化得到了快速发展,但是关键部件在恶劣工作环境中发生磨损和腐蚀,这极大缩短了农业机械的服役寿命。因此,迫切需要开发具有优异机械性能和耐腐蚀性的材料,以确保农业机械设备可以长期在恶劣的工作环境中运行^[1]。传统上,通过在基础材料中添加少量合金元素并调整热处理工艺来开发满足多种应用要求的材料,以获得机械性能和耐腐蚀性之间的平衡。2004 年,台湾的叶均蔚教授提出了一种新的结构材料设计理念,即把 5 种或 5 种以上的金属元素以等摩尔比或近似等摩尔比混合在一起以获得理想的特性,这些合金通常被称为高熵合金(High entropy alloys, HEAs)^[2]。由于体系具有较多的主元,系统的混合熵较大,体系倾向于形成具有面心立方(FCC)或体心立方(BCC)结构的简单固溶体相,能够起到很好的固溶强化效果,显著提高合金体系的强度和塑性^[3]。当体系中存在 Cr、Al、Ti、Ni、Mo 等耐腐蚀元素时,合金表面易在腐蚀介质中形成致密的保护膜,使合金具有比较良好的耐腐蚀性能^[3]。

在众多的 HEAs 体系中,CoCrFeNi 及其衍生物是最早被研究的高熵合金之一。CoCrFeNi 合金为单相 FCC 固溶体结构,具有优异的室温塑性,但是强度较低。有研究学者^[4-5]利用 CoCrFeNi HEA 的出色延展性(延伸率约 59%),通过适当掺杂金属间相

形成元素,比如 Mo、Ti、Nb 等元素,提高了 CoCrFeNi 基高熵合金体系的强度。发现 CoCrFeNiMo 体系中会形成具有极高硬度的 σ 和 μ 相,对 CoCrFeNi 基体的强化效果最好,而且不会过多地降低延展性。有研究学者^[6-7]研究了硬质金属间 σ 和 μ 相的形成及对 CoCrFeNiMo 合金的强化作用,发现 σ 和 μ 相的选择在很大程度上取决于 Mo 的含量,其中 Mo 的摩尔比在 0.2 时,可以获得硬度和塑性之间的平衡。Mo_{0.2} 合金的抗拉强度高达 1.2 GPa,拉伸伸长率约为 19%。Zhang 等人^[8]采用粉末冶金法制备了 Fe_{24.1}Co_{24.1}Cr_{24.1}Ni_{24.1}Mo_{3.6} HEA,研究了合金的组织 and 力学性能,发现合金的硬度和耐磨性均优于常用金刚石工具中的金属基体。根据以上研究,CoCrFeNiMo_{0.2} 高熵合金具有良好的力学性能,如高强度、硬度和耐磨性,这表明一种性能优越的新型农业机械零部件可以从 HEAs 实现。

Yao 等人^[9]研究了各种合金元素,诸如 Al、Ti、Cr、Mo、Ni、Cu、B、Sn 等,对 HEAs 腐蚀性能的影响。发现添加 Mo 元素体系在腐蚀介质中会生成 MoO₄²⁻, MoO₄²⁻抑制 HEAs 的点蚀并改善氧化膜的自修复能力,从而提高了含 Mo 高熵合金的耐腐蚀性。Yeh 等人^[10]对 Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x 高熵合金在 H₂SO₄、NaCl 和 NaOH 溶液中的电化学特性进行了研究,结果表明含 Mo 的合金在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性优于不含 Mo 的合金。电化学极化曲线显示,随着

Mo 含量的增加,耐蚀性降低,当 Mo 的摩尔比为 0.1 时,耐蚀性最佳。但是与不锈钢相比,含 Mo 高熵合金的腐蚀性能较差。

合金的性能取决于微观组织,而材料的组织受制备工艺的影响。粉末冶金法因其组织较均匀,材料利用率高优点,在块体高熵合金制备方面有着良好的应用前景。粉末冶金法通常是用机械合金化 (Mechanical alloying, MA) 的方法制得高熵合金混合粉末,再经后续烧结得到高熵合金块体。放电等离子烧结 (Spark plasma sintering, SPS) 是近年发展起来的一种新型快速烧结技术,其主要特点是升温速度快、烧结时间短,采用 SPS 烧结制备的粉末冶金制品组织均匀,晶粒细小,因而备受研究学者的青睐。但粉末冶金制品内部总是存在孔隙,致密度无法达到 100%,孔隙的存在会严重降低合金的耐腐蚀性^[11],同时会降低合金的强度和塑性^[12]。为了提高 CoCrFeNiMo_{0.2} 高熵合金粉末冶金制品的耐腐蚀性,除了改良其成分设计和制备工艺外,表面改性不失为一种简单而有效的方法^[13]。

相对于离子和激光等高能束改性技术,强流脉冲电子束 (HCPEB) 是一种相对较新的非平衡态改性技术,它不仅克服了离子束辐射引起的离子杂质的影响,而且其能量效率远远高于激光束^[14-18]。HCPEB 辐照材料时,材料表层会受热熔化,轰击结束后伴随着极为快速的冷却、凝固,可以使材料表面成分均匀化,并获得“自淬火”的效果,晶粒显著细化。此外,HCPEB 处理可以对表面进行封装,消除表面孔隙,形成致密、均匀的重熔保护层。Yang 等人^[17]曾利用 HCPEB 对 GH4169 合金进行表面处理,通过辐照效应在材料表面形成了组织和成分均匀的重熔层,促进表层在 NaCl 溶液中形成连续且致密的钝化膜,阻挡腐蚀性阴离子侵入基体,大幅度改善了 GH4169 合金的抗腐蚀性能。Zhou 等人^[18]研究了 HCPEB 对大气等离子喷涂 CoCrAlY 涂层的热腐蚀性能的作用,发现 HCPEB 处理使涂层表面发生重熔,消除了原始涂层表面的热喷涂缺陷,并使表面形成了大量的 Al₂O₃ 颗粒,促进涂层表面在热腐蚀初期形成连续致密的保护性氧化膜。该氧化膜其在腐蚀后期可以阻止熔盐侵入涂层内部,进而提高涂层的抗热腐蚀性能。

综上,本文利用 HCPEB 技术对粉末冶金法制备的 CrFeCoNiMo_{0.2} 合金进行表面改性处理,详细表征了 HCPEB 辐照前后 CrFeCoNiMo_{0.2} 合金的微观结构演变规律,探究表面耐腐蚀性的强化机制,拟为 HCPEB 表面改性技术提高 HEAs 的耐腐蚀性提供理论和实验依据。

1 实验材料与方法

采用球磨 Cr、Fe、Co、Ni 和 Mo 纯金属粉末制备标准组分为 Cr_{23.81}Fe_{23.81}Co_{23.81}Ni_{23.81}Mo_{4.76} (所有组

分均为原子百分比)的混合粉末。每种金属粉末的纯度超过 99.99%,粒度小于 200 目。在高纯氩气气氛下,利用高能行星式球磨装置 (YXQM-4L) 将原料粉末研磨 6 h。其中,球粉比为 10:1,球磨速度为 300 r/min。然后通过放电等离子烧结 (SPS) 系统 (FCT HP D5) 在真空 (<8 Pa) 下烧结混合粉末。将粉末以 100 °C/min 的加热速率进行加热,并不断施加压力至 30 MPa,然后在 1000 °C 和 30 MPa 的条件下保持 20 min。利用线切割将块体 CrFeCoNiMo_{0.2} 合金切割成 $\phi 8$ mm×5 mm 的小圆柱,随后机械抛光样品表面。采用“HOPE-I”型 HCPEB 设备对处理过的 CrFeCoNiMo_{0.2} 样品表面进行辐照处理,辐照次数分别为 15 次和 30 次。具体的 HCPEB 辐照参数见表 1。

表 1 HCPEB 辐照的工艺参数
Tab.1 Parameters of HCPEB process

Accelerated voltage /keV	Current pulse duration/ μ s	Energy density /($J \cdot cm^{-2}$)	Beam diameter /mm	Pulse interval /s	Vacuum /Pa
27	1.5	4	60	8	5×10^{-3}

通过 X 射线衍射 (XRD, Rigaku D/max-2500/pc, 45 kV, 40 mA) 用 CuK α 辐射 ($\lambda=0.154$ nm) 鉴定样品的相组成。采用配备能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM, FEI nano 450) 来表征辐照前后样品的微观结构和化学组成。通过透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100) 精细地表征辐照前后样品的微观结构演变规律。用于 TEM 观察的样品制备过程如下:线切割至 0.5 mm,之后对非电子束处理面进行单面机械磨薄至 50 μ m 左右,凹坑至约 25~30 μ m,最后进行离子减薄。通过 CHI760C 电化学工作站,研究合金在 3.5%NaCl 溶液中的抗腐蚀性。使用常规的三电极电池,样品为工作电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为标准电极,铂网为辅助电极。在标准动电位极化测量之前,在开路电位下将样品放置在电解质溶液中 30 min 以稳定腐蚀电位。

2 实验结果与讨论

2.1 HCPEB 辐照前后 XRD 物相分析

HCPEB 辐照前后 CrFeCoNiMo_{0.2} 试样的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1a 中可以看出,烧结合金主要由 FCC 固溶体及少量的 σ 相组成。在含 Mo 的 HEAs 体系中,Mo 倾向于形成富含 Mo 和 Cr 的 σ 相^[19]。经 HCPEB 辐照后,合金表层成分依旧由 FCC 和 σ 相构成,但 σ 相的峰值明显增强,表明合金中 σ 相的体积分数增加。这可能是由于固溶体中的 Cr 和 Mo 元素在 HCPEB 辐照过程中发生脱溶析出,并形成了 σ 相颗粒。值得注意的是,烧结样品的最强衍射峰是 (111) 晶面衍射,而经过 HCPEB 处理后, (111) 晶面的衍射

峰逐渐减弱,而(200)晶面的衍射峰却逐渐增强,这说明 HCPEB 辐照后试样表面发生了明显的取向变化。可能是由于 HCPEB 辐照引起的高强度热应力使试样表面产生了强烈且快速的塑性变形。仔细观察发现,衍射峰向高角度方向有轻微的偏移。根据布拉格定律,计算出 HCPEB 辐照前后基体相 FCC 的晶格参数,见图 1b,发现 HCPEB 辐照试样的 FCC 的晶格间距均低于烧结试样。晶格常数的降低总是伴随着 σ 相的形成,具体的原因将在后文的微观结构(图 7b)中进行分析。

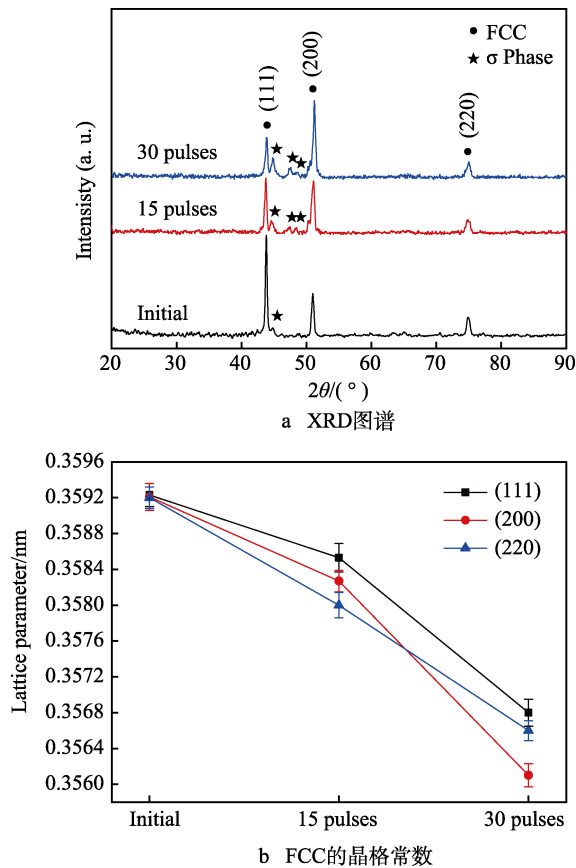


图 1 HCPEB 辐照前后 CrFeCoNiMo_{0.2} 试样的 XRD 分析
Fig.1 XRD analysis of the CrFeCoNiMo_{0.2} samples before and after HCPEB irradiation: a) XRD patterns; b) FCC lattice patterns

2.2 HCPEB 辐照前烧结合金表面形貌

图 2 是 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金烧结样品表面的 SEM 照片。从图 2a 可以看出,烧结试样的表面比较光滑,但也出现了一些由大尺寸缩孔和大量的小尺寸孔隙相互连接而形成的粗糙且连续的孔洞网络。众所周知,冶金烧结的必要条件是颗粒之间必须进行传质^[1],而烧结过程是在较低的加热温度和较快的升温速率下进行的,合金中原子的扩散驱动力不足,原子扩散比较缓慢,因此粉末颗粒中存在大量的孔隙,这些孔隙与缩孔相互连接甚至会形成孔洞网络(图 2a 中箭头所示)。连续的孔隙网络将成为合金的性能薄弱区,

破坏了合金表面的致密性。图 2b 为图 2a 的放大背散射电子像,可以观察到 FCC 基体中有一些灰白色颗粒和黑色区域。分别对图 2b 中的 A、B 和 C 区域进行 EDS 分析,分析结果列于表 2。可以看出 FCC 基体(区域 A)的元素组成与标准成分稍有偏离,说明 CrFeCoNiMo_{0.2} 烧结合金中有第二相或沉淀相产生。通过 EDS 分析结果发现基体上的灰白色粒子富含 Cr、Mo,结合图 1 的 XRD 分析,这些富含 Cr、Mo 的粒子为 σ 相(四方 FeCrMo 相, $a=0.9165$ nm, $c=0.4739$ nm, $c/a=0.517$)^[19]。黑色区域的 EDS 分析结果显示该区域的 Cr 和 O 元素含量比较高,表明部分 Cr 粉末在高能球磨的过程中可能被氧化,仔细观察发现一些反应不彻底的粉末镶嵌在黑色区域中,可能是因为少量 Cr 粉末在 SPS 烧结过程中没有彻底熔化。

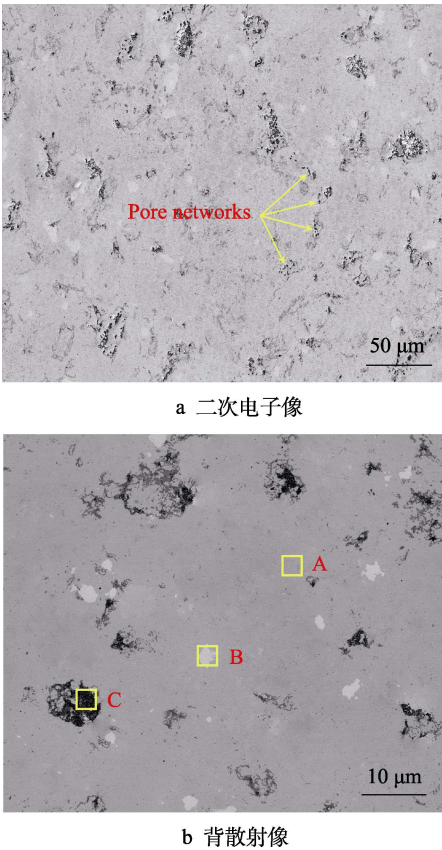


图 2 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金烧结后的表面形貌
Fig.2 Morphology of the sintered CrFeCoNiMo_{0.2} HEA: a) secondary electron image; b) backscattered electron image

表 2 图 2 中 A、B、C 区域的结构元素组成
Tab.2 Element composition of the structures labeled as A, B and C in Fig.2

at. %						
Structures	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	O
Nominal	23.81	23.81	23.81	23.81	4.76	—
A	13.07	28.81	27.34	29.40	1.38	—
B	23.52	17.80	18.69	13.24	26.75	—
C	39.39	16.66	13.50	9.35	2.91	18.19

2.3 HCPEB 辐照后合金表面及截面形貌

图3为经HCPEB辐照后CrFeCoNiMo_{0.2}合金表面的SEM图像及表面熔坑统计数据。图3a为15次脉冲辐照试样的SEM图,可以观察到HCPEB辐照后,试样表面形成了许多中心有微孔的熔坑,熔坑的形成表明CrFeCoNiMo_{0.2}高熵合金的表面在HCPEB辐照下发生了彻底熔化。过往的研究表明^[20-21],熔坑是许多金属材料表面经过HCPEB辐照后的典型特征,其形成机制可概括为:材料的亚表层首先熔化,然后熔化的液滴会冲破材料的外表层喷发出来。同时,有研究表明^[15],熔坑更容易在各种微观结构不规则处(如结构缺陷和杂质等)优先形成。图3b为15次脉冲辐照后试样表面的高倍BSE像。在15次辐照处理后,样品表面发生重熔,烧结样品表面的孔隙网络消失,未熔Cr粉末被溶解,说明Cr元素的局部偏析

被有效地消除,涂层表面变得光滑和均匀。此外,合金表面出现少量的微小孔洞(图3a、3b黄色箭头所示)。

辐照15次的样品的熔坑数量多且分布不均匀,当脉冲次数增加到30次,如图3c所示,样品表面的熔坑明显减少,试样表面变得更加平整。图3d为30次脉冲辐照试样表面的高倍BSE像。随着辐照次数的增加,辐照初期的熔坑和孔洞彻底消失,表面愈加致密和均匀。图3e为辐照15次和30次样品的熔坑密度和平均尺寸,可以看出辐照样品表面的凹坑密度和尺寸随着脉冲次数的增加而明显降低,这与以往的研究结果是一致的^[15]。辐照30次,样品表面的熔坑密度降低是由于更多的能量沉积在试样表面导致表层发生剧烈的熔融,烧结样品表面的孔洞等缺陷基本被消除,降低了合金表面熔坑的形核点,并且低辐照次数下形成的熔坑在随后的辐照处理中被熔平或消除。

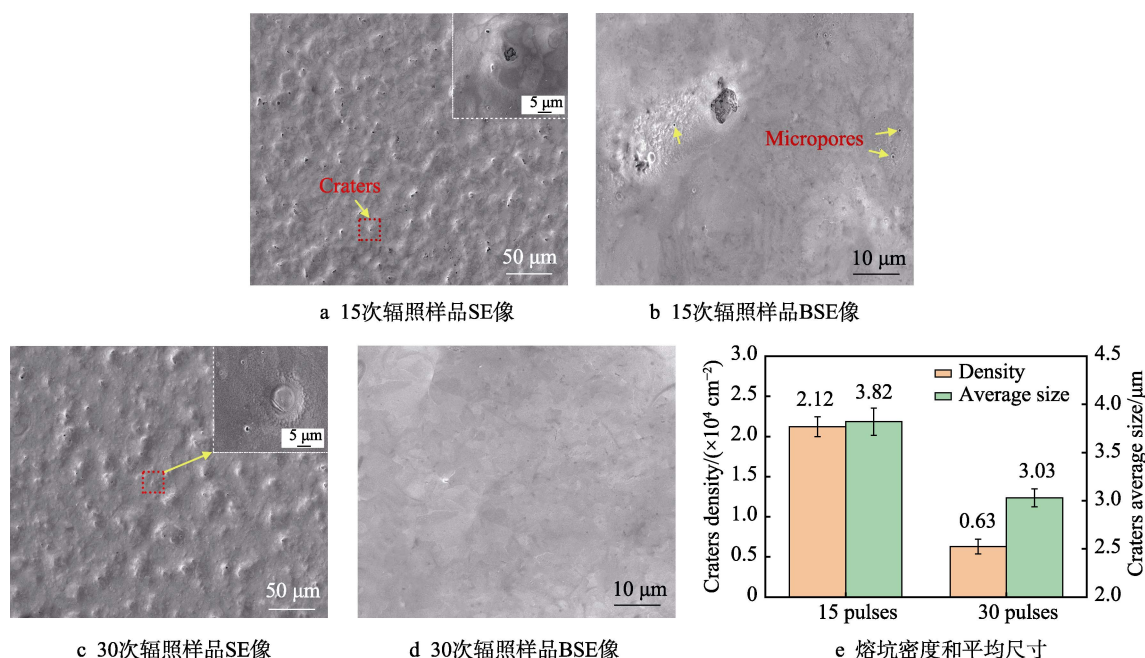


图3 CrFeCoNiMo_{0.2}试样经HCPEB辐照后的SEM图像及表面熔坑统计数据

Fig.3 SEM images and statistics for craters of CrFeCoNiMo_{0.2} irradiated samples: a) SE image of 15-pulsed sample; b) BSE image of 15-pulsed sample; c) SE image of 30-pulsed sample; d) BSE image of 30-pulsed sample; e) density and average size of craters

对图2b中的烧结样品和图3中不同辐照次数的样品进行面扫描分析,样品的元素组成列于表3。结合图2的分析结果,烧结样品表面因为富Cr区域和大尺寸 σ 相的存在,成分表现出明显的不均匀性,而辐照样品的元素组成具有良好的均匀性。同时,与辐照15次的样品相比,辐照30次的样品的元素组成更接近标准组成。为了更清晰地观察各种元素在表面的分布情况,图4给出了辐照30次试样的面扫描分析结果。可以看到所有元素基本均匀地分布在辐照表面。因此,可以认为HCPEB辐照可使表面元素分布更加均匀化。

辐照样品的截面SEM图像如图5所示。HCPEB辐照后,在辐照表面下方形成了三个截然不同的区

表3 不同HCPEB辐照次数的CrFeCoNiMo_{0.2}合金的元素组成

Tab.3 Element composition of CrFeCoNiMo_{0.2} HEA under different times of HCPEB irradiation

Samples	at. %				
	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
Nominal	23.81	23.81	23.81	23.81	4.76
Sintered alloy	28.38	22.07	23.03	22.58	3.93
15 pulses	22.82	24.32	24.51	24.27	4.08
30 pulses	23.45	24.09	24.10	23.93	4.43

域,依次为重熔层、热影响区和基体。重熔层致密而均匀,没有裂纹、孔洞等缺陷,与基体呈现良好的冶金结合。刘迪等人^[14]对GH80A进行HCPEB处理,

发现辐照样品表面形成均匀的重熔层,可以促使材料表面在腐蚀介质和大气环境下形成一层致密连续的氧化膜,这层氧化膜可以阻挡 Cl⁻ 进入基体,提高镍基高温合金的耐腐蚀性和抗高温氧化性。同时,随着 HCPEB 脉冲次数从 15 次增加到 30 次,重熔层的厚度由 2.7 μm (图 5a) 增加到 5.5 μm (图 5b)。重熔层厚度的逐渐增

加是在短时间间隔下进行多次 HCPEB 脉冲时,亚表层热量积累和热量向内扩散加深所造成的结果^[15]。重熔层和基体中间是厚度约为 5 μm 的热影响区,其组织与重熔层相似,组织较细且均匀。热影响区下方为基体,可以看到样品内部也存在孔隙甚至孔洞等缺陷。

图 6 为 30 次辐照样品表面 TEM 形貌和相应的选

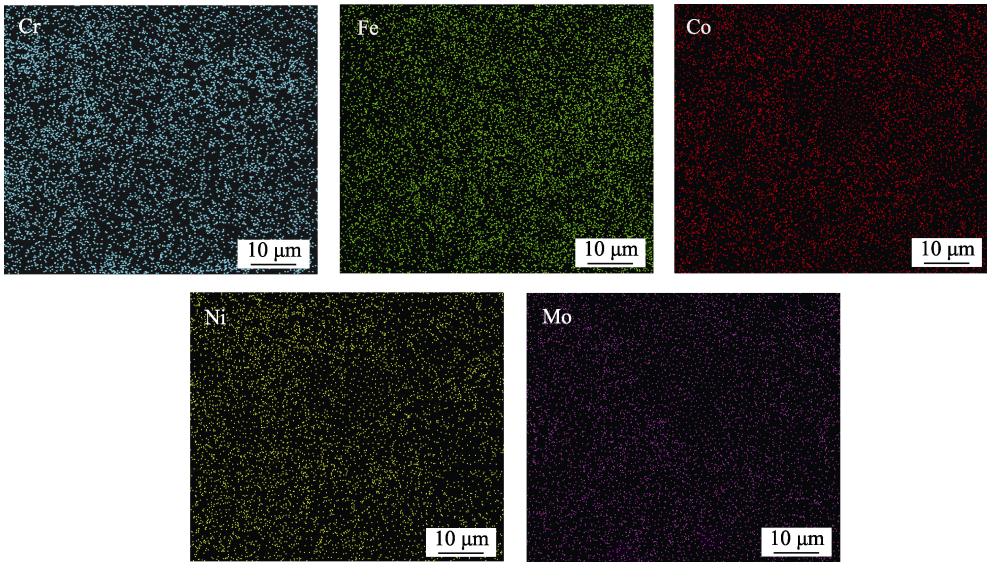
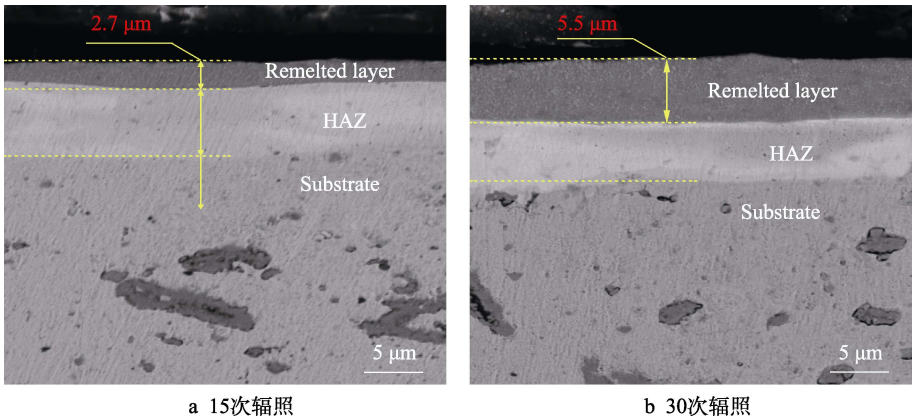


图 4 30 次 HCPEB 辐照后 CrFeCoNiMo_{0.2} 样品的元素分布图

Fig.4 Element mapping analysis of CrFeCoNiMo_{0.2} sample after 30 times of HCPEB irradiation

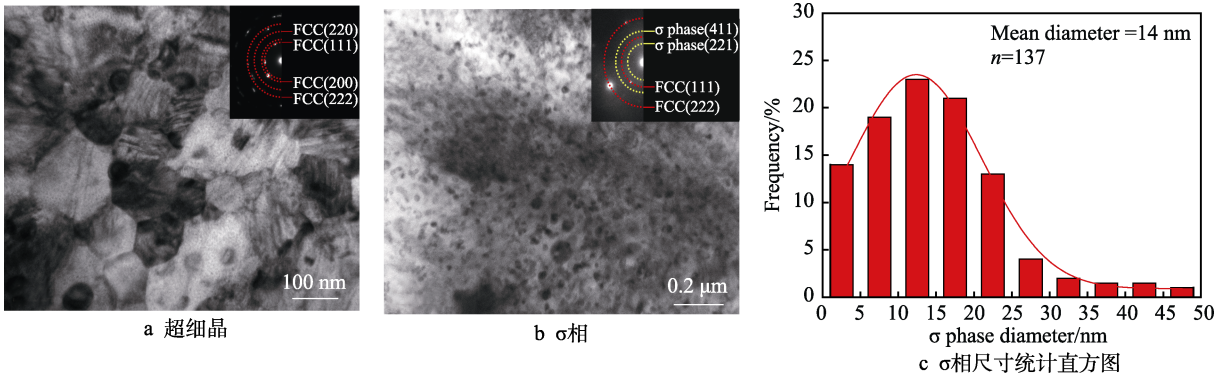


a 15次辐照

b 30次辐照

图 5 HCPEB 辐照 CrFeCoNiMo_{0.2} 试样的横截面 SEM 图

Fig.5 Cross-sectional SEM images of the irradiated samples by HCPEB: a) 15-pulsed; b) 30-pulsed



a 超细晶

b σ相

c σ相尺寸统计直方图

图 6 HCPEB 辐照 30 次样品重熔层表面 TEM 形貌图

Fig.6 TEM images in the remelted layer of the sample after 30 times of HCPEB irradiation: a) ultrafine grains; b) σ phase; c) statistical histogram of σ phase size

区电子衍射 (SAED) 图。30 次 HCPEB 处理后, 重熔层中形成了平均粒径约为 110 nm 的超细晶 (图 6a)。该区域的 SAED 分析结果显示其为典型的多晶衍射环, 标定结果显示这些超细晶粒为基体 FCC 相。超细晶的形成机制主要是: 表层在 HCPEB 处理过程中形成了大量的晶核, 但在凝固时冷却速度极快, 致使这些晶核没有足够的时间长大, 从而形成图 6a 所示的超细晶结构。如图 6b 所示, HCPEB 辐照后, 合金表层均匀分布着大量的细小颗粒, SAED 标定结果显示这些颗粒为 σ 相。定量分析测得这些细小的 σ 相的平均尺寸仅为 14 nm (见图 6c)。

2.4 HCPEB 辐照前后合金耐腐蚀测试与分析

烧结合金和 HCPEB 辐照试样在 3.5%NaCl 溶液中的典型极化曲线如图 7a 所示, 同时采用 Tafel 外推法计算出具体腐蚀参数, 见图 7b。与烧结试样相比, HCPEB 辐照样品的极化曲线向正电位、电流密度较低的方向偏移。 J_{corr} 表明腐蚀速率与腐蚀应力成正比^[22], 从图 7b 中可以看出, 15 次脉冲和 30 次脉冲后试样的 J_{corr} 值均比初始试样的 J_{corr} 值低一个数量级, 这表明 HCPEB 辐照后试样的腐蚀速率明显降低。此外, 辐照后试样的 E_{corr} 随脉冲次数的增加而增大, E_{corr}

值越高, 表明腐蚀的可能性越小^[22]。因此, 实验结果表明, 辐照后的试样比未经处理的 CrFeCoNiMo_{0.2} 合金具有更好的耐蚀性。

图 8 显示了烧结合金和 HCPEB 辐照样品在 3.5% NaCl 溶液环境下, 在开路电位下进行 EIS 测量的结果, 揭示了阻抗大小 $|Z|$ 、相位角 θ 和频率 f 之间的关系。Nyquist 和 Bode 图是两种典型的表达 EIS 测量结果的方式。Nyquist 图反映的是电解质与样品表面在电子转移过程中所受到的阻碍作用, 即为容抗特征, 通常来说, 容抗弧半径越大, 样品的阻抗越大, 金属越不容易腐蚀^[23]。从图 8a 可以看出, Nyquist 曲线的半径随着辐照次数的增加而增大, 尤其是辐照 30 次样品的圆弧半径远大于烧结样品的圆弧半径, 表明电荷转移电阻和氧化物/钝化膜稳定性的增强。图 8b 显示了不同频率的阻抗大小, 在高频区, 阻抗表示的是样品和参比电极之间的电解质电阻; 在低频区, 阻抗是样品在电解质中的极化电阻值^[15,23]。可以清楚地看出, 与原样相比, 辐照样品的阻抗模量值在低频区有较大的提高, 且随辐照次数的增加而升高。图 8c 表示相位角 θ 和 $\lg f$ 之间的关系, 发现辐照样品的相位角 θ 明显高于烧结样品; 且在中频 ($10^0 \sim 10^3$ Hz) 范围内, 辐照样品的相位角更接近 90° , 表现出明显的近

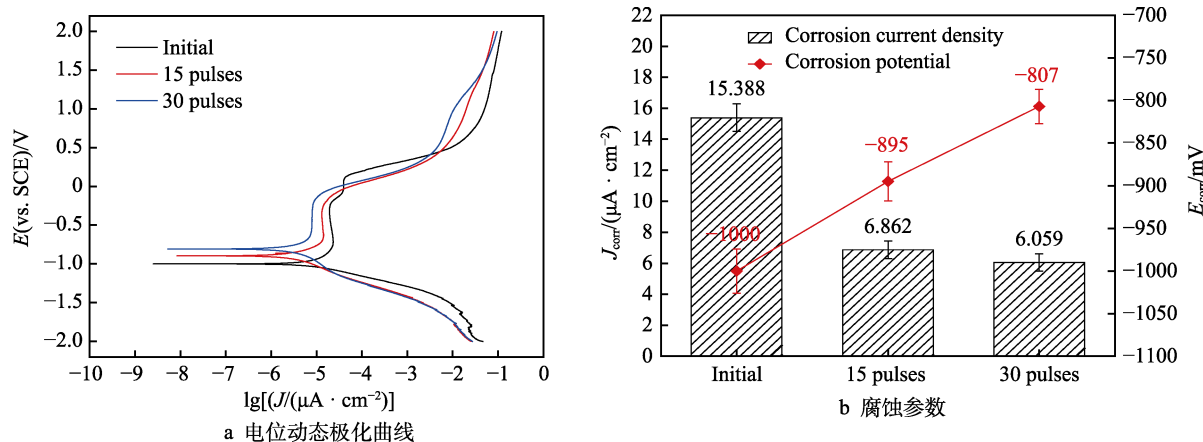


图 7 HCPEB 辐照前后 CrFeCoNiMo_{0.2} 试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.7 Performance response curve of CrFeCoNiMo_{0.2} sample in 3.5% NaCl solution before and after HCPEB irradiation: a) potentiodynamic polarization curves; b) corrosion parameters

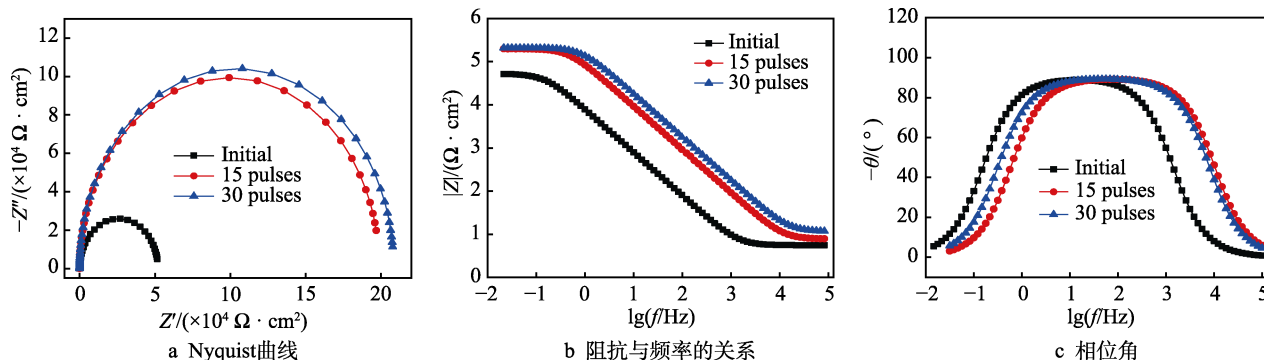


图 8 HCPEB 辐照前后 CrFeCoNiMo_{0.2} 试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱 (EIS)

Fig.8 EIS curves of CrFeCoNiMo_{0.2} samples before and after HCPEB irradiation in 3.5 wt% NaCl solution: a) Nyquist plot; b) impedance and frequency; c) phase angle

电容行为,说明样品在电解液中形成了较厚的钝化膜。此外,在相对较宽的频率范围内观察到辐照样品的高 θ 值,这表明与初始样品相比,辐照样品表面形成的钝化膜可以在更长的时间内保持其特征响应^[23]。EIS 分析结果表明,在 HCPEB 辐照后,CrFeCoNiMo_{0.2} 样品表面具有良好的电容行为和耐腐蚀性,其中 30 次辐照样品的耐腐蚀性能最好。

图 9 为阻抗谱拟合的等效电路,表 4 为相应的拟合结果。由于阻抗谱中只有一个容抗弧,所以采用 $R(QR)$ 等效电路进行拟合。其中, R_s 为溶液电阻, CPE 为双电层电容, R_p 为样品在溶液中的电荷转移电阻。从表 4 可以看出,辐照样品的电荷转移电阻均大幅增加,这说明 HCPEB 辐照处理增加了样品表面钝化膜的阻抗性。

图 10 给出了在 3.5%NaCl 溶液中动电位极化后

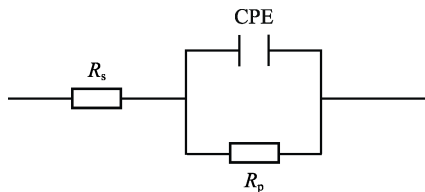


图 9 CrFeCoNiMo_{0.2} 合金在模拟海水中的等效电路图
Fig.9 Equivalent circuit of CrFeCoNiMo_{0.2} alloy in simulated seawater

CrFeCoNiMo_{0.2} 试样的微观形貌及 EDS 分析结果。图 10a 为烧结样品腐蚀后的表面形貌,在样品表面可以看到许多较深且边缘清晰的腐蚀坑,表明烧结样品在 NaCl 溶液中发生了严重的孔蚀。然而,对于辐照 15 次的样品,如图 10b 所示,合金表面没有明显的孔蚀现象。对图 10b 中的腐蚀区域进行局部放大(见插图),发现腐蚀坑大多位于熔坑附近,且钝化膜存在剥落现象。图 10c 为辐照 30 次样品的腐蚀形貌,表面没有大的腐蚀坑,仅存在一些较小的腐蚀斑点。对图 10c 中的腐蚀斑点进行 EDS 分析,如图 10d 所示,发现腐蚀表面除了 Cr、Fe、Co、Ni、Mo 等合金元素外,还存在一定含量的 O 元素,说明样品表面形成了致密且连续的保护性氧化膜。毫无疑问,HCPEB 辐照处理后,样品表面对点蚀的敏感性显著降低,在腐蚀过程中形成了保护性钝化层。

表 4 HCPEB 辐照前后试样在模拟海水中的阻抗图拟合数据

Tab.4 Impedance analysis results of samples in simulated seawater before and after HCPEB irradiation

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{n-1})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Initial	5.59	13.11	1988
15 pulses	9.78	20.09	4149
30 pulses	11.65	22.54	5189

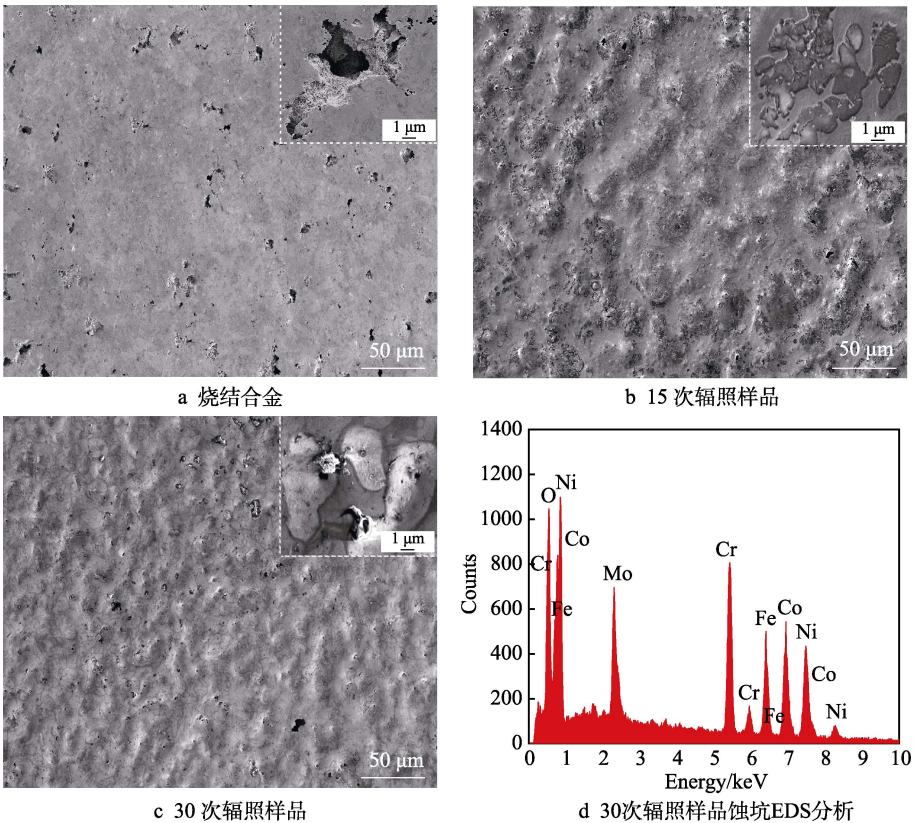


图 10 HCPEB 辐照前后 CrFeCoNiMo_{0.2} 试样的腐蚀形貌及 EDS 分析图

Fig.10 Corrosion morphology and EDS analysis of CrFeCoNiMo_{0.2} samples before and after HCPEB irradiation: a) sintered alloy; b) 15-pulsed sample; c) 30-pulsed sample; d) EDS analysis of 30-pulsed sample

2.5 电化学腐蚀机理分析

当烧结合金被浸入 3.5%NaCl 溶液时, 表面的合金元素首先会发生氧化而形成一层薄的氧化膜, 但其表面存在很多粗糙连续的孔隙网络, 使形成的氧化膜不连续。同时这些孔隙为 Cl^- 和 O^{2-} 的扩散提供了便利的途径, 使 Cl^- 和 O^{2-} 快速进入到钝化膜中, 破坏钝化膜的致密性和稳定性, 导致样品表面腐蚀速率加快。随着钝化膜在 Cl^- 环境中不断地溶解和重新形成, Cl^- 和 O^{2-} 会逐渐向试样内部扩散, 基体内部发生内氧化, 最终促使钝化膜发生连续溶解。此外, 烧结合金表面还存在未熔 Cr 粉末以及富含 Cr、Mo 的大尺寸 σ 相, 导致了邻近基体区域成为贫 Cr、Mo 区, 元素分布不均匀, 加大了两相的电位差, 加速了钝化膜的溶解和破坏。

根据文献[25-27], HCPEB 辐照后试样耐蚀性的提高, 主要归功于 HCPEB 辐照有效去除了试样表面的杂质, 表面熔坑减少或消失, 以及试样表面形成了均匀稳定的保护层。在本研究中, HCPEB 辐照后 $\text{CrFeCoNiMo}_{0.2}$ 试样耐蚀性提高的机理与上述文献的结果相似。在 NaCl 腐蚀介质中, 辐照样品表面的合金元素会优先氧化形成钝化膜。HCPEB 辐照处理有效地消除了表面的孔隙缺陷, 因此表面形成的 Cr_2O_3 氧化膜会比较连续。同时 HCPEB 处理解决了烧结合金中 Cr、Mo 元素的局部偏析问题, 消除了腐蚀敏感点, 使表面电势基本趋于一致, 抑制点蚀的发生。在短时间内进行多次 HCPEB 脉冲使熔融的材料表层发生超高速的冷却和凝固, 表面形成超细晶重熔层, 同时使材料还保持相当均匀的成分分布。随着脉冲次数的增加, 辐照试样的重熔表面会变得更加致密和均匀, 同时组织也得到进一步的均匀化。均匀且致密的重熔层为氧化膜的致密稳定生长提供了较好的先决条件, 同时重熔层表面没有孔洞等缺陷, 可以阻挡 Cl^- 和 O^{2-} 进入基体, 从而起到保护基体的作用。有研究表明^[28], 在表面形成均匀的重熔层还可以降低电阻耦合的可能性。

需要指出的是, 表面熔坑的形成通常对材料的腐蚀性能是不利的^[25]。结合图 10b 的腐蚀形貌, 在辐照 15 次样品表面存在较多的熔坑, 这些熔坑的存在破坏了表面形成的钝化膜的连续性和致密性, 使样品在熔坑处发生点蚀并发生钝化膜的剥落。随着脉冲数量增加到 30 次, 试样表面凹坑的尺寸和密度显著降低, 表面形成了更为连续和致密的保护膜, 因此辐照 30 次样品的耐腐蚀性能最佳。综上所述, HCPEB 辐照后, $\text{CrFeCoNiMo}_{0.2}$ 高熵合金的耐蚀性得到了显著的提高, 这主要归因于保护性重熔层的形成、合金表面成分均匀化以及表面孔隙缺陷和 Cr、Mo 元素局部偏析的有效消除。

3 结论

本文详细研究了粉末冶金法制备的 $\text{CrFeCoNiMo}_{0.2}$ 合金在不同 HCPEB 辐照次数下微观结构演变与耐腐蚀性能之间的关系。主要结论概括如下:

烧结后得到的合金表面较为光滑, 但是存在未熔粉末和孔隙网络等缺陷。HCPEB 辐照后, 合金表面发生重熔并形成熔坑和 3~5 μm 厚的重熔层, 凹坑的密度和尺寸随着脉冲数量的增加而显著降低。此外, HCPEB 辐照处理细化了 σ 相, 还在材料内部产生了超细晶。

HCPEB 辐照处理后, $\text{CrFeCoNiMo}_{0.2}$ 辐照样品的 3.5% NaCl 溶液中的抗腐蚀性能大幅提高, 其中辐照 30 次样品的耐腐蚀性能最优。试样耐蚀性的提高主要是由于 HCPEB 辐照有效地消除了样品表面的孔隙缺陷和 Cr 元素局部偏析, 使表面形成了致密连续的钝化膜。同时 HCPEB 辐照使表面成分分布更均匀, 降低了电阻耦合的可能性, 也促进了样品表面耐蚀性的改善。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in materials science, 2014, 61: 1-93.
- [2] DIAO H Y, FENG R, DAHMEN K A, et al. Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: An overview[J]. Current opinion in solid state and materials science, 2017, 21: 252-266.
- [3] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. Materials research letters, 2014, 2: 107-123.
- [4] 蒋丽. CoFeNiV(Mo,Nb)高熵合金的组织演变及力学性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
JIANG Li. Study on microstructure evolution and mechanical properties of CoFeNiV(Mo,Nb) high entropy alloy[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [5] LIU W H, YANG T, LIU C T. Precipitation hardening in CoCrFeNi-based high entropy alloys[J]. Materials chemistry and physics, 2017, 210: 2-11.
- [6] QING F W, ZHI J W, FENG H, et al. Revealing the selection of σ and μ phases in CoCrFeNiMo_x high entropy alloys by CALPHAD[J]. Journal of phase equilibria and diffusion, 2018, 39: 446-453.
- [7] LIU W H, LU Z P, HE J Y, et al. Ductile CoCrFeNiMo_x high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases[J]. Acta materialia, 2016, 116: 332-342.
- [8] ZHANG M, ZHANG W, LIU Y, et al. FeCoCrNiMo high-entropy alloys prepared by powder metallurgy processing for diamond tool applications[J]. Powder metallurgy, 2018, 61(2): 123-130.
- [9] YAO Q, SEBASTIAN T, MARK A G, et al. Corrosion of

- high entropy alloys[J]. npj Materials degradation, 2017(1): 1-18.
- [10] CHOU Y L, YE H J W, SHIH H C. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x in aqueous environments[J]. Corrosion science, 2010, 52(8): 2571-2581.
- [11] 祖红梅. CrFeCoNiTi_x 高熵合金制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017.
- ZU Hong-mei. Study on preparation and performances of CrFeCoNiTi_x high entropy alloys[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2017.
- [12] 苏凯. 粉末冶金超细晶 Cr_xMnFeCoNi 高熵合金的显微组织与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- SU Kai. Microstructure and properties of ultrafine-grained Cr_xMnFeCoNi high entropy alloys prepared by powder metallurgy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [13] 钱苗根. 现代表面技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2016.
- QIAN Miao-gen. Modern surface technology[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2016.
- [14] 刘迪. 强流脉冲电子束作用下镍基高温合金 GH80A 和 GH3039 的微观结构与性能[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- LIU Di. Microstructure and properties of nickel-based alloy GH80A superalloy and GH3039 superalloy by high current pulsed electron beam[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.
- [15] XIA H, ZHANG C L, LYU P, et al. Surface alloying of aluminum with molybdenum by high-current pulsed electron beam[J]. Nuclear instruments & methods in physics research section B, 2018, 416: 9-15.
- [16] ZHANG C L, GAO Q, LYU P, et al. Surface modification of Cu-W powder metallurgical alloy induced by high-current pulsed electron beam[J]. Powder technology, 2018, 325: 340-346.
- [17] 杨盛志, 王晓彤, 李艳, 等. 强流脉冲电子束作用下镍基高温合金 GH4169 的微观结构及腐蚀性能[J]. 机械工程学报, 2015, 51(12): 50-56.
- YANG Sheng-zhi, WANG Xiao-tong, LI Yan, et al. Microstructure and corrosion resistance on the surface of nickel-based superalloy GH4169 treated by high-current pulsed electron beam[J]. Journal of mechanical engineering, 2015, 51(12): 50-56.
- [18] 周驰, 关庆丰, 蔡杰, 等. 强流脉冲电子束作用下等离子喷涂 CoCrAlY 涂层热腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2017(9): 1879-1888.
- ZHOU Chi, GUAN Qing-feng, CAI Jie, et al. Hot corrosion resistance of plasma sprayed CoCrAlY coating irradiated by high-current pulsed electron beam[J]. Chinese journal of nonferrous metals, 2017(9): 1879-1888.
- [19] SHUN T T, CHANG L Y, SHIU M H. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMo_x alloys[J]. Materials characterization, 2012, 70: 63-67.
- [20] QIN Y, DONG C, WANG X G, et al. Temperature profile and crater formation induced in high-current pulsed electron beam processing[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces, and films, 2003, 21: 1934-1938.
- [21] YANG S, GUO Z X, ZHANG M, et al. Effect of high current pulsed electron beam surface irradiation on the microstructure and electrochemical behavior of zircaloy-4[J]. Nuclear instruments & methods in physics research section B, 2018, 434: 81-87.
- [22] CAI J, LYU P, ZHANG C L, et al. Microstructure and properties of low carbon steel after surface alloying induced by high current pulsed electron beam[J]. Nuclear instruments & methods in physics research section B, 2017, 410: 47-52.
- [23] 张远望. 强流脉冲电子束作用下部分铝基互不固溶元素表面合金化及性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- ZHANG Yuan-wang. Surface alloying and properties of aluminum-based non-soluble elements induced by high-current pulsed electron beam irradiation[D]. Zhenjiang: Jiangsu university, 2017.
- [24] YANG S, CAI J, LYU P, et al. Microstructures and properties of zirconium-702 irradiated by high current pulsed electron beam[J]. Nuclear instruments & methods in physics research section B, 2015, 358: 151-159.
- [25] ZHANG Z Q, YANG S Z, LYU P, et al. The microstructures and corrosion properties of polycrystalline copper induced by high-current pulsed electron beam[J]. Applied surface science, 2014, 294: 9-14.
- [26] ZOU J X, ZHANG K M, HAO S Z, et al. Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment[J]. Thin solid films, 2010, 519: 1404-1415.
- [27] HAO S Z, ZHAO L M, ZHANG Y L, et al. Improving corrosion and wear resistance of FV520B steel by high current pulsed electron beam surface treatment[J]. Nuclear instruments & methods in physics research section B, 2015, 356: 12-16.
- [28] SAMIH Y H, MARCOS G, STEIN N, et al. Microstructure modifications and associated hardness and corrosion improvements in the aisi 420 martensitic stainless steel treated by high current pulsed electron beam (HCPEB)[J]. Surface coating technology, 2014, 259: 737-745.