

FeCoCrNiAl_x 高熵合金的电爆合金化

闫维亮¹, 朱亮^{1,2}, 魏玉鹏^{1,2}, 周辉^{1,2}, 周毅¹, 汤国玺¹

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 电爆喷涂是一种表面改性的新方法, 它是利用高电压对喷涂材料脉冲放电, 瞬时大电流将其加热并发生爆炸, 产生高温粒子伴随冲击波喷射到基体表面形成涂层。本工作提出了电爆法制备高熵合金涂层的新工艺, 利用 XRD、SEM、EDS 以及电流电压波形对该方法制备高熵合金涂层的可行性进行了研究。结果表明, FeCoCrNiAl_x($x=0, 0.5, 1.0$)合金系涂层都形成了简单的 fcc、bcc 及 fcc+bcc 结构固溶体, 并且随着 Al 含量的增加, 该涂层的相结构由 fcc 相逐渐向 bcc 相转变。涂层表面平整、致密, 没有明显的裂纹, 且元素均匀分布在涂层表面, 并没有发现明显的元素偏聚现象。初始充电电压 11 kV 下的能量沉积为 285.770 J, 平均沉积效率达到 48.8%。随 Al 含量的增加, 涂层显微硬度逐渐增大, 当 $x=1.0$ 时平均显微硬度达到最大值 5318 MPa, 大约是基体显微硬度的 1.62 倍。可以看出, 电爆法实现了高熵合金涂层的成功制备。

关键词: 电爆法; 高熵合金; 涂层; 沉积效率

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1525-06

高熵合金(high entropy alloys, HEAs)是近年来发展起来的新型合金, 它的出现拓宽了合金元素的选择范围, 使其从相图的边缘走向了相图的中部, 打破了合金的分类界线^[1], 因其独特的设计理念和组织结构, 使得它具有优异的性能。例如 FeCoCrNiMnAl 具有很高的强度^[2], CoCrFeNiCuAl_{0.5} 的延展性很好^[3], CrNbTiMoZr 具有良好的耐磨性^[4], NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr 具有优异的高温稳定性^[5], AlFeNiCuCr 合金具有优良的耐腐蚀性^[6]。块体高熵合金受成本、尺寸及形状的影响, 限制了它的工程应用^[7]。采用表面改性技术制备高熵合金涂层, 既能节约稀有材料的消耗, 降低成本, 又能发挥其特有的性能。

目前, 制备高熵合金涂层的方法主要有激光熔覆^[8,9]、等离子喷涂^[10]、磁控溅射法^[11]等。激光熔覆能量密度高, 结合强度良好, 应用较为广泛^[12]; 等离子喷涂火焰温度高, 沉积效率高, 喷涂材料范围广^[13]; 磁控溅射法涂层厚度可控, 制备过程对基体影响较小^[14]。这些方法的共同特点是原材料需要长时间球磨形成高熵合金粉体或采用真空电弧熔炼等制备成块体高熵合金, 再制备成涂层, 降低了效率; 其冷却速度较慢, 有利于形成脆性金属间化合物, 且设备复杂, 制备成本较高。

基于此, 提出了电爆法制备高熵合金涂层的新工艺。它是利用高电压对混合均匀的粉末脉冲放电, 瞬时大电流将其加热并发生爆炸, 产生高温粒子伴随冲击波喷射到基体表面形成涂层^[15]。该方法的特点是粉末混合均匀即可, 无需球磨成高熵合金粉体, 并且冷却速度极快, 抑制金属间化合物的形成, 喷射粒子速度高, 结合强度良好, 厚度可控, 工艺简单, 成本低。文献^[16]使用该方法成功制备了 Ti₃SiC₂ 单种粉末的涂层, 获得的涂层具有良好的性能。采用电爆法将 5 种或 5 种以上混合均匀的粉末能否成功合金化制备出高熵合金涂层是研究的重点。本研究利用电爆的新方法制备 FeCoCrNiAl_x 高熵合金涂层, 探究该方法制备高熵合金涂层的可行性, 并讨论 Al 含量对涂层组织结构的影响。

1 实验

采用自主研发的带载粉约束电爆装置进行实验, 其过程如图 1 所示。将按比例称量的粉末放入混料机中进行充分混合, 用聚乙烯醇(PVA)和水按照 1:100 的比例配置成水溶液, 然后在每克混合均匀的粉末中加入 0.1 mL 的水溶液, 并不断搅拌使粉末呈现“团絮状”。把“团絮状”粉末放入自主开发的载料带的凹槽

收稿日期: 2021-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(51765038); 甘肃省 2021 年度优秀研究生“创新之星”项目(2021CXZX-432)

作者简介: 闫维亮, 男, 1996 年生, 硕士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: 2547094108@qq.com

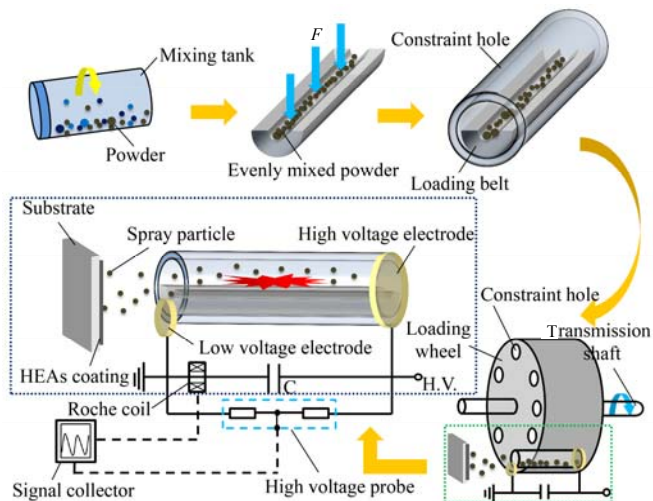


图 1 带载粉约束电爆过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of confined electric explosion process with loaded powder

内, 再在粉末表面放置一根比凹槽直径稍小的钢铁丝, 在钢铁丝上方施加力 F , “团絮状”粉末在力 F 的作用下被压实载料带的凹槽内。由于聚乙烯醇具有粘性, 用水稀释后加入粉末中, 在压入载料带时能提高粉末的成型性, 使粉末更紧实, 大电流通过粉末时更易熔化并合金化。

把压制好的载料带放入约束孔中, 当载料轮上的约束孔转动到两电极之间时, 在气体放电的条件下将脉冲大电流导入混合粉末中, 瞬时大电流将其加热熔化并合金化, 然后发生爆炸, 产生的高温粒子伴随冲击波喷射到基体表面形成涂层, 在传动装置的作用下载料轮继续进行旋转, 当下一个约束孔转到两电极之间时又一次发生爆炸, 如此循环实现了连续电爆喷涂, 整个过程都是在真空腔室中进行, 避免合金化过程中产生污染。根据研究, 当基体距喷口的距离, 即喷涂距离为 18 mm, 初始充电电压为 11 kV 时, 电爆喷涂形成的涂层表面平整, 粗糙度较小, 选用该参数进行后面的实验。

通过电爆法制备 $\text{FeCoCrNiAl}_x(x=0, 0.5, 1.0)$ 高熵合金涂层。选用 TC4(Ti-6Al-4V) 钛合金作为基体材料, 砂纸打磨后用无水乙醇和丙酮清洗以保证基材表面清洁。选取纯度为 99.99% 的 Fe 粉、Co 粉、Cr 粉、Ni 粉、Al 粉, 颗粒度为 2.6 μm (5000 目), 粉末越细, 压实后接触面积越多, 则电阻越大, 电爆过程中产生的焦耳热越大, 混合粉末越易熔化且合金化。按照摩尔比 $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Cr}:\text{Ni}:\text{Al}=1:1:1:1:x$ 分别称量, $x=0, 0.5, 1.0$, 如表 1 所示, 混料机混合均匀。

表 1 $\text{FeCoCrNiAl}_x(x=0, 0.5, 1.0)$ 合金的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of $\text{FeCoCrNiAl}_x(x=0, 0.5, 1.0)$ alloys (at%)

HEAs	Fe	Co	Cr	Ni	Al
FeCoCrNiAl_0	20.00	20.00	20.00	20.00	0
$\text{FeCoCrNiAl}_{0.5}$	19.98	19.98	19.98	19.98	9.98
$\text{FeCoCrNiAl}_{1.0}$	19.96	19.96	19.96	19.96	19.96

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的晶体结构, 其参数为 Cu 靶 $K\alpha$ 线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描步长 0.02° , 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $20^\circ\sim 100^\circ$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$; 使用 FEG-450 型扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 分析涂层的表面形貌及成分分布; 采用 HV-30 型维氏显微硬度计测试基体与涂层的显微硬度值; 利用 Tektronix P6015A 高压差分探头和 Person 101 罗氏线圈对电爆过程中电压、电流响应参数进行同步测量, 通过 Tektronix MDO3102 数字示波器对响应信号进行采集, 高压差分探头最大测量电压为 40 kV, 罗氏线圈最大峰值电流为 50 kA, 示波器具有 5 GHz 的采样频率。

2 结果与讨论

2.1 FeCoCrNiAl_x 涂层的晶体结构分析

图 2a 为 $\text{FeCoCrNiAl}_x(x=0, 0.5, 1.0)$ 高熵合金涂层的 XRD 图谱。可以看出, Al 含量 $x=0$ 时, 涂层的物相主要为 fcc 相, 还有微量 bcc 相和 σ 相; 当 $x=0.5$ 时, bcc 相衍射峰强度增加, 涂层的晶体结构转变为 bcc 相+fcc 相; 当 Al 元素增加到 $x=1.0$ 时, 涂层的相结构主要为 bcc 相, 还存在微量 fcc 相, 并且随着 Al 元素的增加, bcc 相衍射峰强度逐渐增加, fcc 相衍射峰强度逐渐减弱, 即合金中 fcc 相逐渐减少, bcc 相逐渐增多。bcc 相增多是因 Al 元素的原子半径较大, 当它溶入合金时, 引起较大的晶格畸变, 产生较大的晶格畸变能, 系统变为亚稳定状态, 而新 bcc 相的形成有助于减少晶格畸变, 降低体系的能量^[17]。由此可见, Al 元素的加入有利于 bcc 相的形成。经标定, fcc 相的存在可由 (Fe, Ni) 相 (PDF#47-1417) 证明, 空间群为 $Fm-3m(225)$, bcc 相的存在可由 Fe-Cr 相 (PDF#34-0396) 或 Ni-Fe-Cr 相 (PDF#35-1375) 证明, 空间群为 $Im-3m(229)$ 。

图 2b 对应于 XRD 图谱中 $2\theta=41^\circ\sim 48^\circ$ 的局部放大图, 可以看出, 随着 Al 含量的增加, XRD 衍射峰位置轻微的向左偏移。根据 Bragg 方程线性外推法:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{1}$$

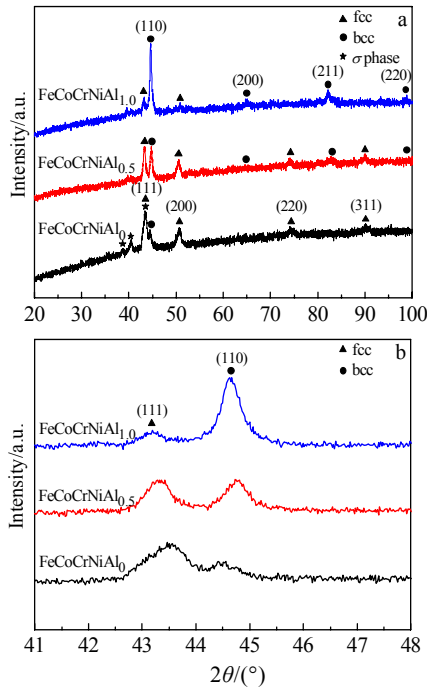


图 2 FeCoCrNiAl_x(x=0, 0.5, 1.0)高熵合金涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of FeCoCrNiAl_x(x=0, 0.5, 1.0) high-entropy alloy coatings (a); partial enlarged view of 2θ=41°~48° in XRD pattern (b)

晶面间距公式:

$$d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

式中, d 为晶面间距, a 为晶格常数, λ 为波长, h, k, l 为晶面指数。可以计算出涂层的晶格常数如表 2 所示(按照 fcc 相的最强峰(111)和 bcc 相的最强峰(110)计算), 也可以发现, 其晶格常数逐渐增大。这是由于 Al 元素的原子半径较大, 随 Al 含量的增加, 涂层中原子半径差异增大, 使得晶格畸变增大, 晶格常数变大, 从而引起衍射峰位置逐渐左移。

表 2 FeCoCrNiAl_x(x=0, 0.5, 1.0)高熵合金涂层的晶格常数

Table 2 Lattice constant of FeCoCrNiAl_x(x=0, 0.5, 1.0) high-entropy alloy coatings (nm)

HEAs	fcc	bcc
FeCoCrNiAl ₀	0.3595	0.2875
FeCoCrNiAl _{0.5}	0.3615	0.2863
FeCoCrNiAl _{1.0}	0.3626	0.2867

2.2 FeCoCrNiAl_x 涂层的表面形貌及成分分析

FeCoCrNiAl_x 涂层的典型表面形貌如图 3 所示, 可以看出, FeCoCrNiAl_x 合金系涂层表面都较为均匀、平整、致密, 没有明显的裂纹。高熵合金粉末在焦耳热的作用下熔化并合金化形成熔滴, 通过冲击波将尺寸稍大的熔滴快速喷射到基体表面进行充分铺展, 凝固后呈现“扁平状”或“薄饼状”的液相沉积层; 对于尺寸比较小的熔滴, 爆炸产生的冲击波使这些高温小熔滴获得极大的动能, 高速的喷射到基体表面快速凝聚, 形成致密、无明显裂纹的熔滴喷涂层。FeCoCrNiAl_x 合金系涂层就是由这 2 种沉积方式形成的。在相同工艺参数下, 随着 Al 元素的增加, 涂层的表面形貌更加平整, 孔洞较少, 液相沉积层的占比减少, 熔滴喷涂层的占比增加, 涂层的质量也越好。

图 4 为 FeCoCrNiAl_{1.0} 涂层形貌及元素分布图, 可以看出, Fe、Co、Cr、Ni、Al 元素均匀分布在涂层表面, 并没有发现明显的元素偏聚现象, 色素点的分布比较均匀, 其原子比依次为 21.2:20.4:21.4:19.7:17.3, 除 Al 元素含量偏低外, 其他元素的含量基本保持在 1:1 的初始成分比, 其原因是 Al 元素熔点较低, 且在电爆喷涂过程瞬时温度较高, 微量 Al 元素形成纳米粒子挥发在腔体中。结合 XRD 分析可以得出, FeCoCrNiAl_{1.0} 高熵合金涂层由结构单一、组织均匀的固溶体组成。

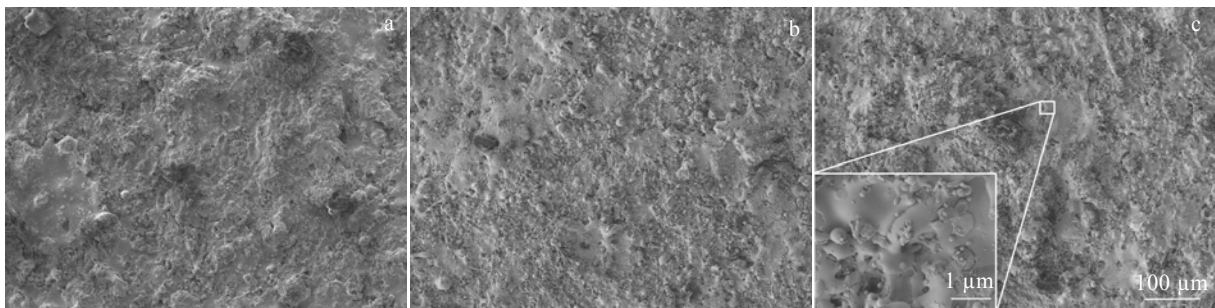


图 3 FeCoCrNiAl_x 高熵合金涂层的典型表面形貌

Fig.3 Typical surface morphologies of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy coatings: (a) FeCoCrNiAl₀, (b) FeCoCrNiAl_{0.5}, and (c) FeCoCrNiAl_{1.0}

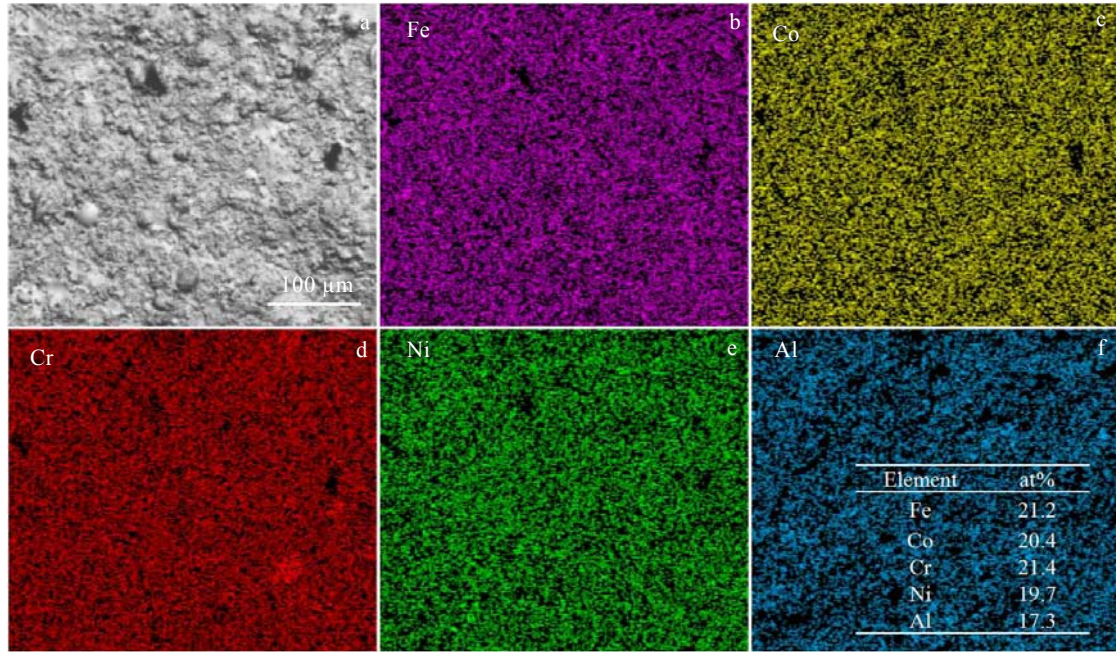


图 4 FeCoCrNiAl_{1.0} 高熵合金涂层形貌及元素分布

Fig.4 SEM image (a) and EDS element mappings (b~f) of FeCoCrNiAl_{1.0} high-entropy alloy coating

2.3 电爆过程的能量分析

初始充电电压为 11 kV 下施加在金属粉末上的电流电压波形如图 5 所示, 可以看到, 在电爆放电回路中, 短路负载不断消耗电容器中的初始储能, 放电电流、电压波形反映为减幅震荡趋势, 在持续了近 38 μs 后, 初始储能耗尽, 振荡终结^[18]。开始电爆时发生高频振荡, 考虑是由于气隙击穿过程引起的, 之后随着电流的迅速升高, 电压快速降低, 经历了 2 个震荡周期后消失。通过对采集到的电流电压进行积分, 得到电爆过程输入的能量 E , 即^[19]:

$$E = \int_0^{t_f} U(t)I(t)dt \quad (3)$$

式中, t_f 为电爆响应时间, $U(t)$ 为金属粉末上 t 时刻的电压, $I(t)$ 为金属粉末上 t 时刻的电流。由式(3)和图 5 所示的电流电压波形, 可以计算出初始充电电压为 11 kV 下的能量沉积为 $E=285.770$ J。

利用称重法可以测定在该实验参数下获得的涂层沉积效率 η :

$$\eta = \frac{\Delta m_s}{m_f} \times 100\% \quad (4)$$

式中, Δm_s 为喷涂前后基体的质量差, m_f 为电爆喷涂前原粉末的质量。对该参数下的 3 组试样进行沉积效率的统计, 其结果分别为 46.7%, 49.5%和 50.1%, 可以得出该参数下的平均沉积效率为 $\eta=48.8\%$ 。

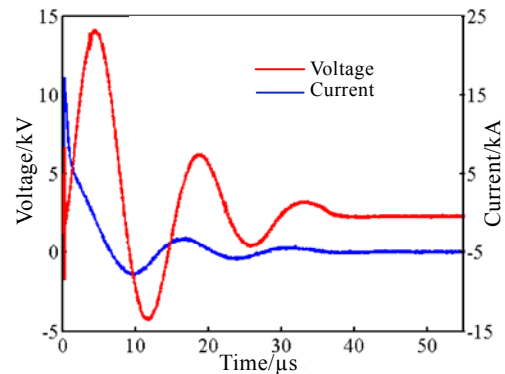


图 5 初始充电电压为 11 kV 的电流电压波形

Fig.5 Waveform of current and voltage with time at initial charging voltage of 11 kV

2.4 FeCoCrNiAl_x 涂层的显微硬度分析

图 6 所示为 FeCoCrNiAl_x 高熵合金涂层与 TC4 基体的显微硬度。可以看出, 随着 Al 含量的增加, FeCoCrNiAl_x 合金系涂层的显微硬度不断增大, 在 $x=1.0$ 时平均显微硬度(HV)达到最大值 5318 MPa, 大约是基体显微硬度的 1.62 倍。如前所述, 在未加入 Al 元素时, FeCoCrNi 的晶体结构主要为 fcc 相, Al 的加入使涂层的晶体结构中出现了 bcc 相, 并且随 Al 元素的增多, bcc 结构逐渐成为涂层的主要组成相, 由于有序 bcc 结构比 fcc 结构的硬度高, 所以显微硬度显著增加。另外, 由

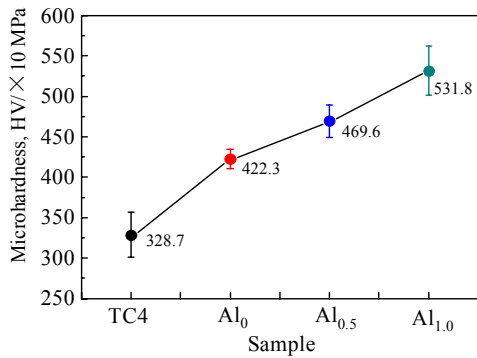


图6 FeCoCrNiAl_x($x=0, 0.5, 1.0$)高熵合金涂层的显微硬度

Fig.6 Microhardness of FeCoCrNiAl_x($x=0, 0.5, 1.0$) high-entropy alloy coatings

于 Al 元素的原子半径比较大, 其固溶强化效果较好, 随 Al 含量的增多, 晶格畸变加剧, 固溶强化效果越明显^[20]。再者电爆喷涂具有加热和冷却速度极快的特点, 晶粒来不及长大, 起到晶粒细化的作用。这几个方面的共同作用使涂层的硬度进一步增加。

3 结论

1) FeCoCrNiAl_x 合金系涂层都形成了简单的 fcc、bcc 及 fcc+bcc 结构固溶体。 $x=0$ 时, 涂层以 fcc 相为主相, 还有微量 bcc 相和 σ 相; $x=0.5$ 时, 涂层的晶体结构转变为 bcc 相+fcc 相; $x=1.0$ 时, 涂层的主相转变为 bcc 相, 还存在微量 fcc 相。随着 Al 元素的增加, 涂层的物相由 fcc 相逐渐向 bcc 相转变。

2) FeCoCrNiAl_x 合金系涂层表面平整、致密, 没有明显的裂纹, 且 Fe、Co、Cr、Ni、Al 元素均匀分布在涂层表面, 并没有发现明显的元素偏聚现象, 其原子比依次为 21.2:20.4:21.4:19.7:17.3。随着 Al 含量的增加, 涂层的表面形貌更加平整, 孔洞较少, 液相沉积层的占比减少, 熔滴喷涂层的占比增加, 涂层的质量也越好。

3) 随着 Al 含量的增加, FeCoCrNiAl_x 合金系涂层的显微硬度不断增大, 在 $x=1.0$ 时平均显微硬度达到最大值 5318 MPa, 大约是基体显微硬度的 1.62 倍。这是晶体结构改变、固溶强化以及晶粒细化共同作用的结果。

4) 初始充电电压 11 kV, 喷涂距离 18 mm 的工艺参数下, 电爆过程能量沉积为 285.770 J, 平均沉积效率达到 48.8%。可以看出, 电爆法实现了高熵合金涂层的成功制备。

参考文献 References

- [1] Zhang Weiran, Liaw Peter K, Zhang Yong. *Science China Materials*[J], 2018, 61: 2
- [2] Cui Yan, Shen Junqi, Manladan Sunusi Marwana *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 530: 147 205
- [3] Hemphill M A, Yuan T, Wang G Y *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(16): 5723
- [4] Wang Junjun, Kuang Shaofu, Yu Xu *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 374
- [5] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C. *Acta Materialia*[J], 2014, 68: 214
- [6] Wang Xin, Zhang Yunpeng. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2020, 254: 123 440
- [7] Yang Mingbo(杨明波), Liu Jing(刘婧), Zhong Luoxi(钟罗喜) *et al. Journal of Chongqing University of Technology, Natural Science*(重庆理工大学学报, 自然科学)[J], 2019, 33(2): 99
- [8] Feng Chuangshi, Lu Tianwei, Wang Tianli *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2021, 34: 1537
- [9] Lu Tianwei, Feng Chuangshi, Wang Zheng *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 494: 72
- [10] Liao Weibing, Wu Zhongxuan, Lu Wenjun *et al. Intermetallics* [J], 2021, 132: 107 138
- [11] Liao Weibing, Lan Si, Gao Libo *et al. Thin Solid Films*[J], 2017, 638: 383
- [12] Liang Hui, Qiao Dongxu, Miao Junwei *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 85: 224
- [13] Zhu Shuaishuai, Zhang Zhijia, Zhang Baosen *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2021, 30: 772
- [14] Zhang J Y, He Q F, Li J *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2021, 139: 102 951
- [15] Han Feng, Zhu Liang, Liu Zonghan *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 374: 44
- [16] Liu Zonghan(刘宗翰). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020
- [17] Li R X, Liaw P K, Zhang Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 668
- [18] Han Feng(韩峰), Zhu Liang(朱亮), Wang Xudong(王旭东). *High Voltage Engineering*(高压电技术)[J], 2020, 46(9): 3311
- [19] Han Feng(韩峰). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019
- [20] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602

Electric-Explosive Alloying of FeCoCrNiAl_x High-Entropy Alloy

Yan Weiliang¹, Zhu Liang^{1,2}, Wei Yupeng^{1,2}, Zhou Hui^{1,2}, Zhou Yi¹, Tang Guoxi¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Electric-explosive spraying is a new method of surface modification. It uses high voltage to pulse discharge the sprayed material, and the instantaneous high current heats it and explodes, producing high-temperature particles that are sprayed onto the surface of the substrate along with the shock wave to form a coating. In this work, a new process of preparing high entropy alloy coating by electric explosion method was proposed. The feasibility of this method to prepare high-entropy alloy coatings was studied by XRD, SEM, EDS, and current and voltage waveforms. The results show that FeCoCrNiAl_x($x=0, 0.5, 1.0$) alloy coatings have formed simple solid solutions of fcc, bcc and fcc+bcc structures, and the phase structure of the coating gradually changes from fcc phase to bcc phase with the increase of Al content. The surface of the coating is smooth and dense, without obvious cracks, and the elements evenly distribute on the surface of the coating, and no obvious element segregation is found. The energy deposition under the initial charging voltage of 11 kV is 285.770 J, and the average deposition efficiency reaches 48.8%. With the increase of Al content, the microhardness of the coating gradually increases. When $x=1.0$, the average microhardness (HV) reaches the maximum value of 5318 MPa, which is about 1.62 times the microhardness of the substrate. It can be seen that the high entropy alloy coating is successfully prepared by electric-explosive method.

Key words: electric-explosion method; high-entropy alloy; coating; deposition efficiency

Corresponding author: Zhu Liang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhul@lut.cn