

NbC 含量对钢表面 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 高熵合金组织和性能的影响

王兴阳¹, 王 虎²

(1. 唐山松下产业机器有限公司, 河北 唐山 063020;
2. 北华航天工业学院 材料工程学院, 河北 廊坊 065000)

摘 要: 为了研究 NbC 对高熵合金的硬度及耐磨性的影响, 利用等离子熔覆技术在 Q235 钢板上制备 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ ($x=0.1$ 、 0.2 、 0.3 、 0.4 , 摩尔比) 高熵合金熔覆层, 采用扫描电镜 (SEM) 附带能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、洛氏硬度计和湿砂橡胶轮式磨损试验机对熔覆层的组织形貌、析出相成分、物相结构、硬度和耐磨性进行了分析。结果表明, 熔覆层基体组织由 FCC+BCC 固溶体组成, 加入 C 和 Nb 元素后, 高熵合金的高熵效应并不能抑制 NbC 的析出, 熔覆层组织有 NbC 析出; 随着 (NbC) 摩尔比的增加, NbC 的形态由多边形块状向十字状枝晶结构和长条状结构转变, 且尺寸随之增大, 熔覆层的表面硬度和耐磨性不断提高, 当 (NbC) 的摩尔比达到 0.4 时, 熔覆层硬度提高了 21.3%; 当 (NbC) 摩尔比达到 0.3 时, 高熵合金熔覆层的耐磨性和高铬铸铁相当, 是熔覆层基体耐磨性的 3.3 倍。

关键词: 等离子熔覆; 高熵合金; 显微组织; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TG401

文献标识码: A

DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2022.06.002

Effect of NbC Content on Microstructure and Properties of $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ High Entropy Alloy on Steel Surface

WANG Xingyang¹, WANG Hu²

(1. Panasonic Welding Systems (Tangshan) Co., Ltd., Tangshan 063020, Hebei, China; 2. College of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: In order to study the effect of NbC on the hardness and wear resistance of high entropy alloy, $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, molar ratio) high entropy alloy cladding layer was prepared on Q235 steel by plasma cladding. The microstructure, composition of precipitated phase, phase structure, hardness and wear resistance were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), rockwell hardness tester and wet sand rubber wheel wear testing machine. The results show that crystal structure of the cladding layers are composed of a mixed structure of FCC+BCC solid solutions. After adding C and Nb elements, NbC has been precipitated in the cladding layers, which mean that the high entropy effect of the high entropy alloy does not inhibit the precipitation of NbC. The morphology of NbC changes from polygonal block to cross dendritic structure and long strip structure, and the size of NbC increases with the increasing of the molar ratio of (NbC). The surface hardness and wear resistance of the cladding layers improve continuously. When the molar ratio of (NbC) is 0.4, the hardness of the cladding layers increase by 21.3%. When the molar ratio of NbC is 0.3, the wear resistance of high entropy alloys reach the level of high-chromium iron, about 3.3 times of matrix alloy.

Key words: plasma cladding; high entropy alloy; microstructure; hardness; wear resistance

0 前言

目前,高熵合金的研究主要集中在合金系的探索以及合金元素对显微结构和性能的影响^[1-4],但对含碳和强碳化物形成元素的高熵合金的研究鲜有报道。对于铁基材料而言,碳元素对提高钢的性能起到了非常重要的作用,碳的作用主要表现为固溶强化、析出相强化。对于设计理念完全不同的高熵合金,碳是否能起到同样的作用,需要认真加以研究。由于高熵合金的系统混乱度很高,即系统有很高的熵值,使得大部分金属间化合物的析出受到了抑制,碳化物的析出也会受到抑制,有研究报道^[5-6]在高熵合金体系中加入碳,组织中并没有发现 Fe_3C 相,说明 Fe_3C 相的析出受到了抑制。强碳化物形成元素在高熵合金中是否能够析出,其组织形态的特点需要加以深入研究。强碳化物形成元素,如 Nb、V 等,由于和碳元素具有较高的亲和力,在合金中容易形成弥散态的 NbC 或 VC,对提高高熵合金的硬度及耐磨性具有重要作用。

本试验采用等离子熔覆技术在 Q235 钢板上制备 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ ($x=0.1、0.2、0.3、0.4$, x 为摩尔比) 高熵合金熔覆层,利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及其附带的能谱分析 (EDS) 分别对高熵合金熔覆层物相组成、组织形貌和析出相成分进行了分

析,同时对熔覆层进行了硬度和耐磨性测试,研究碳化物对熔覆层的组织结构、硬度以及耐磨性的影响。

1 试验材料与方法

采用纯度高于 99% 的 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Mn 金属粉,以及 Cr_3C_2 和 65% 的铌铁作为原材料,颗粒度为 74~149 μm (100~200 目)。等离子熔覆前用丙酮对 Q235 钢板表面除锈除污处理,为了降低基体对熔覆层的稀释作用,用 L5-400PC 等离子喷焊机在 Q235 钢板上制备 3 层高熵合金熔覆层,熔覆层形貌如图 1 所示,熔覆层成形较好,表面无裂纹气孔等缺陷。熔覆过程中采用高纯氩气作为保护气体,工艺参数见表 1。由于 Al 熔点低,在等离子熔覆过程中 Al 粉烧损严重,过渡到熔覆层中的铝含量约为经验值的 50%,因此在设计各元素的含量时应调整 Al 的含量,使得熔覆层实际成分接近等摩尔比。



图 1 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_{0.1}$ 高熵合金熔覆层外观形貌

表 1 等离子熔覆工艺参数

非转移弧 电压/V	非转移弧 电流/A	转移弧 电压/V	转移弧 电流/A	离子气体流 速/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	送粉气体流 速/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	保护气体流 速/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	送粉 电压/V	行走速度/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	摆动速度/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	摆动幅度/ mm
15~17	59~61	30~32	100	250~300	300~350	250~300	4.5~4.8	1.2	8	15

用线切割切取大小为 15 mm×15 mm 的试样,并将试样进行磨光、抛光、王水腐蚀。利用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对熔覆层晶体结构进行分析,测试条件为 Cu 靶,测量电压为 35 kV,测量电流为 30 mA,扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$,扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$;采用 S-3400N II 型扫描电镜 (SEM) 附带能谱仪 (EDS) 进行组织结构和微区成分分析;采用 HR-150 多功能数字硬度仪测

试熔覆层的硬度,载荷为 150 kg,加载时间 5 s,恢复时间 3 s,测量 5 次取平均值作为熔覆层的硬度;采用湿砂橡胶轮式磨损试验机进行磨粒磨损试验,磨损试样的尺寸为 57 mm×26 mm×13 mm,磨损过程中的载荷 100 N,预磨 1 000 转,精磨 3 000 转,磨损完成后用酒精洗净,接着用精密天平称量磨损失重,利用 SEM 观察磨损后的表面形貌特征,分析磨损机制。

2 结果及分析

2.1 相结构分析

图2为 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 熔覆层的XRD衍射图谱,可以看出,高熵合金基体组织为FCC+BCC固溶体结构,在基体中加入Nb和C元素后,熔覆层在原有FCC+BCC固溶体结构的基础上出现了NbC相的衍射峰,同时主峰FCC相附近出现了少量的 σ 相,经过对比X射线衍射PDF卡片, σ 相与 $\text{Fe}_{0.99}\text{Cr}_{1.01}$ 相的衍射峰较符合,并且随着(NbC)摩尔比含量的增加,FCC衍射峰的强度增加而BCC衍射峰强度略有下降,说明Nb和C元素的加入促进了FCC相的形成。

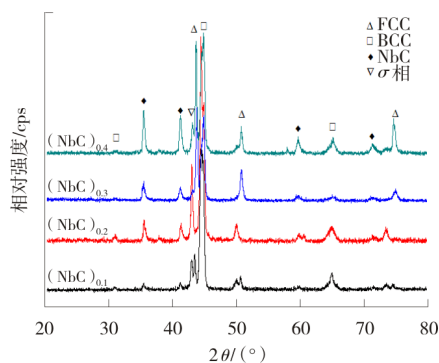


图2 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 熔覆层 X射线衍射图谱

2.2 组织形貌分析

为了研究高熵合金熔覆层中碳化物的分布情况,对加入Nb元素和C元素后的熔覆层进行了显微组织观察。图3为 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 熔覆层的显微组织照片,从图3可以看出,熔覆层中加入Nb元素和C元素后,熔覆层基体组织中有多边形块状、长条状和十字形枝晶状的析出相。对析出相做能谱分析,其结果如图4所示,可以看出析出相主要含有Nb和C元素,结合XRD分析可以得出,该析出相为NbC。当 $x=0.1$ 时,熔覆层组织中有少量多边形块状NbC析出,其尺寸小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,随着(NbC)摩尔比的增加,NbC形态逐渐由块状变为十字状枝晶结构和长条状,尺寸也不断增加,NbC的尺寸大多分布在 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$,NbC析出相主要分布在枝晶内部。

随着(NbC)摩尔比的增加,析出相形态和尺寸均发生变化的主要原因是在稳态生长条件下,NbC呈规则的块状八面体结构,当凝固偏离平衡凝固条件后,NbC的生长形态开始偏离八面体块状^[7]。导致NbC生长形态发生变化的因素主要是熔体的冷却速度,通常情况下,热量从初生晶核的棱角处散发,从而使该处的合金液有较大的过冷度,导致熔体中碳化物在

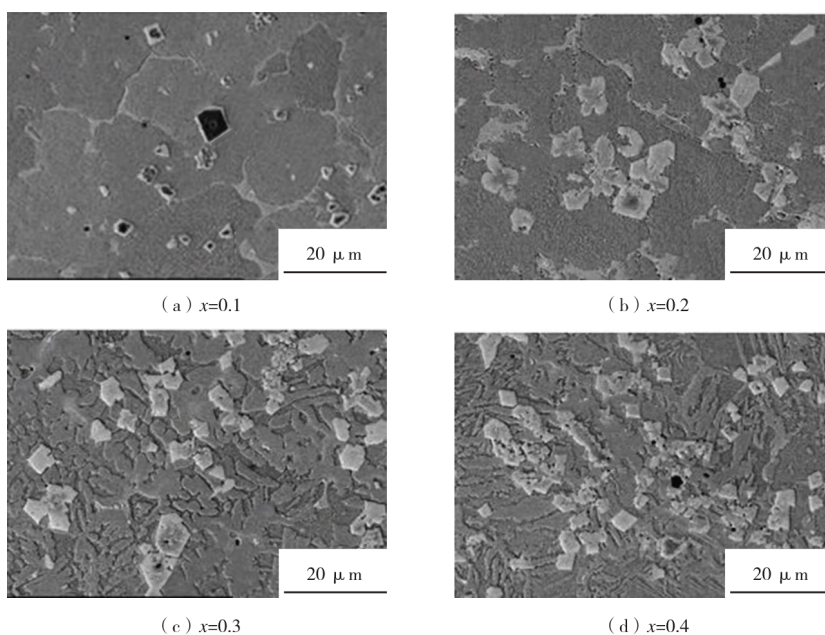
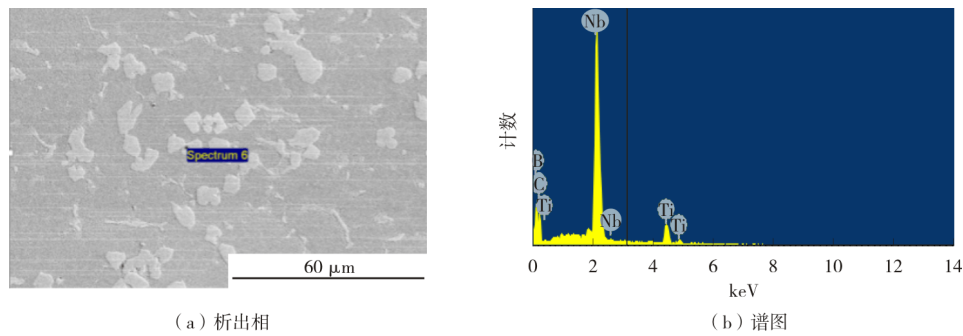


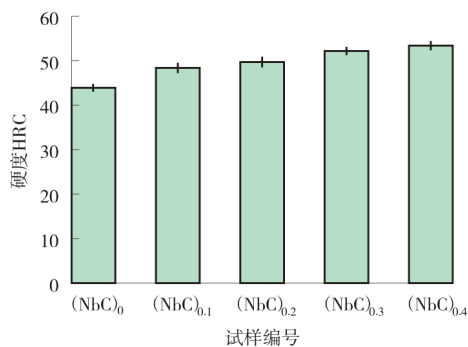
图3 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 高熵合金熔覆层显微组织

图4 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_{0.2}$ 熔覆层中析出相 EDS 分析结果

顶点和棱角处富集, 而外表面中心处的碳化物相对贫乏, 因此碳化物在顶点与外表面生长的各向异性加剧, 同时随着碳化物的生长, 从顶点到其外表面的扩散距离增大, 这也加剧了碳化物生长速度的各向异性, 从而导致八面体向枝晶转变^[8]。

2.3 显微硬度分析

图5为 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 高熵合金熔覆层表面硬度值, 可以看出, 当熔覆层中不含 NbC 时硬度为 44.1HRC, 随着 (NbC) 摩尔比的增大, 高熵合金熔覆层的硬度不断增加, 当 (NbC) 的摩尔比增加到 0.4 时, 熔覆层的硬度达到 53.5HRC, 与基体硬度相比, 硬度提高了 21.3%。从试验结果可以得出, NbC 的析出对提

图5 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 熔覆层表面硬度值

高熔覆层硬度起重要作用。

对 NbC 强化机理进行分析, 首先在熔覆过程中, 有少量 Nb 和 C 固溶到基体中, 使合金晶格畸变程度增大, 提高了固溶强化作用; 其次熔覆层组织中不同形态的 NbC 对位错线的运动起到了阻碍作用, 提高位错线开动的作用力, 从而起到第二相弥散强化作用; 而且合金中析出的 NbC 与熔覆层基体间的热膨胀系数不同导致两者收缩不一致, 使增强相与基体的结合处产生较大应力^[9-11], 造成该区域位错密度增加, 能够有效提高合金硬度。

2.4 熔覆层耐磨性分析

对 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 熔覆层进行磨粒磨损试验, 选取高铬铸铁堆焊合金作为对比试样, 高铬铸铁的主要成分见表2, 磨损试验结果见表3。对数据进行整理, 定义相对耐磨性=高铬铸铁的磨损失重量/高熵合金的磨损失重量, 各熔覆层相对耐磨性如图6所示。

表2 高铬铸铁主要成分 %

$w(\text{Cr})$	$w(\text{C})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{Fe})$
11.2	2.6	1.2	83.7

表3 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 熔覆层磨损试验结果

编号	合金种类	预磨后质量/g	精磨后质量/g	磨损失重/g
Cr	高铬铸铁	118.521 83	118.060 14	0.461 69
$(\text{NbC})_0$	AlCoCrCuFeNiMn	134.008 32	132.498 29	1.510 03
$(\text{NbC})_{0.1}$	$\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_{0.1}$	137.526 58	136.689 18	0.837 40
$(\text{NbC})_{0.2}$	$\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_{0.2}$	134.760 09	134.017 42	0.742 67
$(\text{NbC})_{0.3}$	$\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_{0.3}$	139.669 30	139.213 54	0.455 76
$(\text{NbC})_{0.4}$	$\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_{0.4}$	144.152 45	143.687 55	0.454 90

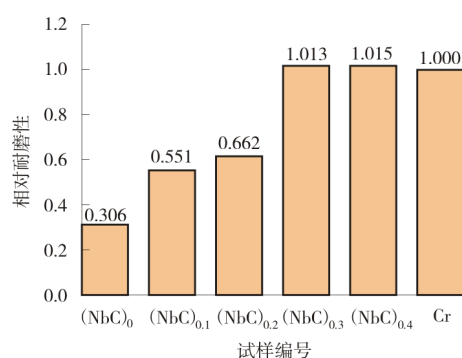


图 6 不同熔覆层的相对耐磨性

从图 6 可以看出,随着 (NbC) 摩尔比的增加,合金熔覆层的相对耐磨性逐渐增强,且当 (NbC) 的摩尔比达到 0.3 时,高熵合金的相对耐磨性大幅度提升,其耐磨性能与高铬铸

铁相当,与没有添加 Nb 元素和 C 元素的高熵合金相比,耐磨性提高了 3.3 倍,这表明, NbC 相能够大幅度提高高熵合金熔覆层的耐磨性。当 (NbC) 的摩尔比达到 0.4 时,熔覆层的相对耐磨性与 (NbC) 的摩尔比为 0.3 时相当,提升并不明显。

图 7 为 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 高熵合金熔覆层磨损后形貌的显微照片,由图 7 可以看出,随着 NbC 硬质相的增多,犁沟的深度和宽度不断减小,且局部区域有剥落的现象。从耐磨理论上分析, NbC 不仅起到了良好的支架作用,而且当磨粒向前移动时, NbC 迫使磨粒离开犁沟,从而抑制犁沟的进一步扩展,从而减少磨损量,提高熔覆层的耐磨性。

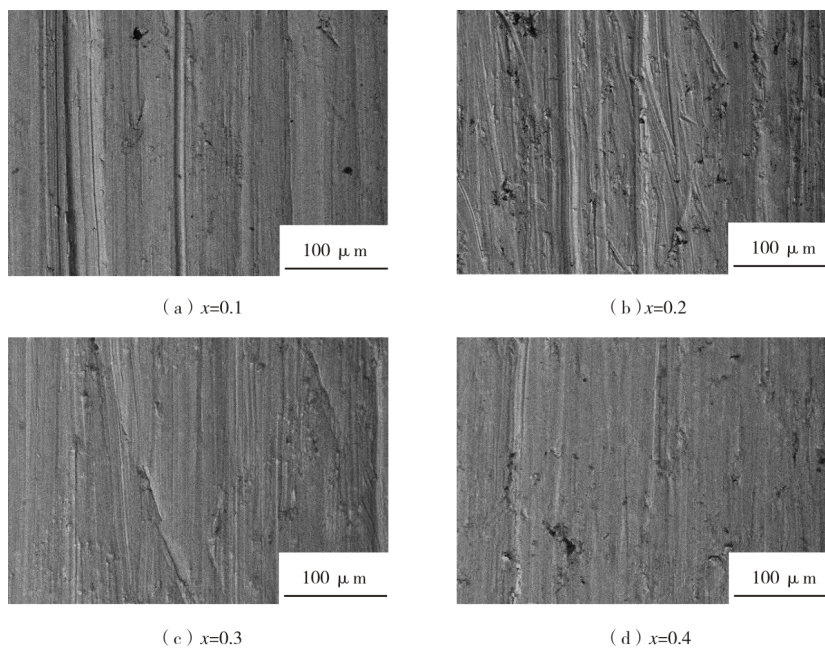


图 7 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 高熵合金熔覆层磨损形貌

3 结 论

(1) Q235 钢表面 $\text{AlCoCrCuFeNiMn}(\text{NbC})_x$ 高熵合金熔覆层基体组织由 FCC+BCC 固溶体组成,加入碳元素和铌元素后,高熵合金的高熵效应并不能抑制 NbC 的析出,熔覆层组织有 (NbC) 析出。

(2) 随着 (NbC) 摩尔比的增加, NbC 的形态由多边形的块状向十字状枝晶结构和长条状结构转变,且尺寸增大。

(3) 随着 (NbC) 摩尔比增加,熔覆层硬度不断提高,当 (NbC) 摩尔比达到 0.4 时,熔覆层硬度提高 21.3%,熔覆层耐磨性能不断提高,当 (NbC) 摩尔比达到 0.3 时,高熵合金熔覆层耐磨性与高铬铸铁相当,是熔覆层基体耐磨性的 3.3 倍。

参考文献:

- [1] LAROSA C R, SHIH M, VARVENNE C, et al. Solid solution strengthening theories of high-entropy alloys [J]. Materials Characterization, 2019(151): 310–317.

- [2] XIAO Y, ZOU Y, MA H, et al. Nanostructured NbMoTaW high entropy alloy thin films: high strength and enhanced fracture toughness[J]. Scripta Materialia, 2019(168):51-55.
- [3] WAN H X, SONG D D, SHI X L, et al. Corrosion behavior of Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25} high-entropy alloy coating via 3D printing laser cladding in a sulohur environment [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021(60):197-205.
- [4] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy [J]. Journal of Alloys and compounds, 2011(509):6043-6048.
- [5] 王智慧, 秦晓婷, 贺定勇, 等. 等离子熔覆 CoCrFeMn-NiC_x 高熵合金的组织结构[J]. 中国表面工程, 2014(4):64-69.
- [6] 王虎, 王智慧, 李红波, 等. 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[J]. 表面技术, 2018, 47(8):271-275.
- [7] 付志强. AlCrFeNi-M 系高熵合金及其复合材料组织与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [8] 黄祖凤, 张冲, 唐群华, 等. WC 颗粒对激光熔覆 Fe-CoCrNiCu 高熵合金涂层组织与硬度的影响[J]. 中国表面工程, 2013(1):13-19.
- [9] 李晓林, 崔阳, 肖宝亮, 等. V-N 微合金钢在线快速感应回火工艺中 V(C, N)析出强化机制[J]. 金属学报, 2018, 54(10):1368-1376.
- [10] 何骏阳. 合金化对 FeCoNiCr 系高熵合金组织及力学性能的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [11] 刘爽, 唐广波, 李激光, 等. 超高强度钢中复合 MC 型颗粒的沉淀析出及强化机制[J]. 钢铁, 2014, 49(3):68-73.

作者简介: 王兴阳 (1989—), 男, 满族, 河北承德人, 硕士, 工程师, 现主要从事焊接技术的研发工作。

收稿日期: 2022-01-18

编辑: 黄蔚莉

《焊管》期刊“新能源”栏目征稿启事

实现碳达峰、碳中和, 是我国贯彻新发展理念、构建新发展格局、推动高质量发展的内在要求, 是党中央统筹国内国际两个大局作出的重大战略决策。随着全球能源危机日趋严峻, 能源利用结构正逐步从化石燃料向低碳、无碳的新型能源过渡和转变。同时, 新型能源的生产、存储以及运输等相关技术和设备的研究逐步成为热点。为此, 本刊拟在原有栏目的基础上增设“新能源”栏目, 为加快能源转型、实现双碳目标提供技术交流和支撑。现就该栏目进行征稿, 具体要求如下。

一、征稿内容

- (1) 天然气管道掺氢/纯氢输送适用性研究及关键技术。
- (2) 氢气输送管道技术发展现状、工艺设计及经济性分析。
- (3) 输氢管道完整性评价、失效分析和防控措施。
- (4) 超临界二氧化碳长距离管道输送技术研究现状及关键技术。
- (5) 地热管道应用现状及存在的问题。
- (6) 新能源管道技术应用及设备开发。

二、征文要求

1. 论文必须是从未在正式刊物上发表过的, 不得一稿多投, 稿件投出前请务必确认稿件内容不涉及保密信息和其他违法违规问题, 以6 000字以内为宜。
2. 论文应包含题目、作者、单位、中英文摘要、关键词、正文、参考文献以及作者简介。
3. 论文题目要求简明扼要, 不超过20字为宜; 文章摘要应包含目的、方法、结果、结论四要素, 300字以内, 关键词5个左右。
4. 参考文献格式应符合参考文献著录格式的标准要求, 不少于20条。
5. 来稿请注明“新能源”征稿。

三、投稿方式

请登录本刊网站在线注册投稿, 网址: <http://www.hgqks.com>。

如需咨询, 请拨打电话或发送邮件, E-mail: hgqks@vip.163.com。

编辑部电话: (0917) 3398448