

# 基于 Cu 表面原位制备高熵合金涂层的研究

李智龙<sup>1</sup>, 侯利锋<sup>1</sup>, 卫 欢<sup>1</sup>, 李永刚<sup>1</sup>, 王海洋<sup>1</sup>, 卫英慧<sup>1,2</sup>

(1 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2 山西工程技术学院, 山西 阳泉 045000)

**摘 要:** 利用机械合金化法在纯 Cu 表面原位制备 NiCoFeCuCr 高熵合金涂层, 采用 XRD、SEM 和 EDS 对涂层的物相、显微组织及成分进行分析, 研究球磨时间对涂层组织结构的影响, 并分析了涂层的形成机理。结果表明: 适当延长球磨时间有利于提高涂层的厚度和致密度, 当球磨时间达到 5 h 时, 涂层最为致密, 厚度约为 40  $\mu\text{m}$ , 且此时涂层与基体之间发生扩散而形成冶金结合。涂层的形成主要经历了合金粉末的镶嵌、冷焊、扩散和涂层的加工硬化 4 个阶段。

**关键词:** 机械合金化; 高熵合金; 涂层

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0305-06

高熵合金 (high entropy alloy, HEA) 一般是由 5 种或 5 种以上的元素按照等原子比或接近等原子比合金化, 其中主要元素的原子分数介于 5% 与 35% 之间, 而次要元素含量则小于 5%, 其混合熵高于合金的融化熵, 形成简单固溶体的一类合金<sup>[1-3]</sup>。随着高熵合金的发展, 四元和三元合金同样可以形成简单无序固溶体<sup>[4,5]</sup>。根据 Gibbs 自由能公式:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中,  $\Delta G_{\text{mix}}$  为自由能,  $\Delta H_{\text{mix}}$  为混合焓,  $T$  为热力学温度,  $\Delta S_{\text{mix}}$  为混合熵。混合熵越高, 越能显著降低系统的自由能, 因此也降低合金内有序化和偏析的趋势, 有利于无序固溶体的形成, 而且更加稳定。Zhang 等研究表明形成高熵合金的组元满足  $\Omega \geq 1.1$ ,  $\delta \leq 6.6\%$ , 其中

$$\Omega = T \Delta S_{\text{mix}} / |\Delta H_{\text{mix}}| \quad (2)$$

$\delta$  为原子尺寸因素<sup>[3]</sup>。目前研究最典型的高熵合金有 fcc 结构的 NiCoFeCuCr<sup>[1]</sup> 和 bcc 结构的 CoCrFeNiAl<sup>[6]</sup>。高熵合金主要以简单固溶体结构存在, 组成元素在原子半径和晶体结构等方面的差异, 赋予其优异的综合性能, 如高强度、高硬度、高耐磨、高电阻率、高热阻、耐高温氧化、耐腐蚀、耐高温软化等。目前采用真空熔炼<sup>[7]</sup>或粉末冶金<sup>[8]</sup>等方法可以制备块体高熵合金, 但无法避免成分偏析、缩孔、孔隙等缺陷, 样品尺寸和形状也受到较大限制; 高熵合金涂层的制备方法有激光熔覆<sup>[9]</sup>, 电化学沉积<sup>[10]</sup>, 磁控溅射<sup>[11]</sup>, 热喷

涂<sup>[12]</sup>, 等离子喷涂<sup>[13]</sup>等, 这些方法制备条件苛刻, 仪器昂贵, 所得涂层应力较大。因此探索新的易实现工业化的制备方法对拓展高熵合金的应用范围具有重要意义。

机械合金化 (mechanical alloying, MA) 是通过磨球对粉末颗粒产生反复而强烈地撞击和碾压作用, 使颗粒反复经历冷焊、断裂、再冷焊和再断裂过程, 导致颗粒原子间扩散或发生固态反应, 从而获得所需合金化粉末的一种粉体制备技术<sup>[14]</sup>。近年来, 这种方法被应用到块体金属表面制备合金涂层。Romankov 等采用 MA 法分别在钛合金表面制备了 Al 和 Ti-Al 涂层<sup>[15]</sup>, 在纯铝和钛表面制备了 TiN 涂层<sup>[16]</sup>, 在不锈钢表面制备了  $\text{LaPO}_4$  涂层<sup>[17]</sup>, 在纯铝和铜表面制备了 SiC 涂层<sup>[18,19]</sup>; Révész 等在纯铜表面制备了 Ti-Zr 复合涂层<sup>[20]</sup>; Gupta 等在低碳钢表面制备了 Fe-Si 纳米晶涂层<sup>[21]</sup>; Farahbakhsh 等在镍球表面制备出 Ni-Cu 涂层<sup>[22]</sup>; Yazdani 等在纯铝表面制备了 Ni 和 SiC 涂层<sup>[23]</sup>; Shen 等在钛合金表面制备了 Ti-Cr 以及 Ti-Cu 阻燃涂层<sup>[24]</sup>, 在纯铜表面制备了 W-Cu 复合涂层<sup>[25]</sup>等。与传统制备涂层方法相比, 基于 MA 的表面涂层制备方法具有成本低廉、对设备要求简单、工艺灵活、耗时较短、基体表面不需特殊处理、常温常压、大气环境下就可以进行等优点。但采用 MA 法制备高熵合金涂层还少有报道。

纯铜具有良好的导电性、导热性、延展性和易加工性能, 是一种重要的工程材料。然而铜的硬度低,

收稿日期: 2017-01-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51374151); 山西省科技重大专项资助项目 (20111101053); 2014 年度山西省煤基重点科技攻关项目 (MC2014-02)

作者简介: 李智龙, 男, 1990 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: lizhilong90@126.com

耐磨性差等缺点,限制了其应用范围。在铜表面制备高熵合金涂层,既保留了基体优异性能又能提高材料表面性能。本实验以纯铜为基体,采用 MA 法制备 NiCoFeCuCr 高熵合金涂层,研究不同球磨时间对涂层组织结构的影响,分析涂层的形成机理。

## 1 实 验

**高熵合金粉末的制备:**实验原料采用粒度为 75  $\mu\text{m}$ ,纯度均高于 99%(质量分数)的 Ni、Co、Fe、Cu、Cr 金属粉末,按照等原子比配制合金,采用 QM-3SP4 行星式球磨机在氩气保护下进行球磨实验,转速 300 r/min,球料比 10:1,无水乙醇为过程控制剂,球磨时间 30 h。

**涂层的制备:**将 10 mm×10 mm×3 mm 的铜板(Cu>99.9%)在真空退火炉中退火,退火温度为 700  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 2 h,以消除机械加工的影响,获得晶粒尺寸约为 50  $\mu\text{m}$ 。退火后用砂纸将表面打磨平整,无水乙醇超声清洗,然后将铜板、制备得到的高熵合金粉末和不锈钢球一起放入球磨罐中,不锈钢球和铜板的总质量与粉末的质量比为 10:1,球磨转速为 500 r/min,球磨时间为 0~7 h。

利用 D-3500 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,石墨单色器)对涂层进行物相分析,扫描范围为 40°~100°,扫描速率为 0.02°/s;用 TESCANVEGA3 型扫描电子显微镜及能谱仪对涂层横截面与表面形貌以及成分进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高熵合金粉体

球磨不同时间后粉体的 XRD 图谱如图 1 所示。由图可知,按等原子比混合的原始粉末的 XRD 图中出现各组成元素的衍射峰,表明原始粉末中各粉体结

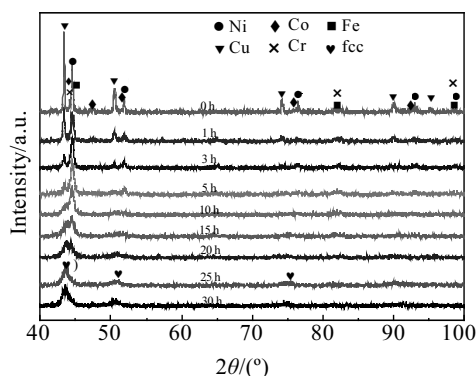


图 1 NiCoFeCuCr 合金粉末不同球磨时间的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NiCoFeCuCr alloy powders with various milling time

表 1 合金元素的相关特征参数

| Table 1 Characteristic parameters of alloying elements |       |                        |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|-------|------------------------|-------|-------|-------|
| Element                                                | Ni    | Co                     | Fe    | Cu    | Cr    |
| Melting point/K                                        | 1728  | 1768                   | 1811  | 1358  | 2136  |
| Atomic radius/nm                                       | 0.125 | 0.125                  | 0.124 | 0.128 | 0.125 |
| Lattice constant/nm                                    | 0.352 | $a=0.251$<br>$c=0.407$ | 0.287 | 0.361 | 0.287 |
| Crystal structure                                      | fcc   | hcp                    | bcc   | fcc   | bcc   |

晶状况良好。随球磨时间的延长(1~10 h),衍射峰强度减弱,Fe、Cr、Co 的衍射峰都湮没在背底中,Cu 的衍射峰下降较明显;15 h 以后,在 43.7°、51°和 75°附近出现较宽化的衍射峰,且随时间再延长,43.7°处的衍射峰略向左发生偏移,25 h 以后衍射峰的位置和峰强变化不大。球磨过程中,合金粉末受弹丸强烈的碰撞和挤压变形,反复经历冷焊、破碎、再冷焊和再破碎,由于晶粒细化和晶格畸变,衍射峰减弱且明显宽化;同时变形过程中,不断出现新的表面,加快了各元素之间的扩散<sup>[14]</sup>。Chen 等<sup>[26]</sup>研究了 MA 过程中元素竞争,指出合金化顺序与元素的熔点有关,熔点越低元素越容易合金化;而当元素的熔点接近时,硬脆的合金元素优先合金化。因此按照上述关系 NiCoFeCuCr 系粉体的合金化顺序为 Cu、Co、Ni、Fe、Cr,所以 Cu 在 MA 初期先合金化导致其衍射峰强度较 Ni 下降明显。Guo 等<sup>[27]</sup>采用熔炼的方法假设 Ni 为溶剂,Co、Fe、Cu、Cr 为溶质,得到 CoNi,CoFeNi,CoCrFeNi 和 CoCrCuFeNi 的物相均为 fcc 结构。由表 1 可知假设 Ni 为基体,其他元素取代 Ni 原子后会使晶面间距增大,衍射峰将向左偏移。图 1 中球磨 25 h 后形成简单面心立方(fcc)固溶体,(111)晶面的衍射角为 43.7°,介于 Cu(43.3°)和 Ni(44.5°)之间。与 Yeh 熔炼<sup>[1]</sup>和 Zhang 激光熔覆<sup>[9]</sup>制备的 NiCoFeCuCr 高熵合金的结果一致。

### 2.2 铜基体表面高熵合金涂层

#### 2.2.1 涂层宏观形貌

图 2 为不同球磨时间后纯铜的宏观形貌。由图可知,球磨 5 min 后试样在弹丸的撞击及挤压作用下,表面失去了金属光泽,但仍很平整,表面形成合金涂层较薄且没有覆盖铜基体表面。15 min 后表面较为平整,被少量粉体覆盖。0.5 h 后试样发生严重变形,棱角在弹丸强烈的撞击下发生变形“卷”向表面,较多的粉体冷焊在铜基体,表面很粗糙。1 h 后表面已全部被粉体覆盖。随着球磨时间的延长,弹丸不断撞击基体表面,表面沉积的合金层在压延和焊合的过程中越来越致密,涂层表面的粗糙度相对减小而趋于光滑,并且有更多的高熵合金粉末焊合于基体表面。5 h 后棱角边缘凸出来的地方变形最大,涂层最致密连续。7 h

后涂层表面出现剥落现象。

### 2.2.2 涂层物相分析

图 3 为纯铜添加 HEA 合金粉末球磨不同时间后的 XRD 图谱, 为便于比较, 将 HEA 粉末的 XRD 图谱也列于图中。由图可知, HEA 粉末的衍射峰位置与基体纯铜接近向右偏移, 与图 1 结果一致。处理 5 min 后基体铜的衍射峰很强, 左右对称, 表明基体表面形成的高熵合金涂层较薄。15 min 后基体的峰明显减弱, 最强峰不对称, 说明表面已覆盖一定量的粉体。随着时间延长基体峰逐渐减弱, 不对称现象也越来越明显, 表明涂层也越来越厚, 5 h 后基体峰最弱, 涂层最厚。7 h 后基体的峰又增强, 可能是因为球磨时间越长, 表面加工硬化现象严重, 致使涂层剥落。

### 2.2.3 涂层形貌及成分分析

纯铜添加 HEA 合金粉末球磨不同时间后表面形貌如图 4 所示。从图中可以看到, 球磨初期表面的涂层疏松, 粉末呈颗粒状附着在基体表面, 颗粒间的空隙较明显, 如图 4a~4d 所示。球磨时间越长表面涂层越来越均匀、致密和连续, 7 h 后表面出现涂层脱落(图 4i、4j 所示)。图 5 为涂层横截面形貌, 15 min 后仅有少量粉体呈颗粒状附着在基体表面, 颗粒较疏松, 分布不均匀, 如图 5a 所示。随着球磨时间增加, 粉末通过磨球与基体的碰撞机械结合于基体表面, 颗粒间隙

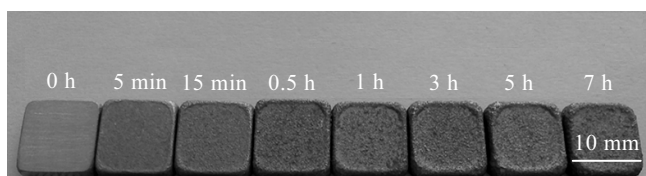


图 2 纯铜不同球磨时间后的宏观形貌

Fig.2 Morphologies of pure copper after various milling times

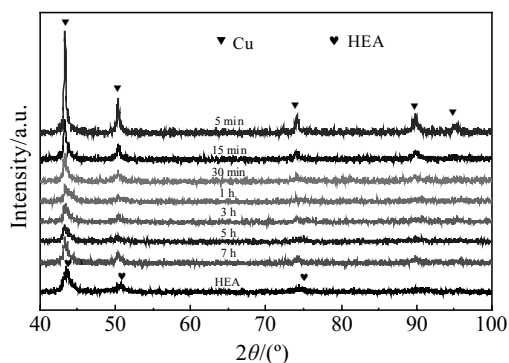


图 3 不同球磨时间下涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of HEA coatings at various milling time

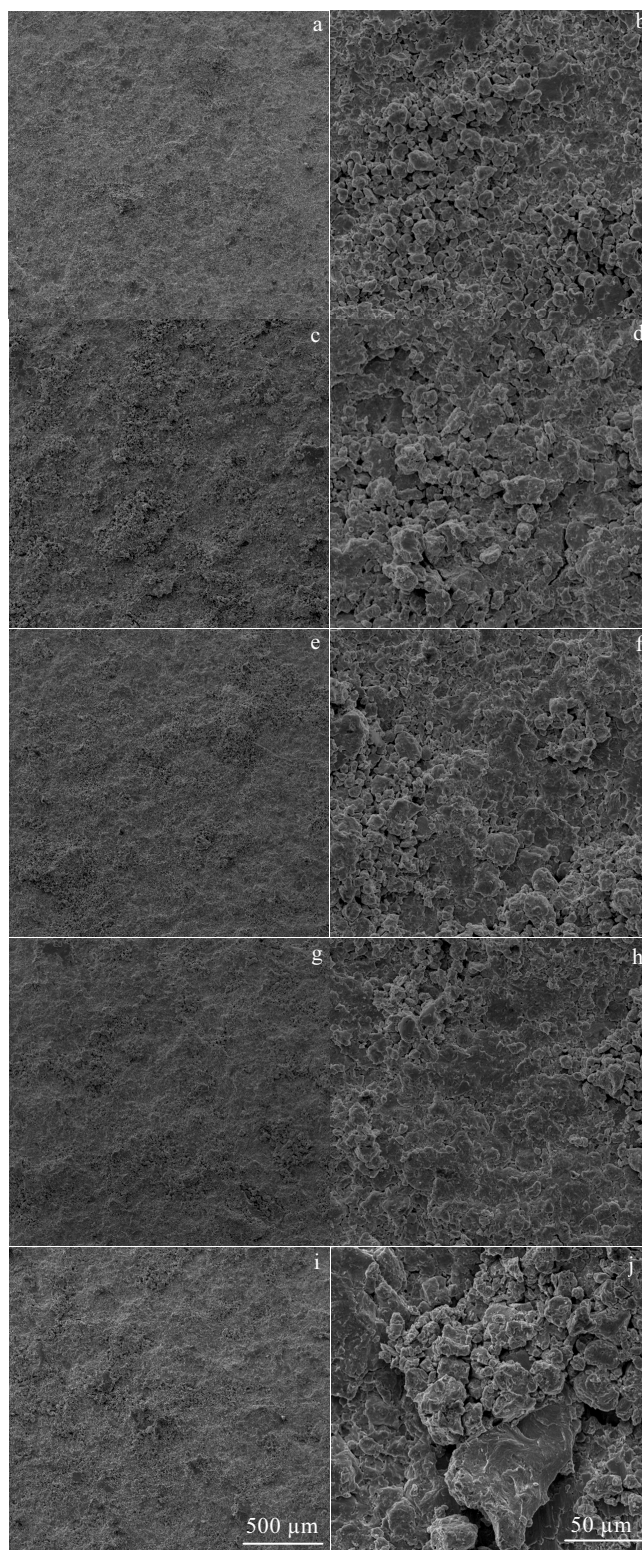


图 4 纯铜添加 HEA 合金粉末在不同球磨时间后表面形貌及其对应的放大图

Fig.4 Morphologies of the surface coatings after various milling time: (a) 15 min, (c) 1 h, (e) 3 h, (g) 5 h, (i) 7 h and (b), (d), (f), (h), (j) are high magnifications corresponding (a), (c), (e), (g), (i), respectively

越来越小, 并被压延在基体表面, 涂层在弹丸撞击下变得致密, 厚度也逐渐增加, 如图 5b、5c 和 5d 所示。5 h 后涂层厚度达最大值, 平均约为 40  $\mu\text{m}$ , 如图 5e 所示。球磨过程中粉末不断被弹丸带到基体表面, 通过磨球与基体发生碰撞摩擦, 使粉末变形压延在基体表面产生冷焊, 同时在弹丸撞击过程中与基体结合不致密的粉体会被弹丸带离基体。球磨初期, 基体表面冷焊占主导作用, 随着球磨时间延长涂层越来越致密, 5 h 后涂层厚度达到最大值。7 h 后由于表面加工硬化,

涂层开始出现裂纹, 慢慢剥落, 见图 5f。

处理 5 h 后涂层横截面线扫结果如图 6 所示, 涂层内各元素强度波动很小, 表明各种元素分布均匀, 涂层内 A 点的能谱分析 (EDS) 结果见表 2, 各元素原子分数接近 20%, 为等原子比高熵合金。涂层与基体之间无明显界限, 结合紧密, 线扫描在界面处有明显的过度趋势, 说明了涂层内各元素与基体之间发生扩散, 扩散层约为 6  $\mu\text{m}$ , 为冶金结合。

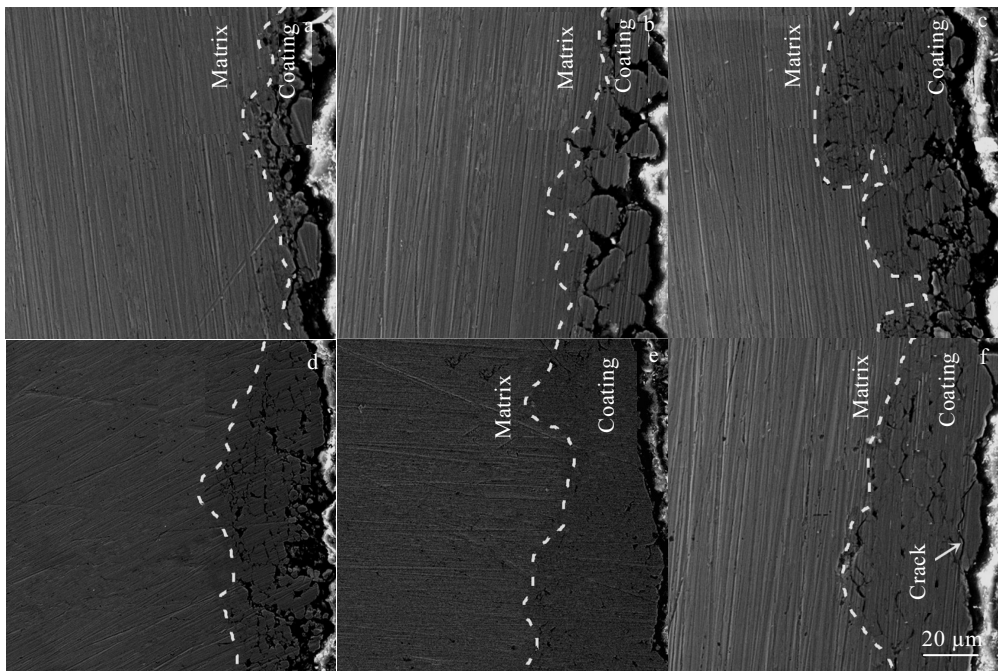


图 5 纯铜添加 HEA 合金粉末球磨不同时间后横截面形貌:

Fig.5 Cross sectional images of coating layer at various milling time: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 3 h, (e) 5 h, and (f) 7 h

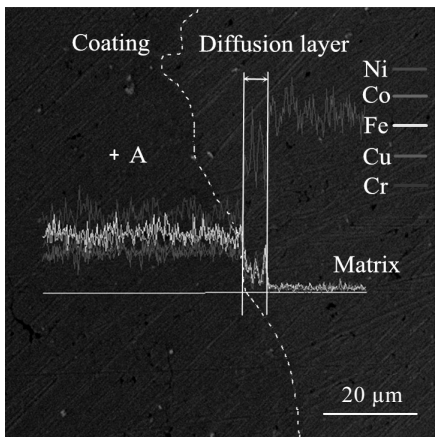


图 6 球磨 5 h 后涂层横截面能谱分析

Fig.6 EDS analysis of the cross-section of coating after milling for 5 h

表 2 图 6 中 A 点成分分析

| Table 2 Chemical composition of point A in Fig.6 |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Element                                          | Ni    | Co    | Fe    | Cu    | Cr    |
| $\omega/\%$                                      | 19.41 | 20.29 | 19.55 | 22.95 | 17.80 |
| at%                                              | 19.12 | 19.92 | 20.25 | 20.90 | 19.81 |

### 2.3 涂层形成机理

采用机械合金化法制备了 HEA 涂层, 涂层的形成机理分为 4 个阶段。

(1) 镶嵌: 球磨初期, 基体表面与磨球直接强烈摩擦, 产生不均匀塑性变形, 表面变的凸凹不平, 有利于粉末的镶嵌。磨球在罐内滚动, 表面被 HEA 粉包覆, 磨球与基体碰撞瞬间, 粉体嵌入基体。此时形成的涂层较薄, 不连续, 组织疏松, 空洞较多, 如图 7a 所示。

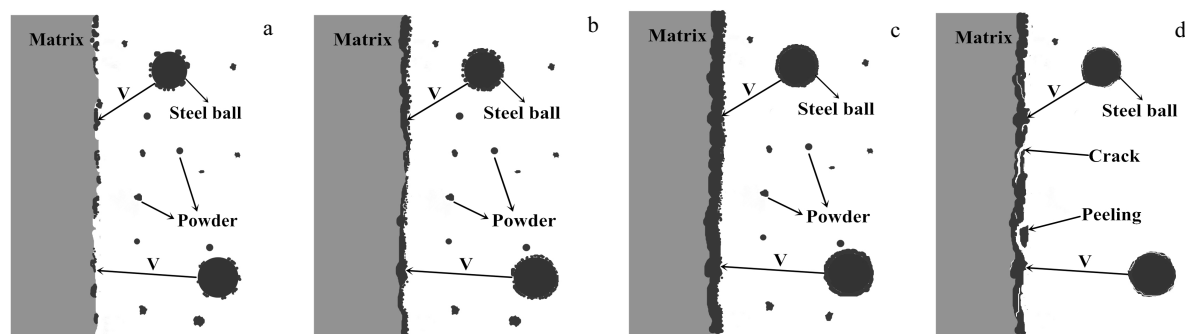


图7 涂层形成机理示意图

Fig.7 Schematic illustration of the mechanism of the coating formation: (a) particles are hammered into substrate, (b) powders are deposited on substrate through cold welding, (c) elements diffuse between the coating and the substrate, and (d) work hardening leads to spalling fatigue.

(2) 形成致密的冷焊层: 随着球磨时间的延长, 大量的粉末颗粒不断地被引入基体表面, 通过机械沉积在基体表面的涂层逐渐被压实, 粉末与基体之间发生冷焊结合。同时结合力较弱的粉末颗粒, 在弹丸碰撞时会剥落、破碎。这个阶段的冷焊速率大于破碎速率, 涂层会逐渐变厚且越来越致密, 如图 7b 所示。

(3) 涂层中元素的扩散: 基体表面受弹丸撞击发生塑性变形, 储存了大量应变能, 提升了原子的跳动频率。同时强烈变形会使基体表面产生大量的非平衡缺陷, 为原子扩散提供通道。磨球与基体碰撞时将动能转化为基体内能, 提高了表面局部温度, 为原子的扩散及反应提供能量<sup>[28]</sup>, 如图 7c 所示。

(4) 涂层产生加工硬化: 球磨时间过长, 磨球冲击已形成的涂层, 大量机械能输入, 使涂层内部产生应力, 当应力达到一定数值时, 涂层表面开始加工硬化, 出现微裂纹, 甚至剥落, 如图 7d 所示。

### 3 结论

1) 将等原子比 Ni、Co、Fe、Cu、Cr 粉体混合球磨 25 h 制备得到具有简单 fcc 结构的 NiCoFeCuCr 高熵合金固溶体。

2) 采用 MA 法在纯 Cu 表面球磨 5 h 制备了厚度约为 40 μm 的 HEA 涂层, 与基体结合较好, 涂层内各种元素向基体发生了扩散。

3) 随着球磨时间的延长, 涂层的形成主要经历了合金粉末的镶嵌、冷焊、扩散和涂层的加工硬化 4 个阶段。

#### 参考文献 References

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering*

*Materials*[J], 2004, 6(5): 299

[2] Yu Yuan(于源), Xie Faqin(谢发勤), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 862

[3] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1

[4] Guo W, Dmowski W, Noh J Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44(5): 1994

[5] Lucas M S, Wilks G B, Mauger L *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 100(25): 251 907

[6] Zhou Y J, Zhang Y, Wang F J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(24): 241 917

[7] Xu X D, Liu P, Guo S *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 84: 145

[8] Qiu X W. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 555: 246

[9] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Materials & Design*[J], 2011, 32(4): 1910

[10] Yao C Z, Zhang P, Liu M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(28): 8359

[11] Dolique V, Thomann A L, Brault P. *IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 2011, 39(11): 2478

[12] Wang L M, Chen C C, Yeh J W *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 126(3): 880

[13] Ang A S M, Berndt C C, Sesso M L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46(2): 791

[14] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(1): 1

[15] Romankov S, Sha W, Kaloshkin S D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(6): 3235

[16] Romankov S, Komarov S V, Vdovichenko E *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard*

- Materials*[J], 2009, 27(2): 492
- [17] Komarov S V, Romankov S E, Son S H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(21): 5180
- [18] Romankov S, Hayasaka Y, Shchetinin I V *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(11): 5032
- [19] Romankov S, Hayasaka Y, Shchetinin I V *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(9): 3455
- [20] Révész Á, Takacs L. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(20): 3026
- [21] Gupta G, Mondal K, Balasubramaniam R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 482(1): 118
- [22] Farahbakhsh I, Zakeri A, Manikandan P *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(7): 2830
- [23] Yazdani A, Zakeri A. *Powder Technology*[J], 2015, 278: 196
- [24] Li B, Ding R, Shen Y *et al. Materials & Design*[J], 2012, 35: 25
- [25] Meng Y F, Shen Y F, Chen C *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 282: 757
- [26] Chen Y L, Hu Y H, Hsieh C A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1-2): 768
- [27] Guo S, Ng C, Wang Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 583: 410
- [28] Hou Lifeng(侯利锋), Wang Lei(王磊), Wei Yinghui(卫英慧) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2014, 35(1): 175

## In-situ Synthesis of High Entropy Alloy Coating on Copper Surface Using Mechanical Alloying Method

Li Zhilong<sup>1</sup>, Hou Lifeng<sup>1</sup>, Wei Huan<sup>1</sup>, Li Yonggang<sup>1</sup>, Wang Haiyang<sup>1</sup>, Wei Yinghui<sup>1,2</sup>

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, China)

**Abstract:** NiCoFeCuCr high entropy alloy coatings were in-situ synthesized on the copper surface using mechanical alloying (MA) method. The phase composition and microstructure of the coatings were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The formation mechanism of the coatings was studied. Results show that increasing of milling time can enhance the thickness and densification of the coating. The densest and the most uniform coating, with an average thickness of 40  $\mu\text{m}$ , are synthesized after MA for 5 h, metallurgically bonding with the copper substrate. The formation mechanism of the coating can be simplified as follows: (1) Particles are hammered into substrate; (2) Powders are deposited on substrate through cold welding; (3) Elements diffuse between the coating and the substrate; (4) Work hardening leads to spalling fatigue.

**Key words:** mechanical alloying; high entropy alloy; coating

---

Corresponding author: Hou Lifeng, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018683, E-mail: houlifeng@tyut.edu.cn