

Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层的组织 与高温抗氧化性能

陈志培, 任晓娜, 汪 鹏, 王 耀, 葛昌纯

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用高速激光熔覆技术在锆合金棒表面制备了Y-Hf共掺杂的AlCrFeNiCu高熵合金涂层。对涂层的组织结构、显微硬度和耐高温氧化性进行了测试和分析。结果表明: 涂层底部与基体之间存在元素的相互扩散, 热影响区宽约35 μm, 涂层的组织主要由黑色的枝晶区和灰白色的枝晶间区组成。涂层成分均匀, 硬度高达830 HV, 高熵合金特有的固溶强化、晶格畸变和慢扩散效应是涂层具有高硬度的主要原因。在1200 °C下氧化90 min后仍能保持涂层的结构完整性, 涂层具有较低的氧化速率, 氧化过程遵循生长动力学曲线, 表面的氧化物主要由Al₂O₃和Cr₂O₃组成, 提高了锆合金的高温抗氧化性。

关键词: 高熵合金; 高速激光熔覆; 涂层; 高温氧化; 燃料包壳管

中图法分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)12-3139-08

1 引言

核燃料包壳管是核反应堆安全的重要屏障, 其主要功能是盛装燃料芯块, 防止放射性裂变产物的泄露^[1-2]。在过去的几十年中, 锆合金包壳管已经成功地应用于轻水堆, 表现出了良好的抗辐照性能和耐腐蚀性能^[3-5]。目前传统的锆合金包壳管已经不能满足第4代核燃料元件的要求, 针对其在失水事故和超设计基础事故中抗事故能力较差的问题, 制备表面强化层是短时间内提高其事故容错能力的有效途径^[6]。

锆合金表面涂层常用的材料主要为金属和陶瓷材料, 代表性的如FeCrAl^[7-8]、Mo^[9-10]等金属, MAX相^[11]以及(SiC_x/SiC)^[12]等陶瓷材料。其中陶瓷类涂层与锆合金基体结合力较弱, 容易脱落; 以FeCrAl为代表的先进不锈钢材料具有改善燃料包壳管结构和其抗氧化性的能力。Field等^[13]发现Cr含量较高的FeCrAl合金具有较强的抗辐照能力, 但是会提升材料的韧脆转变温度, 影响加工性能。近年来, 一种由5种或5种以上元素以等摩尔或近等摩尔比组成的新型多主元金属材料高熵合金(high-entropy alloy, HEA)受到广泛关注, 它具有独特的成分设计和优异的综合性能, 已经在工程应用中展现出了巨大的潜力^[14]。激光熔覆技术是制备HEA涂层最常用的方法之一, 超高速激光熔覆技术(high-speed laser cladding, HSLC)解决了传统激光熔覆对基体热影响大的问题, 具

有稀释率低、冷却速度快的优点^[15]。Cui等^[16]采用超高速激光熔覆技术在45钢上制备了稀释率较低的FeCoNiCrMn高熵合金涂层, 耐腐蚀性能优异。Xu等^[17]利用超高速激光熔覆技术在Inconel 718上制备了厚度约为200 μm的CuAl_xNiCrFe高熵合金涂层, 涂层对基体的热效应小, 稀释率低, 具有较强的高温抗氧化性能。值得注意的是, 迄今为止几乎没有关于在Zr合金上利用超高速激光熔覆技术制备HEA涂层的报道。

众所周知, 掺杂活性元素(RES)可显著提高合金的高温抗氧化性能, Liu等^[18]发现, Y-Hf掺杂可以提高AlCoCrFeNi HEA的高温抗氧化性, 降低氧化速率。Hu等^[19]发现Y-Hf掺杂的AlCoCrFeNi HEA在1100 °C下具有优异的抗氧化性能。

本研究根据高熵合金的相形成规律, 结合核裂变反应堆燃料包壳管的运行情况, 采用高速激光熔覆技术在Zr-4合金表面制备了Y-Hf共掺杂的AlCrFeNiCu高熵合金涂层。研究涂层的组织和结构, 分析涂层的硬度、耐蚀性和高温抗氧化性, 以期为锆合金燃料包壳管表面涂层的制备提供一种新的思路。

2 实验

实验选用Φ45 mm的Zr-4合金棒为基体材料, 实验前用砂轮打磨以去除表面的氧化皮, 随后用砂纸打磨抛光, 并用丙酮去除表面的杂质与油渍。所用粉末均为纯的金

收稿日期: 2024-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(52371091)

作者简介: 陈志培, 男, 1995年生, 博士, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62334951, E-mail: d202110174@xs.ustb.edu.cn

属单质粉末:Al粉、Cr粉、Fe粉、Ni粉、Cu粉、Y粉和Hf粉(所有金属粉末的纯度均≥99.95%,粒径<50 μm),其中Al、Cr、Fe、Ni、Cu粉末按等摩尔比进行称量,Y和Hf粉的添加量均为总质量的0.5%。球料比为5:1,磨球和球磨罐均采用不锈钢材质,为防止氧化,装罐过程在充满氩气的手套箱中进行,采用QXQM-4型全方位行星式球磨机进行混粉,转速为200 r/min,球磨时间6 h后,将取出的合金粉末放入真空干燥箱中以100 °C烘干6 h后装袋密封。

采用不同孔径的筛子收取15~53 μm的高熵合金粉末,放入送料桶中,将Zr-4合金棒置于车床上,采用氩气为保护气氛,进行Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层的制备,通过改变熔覆时的功率和扫描速度进行参数优化,优化后的工艺为:激光功率为2000 W,扫描速度为15 m/min,激光直径为2.5 mm,搭接率为40%,送粉量为65 U/min,载粉气流量为6 L/min。

采用线切割法切取若干个带有Zr合金基体的高熵合金涂层试样,依次使用400#、800#、1200#和2000#的砂纸进行湿磨,随后使用粒径为2.5和0.5 μm的金刚石抛光剂进行抛光。选用王水溶液为侵蚀剂对涂层进行刻蚀,腐蚀时间为20 s。采用带有能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(Regulus8100,日立)对涂层的微观形貌进行观察。采用X射线衍射仪(Smartlab, Japan)检测涂层表面的相结构。

采用纳米压痕仪对涂层的截面进行测试,每个位置平行做5次实验,求平均值。采用马弗炉度测试涂层的高温氧化性能,将涂层切割成尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的长方体样品,并对长方体样品的6个面进行抛光。试验前用天平称量称每个样品的质量,记录氧化前后的重量变化。称重后的样品在1200 °C的马弗炉中保温15~120 min,在保温时间分别为15、30、60、90、120 min时,从马弗炉中取出一个样品,冷却至室温(25 °C)。未熔覆的Zr-4合金作为对照组。采用场发射扫描电镜观察氧化后涂层(30、60、90 min)的表面和截面,采用X射线衍射仪检测涂层表面的氧化物。

3 结果与讨论

3.1 涂层的相结构

由于高熵合金独特的成分设计,采用常规的相图计算和第一性原理来进行相结构的预测是困难的。因此通常采用高熵合金的相固溶理论来进行高熵合金相形成规律的研究,该理论经过了大量的实验数据分析,得到了广泛的认可。常用的物理参数为混合熵(ΔS_{mix})、混合焓(ΔH_{mix})、原子半径差(δ)、热力学常数(Ω)和价电子浓度(VEC),如公式(1)~(5)所示:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \cdots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln n \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, j \neq 1}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \Omega_{ij} = 4 \times \Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}} \quad (2)$$

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (3)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (4)$$

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (5)$$

其中,n是合金中主要元素(Y和Hf为微量元素)的数量,R是气体常数,c_i和c_j为合金元素的摩尔分数,ΔH_{AB}^{mix}是由Miedema模型计算的合金体系中两种元素之间的混合焓,如表1所示,r_i为各元素的原子半径,bar{r}为平均原子半径,T_m为各元素的平均熔点,(VEC)_i为各元素的最外层的价电子数。这些物理量都有一个特定的取值范围,用来作为选择高熵合金和进行相结构预测的依据,当11 J/(mol·K)≤ΔS_{mix}≤19.5 J/(mol·K),-15 J/(mol·K)≤ΔH_{mix}≤5 kJ/mol,0≤δ≤6.6,Ω>1.1时,可以形成具有简单相结构的高熵合金,当VEC的值大于8.6时倾向于形成fcc固溶体相,小于6.87时倾向于形成bcc固溶体相,在两者之间易形成bcc+fcc的双相固溶体结构。表2为各物理参数的计算值,所得结果均在标准范围之内,且根据VEC的值可知,AlCrFeNiCu高熵合金应为bcc+fcc的双相固溶体结构。

图1为Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金粉末和涂层的XRD图谱。从图中可以看到球磨后的高熵合金粉末为bcc+fcc的双相结构,与计算结果一致。而在高熵合金涂层的图谱中还可以观察到AlHf、Al₄NiY和Ni₂Y的峰。通常元素之间的混合焓越负,就越容易形成异类元素的偏聚区,越正则会相互排斥,形成同类元素偏聚区^[20]。如表1所示,Y和Hf与Al、Ni的混合焓均较负,容易固溶在一起,形成金属间化合物。这也说明了高熵合

表1 合金中各元素之间的混合焓

Table 1 Mixing enthalpy of binary atomic pairs in alloy systems (kJ/mol)

Element	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Y	Hf	Zr
Al	-	-10	-11	-22	-1	-38	-39	-44
Cr	-	-	-1	-7	12	11	-9	-12
Fe	-	-	-	-2	13	-1	-21	-25
Ni	-	-	-	-	4	-31	-42	-49
Cu	-	-	-	-	-	-22	-17	-23
Y	-	-	-	-	-	-	11	9
Hf	-	-	-	-	-	-	-	0

表2 各物理参数的计算值

Table 2 Calculated value of each physical parameter

ΔS _{mix} /J·(mol·K) ⁻¹	ΔH _{mix} /kJ·mol ⁻¹	Δδ/nm	Ω/(e/a)	VEC
13.39	-4.00	5.68	4.41	7.60

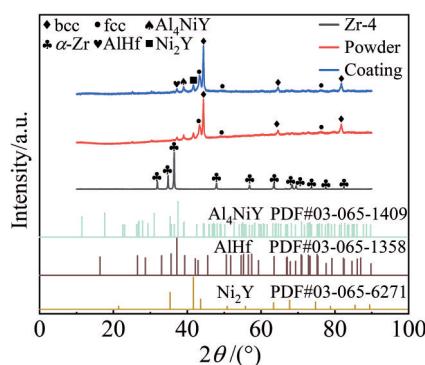


图1 Zr-4合金基体和球磨后粉末及熔覆后涂层的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of Zr-4 alloy substrate, powder after ball milling and coating after cladding

金固溶理论作为一种经验公式,对于含有微量元素的高熵合金,相结构的预测是不准确的,仍需要通过实验来进行验证。但值得注意的是,有序bcc相(B2)与无序bcc相具有相似的晶格常数,根据Bragg方程线性外推法计算得出这两相的晶格常数分别为0.2887和0.2876 nm,导致在XRD图谱中只能观察到一个bcc相的衍射峰。因此涂

层中的bcc相可能是由有序B2相和无序bcc相构成的,这在后面进行了讨论。计算过程中使用的Bragg方程如下所示:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

其中,n是衍射的级数(通常n=1),λ为X射线的波长,d为晶面间距,θ为衍射角,a为晶格常数,(hkl)为晶面指数。

3.2 涂层的微观组织

Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层表面的微观组织如图2所示,涂层表面为大量的树枝晶组织,主要由黑色的枝晶区和灰白色的枝晶间区组成。这主要是由于原子间的结合力不同,导致合金中各元素之间产生了一定程度的偏析。高熵合金在形成固溶体的过程中,由于组成元素较多,不同元素之间的结合能较大,会导致总的内能较高,因此各元素会在固溶体中发生偏聚来降低内能^[21]。对图2b中的区域进行能谱面扫发现,Fe和Cr元素在枝晶处富集,它们由于较负的混合焓和较强的电负性,易形成FeCr富集相,Ni和Al元素在枝晶间富集,容易形成稳定的NiAl相,而Cu与其它元素之间的混合焓

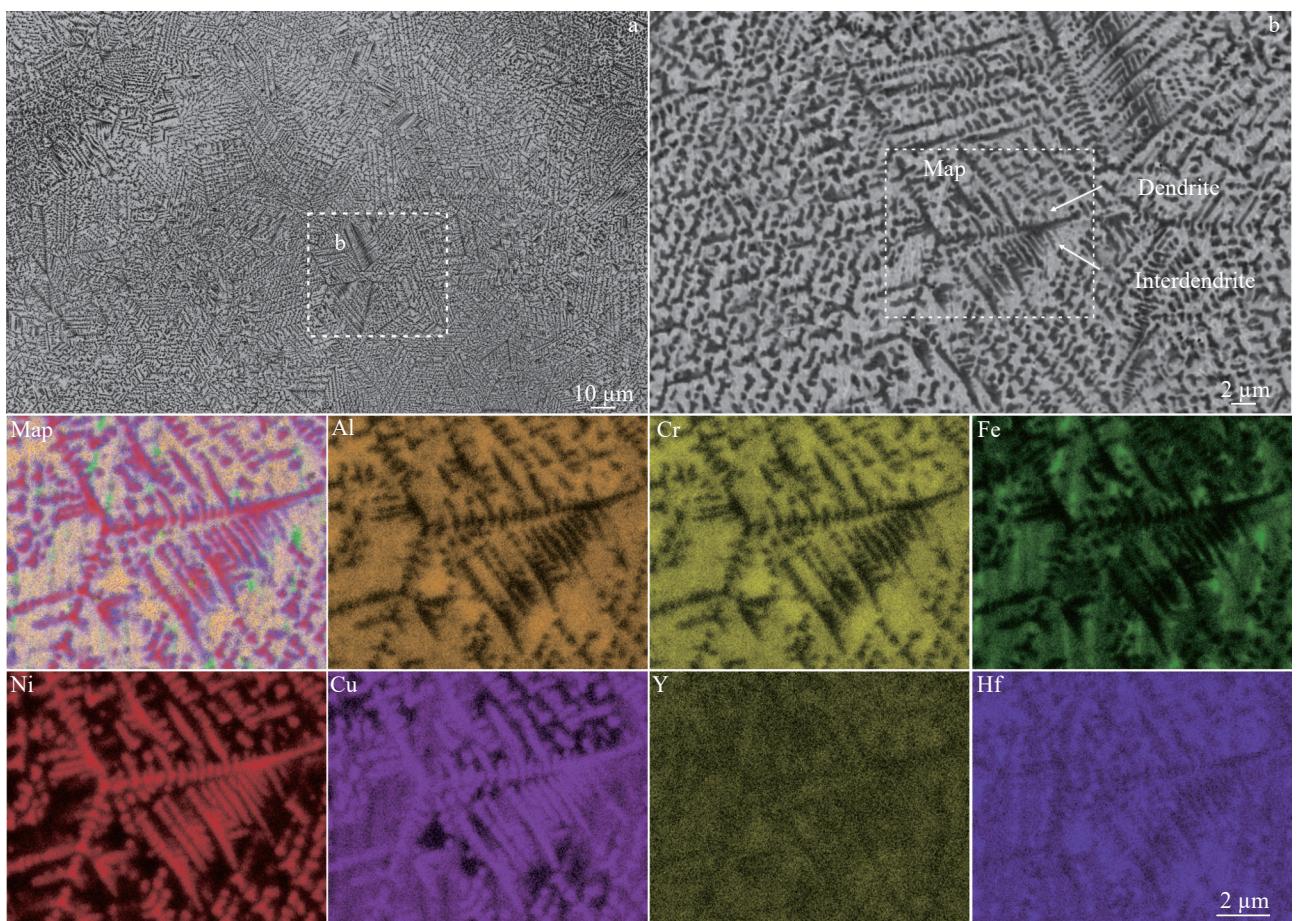


图2 Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层表面的组织形貌和部分区域的放大图及相应的EDS面扫描

Fig.2 SEM image of Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu HEA coating surface (a); the enlargement of the square region (b); EDS overall and individual element mappings of map area in Fig.2b (c)

都为正值,在高熵合金的固溶体中通常会在晶界处富集,并表现为 fcc 相结构^[22];由于 Y 和 Hf 的含量较少,且与 Ni、Al 的混合焓较负,因此主要在富 NiAl 的枝晶间区呈弥散分布。FeCr 富集相和 NiAl 富集相都表现为 bcc 相结构,结合图 1 的 XRD 图谱,可知 bcc 相是有序 B2 相和无序 bcc 相的双相结构。研究表明, NiAl 相在快速冷却的过程中,原子会从无序转变成有序排列,表现为有序的 bcc 相^[23],而高速激光熔覆是一种非平衡快速凝固技术。因此, Y-Hf 共掺杂 AlCrFeNiCu 高熵合金涂层的 bcc 相,是由富集 NiAl 的有序 B2 相和富集 FeCr 的无序 bcc 相组成的。

涂层截面的微观组织如图 3 所示,可以看到涂层与 Zr 合金基体之间存在良好的冶金结合,没有裂纹和气孔等缺陷,整体可以分为涂层区(coating)、涂层与基体的热影响区(HAZ)以及基体区(substrate)三个部分。热影响区是熔覆时激光能量较高,涂层与 Zr 合金基体发生元素扩散所形成的,平均宽度约为 35 μm。根据元素之间混合焓的形成规律,可知涂层中各元素在 Zr 合金基体中的扩散能力为:Cr < Cu < Fe < Al < Ni,因此 Ni 和 Al 元素向基体扩散的较深,而 Cr、Cu 和 Fe 与 Zr 的混合焓较小,扩

散较慢,容易在热影响区的顶部产生富集,对于微量的 Y 和 Hf,它们与 Zr 的混合焓为正值,不易发生扩散。图 4 为图 3a 中的能谱线扫图,从图中可以看到在热影响区中,涂层中的各元素与基体中的 Zr 元素发生了明显的互扩散现象。同时在图 3a 中可以看到热影响区的顶部还存在 1~2 μm 的平面胞区,这是因为熔覆过程中激光能量较高,衬底与粉末熔化的瞬间,由于局部温度较高,固液界面前沿还未形成本构过冷区,没有溶质的偏析,会在热影响区顶部与涂层底部之间形成一层光滑的平面胞层^[24]。图 3b 为涂层截面部分组织的放大图,与涂层表面一样,均是由大量的树枝晶组成的,进行能谱面扫发现,各元素的富集状态也与涂层表面相一致,这也说明了涂层的组织均匀。

3.3 涂层的显微硬度

图 5a 为 Y-Hf 共掺杂 AlCrFeNiCu 高熵合金涂层从涂层顶部到 Zr 合金基体的显微硬度分布,可以看到硬度在涂层区、热影响区和基体区的差异较大,这是因为在热影响区,较高的激光能量使涂层与基体发生了扩散稀释作用,导致硬度降低。涂层的硬度要明显高于 Zr 合金基体,最高可达 830 HV,是基体 350 HV 的

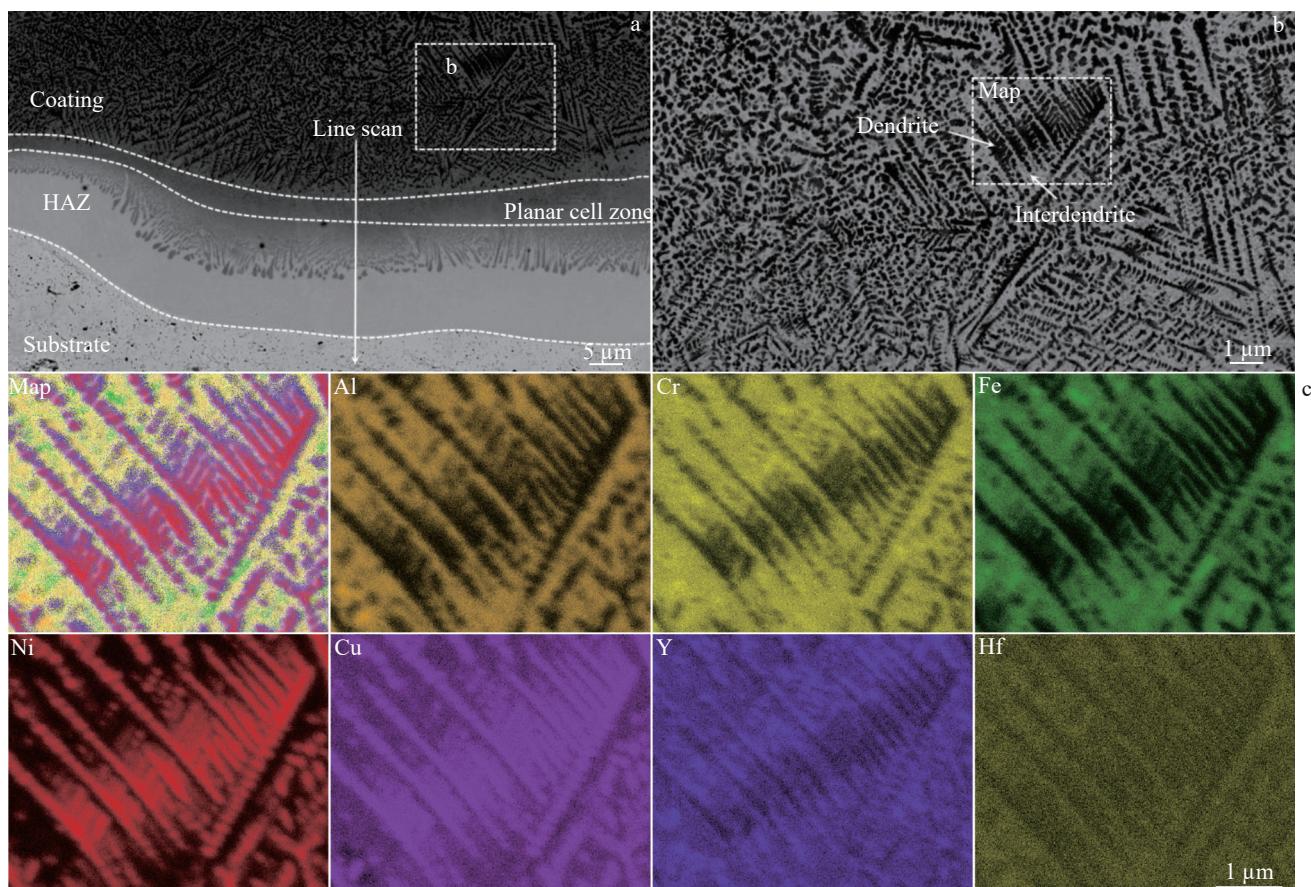


图 3 Y-Hf 共掺杂 AlCrFeNiCu 高熵合金涂层截面的组织形貌和部分区域的放大图及相应的 EDS 面扫描

Fig.3 SEM image of Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu HEA coating section (a); the enlargement of the rectangle region (b); EDS overall and individual element mappings of map area in Fig.3b (c)

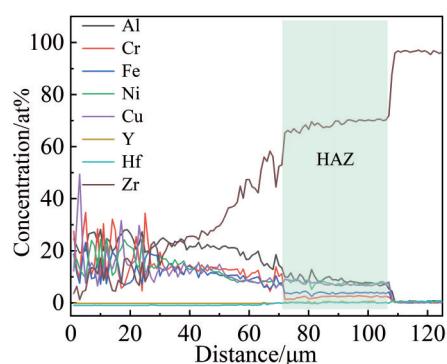


图4 Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层的能谱线扫
Fig.4 Line scanning of Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu HEA coating

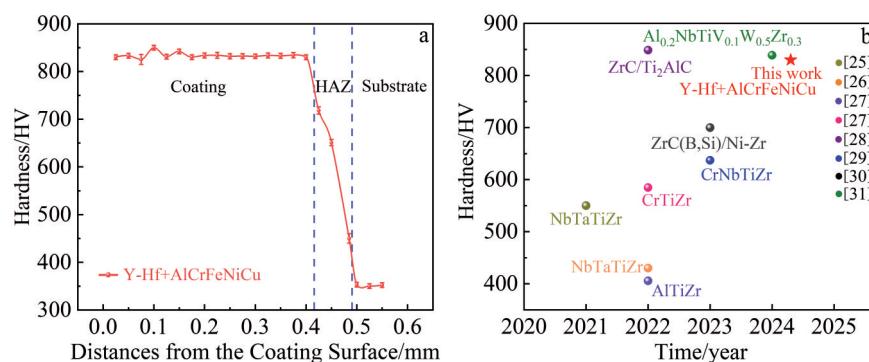


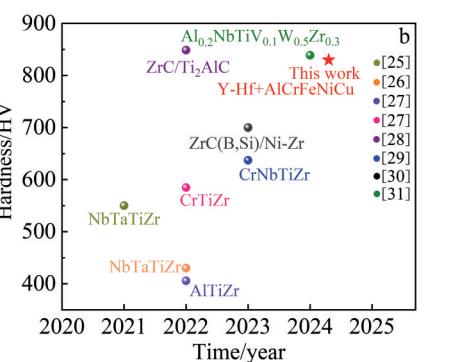
图5 Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层的截面硬度分布及与其它锆基高熵合金涂层的硬度对比图
Fig.5 Cross-sectional hardness distribution of Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu HEA coating (a) and hardness comparison with other zirconium based HEA coatings (b)

同时,根据组织形貌分析可知涂层中还存在B2相,B2相是一种具有较高硬度的金属间化合物,这也可能是造成涂层硬度较高的原因之一^[33]。另外,涂层的高硬度还可能与高熵合金所特有的晶格畸变效应和缓慢扩散效应有关。在HEA中通常存在多个主要元素,由于各元素的原子半径存在差异,会造成严重的晶格畸变,进而阻碍位错的移动,对涂层产生强化或硬化。缓慢扩散效应会抑制原子在合金中的扩散,当凝固速度大于原子的扩散速度时,会促进固溶体的形成^[21]。由于超高速激光熔覆技术快速加热和冷却的特点,可以增强高熵合金缓慢扩散的效果,促进固溶体的结构稳定性,从而提高涂层的硬度。

3.4 涂层的高温抗氧化性能

对AlCrFeNiCu高熵合金涂层(Y-Hf掺杂和未掺杂)和Zr合金在1200 °C氧化前后的质量进行称量,结果如图6所示。随着氧化时间的延长,虽然涂层的氧化增重速率略有增加,但远低于基体的氧化增重速率,60 min时Zr合金基体的氧化增重高达32.306 mg/cm²,而2个涂层的氧化增重速率均很小,分别为7.500 mg/cm²(未掺杂)和4.986 mg/cm²(Y-Hf掺杂)。说明在1200 °C时,Zr合金基体可能已经失效,而AlCrFeNiCu高熵合金涂层可以有效的保护Zr合金基体,延缓氧化反应的发生。当氧化时

2.37倍,且涂层整体硬度浮动较小,说明涂层的成分均匀。由于在Zr合金上采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究较少,图5b为近年来Zr基高熵合金涂层的硬度对比图,从图中可以看到,Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层作为一种无Zr涂层,与其它合金涂层相比,仍然具有较高的硬度^[25-31]。涂层的高硬度主要与其微观组织结构有关。首先,固溶强化作为高熵合金的四大效应之一,是高熵合金所特有的强化机制,且在高熵合金中,以bcc为主要相结构的固溶体通常具有较高的强度和硬度^[32]。由于Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层是以bcc为主要相结构,因此可以预测该涂层具有一个强的固溶强化作用。



间增加到90 min时,未掺杂Y-Hf的AlCrFeNiCu高熵合金涂层的氧化增重速率开始变大,Y-Hf共掺杂的AlCrFeNiCu高熵合金涂层仍保持较低的氧化增重速率,这主要是因为Y和Hf元素的掺杂会影响表面氧化层的晶粒微观结构,阻碍氧离子向内扩散,降低氧化速率^[18]。根据经典的氧化理论,氧化物的增长通常遵循抛物线规律^[34],可用以下公式来进行描述:

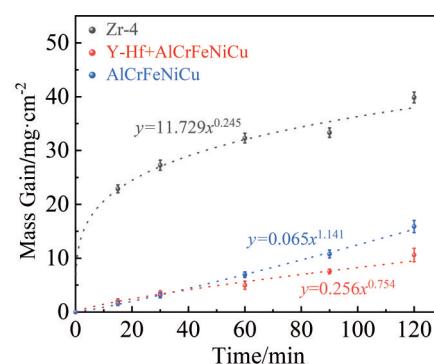


图6 Y-Hf共掺杂和未掺杂的AlCrFeNiCu高熵合金涂层及锆合金在1200 °C下不同氧化时间下的质量变化
Fig.6 Mass change of Y-Hf co-doped and undoped AlCrFeNiCu HEA coatings and Zr alloy with different oxidation time at 1200 °C

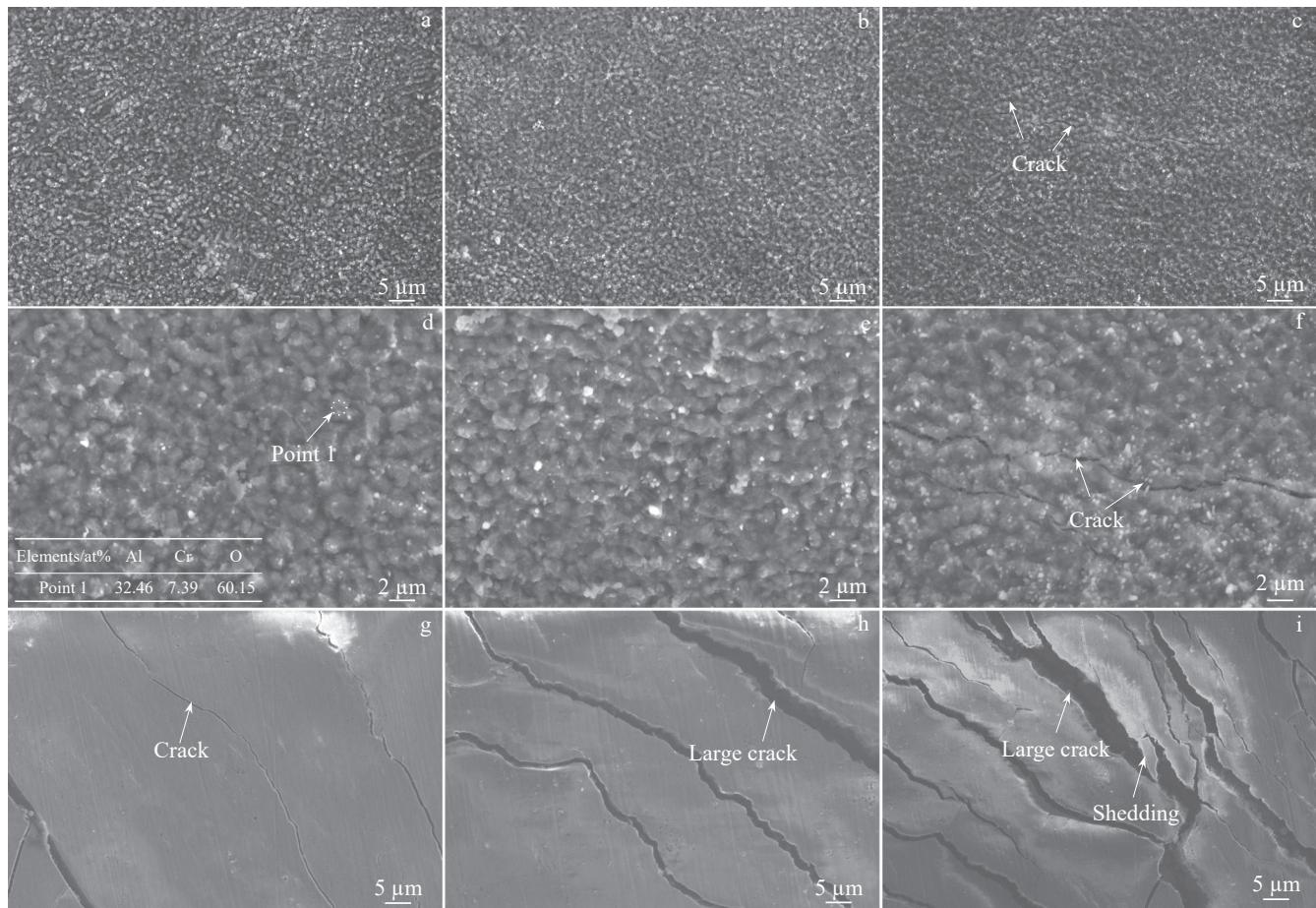


图 7 Y-Hf 共掺杂 AlCrFeNiCu 高熵合金涂层和 Zr 合金基体在 1200 °C 下氧化 30、60、90 min 后表面的组织形貌

Fig.7 SEM images of Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu HEA coating (a-f) and Zr alloy substrate (g-i) after oxidation at 1200 °C for 30 min (a, d, g), 60 min (b, e, h), and 90 min (c, f, i)

$$\Delta W = kt^n \quad (7)$$

其中, ΔW 为单位面积涂层的重量变化, k 为速率常数, t 为氧化暴露时间, n 为指数。拟合后发现 Zr 合金基体 ($R_2 = 0.958$) 和高熵合金涂层 (未掺杂: $R_2 = 0.964$, Y-Hf 掺杂: $R_2 = 0.978$) 的相关系数均较大, 拟合度高, 表明实验结果与 30 min 后出现了细长的裂纹, 表面质量开始变差, 60 min 后可以看到裂纹变宽, 数量增多, 在 90 min 时裂纹呈网状扩展, 并出现了脱落现象, 表明 Zr 合金基体的高温抗氧化性能较差, 在 1200 °C 下氧化 90 min 后基本已经失效。图 7a~7c 为 Y-Hf 共掺杂 AlCrFeNiCu 高熵合金涂层不同氧化时间的表面组织形貌, 图 7d~7f 为各氧化时间下的表面形貌放大图, 涂层在氧化 30 和 60 min 后没有观察到裂纹等缺陷, 仅在 90 min 后有细小裂纹出现。通常, 由于氧化过程中的应力松弛, 会导致涂层表面出现局部裂纹^[35]。在涂层的表面可以看到小的块状氧化物, 且随着氧化时间的增加, 氧化物颗粒密度增大。不同氧化时间后涂层表面氧化物的 XRD 图谱如图 8 所示, 可以看到涂层表面的氧化物主要由 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 组成, bcc 相的衍射峰随氧化时间的增加而逐渐降低, 这也侧面验证了涂层表面的氧化物颗粒是逐渐增

动力学方程吻合度高。氧化物在 Y-Hf 共掺杂 AlCrFeNiCu 高熵合金涂层表面的生长动力学遵循抛物线规律, n 值为 0.754。

图 7g~7i 为 Zr 合金基体在 1200 °C 下不同氧化时间 (30, 60, 90 min) 的组织形貌, 可以看到 Zr 合金基体在氧化

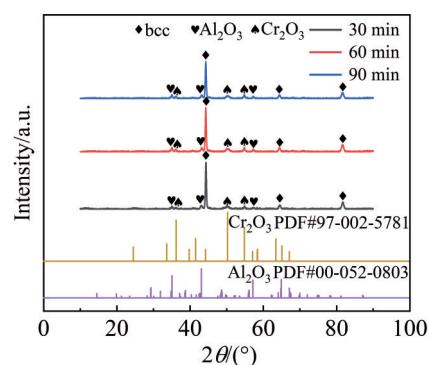


图 8 Y-Hf 共掺杂 AlCrFeNiCu 高熵合金涂层在 1200 °C 下氧化 30、60、90 min 后表面氧化层的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of the surface oxide layer of Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu HEA coating after oxidation at 1200 °C for 30, 60 and 90 min

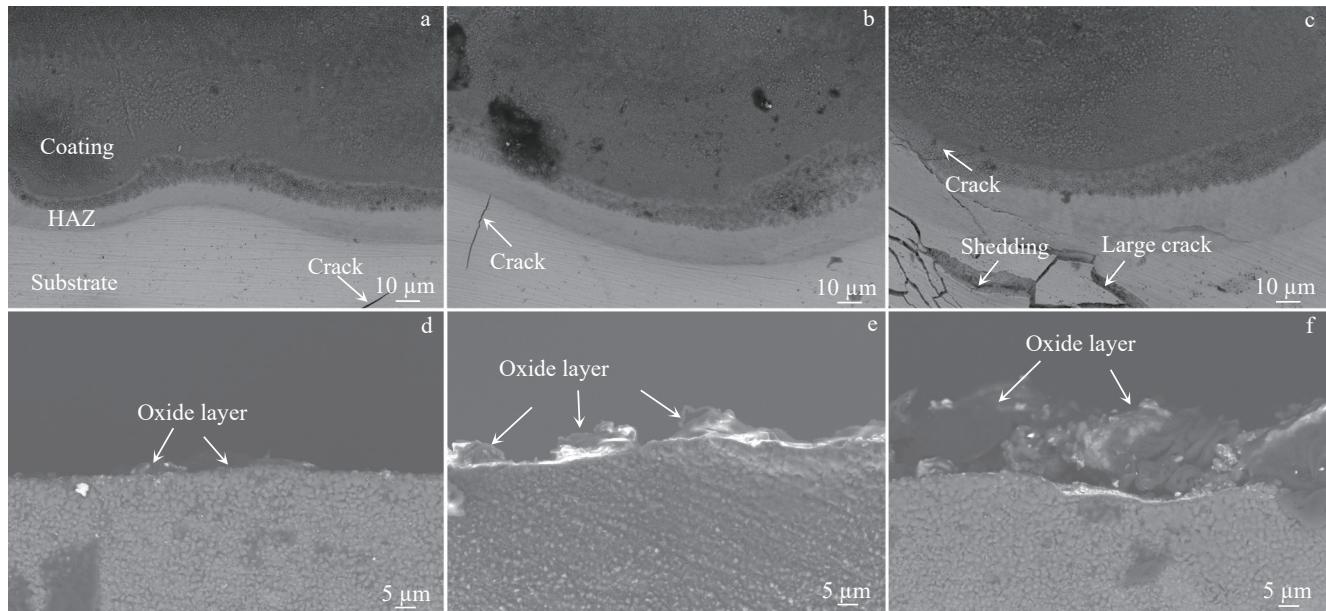


图9 Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层在1200 °C下氧化30、60、90 min后截面的组织形貌

Fig.9 Microstructures of cross-section of Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu HEA coating after oxidation at 1200 °C for 30 min (a, d), 60 min (b, e), and 90 min (c, f)

多的。对图7d中的氧化物颗粒进行EDS点扫分析,发现其为富含Al和Cr的氧化物,这与XRD的结果相吻合。Y-Hf共掺杂AlCrFeNiCu高熵合金涂层表面致密的氧化物使其具有较好的高温抗氧化性能,在1200 °C下仍能保持涂层的结构完整性。

图9a~9c为不同氧化时间下涂层的截面组织形貌,图9d~9f为不同氧化时间下的截面形貌放大图,可以看到氧化时间在30和60 min时,涂层与基体仍具有良好的冶金结合,只在Zr合金基体上观察到了细长的裂纹。当氧化90 min时,Zr合金基体开始出现脱落和网状大裂纹,与上述涂层表面的组织形貌一致,同时裂纹开始从涂层与基体的结合处向涂层底部扩展,形成细小的微裂纹。在涂层的上表面可以看到氧化膜,且随着氧化时间的增加氧化膜变的更厚更致密。材料在氧化时,影响离子扩散的因素主要为氧化膜的完整性和连续性,通常用氧化物的体积与形成该氧化物所消耗金属的体积之比(Pilling Bedworth ratio, PBR)来判断,当PBR值在1~2之间时,所形成的氧化膜致密,完整性好^[36],计算公式如下:

$$PBR = \frac{v_{ox}}{v_m} \quad (8)$$

其中, v_{ox} 为形成氧化膜的体积, v_m 为所消耗金属原子的体积。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的PBR值分别为1.24和1.96,这使得它们可以在涂层表面形成致密且连续的氧化膜来隔绝氧气的进入,延缓涂层的氧化。致密的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 附着在涂层的表面,提高了涂层的高温抗氧化性能,在1200 °C下有效地防止Zr合金基体的氧化。

4 结 论

1)采用高速激光熔覆技术在Zr合金棒表面制备了Y-Hf共掺杂的AlCrFeNiCu高熵合金涂层,涂层没有裂纹和气孔等缺陷,与基体具有良好的冶金结合。涂层的微观组织主要由黑色的枝晶区和灰白色的枝晶间区组成,其中NiAl在枝晶间区富集为有序的B2相,FeCr在枝晶区富集为无序的bcc相,Cu在晶界处富集为fcc相,Y和Hf在NiAl区呈弥散分布。

2)涂层的硬度高达830 HV,是Zr合金基体的2.37倍。高熵合金的固溶强化、晶格畸变和缓慢扩散效应是造成其高硬度的主要原因,NiAl富集的有序B2相也提高了涂层的硬度。

3)Y-Hf共掺杂的AlCrFeNiCu高熵合金涂层在1200 °C下氧化90 min后仍能保持涂层的结构完整性,氧化过程遵循生长动力学曲线,涂层表面形成了致密的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 保护层,提高了涂层的高温抗氧化性能,有效地防止了Zr合金基体的氧化。

参考文献

- [1] Duan Z G, Yang H L, Satoh Y et al. Nuclear Engineering and Design[J], 2017, 316(5): 131
- [2] Dabney T, Johnson G, Yeom H et al. Nuclear Materials and Energy[J], 2019, 21: 100715
- [3] Zhang Y W, Wang R S, Ba G H et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(6): 1491
- [4] Lorenzo-Martin C, Ajayi O O, Hartman K et al. Wear[J], 2019, 561: 426
- [5] Maier B, Yeom H, Johnson G et al. Journal of Nuclear Materials[J], 2019, 519: 247

- [6] Rai A K, Srinivasulu B, Paul C P et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 398: 126088
- [7] Cheng T, Keiser J R, Brady M P et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 427(1): 396
- [8] Pint B A, Terrani K A, Brady M P et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1–3): 420
- [9] Cheng B, Kim Y J, Chou P. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48(1): 16
- [10] Cheng B, Chou P, Kim Y. *EPJ-Nuclear Sciences & Technologies*[J], 2016, 2: 5
- [11] Hallstadius L, Johnson S, Lahoda E. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2012, 57: 71
- [12] Terrani K A, Pint B A, Parish C M et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(8): 2331
- [13] Field K G, Briggs S A, Sridharan K et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 489: 118
- [14] Shen J J, Choi Y T, Yang J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 896: 146272
- [15] Schopphoven T, Gasser A, Wissenbach K et al. *Journal of Laser Applications*[J], 2016, 28(2): 022501
- [16] Cui Z Q, Qin Z, Dong P et al. *Materials Letters*[J], 2020, 259: 126769
- [17] Xu Q L, Zhang Y, Liu S H et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 398: 126093
- [18] Liu J, Chen Y, Zhang H et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 166: 108426
- [19] Hu J H, Gu C, Li J Y et al. *Corrosion Science*[J], 2023, 212: 110930
- [20] Xia M X, Zhang S G, Li J G et al. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 26: 88
- [21] Balogh Z, Schmitz G. *Physical Metallurgy*[J], 2014, 387: 559
- [22] Borkar T, Gwalani B, Choudhuri D et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 116: 63
- [23] Bai Y P, Zhou J, Li J P et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 16: 1875
- [24] Lou L Y, Liu K C, Jia Y J et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 447: 128873
- [25] Guan H T, Chai L J, Wang Y Y et al. *Applied Surface Science*[J], 2021, 549: 149338
- [26] Guan H T, Chai L J, Wu J Y et al. *Intermetallics*[J], 2022, 143: 107498
- [27] Wang Y Y, Chai L J, Zhang F L et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 109: 105956
- [28] Xiao Y, Xiao H Q, Feng J Y et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(6): 8136
- [29] Guan H T, Chai L J, Liu X Y et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 24: 8877
- [30] Wang H, Li J, Liu K et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 530
- [31] Qi M, Cui X F, Jin G et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 477: 130299
- [32] Ma K, Feng L. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(1): 111
- [33] Zhang M D, Ma Y M, Dong W Q et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 771: 138566
- [34] Dong Z Q, Li M, Behnamian Y et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 166: 108432
- [35] Kurz W, Giovannola B, Trivedi R. *Acta Metallurgica*[J], 1986, 34(5): 823
- [36] Di Yingnan(邸英南), Liu Hongxi(刘洪喜), Zhang Xiaowei(张晓伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(8): 2883

Microstructure and High-Temperature Oxidation Resistance of Y-Hf Co-doped AlCrFeNiCu High Entropy Alloy Coating

Chen Zhipei, Ren Xiaona, Wang Peng, Wang Yao, Ge Changchun

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Y-Hf co-doped AlCrFeNiCu high entropy alloy (HEA) coating was prepared on the surface of zirconium alloy rod by high-speed laser cladding (HSLC) technique. The microstructure, microhardness, and high-temperature oxidation resistance of the coating were tested and analyzed. The results show that there is mutual diffusion of elements between the bottom of the coating and the substrate, and the width of the heat affected zone is about 35 μm . The microstructure of the coating is mainly composed of black dendrite zone and gray white interdendrite zone. The composition of the coating is uniform and the hardness is as high as 830 HV. The main reasons for the high hardness of the coating are solution strengthening, lattice distortion and slow diffusion effect. The structural integrity of the coating can be maintained after oxidation at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 90 min. The coating has a low oxidation rate, and the oxidation process follows the growth kinetics curve. The oxides on the surface are mainly composed of Al_2O_3 and Cr_2O_3 , which improves the high-temperature oxidation resistance of zirconium alloy.

Key words: high entropy alloy; high-speed laser cladding; coating; high-temperature oxidation; fuel cladding tuber

Corresponding author: Ren Xiaona, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: renxn@ustb.edu.cn