

CrFeCoNiTi_x 高熵合金组织与性能

姜 越, 周广泰, 程思梦, 李秀明

(哈尔滨理工大学 理学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 为了研究 Ti 含量对高熵合金组织结构和性能的影响, 采用粉末冶金法制备了 CrFe-CoNiTi_x 高熵合金。采用 XRD、SEM、EDS、金相显微镜等测试技术, 分析高熵合金显微组织, 用硬度计测试了显微维氏硬度, 并研究了 CrFeCoNiTi_x 高熵合金在 3.5wt% NaCl 溶液中的电化学腐蚀性能。结果表明: CrFeCoNiTi_x 高熵合金主要为 FCC 相, 随 Ti 元素添加量的增加, 高熵合金的晶格畸变严重, 枝晶间处的固溶相(B 相、L 相) 逐渐增多; 同时, 随着 Ti 元素添加量的增加, 高熵合金由单相组织转变为枝晶和枝晶间两相组织; 合金的枝晶区域富含 Fe、Co、Ni 元素, 枝晶间区域富含 Ti 元素, Cr 元素较为均匀的分布在基体上。合金的维氏硬度值随 Ti 含量的增加呈现逐渐增加的趋势, 当 $x = 1.0$ 时合金的硬度最高, 为 643.8 HV; CrFeCoNiTi_{0.6} 高熵合金具有最佳耐腐蚀性能。

关键词: 高熵合金; 粉末冶金法; 硬度; 耐腐蚀性

DOI: 10.15938/j.jhust.2020.06.016

中图分类号: TG113 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2020)06-0112-07

Study on Microstructure and Properties of CrFeCoNiTi_x High-Entropy Alloy

JIANG Yue, ZHOU Guang-tai, CHENG Si-meng, LI Xiu-ming

(School of Sciences, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: In order to study the variation of Ti content on the microstructure and properties of the high entropy alloy, CrFeCoNiTi_x high-entropy alloy was prepared by powder metallurgy. The microstructure of CrFeCoNiTi_x high-entropy alloy was analyzed by XRD, SEM, EDS and metallographic microscope. The micro Vickers hardness of the high-entropy alloy was tested with Vickers hardness tester. The electrochemical corrosion performance of CrFeCoNiTi_x high-entropy alloy in 3.5wt% NaCl solution was also studied. The results showed that CrFeCoNiTi_x high-entropy alloy was mainly composed of FCC phase structure. With the increase of Ti element addition, the lattice distortion of the high-entropy alloy increases, and the solid solution phase (B phase, L phase) in the interdendritic area gradually increases. And the high-entropy alloy was transformed from single-phase structure to dendrite and interdendrite two-phase structure due to the increase of Ti element addition amount. The dendrite area of the alloy is rich in Fe, Co, Ni elements, the interdendritic area is rich in Ti element, and the Cr element is more evenly distributed in the alloy matrix. The vickers hardness value of the alloy showed a gradually increasing trend with the increase of Ti content. When $x = 1.0$, the hardness of the alloy reached the maximum value of 643.8 HV. CrFeCoNiTi_{0.6} high-entropy alloy has better corrosion resistance.

Keywords: high entropy alloy; powder metallurgy method; hardness; corrosion resistance

收稿日期: 2019-03-08

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(QC2015061).

作者简介: 周广泰(1993—), 男, 硕士研究生;

程思梦(1993—), 女, 硕士研究生.

通信作者: 姜 越(1963—), 男, 博士, 教授, E-mail: yjiang@hrbust.edu.cn.

0 前言

装备制造和重大工程对高性能结构材料的需求越来越多。材料工作者在传统合金的基础之上,试图通过调整成分与含量优化提高合金性能,但是并没有达到预期的效果。因此,合理的元素类型和比例的选择对于合金的性能改善和优化尤其重要^[1-3]。中国台湾学者叶均蔚突破了传统合金的设计思想,提出了高熵合金的概念^[4-5],这对于合金来说是一个里程碑式的发展。高熵合金不仅具有高硬度、高强度等力学性能^[6-7],同时具备了传统合金不具备的磁学性能、耐腐蚀性能等优良性能^[8]。由于其优良的性能,高熵合金在生活中得到广泛应用,比如刀具、耐热部件、磁盘等。因此其拥有很高实用价值、研究价值和发展前景。

粉末冶金是以金属粉末为原料,通过成形、高温烧结制造金属材料的传统工艺技术方法^[9-10]。相比于传统的熔炼等方法具有以下优势:①工艺简单成本低,适合大规模的生产;②可制备出高纯度的样品^[8,11-14];③易制备出特殊性能的材料;④材料配比偏差小;⑤节约原材料,降低加工成本增加利润^[15-20]。本研究的目的是开发具有 FCC 基质的高熵合金,因此选择 Cr, Fe, Co, Ni, Ti 5 种元素,通过高温烧结制备出 CrFeCoNiTi_x 高熵合金,研究 Ti 元素对合金的组织结构、力学性能、腐蚀性能的影响,进一步丰富高熵合金体系。

1 实验材料和方法

实验用粉末由北京翠铂林有色金属技术开发中心生产,纯度高于 99.9%,粒径小于 50 μm。采用 QM-3SP04 行星式高能球磨机,经过 10 h 球磨后,获得充分均匀混合的粉末。材料成型分 2 步,预成型采用粉末压片机,型号 769YP-24B,试验力 30 MPa,保持时间不低于 10 min;终成型采用冷等静压机,型号为 LDJ200/500-400YS 全控等静压机,压力为 200 MPa。烧结采用真空管式炉,型号 GSL-1600X,烧结工艺为 1300℃ × 4 h。烧结后的试样用金相砂纸进行打磨,最后用金刚石抛光剂对块体试样抛光。CrFeCoNiTi_x 高熵合金试样可简称为 Ti_{0.2}、Ti_{0.4}、Ti_{0.6}、Ti_{0.8} 和 Ti_{1.0} 合金。

用 D\max-2200 型 X-ray diffraction(XRD)衍射仪对合金块体试样进行晶体结构测试用 FEI Siron 扫描电子显微镜(SEM)分析高熵合金显微组织

形貌,采用能谱分析仪(EDS)分析高熵合金微区成分;硬度测试采用 HXD-1000 显微维氏硬度计;动电位极化曲线测试采用 RST5060F 电化学工作站,电解液为 3.5% NaCl 水溶液,扫描速度 0.01 V/s,腐蚀电位 -1.1 ~ 1.4 V。

2 实验结果与讨论

2.1 CrFeCoNiTi_x 高熵合金块体的显微组织结构

图 1 为 CrFeCoNiTi_x 高熵合金块体的 XRD 衍射图谱,发现合金相结构以 FCC 相为主相,以 BCC 相、L 相、σ 相为副相;在 Ti_{0.2} 时合金主要是单相 FCC 结构固溶体;在 Ti_{0.4} 时合金由 FCC 相和少量 BCC 相、L 相和 σ 相组成;而在 Ti_{0.6}、Ti_{0.8} 和 Ti_{1.0} 时合金并没有明显的新相出现,合金的组成结构和 Ti_{0.4} 时相同,但是随着 Ti 含量的增加,一些 FCC 相(200)、(220)、(222)的衍射峰强度减弱,而其它相(BCC 相、σ 相、L 相)的衍射峰强度增强,这应该是随 Ti 含量的增加,元素之间发生了扩散,产生位错移动、晶格扭曲,使衍射峰发生了变化;对 5 种成分高熵合金衍射峰的分析发现,衍射峰的峰位位置基本不变,但衍射峰的强度略有不同。说明 Ti 含量的变化改变该成分高熵合金的相结构。

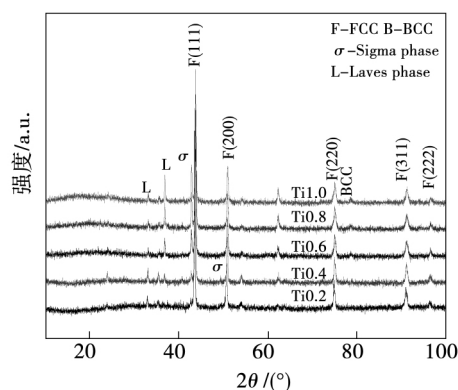


图 1 粉末冶金法制备 CrFeCoNiTi_x 高熵合金块体 XRD 图谱

Fig. 1 XRD of CrFeCoNiTi_x HEA by Powder Metallurgy

图 2 为粉末冶金法制备的 CrFeCoNiTi_x 高熵合金 SEM 表面形貌图。随着 Ti 元素添加量的增多, CrFeCoNiTi_x 高熵合金的表面缺陷和微孔增加。产生这种现象的原因有 2 个,一是 Ti 元素与 Fe、Co、Ni 元素的原子半径以及混合焓相差较大,使得 Ti 元素与其他 3 种元素不能很好的结合;二是粉末冶金加工制造的材料致密度略低。因此, CrFeCoNiTi_x 高

熵合金表面不可避免的会存在表面缺陷。同时也发现, Ti 含量的增加使合金基体组织由单相逐渐转变为两相, 表现为枝晶和枝晶间组织, 枝晶的数量逐渐减少, 枝晶间的数量增多。在 $x=0.2$ 时, Cr、Fe、Co、Ni 元素含量多并且含有相近的原子半径, 原子间易结合, 因此 $\text{CrFeCoNiTi}_{0.2}$ 高熵合金的组织块体最大, 缺陷和微孔最少, 析出的固溶体相最少。

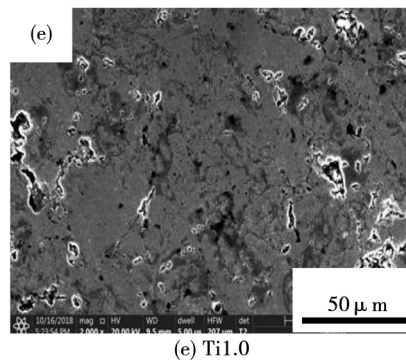
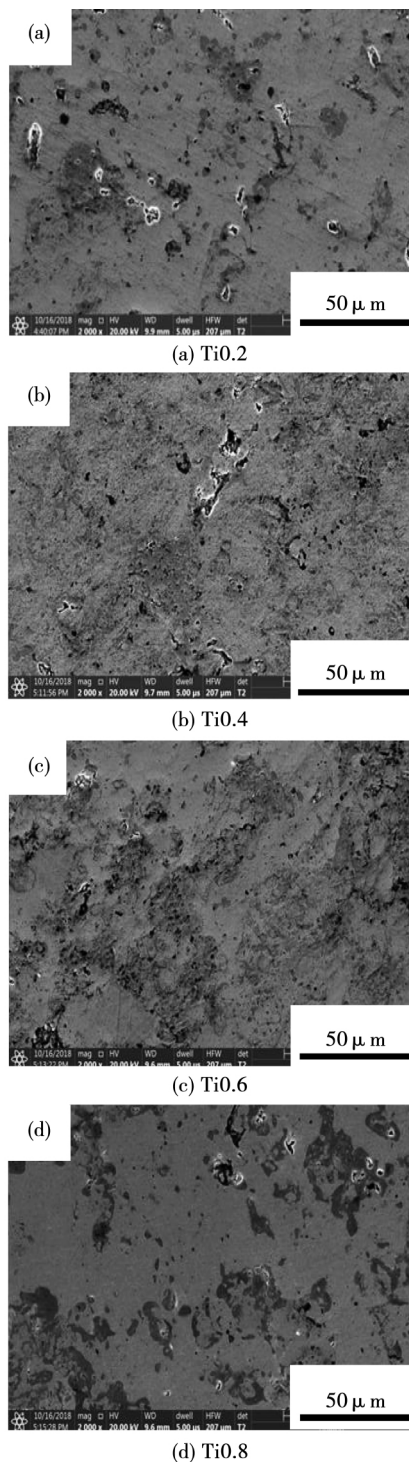
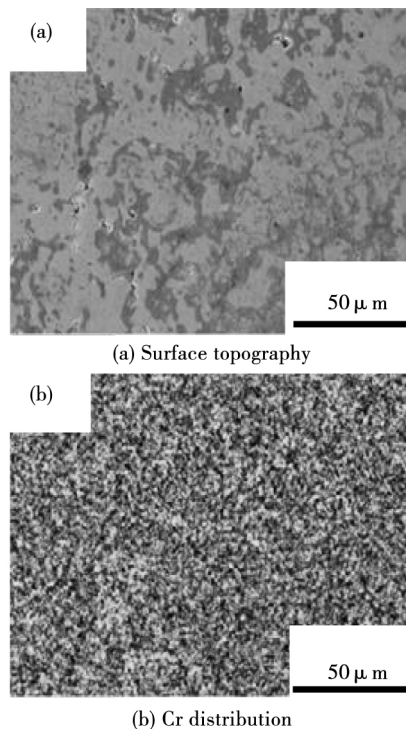


图2 粉末冶金法制备 CrFeCoNiTi_x 高熵合金块体 SEM 图

Fig. 2 SEM image of CrFeCoNiTi_x HEA block prepared by Powder Metallurgy

图3、图4分别为 $\text{CrFeCoNiTi}_{0.8}$ 、 $\text{CrFeCoNiTi}_{1.0}$ 高熵合金试样表面扫描形貌和合金中的 Cr、Fe、Co、Ni、Ti 5 种金属元素的 EDS 扫描图像。由图3(b)、图4(b)发现, 图像中亮点分布均匀, 说明 Cr 元素在高熵合金中基本均匀分布; 而其它元素与 Cr 明显不同, 出现了元素富集区与贫化区。由图3(c)~图3(e)和图4(c)~图4(e)发现, Fe、Co、Ni 3 种元素富集于枝晶, 贫化于枝晶间; 由图3(f)、图4(f)发现 Ti 元素的分布与此相反, 主要聚集在枝晶间, 在枝晶处分布较少。



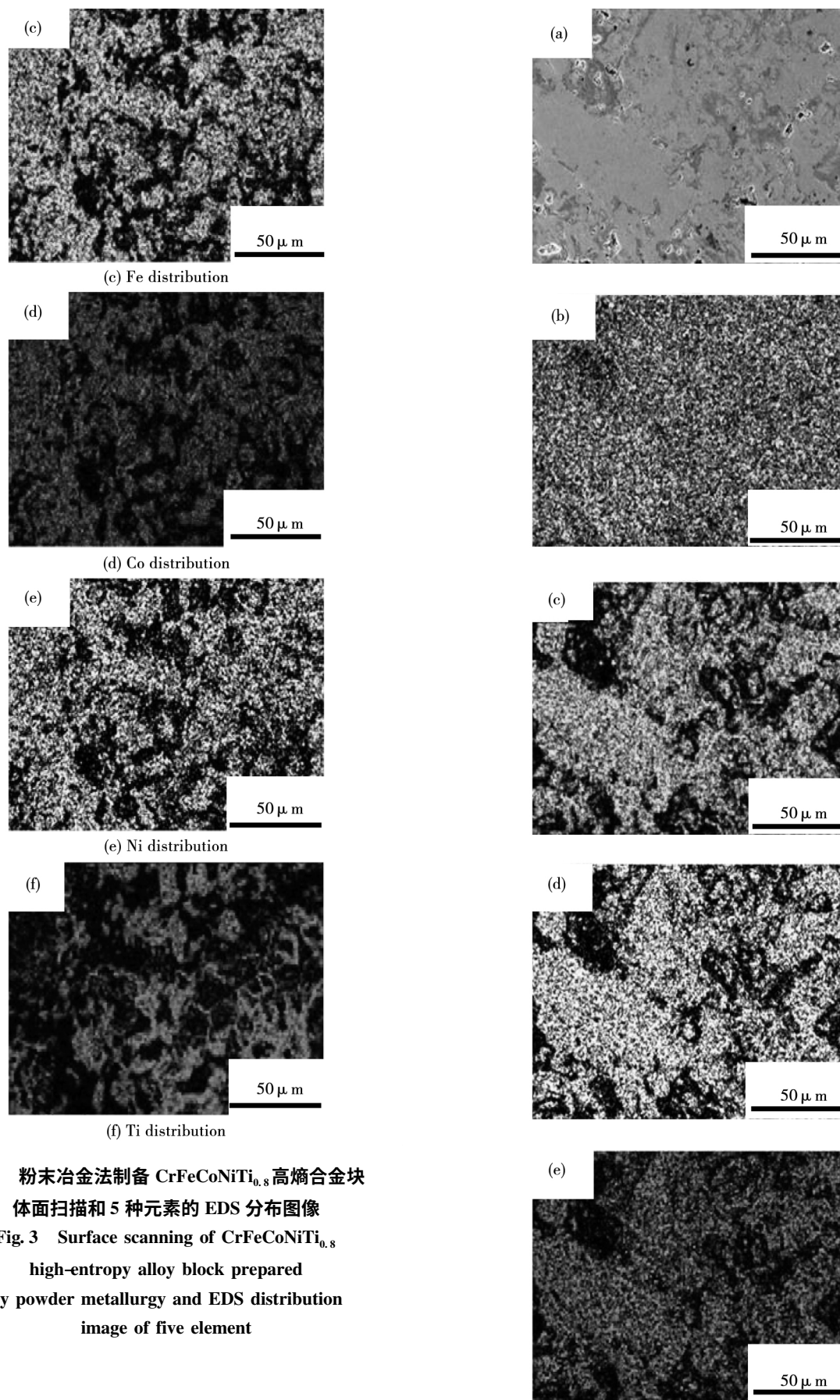


图 3 粉末冶金法制备 CrFeCoNiTi_{0.8} 高熵合金块
体面扫描和 5 种元素的 EDS 分布图像
Fig. 3 Surface scanning of CrFeCoNiTi_{0.8}
high-entropy alloy block prepared
by powder metallurgy and EDS distribution
image of five element

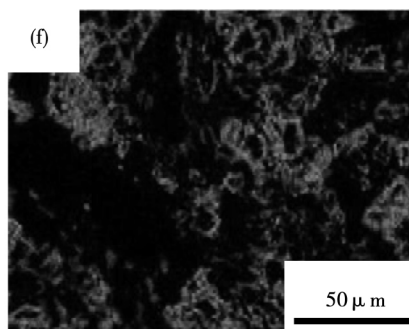


图4 粉末冶金法制备 $\text{CrFeCoNiTi}_{1.0}$ 高熵合金块
体面扫描和五种元素的 EDS 分布图像
Fig. 4 Surface scanning of $\text{CrFeCoNiTi}_{1.0}$
high-entropy alloy block prepared by powder
metallurgy and EDS distribution image
of five element

从热力学原理可知,两金属元素是形成金属间化合物还是形成固溶体,取决于元素间的混合焓,混合焓越小,越容易形成金属间化合物,混合焓大,则易形成固溶体。在 CrFeCoNiTi_x 高熵合金中,Ti 元素与 Fe、Co、Ni 3 种元素的混合焓相差比较大,很难形成化合物,更倾向于形成固溶体。从金属学原理可知,Ti 元素与 Fe、Co、Ni 3 种元素的电负性差比较大,原子尺寸相差也较大,即使形成置换固溶体,溶解度也极小。因此,Ti 元素与 Fe、Co、Ni 3 种元素的互溶性差,易从枝晶被排斥到枝晶间。而 Fe、Co、Ni 3 种元素间的混合焓、电负性差、原子尺寸差别不大,互溶性强。所以在合金中形成了 Ti 元素的富集区和 Fe、Co、Ni 3 种元素的富集区。

2.2 CrFeCoNiTi_x 高熵合金硬度

图5为粉末冶金法烧结 CrFeCoNiTi_x 高熵合金的维氏硬度。对图5分析可知,当 $x = 0.2$ 时,结合图1和图2, $\text{Ti}_{0.2}$ 合金含有大量的 FCC 固溶体以及极少量的 L 相,合金硬度较低。随着 Ti 元素添加量的增多,合金的硬度值明显增加。Ti 元素含量增加可提高 CrFeCoNiTi_x 高熵合金硬度的原因有以下2点:一是由于 Ti 元素原子半径尺寸比 Cr、Fe、Co、Ni 4 种元素要大,所以添加 Ti 元素的过程加剧了合金的晶格畸变,晶格畸变引起的应力场增加了位错运动的阻力,从而提高了合金的强度和硬度;另一个原因是材料烧结过程中有部分副相产生,例如 Laves 相和 σ 相,部分副相会产生第二相弥散强化进而提高硬度。综上所述,当 $x = 1.0$ 时, CrFeCoNiTi_x 高熵

合金的硬度值最大为 643.8 HV。测得的 CrFe-CoNiTi_x 高熵合金的最大维氏硬度值显然比部分合金的硬度值大很多如表1所示。

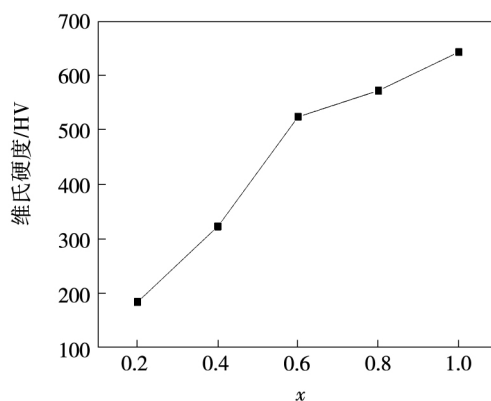


图5 粉末冶金法烧结 CrFeCoNiTi_x 高熵合金的维氏硬度
Fig. 5 Hardness of CrFeCoNiTi_x HEA
by Powder Metallurgy

表1 熔铸法制备的高熵合金维氏硬度^[2]

Tab. 1 Vickers hardness of high entropy alloy prepared by melting casting method

合金	显微维氏硬度/HV	合金	显微维氏硬度/HV
CuTiVFeNiZr	590	CuNiCoFeCr	133
CuTiVFeNiZrCo	630	$\text{CuNi}_2\text{FeCrAl}_{0.5}$	200
316 stainless steel	189	$\text{NiCoFeCrMo}_{0.3}$	210
Stellite 6	413	$\text{NiCoFeCrAl}_{1.5}$	580
Hastelloy	236	CrFeCoNi	169

2.3 CrFeCoNiTi_x 高熵合金电化学腐蚀

图6为 CrFeCoNiTi_x 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线图,利用外插法得到的高熵合金电化学腐蚀性能参数如表2所示。可以看出,随着 Ti 元素含量的增多, CrFeCoNiTi_x 高熵合金的自腐蚀电位 E_{corr} 逐渐升高后又降低,自腐蚀电流密度 i_{corr} 逐渐减小后又增大。在腐蚀热力学上, E_{corr} 负值越大,腐蚀倾向越大。在腐蚀动力学上,腐蚀电流越小,金属发生腐蚀的速率就越小。

Ti 元素的加入,可以提高合金的电极电位,使合金耐腐蚀性能提高。但是,随着 Ti 原子增多,合金形成的金属间化合物增多,使得合金的微观组织和元素分布不均,形成了较多的微电池,导致腐蚀电流密度增大,降低了合金的耐蚀性^[2]。说明 Ti 元素的含量会在一定程度上,影响合金的耐腐蚀性,当超过一定含量时耐腐蚀性会降低^[3]。因此,CrFe-

CoNiTi_x 高熵合金耐电化学腐蚀性能先在一定程度上提升之后再减弱,在 $x = 0.6$ 的 CrFeCoNiTi_x 高熵合金耐电化学腐蚀性能最佳。

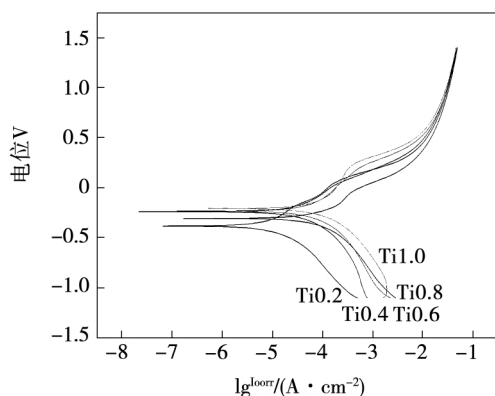


图6 CrFeCoNiTi_x 高熵合金的动电位极化曲线

Fig. 6 Polarization curve of CrFeCoNiTi_x HE

表2 CrFeCoNiTi_x 高熵合金电化学腐蚀性能参数
Tab. 2 Electrochemical corrosion properties of CrFeCoNiTi_x high entropy alloys

合金	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
CrFeCoNiTi _{0.2}	-381	5.23×10^{-5}
CrFeCoNiTi _{0.4}	-239	3.40×10^{-5}
CrFeCoNiTi _{0.6}	-232	2.95×10^{-5}
CrFeCoNiTi _{0.8}	-306	3.92×10^{-5}
CrFeCoNiTi _{1.0}	-354	4.36×10^{-5}

3 结 论

1) 粉末冶金法制备的 CrFeCoNiTi_x 高熵合金晶体结构主要以 FCC 相为主,由于 Ti 含量的增加,使部分 FCC 相的衍射峰减弱,副相增多或是其他生成副相。

2) 粉末冶金法制备的 CrFeCoNiTi_x 高熵合金组织结构为树枝晶结构,Ti 元素主要分布在枝晶间,Fe、Co、Ni 元素主要分布在枝晶,而 Cr 元素基本均匀分布在合金基体上。

3) Ti 元素的加入,提高了粉末冶金制备的 CrFeCoNiTi_x 高熵合金的硬度,当 $x = 1.0$ 时合金的显微维氏硬度达到 643.8 HV。

4) Ti 元素的加入,使得 CrFeCoNiTi_x 高熵合金耐电化学腐蚀性能先增加后减低,当 $x = 0.6$ 时高熵合金耐腐蚀性能最佳。

参 考 文 献:

- [1] 李工,崔鹏,张丽军,等. 高熵合金研究现状 [J]. 燕山大学学报,2018,42(2):95.
LI Gong, CUI Peng, ZHANG Lijun, et al. Current Studies of High Entropy Alloys [J]. Journal of Yan Shan University, 2018, 42(2):95.
- [2] 梁红玉,白瑞,贺秀丽,等. Si/Ti 掺杂对 AlCrCoFeNiMoTi_xSi_y 高熵合金力学性能影响的第一性原理计算 [J]. 材料导报,2018(2):333.
LIANG Hongyu, BAI Rui, HE Xiuli, et al. First-Principle Studies of Effects of Si/Ti Doping on Mechanical Properties of Al-CrCoFeNiMoTi_xSi_y High Entropy Alloys [J]. Materials Review, 2018(2):333.
- [3] 农智升,李宏宇,王继杰. AlCrFeNiTi 高熵合金热稳定性的研究 [J]. 稀有金属材料与工程,2018,47(1):191.
NONG Zhisheng, LI Hongyu, WANG Jijie. Thermal Stability of AlCrFeNiTi High Entropy Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2018,47(1):191.
- [4] CANTOR B, CHANG I T, KNIGHT P, et al. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys [J]. Material Science and Engineering A,2004(375/377):213.
- [5] 叶均蔚,陈凯瑞. 高熵合金 [J]. 科学发展,2004,377(5):16.
YE Junwei W, CHEN Kairui. HighEntropy Alloy [J]. Science Development, 2004, 377(5):16.
- [6] 姜越,程思梦,祖红梅. Ti 元素对 CrTeCoNiTi_x 高熵合金组织及性能的影响 [J]. 哈尔滨理工大学学报,2018(3):149.
JIANG Yue, CHENG Simeng, ZU Hongmei. Effects of Ti Addition on Microstructure and Performance of CrTeCoNiTi_x High Entropy Alloys [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2018(3):149.
- [7] 王雷,冯义成,赵思聪. 等. Mg-40Al₂Nd 中间合金制备及晶粒细化效果研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报,2019,24(5):7.
WANG Lei, FENG Yicheng, ZHAO Sicong, et al. Effect of Mg-40Al₂Nd Master Alloy on the Grain Refinement of Mg-3Nd Alloy [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2019, 24(5):7.
- [8] BRIDGES D, ZHANG S, LANG S, et al. LaserBrazing of a Nickel-Based Superalloy Using a Ni-Mn-Fe-Co-Cu High Entropy Alloy Filler Metal [J]. Materials Letters, 2018, 215: 11.
- [9] 沈元勋,肖志瑜,温利平,等. 粉末冶金高速压制技术的原理、特点及其研究进展 [J]. 粉末冶金工业,2006,16(3):19.
SHEN Yuanxun, XIAO Zhiyu, WEN Liping, et al. Principle, Characteristics and Status of High Velocity Compaction Technology in Powder Metallurgy. Powder Metallurgy Industry, 2006, 16(3):19.
- [10] 林芸. 粉末冶金烧结技术的研究进展 [J]. 贵阳金筑大学学报,2004(56):106.
LIN Yun. Current Progress of Sintering Technics of Powder Metallurgy [J]. Journal of JinzhUniversity of Guiyang, 2004 (56):106.
- [11] 杨明. 粉末冶金制备高熵合金 Al-Cu-Si-Fe-Cr-Mn 的性能研究

- [1] . 热加工工艺, 2017(18): 108.
YANG Ming. Research on Properties of Al-Cu-Si-Fe-Cr-Mn High Entropy Alloys Prepared by Powder Metallurgy [J]. Hot Working Technology, 2017(18): 108.
- [2] CHEN L B, WEI R, TANG K, et al. Heavy Carbon Alloyed FCC-Structured High Entropy Alloy with Excellent Combination of Strength and Ductility [J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 716: 150.
- [3] 范玉虎, 张云鹏, 关红艳, 等. 粉末冶金制备 AlNiCrFe_xMo_{0.2}CoCu 高熵合金 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(6): 1127.
FAN Yuhu, ZHANG Yunpeng, GUAN Hongyan, et al. AlNiCrFe_xMo_{0.2}CoCu High Entropy Alloys Prepared by Powder Metallurgy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(6): 1127.
- [4] 刘丘林, 刘允中, 王艳群. 高熵合金的研究现状和应用前景 [J]. 粉末冶金工业, 2017, 27(6): 64.
LIU Qiulin, LIU Yunzhong, WANG Yanqun. Research Status and Application Prospect of High-Entropy Alloy [J]. Powder Metallurgy Industry, 2017, 27(6): 64.
- [5] MA Y, WANG Q, JIANG B B, et al. Controlled Formation of Coherent Cuboidal Nanoprecipitates in Body-Centered Cubic High-Entropy Alloys Based on Al₂(Ni, Co, Fe, Cr) Compositions [J]. Acta Materialia, 2018, 147: 213.
- [6] HUANG S, ÁDÁM VIDA, HECZEL A, et al. Thermal Expansion, Elastic and Magnetic Properties of FeCoNiCu-Based High-Entropy Alloys Using First-Principle Theory [J]. JOM, 2017, 69(11): 2107.
- [7] KO J Y, SUN I H. Microstructural Evolution and Mechanical Performance of Carbon-Containing CoCrFeMnNi-C High Entropy Alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 115.
- [8] MENOU E, TODA-CARABALLO I, PINEAU C, et al. Evolutionary Design of Strong and Stable High Entropy Alloys Using Multi-Objective Optimisation Based on Physical Models, Statistics and Thermodynamics [J]. Materials and Design, 2018, 143: 185.
- [9] NIENDORF T, WEGENER T, LI Z, et al. Unexpected Cyclic Stress-Strain Response of Dual-Phase High-Entropy Alloys Induced by Partial Reversibility of Deformation [J]. Scripta Materialia, 2018, 143: 63.
- [10] BASU I, OCELÍK V, HOSSON J T M D. Size Dependent Plasticity and Damage Response in Multiphase Body Centered Cubic High Entropy Alloys [J]. Acta Materialia, 2018, 150: 104.
- [11] 程思梦. 粉末冶金法制备 CrFeCoNiTi_x 高熵合金组织与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019.
- [12] 孙楠, 温宸, 刘子利, 等. Al、Ti 含量对锻态 Incoloy825 合金组织和耐腐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(3): 860.
SUN Nan, WEN Chen, LIU Zili, et al. Effect of Al, Ti Contents on the Microstructure and Corrosion Resistance of As-forged Incoloy825 Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(3): 860.
- [13] QIU Y, THOMAS S, GIBSON M A, et al. Corrosion of High Entropy Alloys [J]. Npj Materials Degradation, 2017, 1(1): 15.

(编辑: 温泽宇)