

Ti 元素对 CrTeCoNiTi_x 高熵合金组织及性能的影响

姜 越, 程思梦, 祖红梅

(哈尔滨理工大学 应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 为了研究 Ti 元素对高熵合金的组织 and 性能的影响, 采用放电等离子烧结方法制备了 CrTeCoNiTi_x ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 多组元高熵合金。用 OM、XRD 和 SEM 等技术分析了合金的微观组织, 测试了 CrTeCoNiTi_x 高熵合金的硬度、压缩强度及耐腐蚀性能。研究表明: 不同 Ti 含量的高熵合金组织形态简单, 物相主要为面心立方相。随着 Ti 含量的增加, 高熵合金硬度逐渐增加, 最大值达到 672.59 HV; 压缩强度也随之增加, 最大值为 690.28 MPa。在 H₂SO₄ 中的耐腐蚀性随 Ti 含量增加而降低。

关键词: 高熵合金; 硬度; 耐腐蚀性能

DOI: 10.15938/j.jhust.2018.03.026

中图分类号: TG132

文献标志码: A

文章编号: 1007-2683(2018)03-0149-04

Effects of Ti Addition on Microstructure and Performance of CrTeCoNiTi_x High Entropy Alloys

JIANG Yue, CHENG Si-meng, ZU Hong-mei

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

Abstract: In order to explore the influence of the Ti element on the microstructure and mechanical properties of high entropy alloys (HEA), using spark plasma sintering (SPS) method synthesize CrFeCoNiTi_x ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) more ingredients of HEA. Using OM, XRD and SEM techniques to explore the microstructure of the alloy, and tested the hardness, compression strength and corrosion resistance. Research has shown that the high entropy of different content of Ti alloy have the simple organization form, face-centered cubic is the main solid solution phase. With increasing Ti content, the hardness of HEA increases and the maximum hardness is 672.59 HV; High entropy alloys compression strength also increases, the maximum value is 690.28 MPa. The corrosion resistance of HEA decreased with increasing Ti content in H₂SO₄.

Keywords: HEA; hardness; corrosion resistance

0 引 言

1995 年中国台湾学者叶均蔚^[1]等突破材料设计的传统观念提出了新的合金设计理念, 制备多主

元高熵合金^[2-4], 开创了全新的合金体系。高熵合金一般由五种以上主要元素构成, 每种元素的摩尔含量在 5% ~ 35% 之间, 组成元素以等比例或近似等比例混合。高熵合金主元虽多, 但因具有较高的熵值和原子不易扩散的特性使其具有简单立方固溶

收稿日期: 2016-07-24

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(QC2015061)。

作者简介: 祖红梅(1991—), 女, 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.

体相^[5]、纳米颗粒弥散相^[6-8]、非晶相等高性能相组成^[9-11],而非脆性金属间化合物^[12-15],这一组织结构特性使高熵合金具有传统合金材料无法比拟的高硬度^[16,17]、高强度^[18]、高耐腐蚀性与高温抗氧化性等优异性能^[19-21]。

本文选择五组元 CrTeCoNiTi_x ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 高熵合金作为研究对象,结合 OM, XRD 和 SEM 等实验方法,分析了高熵合金的微观组织及相形成规律,测试了合金的硬度和耐腐蚀性能,探讨了 Ti 元素对 CrTeCoNiTi_x 高熵合金组织及性能的影响。

1 实验材料和方法

本实验采用纯度大于 99.99% (质量分数) 的 Cr、Te、Co、Ni、Ti 金属元素粉末,按照 CrTeCoNiTi_x ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 合金成分配料,合金化学成分如表 1 所示。粉末充分混合后装入放电等离子烧结炉烧结 (SPS),升温速度是 2℃/s,烧结温度 1100℃,烧结时间 10 min,炉冷。

金相组织观察在 PMG3 OLYMPUS 金相显微镜上进行,表面形貌和断口形貌在 FEI Sirion 扫描电镜上进行。利用 D\max-2200 型 X 射线衍射分析仪测试试样,扫描范围 30°~100°,扫描速度为 5°/min。

表 1 合金化学成分配料表

CrTeCoNiTi _x	Cr/g	Fe/g	Co/g	Ni/g	Ti/g	总质量/g
CrFeCoNiTi0.2	4.426	4.749	5.022	4.988	0.815	20.000
CrFeCoNiTi0.4	4.253	4.563	4.825	4.792	1.567	20.000
CrFeCoNiTi0.6	4.092	4.391	4.643	4.612	2.262	20.000
CrFeCoNiTi0.8	3.944	4.232	4.474	4.444	2.906	20.000
CrFeCoNiTi1.0	3.805	4.083	4.318	4.288	3.505	20.000

采用 HXD-1000 显微维氏硬度计进行硬度测试,测试载荷 200 g,加载时间 15 s。选取 8 个不同位置测量数据,取平均值作为试样的维氏硬度值。用 WDW-200 万能试验测试机进行压缩强度测试实验,测试载荷 50 kN,测试速度 3 mm/min。

将试样放入到 1 M 的 H₂SO₄ 中,进行腐蚀性能测试,腐蚀时间为 24 h。腐蚀速率计算式如下:

$$R = \frac{87\,600 \times (M - M_t)}{STD} \quad (1)$$

式中: R 为腐蚀速率 (mm/a), M 为实验前的试样质量 (g); M_t 为实验后的试样质量 (g), S 为试样的总面积 (cm²), T 为实验时间 (h), D 为材料的密度 (g/cm³)。

2 结果与讨论

2.1 粉体 SEM 图

充分混合后得到的合金粉末平均粒径大小在 20 μm 左右 (图 1),颗粒大小近似一致,呈不规则形状。表明各金属元素不断混合均匀、原子不断扩散呈现化学成分均匀一致性,可用于块体材料的制备。

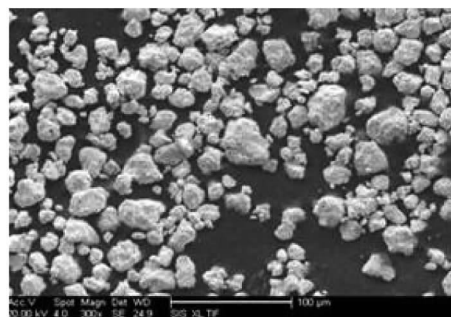


图 1 CoCrFeNiTi 高熵合金粉末 SEM 图

2.2 金相组织分析

放电等离子烧结 CrFeCoNiTi_x 高熵合金的金相组织如图 2 所示,从图中可以看出,不同 Ti 含量的高熵合金组织形态基本相同,随着 Ti 含量的增加,晶粒尺寸逐渐减小,晶界处析出相增多。通过图 3 烧结后的试样 XRD 图谱分析可知,合金组织中有简单的面心立方相生成,由于各元素半径相差不大,故合金内部倾向形成的置换固溶体。且随着 Ti 含量的增加,放电等离子烧结后得到的高熵合金的相结构中不仅有 FCC 相,还存在 Laves 相、σ 相和 R 相。而在烧结前的粉体颗粒的 XRD 图谱中并没有这些副相的析出,说明在高温烧结保温过程中会析出少量的 Laves 相、σ 相和 R 相,这些副相粒子会对基体产生弥散强化作用。这与 Shun^[6] 等人采用真空电弧炉熔炼铸造的 CoCrFeNiTi 系高熵合金在高 Ti 含量时试样的 XRD 图谱相符。

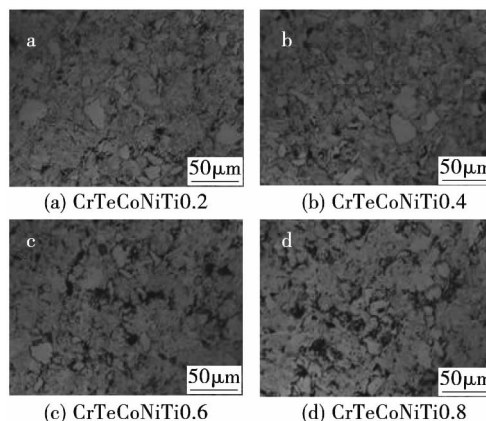
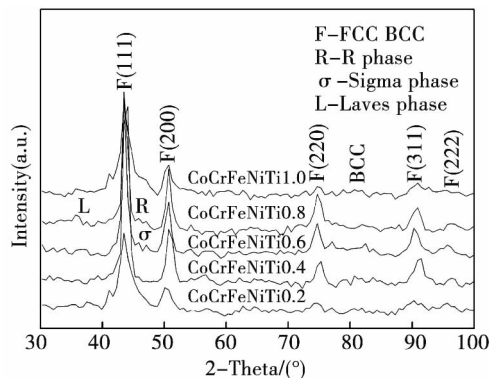
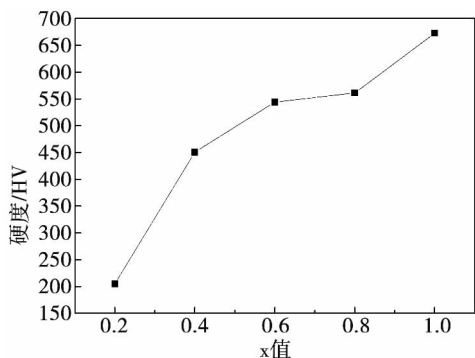


图 2 CrFeCoNiTi_x 高熵合金的金相组织

图3 SPS 烧结 CoCrFeNiTi_x 高熵合金的 XRD 图谱

2.3 硬度分析

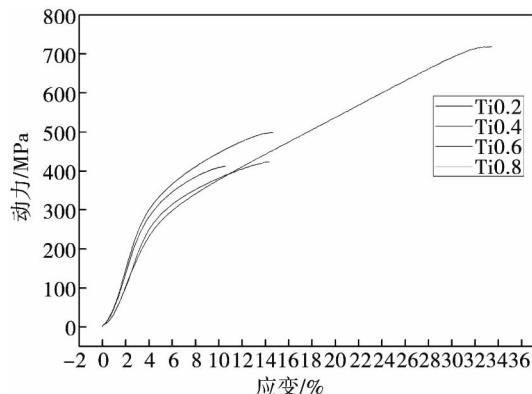
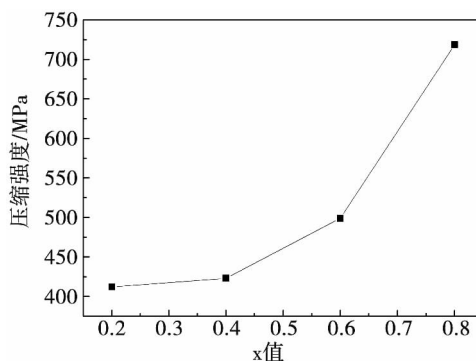
图4所示为放电等离子烧结后得到的 CrTeCoNiTi_x 高熵合金试样的维氏硬度。可以看出,随着 Ti 含量的增加,CrTeCoNiTi_x 高熵合金的硬度值逐渐增加,这与预期的结果相符。五种元素中 Ti 元素半径略大于其余各金属元素,因此,随着 Ti 含量的增多,原子尺寸差异变大,使原子在扩散过程中发生较大的晶格畸变,这些晶格畸变阻碍了位错的迁移,因此材料的硬度增加。同时析出的 Laves 相、σ 相和 R 相也是引起合金硬度值增大的原因之一,属于第二相弥散强化。当 Ti 含量达到 1.0 时维氏硬度值达到最大值 672 HV。该维氏硬度值相比 S. Praveen^[7] 等人研究的采用同种工艺方法制备等摩尔比 NiCoCrCuFe、NiCoFe、NiCoCrFe 和 NiCoCuFe 高熵合金的维氏硬度值高出近一倍。

图4 SPS 烧结 CrTeCoNiTi_x 高熵合金的维氏硬度

2.4 压缩强度分析

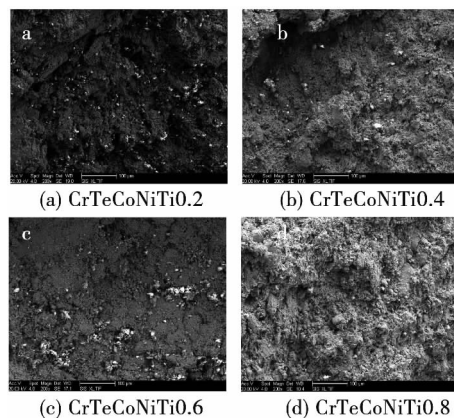
图5为放电等离子烧结 CrTeCoNiTi_x 高熵合金的应力-应变曲线,图6为高熵合金的压缩强度。由图5和图6可知,随着 Ti 含量的增加,压缩强度逐渐增大;当 Ti 含量 $x = 0.8$ 时,压缩强度达到最大值为 718.630 MPa。CrTeCoNiTi_x 高熵合金中具有简单的 FCC 固溶体,由于组元间原子半径的差异而导致晶格畸变,随着 Ti 含量的升高,原子尺寸差异变

大,晶格畸变显著,从而使合金具有较高的抗压强度;此外,Ti 元素在 CrTeCoNiTi_x 高熵合金中能够起到细化晶粒的作用,合金的晶粒越细小,其强度就越高,这是合金强度增大的另一原因。

图5 SPS 烧结 CrTeCoNiTi_x 高熵合金的应力-应变曲线图6 SPS 烧结 CrTeCoNiTi_x 高熵合金的压缩强度

2.5 断口形貌分析

由图7所示为不同 Ti 含量的高熵合金断口形貌,从图中可以看出断面不平整,由许多小断面排列组成,属于解理脆性断裂。随着 Ti 含量的增加,合金的致密性增强,但从图中可以看出,试样内部仍存在一些孔,这是由于烧结工艺导致的。

图7 SPS 烧结 CrTeCoNiTi_x 高熵合金断口形貌

2.6 腐蚀性能

由图8和表2可知,随着Ti含量的增加,试样在1 mol/L的 H_2SO_4 中的腐蚀速率增加。因为含Ti量较高时,烧结制备的合金试样内部其它元素与Ti原子形成的物相稳定性较差、较为活泼,容易被氧化腐蚀;Ti含量升高金属间化合物也会较多地析出于晶界处,析出相的增加带来化学势分布不均匀,为酸性离子侵入合金内部提供可能;同时Ti含量的增加,导致合金内部缺陷增多,试样容易被硫酸侵入。这三者影响了试样在硫酸中的腐蚀速率。

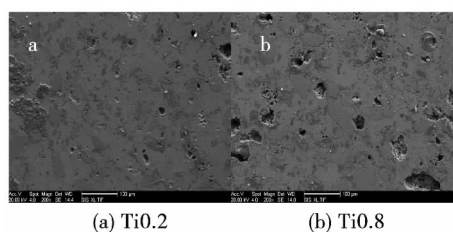


图8 CrTeCoNiTi_x高熵合金在 H_2SO_4 中的腐蚀形貌

表2 在 H_2SO_4 中腐蚀速率

CrFeCoNiTi _x	总面积 S/cm^2	腐蚀时间 T/h	材料密度 $D/(g/cm^3)$	损失质量 M/g	腐蚀速率 $R/(mm/a)$
CoCrFeNiTi _{0.2}	5.017	24.000	6.472	0.019	2.136
CoCrFeNiTi _{0.4}	4.922	24.000	5.483	0.060	8.114
CoCrFeNiTi _{0.6}	5.222	24.000	5.927	0.080	9.435
CoCrFeNiTi _{0.8}	5.121	24.000	6.023	0.082	9.702

3 结 论

1) 不同Ti含量的高熵合金组织形态基本相同,随着Ti含量的增加,晶粒尺寸逐渐减小,晶界处析出相增多,合金组织中固溶相为简单的面心立方相。

2) 随着Ti含量的增加,CrTeCoNiTi_x高熵合金的维氏硬度值逐渐增加,最大值达到672.59 HV;压缩强度也随之增加,最大值为690.28 MPa。

3) 随着Ti含量的增加,试样在1 mol/L的 H_2SO_4 中腐蚀速率增加。

参 考 文 献:

- [1] YEH J W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High Entropy Alloys [J]. High JOM, 2013, 65(12): 1759–1771.
- [2] LI Z. M., PRADEEP K. G., DENG Y., et al. Metastable High-entropy Dual-phase Alloys Overcome the Strength-ductility Trade-off [J]. Nature, 2016, 534: 227–230.
- [3] SINGH P., SMIRNOV A. V., JOHNSON D. D.. Atomic Short-range Order and Incipient Long-range Order in High-entropy Alloys [J]. Physical Review B, 2015, 91: 224204.
- [4] GLUDOVATZ B., HOHENWARTER A., CATOOR D., et al. A Fracture-resistant High-entropy Alloy for Cryogenic Applications [J]. Science, 2014, 345(6201): 1153.
- [5] 刘亮. 合金元素对高熵合金组织与性能的影响 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [6] Murty B S, Yeh J W, Ranganathan S. High Entropy Alloys [M]. Butterworth Heinemann, 2014(12): 119–131.
- [7] ZHANG Y, LU Z P, MA S G, et al. Guidelines in Predicting Phase Formation of High-entropy Alloys [J]. Mrs Communications, 2014, 4(2): 57–62.
- [8] 陈萍, 唐任远, 韩雪岩, 等. 抑制永磁体局部温升最高点的均匀轴向分段技术 [J]. 电机与控制学报, 2016, 20(7): 1–7.
- [9] 丁树业, 李珊珊, 张睿, 等. 永磁驱动电机接线盒结构优化热性能分析 [J]. 电机与控制学报, 2015, 19(12): 53–59.
- [10] 范敬超. AlFeCrNiCoCu系高熵合金及其复合材料组织及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 6.
- [11] 林丽蓉. 高熔化温度五元高熵合金组织及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 7.
- [12] SHUN T. T., CHANG L. Y., SHIU M. H.. Microstructures and Mechanical properties of Multiprincipal Component CoCrFeNiTi_x Alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 556(1): 170–174.
- [13] PRAVEEN S., MURTY B. S., KOTTADA R. S.. Alloying Behavior in Multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe High Entropy Alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 534: 83–89.
- [14] 康福伟, 司红丽, 曹福洋, 等. 喷射沉积高硅铝合金的显微组织研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2009, 14(3): 107–110.
- [15] 张晓宇, 吴迪, 季长涛, 等. 纳米铜对粉末冶金渗碳齿轮件组织与性能影响 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2010, 15(5): 10–13.
- [16] PRAVEEN S., MURTY B. S., KOTTADA R. S. Alloying Behavior in Multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe High Entropy Alloys [J]. Materials Science and Engineering A 534 (2012): 83–89.
- [17] 张先胜, 冉广. 机械合金化的反应机制研究进展 [J]. 金属热处理, 2003, 28(6): 28–32.
- [18] 李凡, 吴炳尧. 机械合金化——新型的固态合金化方法 [J]. 机械工程材料, 1999(4): 22–25.
- [19] 陈哲, 陆伟, 严彪. 机械合金化制备高熵合金研究进展 [J]. 金属功能材料, 2012, 19(3): 51–55.
- [20] SHUN T. T., CHANG L. Y., SHIU M. H.. Microstructures and Mechanical Properties of Multiprincipal Component CoCrFeNiTi_x Alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 556: 170–174.
- [21] FANG S., XIAO X., LEI X., et al. Relationship Between the Widths of Supercooled Liquid Regions and Bond Parameters of Mg-based Bulk Metallic Glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 321(1): 120–125.

(编辑: 关 毅)