

# 碳化钨增强AlCrFeNiSi高熵合金的性能研究

郑贤宝<sup>1,2</sup>, 孟祥然<sup>1,2</sup>, 曹艺<sup>1,2</sup>, 郭晓影<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>辽宁科技学院, 冶金工程学院, 辽宁 本溪

<sup>2</sup>辽宁省低品位非伴生铁矿优化应用重点实验室, 辽宁 本溪

Email: m261140814@163.com

收稿日期: 2021年2月8日; 录用日期: 2021年3月18日; 发布日期: 2021年3月25日

## 摘要

采用激光烧结的方式制备AlCrFeNiSi高熵合金, 加入质量分数 $\omega_{WC} = 0\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$ 碳化钨作为合金强化相, 通过测试其显微组织和力学性能, 研究碳化钨加入量对高熵合金的组织 and 力学性能的影响。结果表明, 在高熵合金基体中, 加入碳化钨能够增加高熵合金的硬度。当 $\omega_{WC} = 10\%$ 时, 硬度最大, 为579.7 HV10。但 $\omega_{WC} = 20\%$ 时, 碳化钨颗粒导致孔隙集中, 高熵合金硬度反而降低。

## 关键词

高熵合金, 激光烧结, 碳化钨掺杂

# Properties of AlCrFeNiSi High Entropy Alloy Reinforced by Tungsten Carbide

Xianbao Zheng<sup>1,2</sup>, Xiangran Meng<sup>1,2</sup>, Yi Cao<sup>1,2</sup>, Xiaoying Guo<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgy Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi Liaoning

<sup>2</sup>Liaoning Key Laboratory of Optimized Utilization for Non-Associated Lean Iron Ore, Benxi Liaoning

Email: m261140814@163.com

Received: Feb. 8<sup>th</sup>, 2021; accepted: Mar. 18<sup>th</sup>, 2021; published: Mar. 25<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

AlCrFeNiSi high entropy alloy reinforced by tungsten carbide adding  $\omega_{WC} = 0\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$ , was prepared by laser sintering. The relationship between the content of tungsten carbide and the

microstructure and properties of high entropy alloy was analyzed by microstructure and mechanical properties testing. The results show that the hardness of the high entropy alloy can be increased by adding tungsten carbide into the matrix of high entropy alloy. The maximum hardness is 579.7 HV10 when  $\omega_{WC} = 10\%$ . When  $\omega_{WC} = 20\%$ , the hardness of high entropy alloy decreases due to the large amount of pores around WC particles.

## Keywords

High Entropy Alloy, Laser Sintering, Tungsten Carbide Reinforced

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

中国台湾学者叶均蔚在 1995 年首次提出高熵合金的概念，并在 2004 年首次发表相关成果[1]，高熵合金一般是含有指 5 种或 5 种以上元素，其比例为等摩尔比或近摩尔比[2]，高熵合金因具有高硬度、高强度、高耐磨性、耐高温性、高抗氧化性质、高的加工硬化性能和良好的耐腐蚀性等，因而成为极具发展潜力的一种材料[3] [4] [5]。CrFeNi 系高熵合金是目前研究较为成熟的一种高熵合金体系[6]，Cr、Fe、Ni 三种元素原子半径和电负性相差不大，更容易形成固溶体，使合金更加稳定[7] [8]。

如今采用加入非金属元素来改善合金的各方面性能成为了强化合金的常用方法[9]。Si 有着与高熵合金中金属元素相近的原子半径则有着较低的原子半径差，更易形成稳定固溶体，可得到一定的固溶强化效果。同时 Si 与高熵合金中的金属较负的混合焓，Si 元素与金属原子的结合更加稳定，对高熵合金的力学性能影响更加明显[10]。

WC 是重要的合金增强相，具有很高的硬度和熔点。经颜永根等人研究后发现，WC 在高熵合金基体界面发生溶解和扩散，可以起到非自发形核作用，WC 周围会形成枝晶和大量共晶化合物，与高熵合金基体结合良好。添加 WC 颗粒也可改变高熵合金的组织形态，使高熵合金组织无明显生长方向性，且随 WC 含量增加，晶粒的细化和组织均匀化程度增加，但高熵合金易产生裂纹[11]。本文主要对高熵合金中加入不同质量分数碳化钨进行测试，系统研究了碳化物加入量对高熵合金的组织 and 力学性能的影响，可以为高熵合金的应用提供理论参考。

## 2. 实验

### 2.1. 实验材料

实验中使用的 Al, Cr, Fe, Ni, Si 金属粉末和碳化钨粉末纯度为 99.9%，颗粒度是 200 目。按照 Al, Cr, Fe, Ni, Si 元素等摩尔的比例来配置，并分别加入质量分数  $\omega_{WC} = 0\%$ , 5%, 10%, 20% 的碳化钨，试样质量为 15 g，编号和各组分的质量如表 1 所示。使用球磨机研磨粉体，每种配比的粉体研磨时间为 2 h。通过自制的压坯磨具，在 100 MPa 的压强下制备试样，压制好的试样为圆柱形，直径  $\Phi 10$  mm。

### 2.2. 实验方法及设备

使用无氢横流 CO<sub>2</sub> 激光器对试样进行烧结，激光器功率为 1 kW，烧结时间为 10 s。

**Table 1.** The high entropy alloy sample number and quality of each component  
**表 1.** 高熵合金试样编号及各组分的质量

试样编号	Al(g)	Cr(g)	Fe(g)	Ni(g)	Si(g)	WC(g)
(a)	1.83	1.89	3.51	3.78	3.99	0
(b)	1.73	1.80	3.34	3.59	3.79	0.75
(c)	1.64	1.70	3.16	3.41	3.59	1.50
(d)	1.46	1.51	2.81	3.03	3.19	3.00

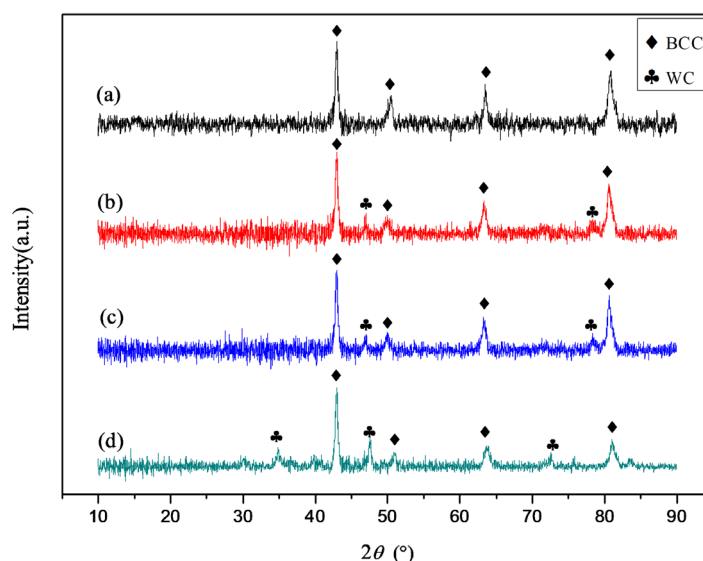
使用布鲁克 advance D8 型 X 射线衍射分析仪分析高熵合金的物相, 扫描角度为  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ , 扫描速度为  $0.1^{\circ}/s$ 。使用蔡司 EVO-18 扫描电子显微镜和牛津 X-max 能谱仪分析试样的显微组织及其元素成分。

采用 HVS-50 维氏硬度计测量试样的硬度, 荷载 10 kgf, 保持时间 10 s。每个试样测试 3 次硬度值, 取平均值。

采用 MMW-1 摩擦磨损试验机测量高熵合金的磨损性能, 对磨材料为 GCr15 淬火钢, 试验力为 200 N, 转速为 200 r/min, 测试时间为 6 min。试验前后的高熵合金质量使用 JA1003N 电子天平称量。

### 3. 测试结果分析

#### 3.1. XRD 分析



**Figure 1.** XRD of WC doping on AlCrFeNiSi high entropy alloy  
**图 1.** 碳化钨掺杂 AlCrFeNiSi 高熵合金的 XRD 图谱

图 1 为碳化钨掺杂 AlCrFeNiSi 高熵合金的 XRD 图谱, 由此可以得出 AlCrFeNiSi 高熵合金的基体为 BCC 相。随着 WC 掺杂量的增加, WC 的衍射峰强度增大, 而且衍射峰数量增加。由于激光烧结的能量不能让 WC 颗粒完全融化, 因此掺杂的碳化钨对高熵合金基体的物相没有影响。

#### 3.2. 显微组织分析

图 2 为碳化钨掺杂 AlCrFeNiSi 高熵合金的背散射(BSD)图像, 其中亮白色小颗粒为碳化钨颗粒, 表 2 为 AlCrFeNiSi 高熵合金基体的 EDS 数据(原子百分比, %)。结合背散射图像和 EDS 数据可知, 图 2(a)

基体部分颜色暗的部分 Si 元素的原子百分比要高于亮色区域, Si 与 Cr, Fe, Ni 的混合焓远小于 Cr, Fe, Ni 互相的混合焓, 因此出现 Si 元素的偏析。图 2(c)、图 2(d)基体部分也是暗色区域 Al, Si 元素含量高于亮色区域。图 2(b)中 WC 颗粒与孔隙出现在相同的位置, 这是因为碳化钨颗粒在烧结过程中没有完全融化, 形成了热量传输的阻隔带。掺杂量越大, 合金基体与碳化钨颗粒的相界面能越高, 图 2(b), 图 2(c)、图 2(d)中 WC 颗粒和孔隙也就越集中。基体合金元素的差异也可能与粉末混合时产生的少量偏析有关。

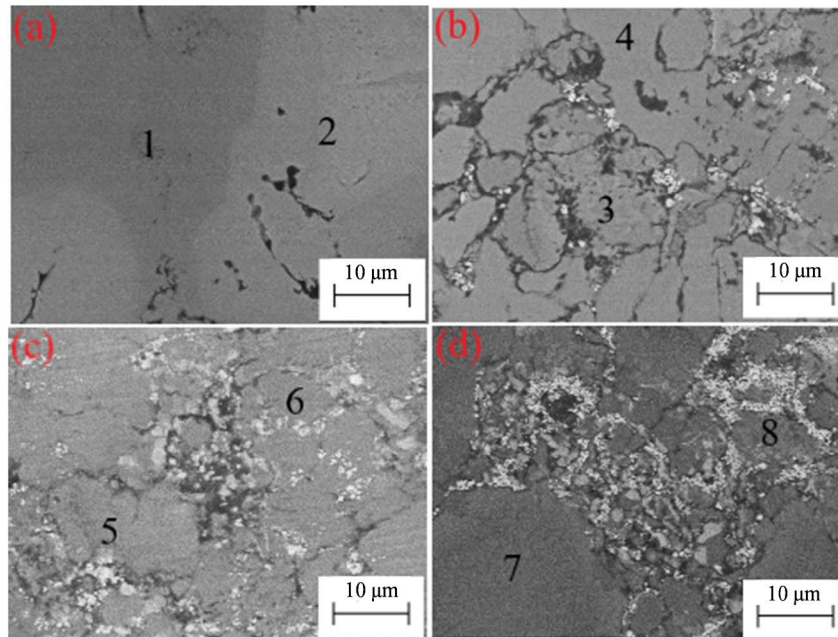


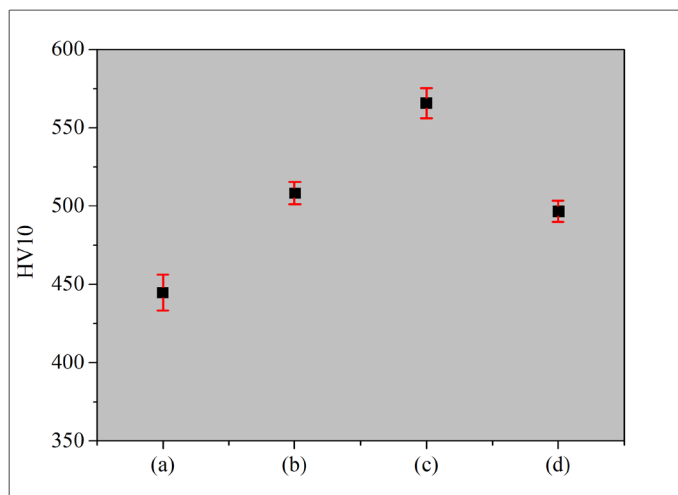
Figure 2. BSD of WC doping on AlCrFeNiSi high entropy alloy  
图 2. 碳化钨掺杂 AlCrFeNiSi 高熵合金的 BSD 图像

Table 2. EDS data of AlCrFeNiSi high entropy alloy (atomic percent, %)  
表 2. AlCrFeNiSi 高熵合金基体的 EDS 数据(原子百分比, %)

试样编号	能谱点	Al	Cr	Fe	Ni	Si
(a)	1	27.26	13.31	24.07	14.32	21.04
	2	13.27	27.02	21.93	24.56	13.22
(b)	3	15.68	19.96	28.25	20.57	15.54
	4	23.79	20.12	16.08	19.66	20.35
(c)	5	25.25	18.29	17.18	16.84	22.44
	6	15.75	23.05	23.52	21.59	16.09
(d)	7	25.18	15.93	18.11	24.79	15.99
	8	15.01	27.77	22.64	14.24	20.34

### 3.3. 硬度测试

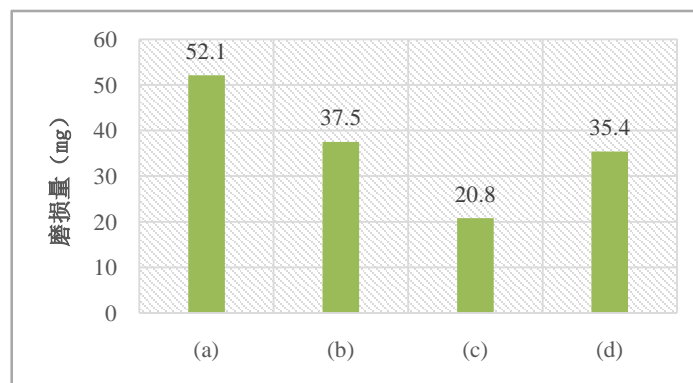
由图 3 可以得出, 碳化钨掺杂量为 10% 的高熵合金的 HV10 硬度值最高为 579.7。碳化钨作为第二相, 可以明显增加合金的硬度。受限于激光烧结的能量, 碳化钨颗粒并不能与合金基体更好的结合, 烧结过程中产生的孔隙会影响合金的硬度, 因此掺杂量为 20% 的高熵合金硬度出现了降低的情况。



**Figure 3.** The Vickers hardness of WC doping on AlCrFeNiSi high entropy alloy

**图 3.** 碳化钨掺杂 AlCrFeNiSi 高熵合金的维氏硬度

### 3.4. 耐磨性测试



**Figure 4.** Wear amount of WC doping on AlCrFeNiSi high entropy alloy

**图 4.** 碳化钨掺杂 AlCrFeNiSi 高熵合金的磨损量

结合图 3 和图 4 可以看出，随着碳化钨掺杂量的增加，AlCrFeNiSi 高熵合金的硬度增大对应的磨损量变小。而掺杂量为 20% 碳化钨的高熵合金，由于孔隙增多，硬度值下降，对应的磨损量也变大。

## 4. 结论

- 1) 激光烧结的能量无法完全融化 WC 颗粒，掺杂的碳化钨对高熵合金基体的物相没有影响。
- 2) 高熵合金基体为 BCC 固溶体相，但金属粉末混合过程中存在成分的偏析。
- 3) WC 作为第二相可明显增加高熵合金的硬度，但 WC 掺杂量为 20% 的高熵合金硬度降低。
- 4) WC 掺杂 AlCrFeNiSi 高熵合金的磨损量与硬度成反比。

## 基金项目

辽宁科技学院 2020 年大学生创新创业训练计划项目(202011430084);  
辽宁省自然科学基金(20180550025)。

## 参考文献

- [1] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., *et al.* (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [2] 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): 95-104.
- [3] 邱星武, 张云鹏. 高熵合金的特点及研究现状[J]. 稀有金属及硬质合金, 2012, 40(1): 44-47.
- [4] 黄纯可, 李伟, 刘平, 等. 磁控溅射法制备 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵合金薄膜的微观组织和力学性能研究[J]. 功能材料, 2017, 48(48): 6144-6148.
- [5] 郭亚雄, 刘其斌, 尚晓娟, 等. CoCrFeNi-M 系高熵合金的结构与相变[J]. 材料导报, 2018, 32(1): 122-127.
- [6] 张爱军, 韩杰胜, 苏博, 等. AlCoCrFeNi 高熵合金的高温摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(6): 776-783.
- [7] 郑波. 碳化钨对激光熔覆高熵合金的影响[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(12): 249-254.
- [8] 安旭龙, 刘其斌. WC 颗粒对激光熔覆高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的组织及性能的影响[J]. 2016, 45(9): 2424-2428.
- [9] 叶喜葱, 徐张洋, 王童, 等. Si 含量对 AlCrNiTiSix 高熵合金微观组织和硬度的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(12): 1323-1327.
- [10] Takeuchi, A. and Inoue, A. (2005) Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, **46**, 2817-2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
- [11] 颜永根, 斯松华, 张晖, 等. 激光熔覆 Co+Ni/WC 复合涂层的组织和磨损性能[J]. 焊接学报, 2007, 28(7): 21-24.