

Research on TiC Particle Reinforced $Mn_xFeCoNiCu$ High Entropy Alloy Matrix Composites

Chengyan Zhu, Heguo Zhu

College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing Jiangsu
Email: 15895898276@163.com

Received: May 4th, 2018; accepted: May 20th, 2018; published: May 28th, 2018

Abstract

The Mn-Fe-Co-Ni-Cu-Ti-C system was microwaved to generate TiC particle reinforced $Mn_xFeCoNiCu$ matrix composites. The phases and structures were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). And the analysis of sample hardness was tested by microhardness tester. The results show that the TiC particles formed in the high entropy alloy are uniformly distributed in the matrix. With the increase of Mn content, the enrichment of Ti and Mn decreases, the amount of TiC increases, and the diffraction peak of the matrix shifts to the left. With the increase of the TiC addition ratio, the enrichment of Ti and Mn increased, and the diffraction peak of the matrix shifted to the right. At the same time, the hardness of the material increases as the Mn content increases and TiC addition increases.

Keywords

High Entropy Alloy, Microwave Synthesis, X-Ray Diffraction, Energy Spectrum Analysis

TiC颗粒增强 $Mn_xFeCoNiCu$ 高熵合金基复合材料的研究

朱成艳, 朱和国

南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京
Email: 15895898276@163.com

收稿日期: 2018年5月4日; 录用日期: 2018年5月20日; 发布日期: 2018年5月28日

摘要

利用Mn-Fe-Co-Ni-Cu-Ti-C体系微波反应生成TiC颗粒增强 $Mn_xFeCoNiCu$ 基复合材料, 运用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)以及能谱(EDS)进行物相、组织的分析, 运用显微硬度计对样品硬度进行分析。结果表明: 高熵合金中反应生成TiC颗粒均匀地分布在基体中, 并且随着Mn含量的增加, Ti和Mn的富集减少, TiC的生成量增加, 基体的衍射峰位左移。随着TiC的添加比例增加, Ti和Mn的富集增加, 基体的衍射峰位右移。同时, 材料的硬度随着Mn含量的增加和TiC的质量分数的增加而提高。

关键词

高熵合金, 微波合成, X射线衍射, 能谱分析

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 前言

到目前为止, 人类已经成功开发了包括: 钛基合金、镍基合金、铁基合金、铝合金、铜合金、镁合金等[1] [2] [3] [4]在内的 30 余种成熟的合金体系, 合金体系的研究趋近于饱和。针对这一现状, 台湾学者叶均蔚[5]于 1995 年提出新的合金设计理念——多主元高熵合金, 这突破了传统的合金设计理念。传统合金的设计, 是通过添加特定的少量合金元素(溶质)来改善基体金属(溶剂)的性能, 当合金元素的添加过多时会产生很多的化合物, 尤其是脆性金属间化合物的出现, 导致合金的性能恶化。而多主元高熵合金一般由 5~13 种主要元素组成, 且每种元素的摩尔含量介于 5%~35%, 更容易形成多组元固溶体相而不是脆性金属间化合物[6]。高熵合金具有高硬度、高耐磨性、高温稳定性以及优异的拉伸性能等特点[7] [8]。目前, 科研工作者们对高熵合金的研究日渐成熟, 比如有高熵合金的相形成规律, 混合熵、混合焓和原子尺寸在合金形成固溶体中的作用, 特定性能高熵合金的设计, 以及高熵合金的拉伸性能、强化机制等力学行为的系统研究都取得了很大的进展[9] [10] [11] [12] [13]。但是基于高熵合金基的复合材料的研究较少[14] [15] [16] [17], 本文主要研究 TiC 颗粒增强 $Mn_xFeCoNiCu$ 高熵合金, 通过微波烧结, 对烧结后的样品进行 x 射线衍射(XRD)分析, 扫描电镜(SEM)分析, 分析其中的 TiC 颗粒的分布情况以及 Mn 含量对组织的影响。

2. 实验

将金属 Ni 粉(纯度 99.8%)、Ti 粉(纯度 99.5%)、Mn 粉(纯度 99.7%)、Co 粉(纯度 99.6%)、Fe 粉(纯度 99.4%)、Cu 粉(纯度 99.5%)、C 粉(纯度 99.8%)按照一定的比例配置粉末。在 $Mn_xFeCoNiCu/TiC$ 高熵合金基复合材料中, 高熵合金基体各组元除 Mn 外均为等摩尔比, 即 Fe 原子、Co 原子、Ni 原子、Cu 原子的数量之比为 1:1:1:1。同时, 其中的 Mn 原子含量即 x 值分别为 0.2、0.6、1.0。根据计算, 配制不同 TiC 增强体质量分数(5%, 10%)的粉末各 20 g。将配制好的粉末放入干燥箱中干燥, 然后装入球磨罐, 进行球磨 4 个小时。球磨结束后, 将混合均匀的粉末放入压力机中压块。然后, 将装有压块的坩埚放入微波烧结炉(图 1)内, 关闭法兰, 抽真空, 并打开冷却和真空, 设置加热降温程序进行烧结, 待炉温低于 300℃ 后, 可取出样品。其中, 表 1 展示了本实验中使用的各类仪器设备型号及生产厂家。

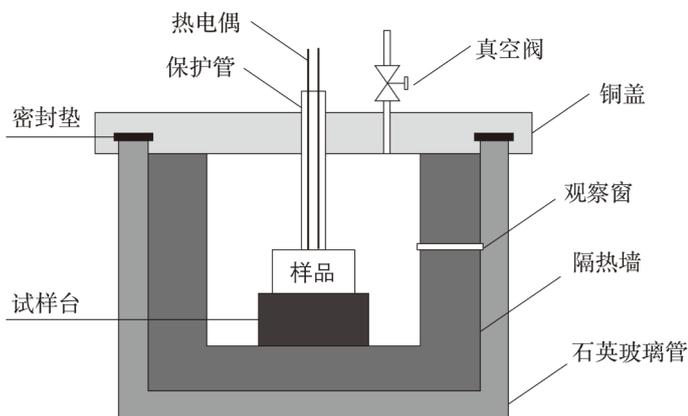


Figure 1. Schematic of microwave vacuum reaction chamber
图 1. 真空微波炉反应室示意图

Table 1. Experiment with using the device list

表 1. 实验使用设备列表

设备	型号	生产厂家
行星式球磨机	QM-ISP	南京大学仪器厂
液压式万能试验机	WE-30B	长春试验机厂制造
真空烧结炉	WZDJQ-20	北京机电研究所
扫描电镜	Quant 250FEG	FEI Quanta 250FEG
X 射线衍射仪	Bruker-AXS D8 Advance	Bruker
显微硬度仪	HVS-1000Z	上海钜惠仪器制造有限公司

3. 结果和讨论

3.1. 原位反应生成 TiC

图 2 为微波烧结制备的 TiC/MnFeCoNiCu 系样品组织结构 SEM 照片及 EDS 图谱, 从图 2(a)中可以看出, 图中分布着很多颗粒状和团簇状的物质。结合 EDS 图谱分析可以得知 A 相为 TiC 相, 其中小颗粒为未生长完成的 TiC 颗粒, B 相为基体相。

图 3 为 TiC/MnFeCoNiCu 系反应产物和高熵合金基体 XRD 图, 从图中可以看出, 有几个强度比较高的峰和一些较低的峰。根据峰位分析可知, 强度较高的峰为基体的峰, 可以得出基体为面心立方(FCC)结构, 而强度较低的为 TiC 的峰, 因为材料中 TiC 的含量比较低, 所以峰强明显低于基体的, 但依然可以验证高熵合金基体中发生了化学反应生成了 TiC。

3.2. Mn 含量对高熵合金组织与结构的影响

图 3 为 TiC 质量分数为 5%时, 不同 Mn 含量的样品的 SEM 照片及对应的 XRD 图, 经过能谱分析可知, 细小的颗粒状物质为 TiC, 大块黑色的团簇状物质为 Ti 和 Mn 的富集。从图中可以看出, 加入不同比例的 Mn 之后, 颗粒状的 TiC 生成量增加, Ti 和 Mn 的富集量减少, 分析其原因可能是加入的 Mn 的量比较少时, Mn 更容易和加入的少量的 Ti 富集; 而当 Mn 含量增加时, 由于加入的 Ti 的量过少, 不足以和 Mn 产生偏聚, Mn 更倾向于融入基体当中, Ti 反而更容易和 C 发生反应产生 TiC。从 XRD 图片可知, 高熵合金基体的特征峰并没有发生显著变化, 说明该复合材料晶体还保持原有晶型。但是随着 Mn

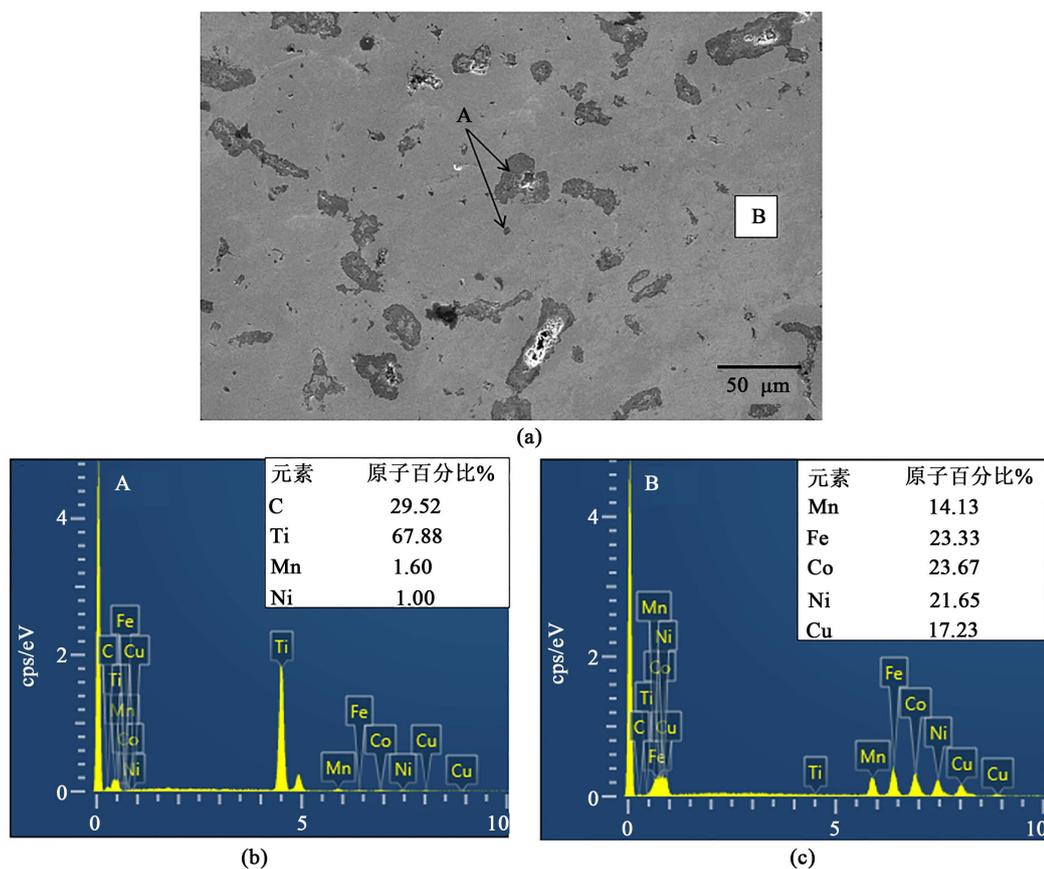


Figure 2. SEM Photo and EDS Spectra of TiC/MnFeCoNiCu samples prepared by microwave sintering
图 2. 微波烧结制备的 TiC/MnFeCoNiCu 样品组织结构 SEM 照片及 EDS 图谱

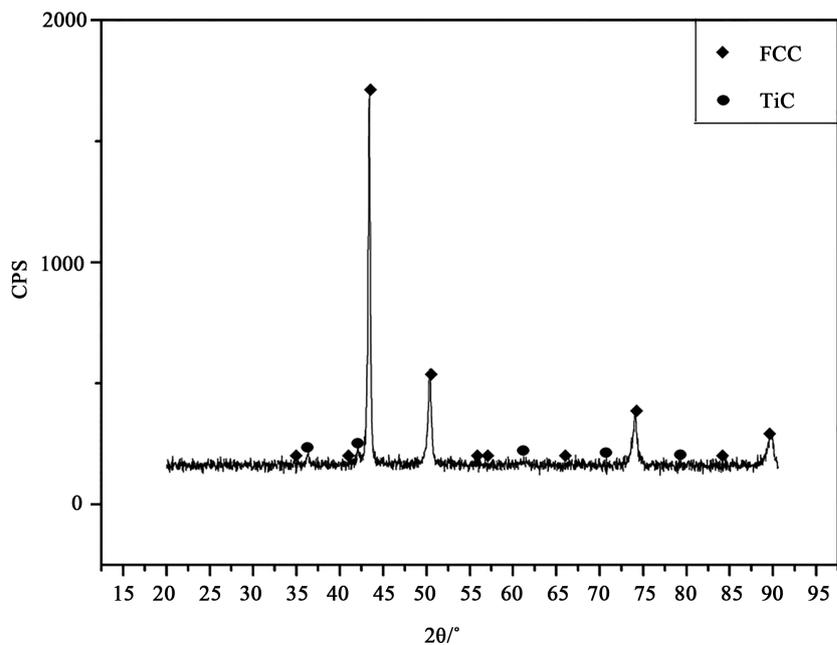


Figure 3. XRD patterns of TiC/MnFeCoNiCu reaction products and high entropy alloy matrix
图 3. TiC/MnFeCoNiCu 系反应产物和高熵合金基体 XRD 图

含量的增加, 能明显的看到基体的特征峰的峰强度增加, 且峰位略有左移, 说明 Mn 含量对晶体结构产生了一定的影响。原因可能是 Mn 的原子半径略高于 Co 和 Ni 的原子半径, 当 Mn 原子融入到基体中时, 使面心立方结构的基体晶面间距增大, 根据布拉格方程可知, θ 角减小, 从而峰位左移。

3.3. TiC 含量对高熵合金组织和结构的影响

图 5(a)和图 5(b)分别是 TiC 的质量分数为 10%、5%时的 SEM 照片, 图 5(c)为 TiC 质量分数分别为 10%、5%时的 XRD 图。从 SEM 照片可以看出, 相同 Mn 含量, 随着 TiC 的量的增加, 团簇状的黑色物质增多, 即 Ti 和 Mn 的富集增多, 而 XRD 图中的基体的特征峰峰位略有右移。分析可能原因是 Ti 元素加入量增加, Mn 更容易与 Ti 发生偏聚, 从而基体中 Mn 含量减少, 晶面间距减小, 因此峰位右移。同时, 峰强度减小, 这可能是由于 TiC 的比例增加使面心立方结构的基体中产生了内应力, 破坏了衍射晶面的整体性, 从而使衍射强度降低。

3.4. Mn 含量以及 TiC 含量对材料显微硬度的影响

表 2 为不同 Mn 含量和不同 TiC 含量的样品的显微硬度的测量结果, 从表中可以得出, 随着 Mn 含量的增加, 显微硬度值不断增加。结合图 4 中的 SEM 照片可知, 随着 Mn 含量的增加, 样品表面的孔洞减少, 说明 Mn 元素的增加提高了材料的致密性, 从而有利于硬度增加。同时, 能明显的发现 TiC 质量分数较少时, 硬度有所降低。结合图 5 中的扫描照片可知, TiC 质量分数为 5%时, 增强颗粒粒径明显变大, 颗粒之间的间距增加, 增强颗粒的弥散强化作用减弱, 从而硬度有所降低。综合这两个原因可知, 提升 Mn 含量和 TiC 的质量分数能提高硬度。

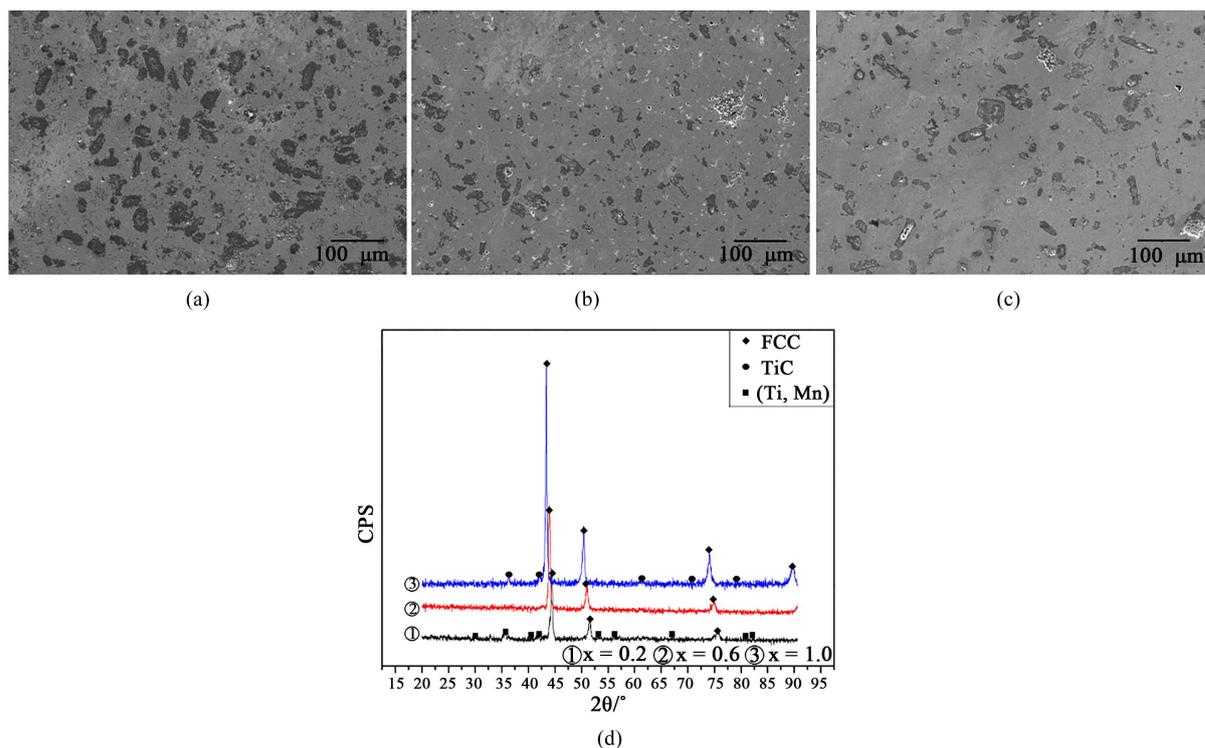


Figure 4. SEM photographs and corresponding XRD patterns of TiC/Mn_xFeCoNiCu composites with different x values when TiC mass fraction is 5%. (a) Mn content is 0.2; (b) Mn content is 0.6; (c) Mn content is 1.0

图 4. TiC 质量分数为 5%时, 不同 x 值的复合材料 TiC/Mn_xFeCoNiCu 的 SEM 照片及对应的 XRD 图。(a) Mn 含量为 0.2; (b) Mn 含量为 0.6; (c) Mn 含量为 1.0

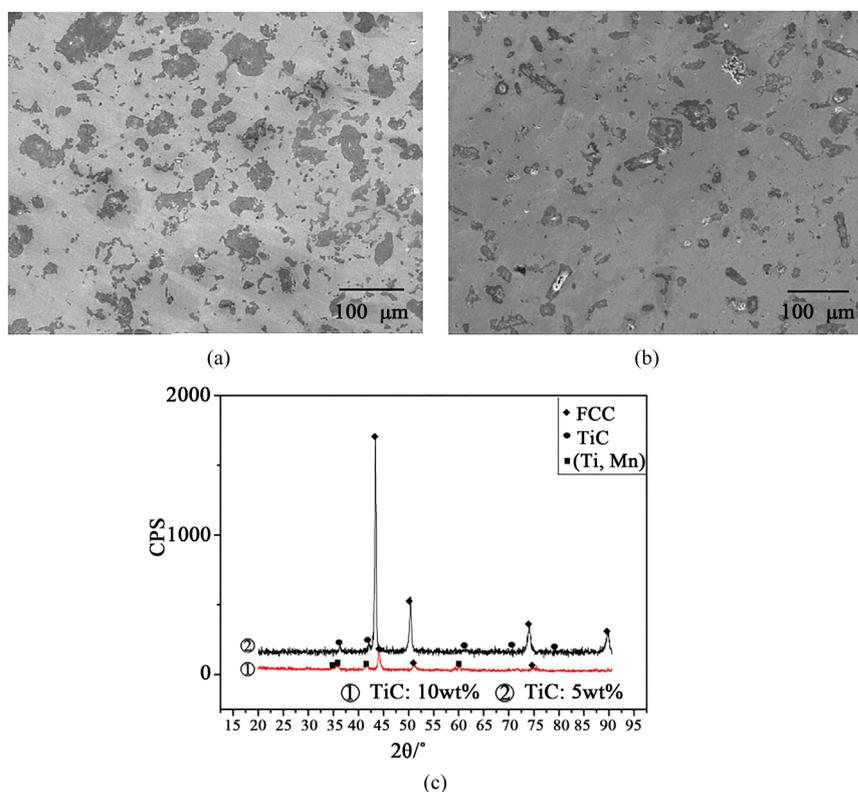


Figure 5. SEM photos and XRD diagrams of TiC/MnFeCoNiCu alloys with different TiC mass fractions. (a) TiC mass fraction is 10%; (b) TiC mass fraction is 5%

图 5. 不同 TiC 质量分数的 TiC/MnFeCoNiCu 系的 SEM 照片和 XRD 图。(a) TiC 质量分数为 10%; (b) TiC 质量分数为 5%

Table 2. Microhardness with different Mn content and different TiC mass fraction
表 2. 不同 Mn 含量和不同 TiC 质量分数的显微硬度

Mn 含量	0.2	0.6	1.0
TiC5wt%显微硬度(HV)	142.7	158.1	218.7
TiC10wt%显微硬度(HV)	177.6	199.3	254.6

4. 结论

综合以上分析和讨论,可以得到以下结论:利用微波合成复合材料 TiC/Mn_xFeCoNiCu, TiC 可以生成并较均匀地分布在高熵合金基体中,但是 Ti、Mn 容易结合且随着 TiC 和 Mn 的加入量的不同结合的能力也不同。当 TiC 的含量一定时,随着 Mn 含量的增加,融入基体中的 Mn 的量增加,从而促进了 TiC 的反应生成,组织由大块的 Ti、Mn 团簇状物质变成细小弥散的 TiC 颗粒。而当 Mn 含量一定时,随着 TiC 的比例增加, Ti、Mn 富集增加,组织中大块的团簇状物质增多。同时,提高 Mn 含量和 TiC 的质量分数能提高材料的硬度。

致 谢

感谢南京理工大学重点毕业设计、国家自然科学基金(批准号: 51371098, 51571118)和江苏省自然科学基金(批准号: BK20141308)对本项目的支持。

参考文献

- [1] 赵丽萍, 赵勇桃, 张明利. 稀土元素 Nd 在铸造镁-锌合金中的晶粒细化作用[J]. 铸造技术, 2009, 30(12): 1543-1546.
- [2] 陈丹丹, 张海涛, 王向杰. 低频电磁铸造 Al-4.5%Cu 合金微观偏析研究[J]. 金属学报, 2011, 47(2): 185-190.
- [3] 王维夫, 孙凤久, 王茂才. 铝合金表面激光熔覆铜基合金涂层研究[J]. 激光技术, 2008, 32(3): 240-243.
- [4] 卢旭东, 田素贵, 陈涛, 郭策安, 李光瑞. 高铬镍基合金熔融硫酸盐热腐蚀过程中内氧化和内硫化行为的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 79-84.
- [5] 叶均蔚, 陈瑞凯, 刘树均. 高熵合金的发展概况[J]. 工业材料杂志, 2005, 22(4): 71-75.
- [6] Ye, Y.F., Wang, Q., Lu, J., *et al.* (2016) High-Entropy Alloy: Challenges and Prospects. *Materials Today*, **19**, 349-362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
- [7] 梁秀兵, 魏敏, 程江波, 张伟, 徐滨士. 高熵合金新材料的研究进展[J]. 材料工程, 2009(12): 75-79.
- [8] 张勇. 非晶与高熵合金[M]. 北京: 科学出版社出版, 2010.
- [9] Cantor, B., Chang, I.T.H., Knight, P. and Vincent, A.J.B. (2004) Microstructural Development in Equiatomic Multi-component Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **213**, 375-377. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- [10] Wang, Z., Huang, Y., Yang, Y., *et al.* (2015) Atomic-Size Effect and Solid Solubility of Multicomponent Alloys. *Scripta Materialia*, **94**, 28-31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.09.010>
- [11] Poletti, M.G. and Battezzati, L. (2014) Electronic and Thermodynamic Criteria for the Occurrence of High Entropy Alloys in Metallic Systems. *Acta Materialia*, **75**, 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.033>
- [12] Kozak, R., Roksolana, A., Sologubenko, W., *et al.* (2014) Single-Phase High-Entropy Alloys: An Overview. *Zeitschrift für Kristallographie*, **230**, 55-68.
- [13] Borkar, T., Gwalani, B., Choudhuri, D., *et al.* (2016) Hierarchical Multi-Scale Microstructural Evolution in an As-Cast Al₂CuCrFeNi₂ Complex Concentrated Alloy. *Intermetallics*, **71**, 31-42. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.013>
- [14] Zhang, A.J., Han, J.S., Su, B. and Meng, J.H. (2017) A Novel CoCrFeNi High Entropy Alloy Matrix Self-Lubricating Composite. *Journal of Alloys and Compounds*, **725**, 700-710. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.197>
- [15] Zhang, A.J., Han, J.S., Su, B., *et al.* (2017) Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Performance of CoCrFeNi High Entropy Alloy Matrix Self-Lubricating Composite. *Materials and Design*, **114**, 253-263. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.072>
- [16] Riva, S., Tudball, A., Mehraban, S., *et al.* (2018) A Novel High-Entropy Alloy-Based Composite Material. *Journal of Alloys and Compounds*, **730**, 544-551. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.274>
- [17] Fu, Z.Z. and Koc, R. (2017) Ultrafine TiB₂-TiNiFeCrCoAl High-Entropy Alloy Composite with Enhanced Mechanical Properties. *Materials Science & Engineering A*, **702**, 184-188. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.008>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org