DOI: 10.3901/JME.2020.10.110

Ti 掺杂对 CoCrCuFeMn 高熵合金组织结构 和耐磨性的影响*

马明星^{1,2} 王志新¹ 周家臣¹ 梁 存¹ 朱达川² 张德良³

(1. 中原工学院材料与化工学院 郑州 450007;

2. 四川大学材料科学与工程学院 成都 610065;

3. 东北大学材料科学与工程学院 沈阳 110819)

摘要: 高熵合金由于具有众多优异性能,有可能突破传统合金的性能极限,被认为是下一代金属材料的发展方向。CoCrCuFeMn 作为一种重要的高熵合金体系,目前关于 Ti 掺杂对其组织结构与性能影响的报道较少。采用熔铸法制备等摩尔比的 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnTi 高熵合金,利用 XRD、OM、SEM、EDS、显微硬度计和摩擦磨损试验机分别测试 Ti 掺杂前后对其物相结构、显微组织和耐磨性的影响。结果表明,CoCrCuFeMn 由 FCC1 和 FCC2 双相组成,Ti 掺杂使其物相结构转变成 BCC 和 HCP 相的双相组织。两种合金均为典型的树枝晶结构,Cu 元素在晶间富集,Mn 元素的偏析系数最小。Ti 掺杂并未改变合金元素的富集区域,但使所有元素偏析系数降低。Ti 掺杂使合金的硬度从 219.6 HV 提高到 693.8 HV,摩擦因数和磨损率分别从 0.57、4.14%降低到 0.55、1.28%。Ti 掺杂合金硬度和耐磨性的提高主要是由于相转变、固溶强化、细晶强化和内应力降低的综合作用所致。研究成果不仅有助于完善和丰富 Ti 元素掺杂对 CoCrCuFeMn 合金性能影响的相关理论,同时也为该合金后续的科学研究和工程应用提供理论支撑。

关键词: 高熵合金; CoCrCuFeMn; 微观组织结构; 耐磨性

中图分类号: TG156

Effect of Ti Doping on Microstructure and Wear Resistance of CoCrCuFeMn High-entropy Alloys

MA Mingxing^{1,2} WANG Zhixin¹ ZHOU Jiachen¹ LIANG Cun¹

ZHU Dachuan² ZHANG Deliang³

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007;

2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065;

3. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract: High-entropy alloys are considered as the development direction of the next-generation metal materials due to its many excellent properties, which may break through the performance limits of traditional alloys. CoCrCuFeMn is as an important high-entropy alloy system. There are few reports on the effect of Ti doping on their microstructure and properties at present. CoCrCuFeMn and CoCrCuFeMnTi high entropy alloys are fabricated by melting-casting method. The phase structure, microstructure and wear resistance for this alloy without and with Ti doping are investigated by XRD, OM, SEM, EDS, microhardness tester and friction-wear tester, respectively. The results show that CoCrCuFeMn alloy has FCC1+FCC2 dual phase structure. The phase structure transforms into BCC+HCP dual phase after Ti doping. Both alloys are typical dendrite structures. The interdendrite region is mainly Cu-rich area, and Mn has the smallest segregation coefficient. After Ti doping, the enrichment region of the alloying elements does not change, but the segregation coefficient decreases for alloy elements. The microhardness increases from 219.6 HV to 693.8 HV after Ti adding, and the average friction coefficient and the mass loss rate decrease from 0.57 and 4.14% to 0.55 and 1.28%, respectively. The improvement of hardness and wear resistance for Ti doping alloy is mainly due to the combined effects of phase transformation, solid solution strengthening, fine grain strengthening and lower internal stress. The research results not only help to

* 国家自然科学基金(51271115)和河南省高等学校重点科研(20B430022)资助项目。20190513 收到初稿,20191023 收到修改稿

improve and enrich the related theory of Ti doping on the properties of CoCrCuFeMn alloy, but also provide theoretical support for their subsequent scientific research and engineering application.

Key words: high-entropy alloy; CoCrCuFeMn; microstructure; wear resistance

0 前言

金属材料是人类社会进步的见证者,其对于现代社会的重要性如同骨骼对于人的身体,在航空航天、核能、特种装备与先进装备制造、国防安全等领域都有着极其重要的作用^[1]。随着科学技术的快速发展,传统合金材料性能已难以满足高性能或极端条件下的实际需求。高熵合金作为一种等原子比或近等原子比的多组元合金体系,能形成具有稳定简单相结构的固溶体而非硬而脆的金属间化合物,且表现出一系列优异性能,如高硬度、高强耐磨、耐腐蚀、抗退火软化、抗氧化、抗氢脆、良好的断裂韧度等^[1-3],被认为是下一代金属材料发展的新方向。随着高熵合金研究的快速发展,高熵合金的研究领域和理论体系也得到了极大的丰富,如由最初的不低于 5 种组元拓展到了 4 元高熵合金体系,由最初的单相 BCC 或 FCC 结构拓展了单相 BCC、FCC、HCP 或多相构成等^[1-10]。目前,已有部分性能优异的高熵合金应用在生产与生活中,如刀具涂层、微机电元件、高尔夫球头、钻头、高耐磨齿轮等^[7]。

AlCoCrCuFeNi 作为被报道较早和研究较成熟的高熵合金体系^[3],研究领域主要集中在元素添加与置换、工艺与性能优化、相变机理与强化机制、应用环境与领域拓展等方面^[3-10],为其他新型高熵合金体系的研究提供了重要的理论指导。目前,虽然高熵合金研究领域和范围得到了较大拓展,但关于 CoCrCuFeMn 高熵合金体系报道仍相对较少。OTTO 等^[11]研究指出在 CoCrCuFeMn 合金发现了明显的相分离趋势,合金中存在 FCC1 和 FCC2 两种相位,通过计算证明该合金 FCC 固溶体相是一种稳定结构。DU 等^[12]报道了含 Ni 的 CoCrCuFeMn_xNi 合金中 Mn 含量的变化对其显微组织、相位选择和性能的影响,并在晶间发现了富 Cu 和富 Cr 的纳米析出物。OH 等^[13]研究了 CoCrCuFeMn 合金的显微组织稳定性和力学性能,并指出其屈服应力可达 805 MPa,其断裂行为主要与 σ 脆性相晶粒处的垂直裂纹有关。DERIMOW 等^[2]探讨了含 CoCrCu 高熵合金的固相显微组织和混合焓计算情况,指出 CoCrCuFeMn 合金物相结构是由 2FCC+B2 混合相组成,且存在明显的液相分离现象。关于 Ti 掺杂对 CoCrCuFeMn 高熵合金组织结构与性能的影响还未见报道。本文采用熔铸法制备了 CoCrCuFeMn 和

CoCrCuFeMnTi 高熵合金,详细研究和探讨了 Ti 掺杂前后对其物相结构、显微组织与耐磨性能的影响,有助于完善和丰富 CoCrCuFeMn 合金体系和元素掺杂对其性能影响的相关理论,为后续研究提供理论支撑。

1 试验方法

试验所用原料为粒度 74 μm 、纯度高于 99.5% (质量分数,下同) 的 Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ti 金属粉末。按照等原子比 CoCrCuFeMn 或 CoCrCuFeMnTi 称取合金粉末,将原料放入球磨罐中,按球料比 10:1 加入不锈钢球,置于行星式球磨机上,转速为 50 r/min,球磨 3 h 进行混料。利用 SPS-40-10 型放电等离子烧结炉在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下将混合后的原料粉末压制成块状坯料,压力 30 MPa,保压时间 5 min。将合金坯料在纯氩气环境保护下利用 WK 型非自耗电弧熔炼炉熔炼,电流 350 A,作用时间 2 min。为保证合金锭成分均匀反复熔炼 4 次。采用 DK7716 型电火花线切割机将铸锭切成 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 5 mm 块状试样。摩擦磨损试验在 MMS-2A 型微机控制摩擦磨损试验机上进行,采用环-块接触式单向滑动摩擦,对偶件是 GCr15,试验参数设置为载荷 120 N,加载时间 10 min,转速 200 r/min。

采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对试样进行物相分析;利用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和能谱分析仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)以及 DMM-150C 型光学显微镜(Optical microscope, OM)对试样进行显微组织分析;使用 HXD-1000 型显微硬度计测量试样的硬度。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 1 是铸态的 CoCrCuFeMn 与 CoCrCuFeMnTi 高熵合金的 XRD 图谱。由图 1 中可知,CoCrCuFeMn 合金的物相是由两种面心立方 FCC1 主相和 FCC2 相组成;Ti 掺杂合金的相结构发生了显著变化,由体心立方 BCC 主相和密排六方 HCP 相双相构成。通过指标化计算和晶胞精修可知,CoCrCuFeMn 合金中,两种面心立方相的衍射峰对应的晶面依次为

(111)、(200)、(220)，归属于 Fm-3m (225) 空间群，其点阵常数分别为 0.364 6 nm 和 0.371 6 nm，晶胞体积分别为 0.048 5 nm³ 和 0.051 1 nm³，密度分别为 7.65 g/cm³ 和 7.26 g/cm³；CoCrCuFeMnTi 合金中 BCC 和 HCP 相的衍射峰对应的晶面分别依次为 (321)、(411)、(332)、(422)、(431)、(530)、(721) 和 (110)、(103)、(112)、(201)、(004)、(202)、(104)、(213)、(302)、(205)、(106)、(220)、(206)，分别属于 I-43m(217) 和 P63/mmc(194) 空间群，其点阵常数分别为 0.900 5 nm 和 0.480 6 nm、0.779 6 nm ($c/a=1.622$ 3)，晶胞体积分别为 0.730 2 nm³ 和 0.155 9 nm³，密度分别为 8.17 g/cm³ 和 6.72 g/cm³。表 1 是两种合金中各元素的特征参数。根据 Hume-Ruthery 规则，原子半径差 δ 可表示为^[14]

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (1)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (2)$$

式中， c_i 为组元 i 的原子百分比， r_i 为组元 i 的原子半径， $\bar{r}$ 为合金各组元的平均原子半径， n 为合金组元数。表 2 和表 3 分别是合金中任意两种组元的原子半径差和混合焓，原子半径差是由式(1)和(2)计算得到，混合焓来自文献[15]。从点阵常数上看，CoCrCuFeMnTi 合金中 BCC 相和 HCP 相的点阵常数均较 CoCrCuFeMn 合金中 FCC1 相和 FCC2 相有较大幅度的增加，这是因为除 Ti 元素外其他合金元素的原子半径差均不超过 1.19%；而 Ti 与其他元素

的原子半径差介于 6.57%~7.75% 见表 2^[15]，大原子半径的 Ti 元素进入点阵格位必然引入晶胞的膨胀而导致点阵常数的大幅增加。

表 2 任意两种组元的原子半径差 %

元素	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ti
Co	—	1.19	1.19	0.79	0.40	7.75
Cr	1.19	—	0.00	0.39	0.79	6.57
Cu	1.19	0.00	—	0.39	0.79	6.57
Fe	0.79	0.39	0.39	—	0.40	6.96
Mn	0.40	0.79	0.79	0.40	—	7.35
Ti	7.75	6.57	6.57	6.96	7.35	—

表 3 任意两种组元的混合焓 kJ/mol

元素	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ti
Co	—	-4	6	-1	-5	-28
Cr	-4	—	12	-1	2	-7
Cu	6	12	—	13	4	-9
Fe	-1	-1	13	—	0	-17
Mn	-5	2	4	0	—	-8
Ti	-28	-7	-9	-17	-8	—

此外，由图 1 可知，CoCrCuFeMn 合金由两种面心立方相构成，关于其物相形成和稳定性的机理已有文献报道^[2, 11]。Ti 掺杂合金引起了物相结构由 FCC1 和 FCC2 相向 BCC 和 HCP 相的转变。这是因为金属原料熔化后，合金熔体是由大量具有能量起伏、结构起伏和浓度起伏的短程有序原子团簇构成，这些原子团簇周围分布着高位错密度和空穴密度的区域以及杂乱无序的原子，时聚时散且其尺寸处于不断变化之中。当合金熔体开始降温凝固时，首先是高熔点的 Cr(1 857 °C) 依附于合金熔体中的杂质颗粒衬底进行非均质形核；当温度降低到满足 Ti(1 660 °C) 析出所需的过冷度时，开始依附于先析出相或固相衬底形核和长大；熔点相对较低的 Fe(1 535 °C)、Co(1 495 °C) 和 Mn(1 244 °C) 随后依附于先析出的固相颗粒形核。图 2 是两种合金中 FCC、BCC 与 HCP 相的晶体结构，这三种相结构的原子参数见表 4。在 Co 析出之前，由于 Cr、Ti(882.5 °C 以上为稳定的 BCC 结构 β -Ti)、Fe(1 394 °C 以上为 BCC 结构) 和 Mn 在高温下均具有 BCC 结构。从图 2 和表 4 可知，归属于 I-43m 空间群的 BCC 结构中有四种点阵格位：B1 的 -43m 格位、B2 的 .3m 格位、B3 的 .m 格位和 B4 的 .m 格位，同时由于合金固溶体的 BCC 结构具有较大的点阵常数(0.900 5 nm) 和 Cr、Ti、Fe、Co、Mn 之间具有较低的混合焓(表 3)，有利于不同半径原子间的协同扩散和占据不同格位，形成具有较强结合力与较低

图 1 CoCrCuFeMn 与 CoCrCuFeMnTi 合金的 XRD 图谱

表 1 合金各元素的特征参数

元素	熔点/°C	电负性	原子半径/nm	点阵结构
Co	1 495	1.88	0.125	FCC/ HCP
Cr	1 857	1.66	0.128	BCC
Cu	1 083	1.90	0.128	FCC
Fe	1 535	1.83	0.127	BCC/FCC
Mn	1 244	1.55	0.126	BCC
Ti	1 660	1.54	0.146	BCC/ HCP

错配度的固溶体,从而导致 BCC 相(8.17 g/cm^3)具有较高的密度和较完整的晶体结构, BCC 相衍射峰强度较高。随着凝固的进行和温度的降低, Ti(当温度低于 882.5°C 时将发生同素异构转变形成低温稳定的 HCP 结构)和 Fe(在 1394°C 由高温稳定的 BCC 开始转变成 FCC 结构。当温度达到 912°C 时再由 FCC 向 BCC 结构转变)开始依附于先析出的 BCC 相进行形核。从图 1 中可知 CoCrCuFeMnTi 合金由 BCC 主相和 HCP 相构成,即在 BCC 主相颗粒表面形核并逐渐开始生成 HCP 相。BCC→HCP 相变将使原来 BCC 结构中的 $[110]$ 方向成为 HCP 结构中的 $[001]$ 方向,并且由关系 $d_{(002)_{\text{HCP}}} = d_{(110)_{\text{BCC}}}$ 确定有 $\sqrt{2}a_{\text{BCC}} = c_{\text{HCP}}$; BCC 结构中 (110) 晶面内的 $[001]$ 和 $[1\bar{1}1]$ 方向在该晶面沿 $[1\bar{1}0]$ 或 $[\bar{1}10]$ 方向发生滑移的同时分别调整为 HCP 结构的 $[100]$ 和 $[110]$ 方向; BCC 结构中的 (110) 晶面内的 $[001]$ 和 $[1\bar{1}1]$ 方向的原子间距在该晶面沿 $[1\bar{1}0]$ 或 $[\bar{1}10]$ 发生滑移的同时调整为 HCP 结构的 a_{HCP} ,即前者压缩 $a_{\text{HCP}} < a_{\text{BCC}}$,且 BCC→HCP 相变决定 HCP 相的 c/a 值一定介于 1.414 和 1.633 之间^[16]。根据 CoCrCuFeMnTi 合金晶胞精修结果可知, $a_{\text{HCP}} = 0.4806 < 0.9005 = a_{\text{BCC}}$, $1.414 < c/a_{\text{HCP}} = 1.6223 < 1.633$,符合文献^[16]中的 BCC→HCP 相变规律^[16]。随着温度的进一步降低,具有最低熔点的 FCC 结构 Cu 开始析出,且与 BCC→HCP 相变叠加进行,由于先形成的 BCC 相具有较大尺寸, Cu 析出并主要依附在 HCP 相或 BCC 相表面形核。FCC→HCP 相变将通过内禀层错的方式进行,即 Shockley 不全位错在 FCC 的 (111) 面上运动,产生 ABC|BCABC 堆垛(竖线代表层错面),层错面附近的堆垛次序 BCBC 即为 HCP 结构堆垛方式^[17]。由表 1、表 2 和表 4 可知,由于合金元素的原子半径和相结构的点阵格位不同,在依附于先析出相形核时同一原子占据不同点阵格位和不同原子占据同一点阵格位所引起的点阵畸变程度也不同,易于产生层错,为 FCC→HCP 相变提供了客观条件。因而,CoCrCuFeMnTi 合金形成了由 BCC 主相和 HCP 相构成的双相组织。

图2 合金中 FCC、BCC 与 HCP 相的晶体结构

表 4 合金中 FCC、BCC 与 HCP 相的原子参数

空间群	点阵结构	原子	Wyck. 格位	x/a	y/b	z/c
Fm-3m	FCC	F1	4a	0	0	0
		B1	2a	0	0	0
I-43m	BCC	B2	8c	0.317 6	0.317 6	0.317 6
		B3	24g	0.356 9	0.356 9	0.034 6
		B4	24g	0.089 8	0.089 8	0.282 0
		H1	4f	1/3	2/3	0.563 6
P63/mmc	HCP	H2	6h	0.170 4	0.340 8	1/4
		H3	2a	0	0	0

2.2 形貌分析

图 3 和图 4 分别是铸态的 CoCrCuFeMn 与 CoCrCuFeMnTi 高熵合金的金相和扫描电镜照片。从图 3 和图 4 可以看出,两种合金试样的显微组织均为典型树枝晶结构,枝晶(Dendrite, DR)区域占相对多数,晶间(Interdendrite, ID)区域相对少数; Ti 掺杂合金试样相对未掺杂试样的晶间区域更加细小。结合图 1 可知, CoCrCuFeMn 合金中 FCC1 相占多数, FCC2 相占相对少数; CoCrCuFeMnTi 合金中 BCC 相占多数, HCP 相占少数; BCC 相与 HCP 相的衍射峰面积和强度比值均显著大于 FCC1 相与 FCC2 相的对应比值。由此可以推测, CoCrCuFeMn 合金的枝晶区域为 FCC1 相,晶间区域为 FCC2 相; CoCrCuFeMnTi 合金的枝晶区域为 BCC 相,晶间区域为 HCP 相。为了更好地衡量同一元素在枝晶和晶间区域的偏析程度,定义偏析系数 K 如下

$$K = (1 - C_{\text{ID}} / C_{\text{DR}}) \times 100\% \quad C_{\text{DR}} \geq C_{\text{ID}} \quad (3)$$

$$K = (1 - C_{\text{DR}} / C_{\text{ID}}) \times 100\% \quad C_{\text{ID}} > C_{\text{DR}} \quad (4)$$

式中, C_{DR} 为某一元素的枝晶区域浓度, C_{ID} 为该元素的晶间区域浓度。当 $C_{\text{DR}} = C_{\text{ID}}$ 时, $K=0$ 说明该元素在枝晶与晶间区域无浓度差,即偏析系数为 0; 当 C_{DR} 与 C_{ID} 的浓度差越大, $C_{\text{DR}}/C_{\text{ID}}$ 或 $C_{\text{ID}}/C_{\text{DR}}$ 的值越小, $1 - C_{\text{DR}}/C_{\text{ID}}$ 或 $C_{\text{ID}}/C_{\text{DR}}$ 的值越大,即 K 值越大,说明枝晶和晶间区域偏析越大。表 5 是 CoCrCuFeMn 与 CoCrCuFeMnTi 合金的能谱分析结果与偏析系数。从表 5 可以看出, CoCrCuFeMn 合金中 Co、Cr、Fe 元素在枝晶富集, Cu 元素在晶间富集, Mn 元素在枝晶和晶间区域的偏析系数最小; Ti 掺杂合金中 Ti 元素在枝晶区域富集,使其其他合金元素的偏析系数全部降低,并没有改变其他合金元素的富集区域。Cr、Ti、Fe、Co 元素在枝晶区域富集主要是因为熔点相较于其他合金元素高,在合金熔体降温凝固过程中,这四种合金

元素依次先达到熔点温度并优先满足过冷度要求,且它们之间具有较低的混合焓,易于结合形成吉布斯自由能较低的稳定体系。Cu 元素在晶间富集主要是因为其熔点最低、电负性最大、且与先析出的 Cr、Fe、Co、Mn 均具有较大正混合焓,难以进入先形核长大的固溶体点阵格位,易于在低熔点元素富集的晶间区域析出。Mn 元素的偏析系数最小,在晶间区域含量相对较高的原因在于: Mn(1 244 °C)的熔点相较于先析出的 Cr(1 857 °C)、Ti(1 660 °C)、Fe(1 535 °C)、Co(1 495 °C)熔点相差较大,先析出固相颗粒相对含量较高和粒径较大,合金熔体黏度增高,流动性和扩散速率均降低,且仅与先析出四种元素中的 Ti 和 Co 具有负混合焓,不利于 Mn 的长程扩散和进入先析出相的固溶体点阵结构,从而利于在低熔点的晶间富集。但 Mn 与 Cu 之间具有较大的熔点差和电负性差与较大的正混合焓,且 Cu 析出较晚, Mn 析出时难以避免在有相对较多的能提供非均质形核衬底的固相颗粒表面形核与长大,进而不利于 Mn 在 Cu 富集的晶间区域大量聚集,导致 Mn 元素在枝晶和晶间区域浓度差相对较低,即偏析系数较小。此外,从图 3 和图 4 还可以看出, Ti 掺杂合金的枝晶区域面积比例相对较高,晶间区域更窄,枝晶间距变小,显微组织明显细化。这是因为 Ti 的原子半径最大,掺杂形成的 CoCrCuFeMnTi 合金中 BCC 相和 HCP 相的点阵常数增大,且其形成物相的格位种类也较多见表 4,降低了后析出原子进入点阵格位的阻力。同时由于 Ti 的熔点相对较高,析出较早,在同样的温度下,后析出原子所依附的非均质形核衬底数量相对增多,降低了后析出原子的扩散距离和形核阻力,从而利于枝晶区域的大量形核,使组织显著细化。

图 3 CoCrCuFeMn 与 CoCrCuFeMnTi 合金的金相照片

图 4 CoCrCuFeMn 与 CoCrCuFeMnTi 合金的扫描电镜照片

表 5 CoCrCuFeMn 与 CoCrCuFeMnTi 合金
EDS 分析结果与偏析系数

合金	区域	相对摩尔含量(%)					
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ti
CoCrCuFeMn	名义	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	—
	DR	28.73	23.72	4.97	29.03	13.55	—
	ID	3.15	1.35	69.71	1.48	24.30	—
	K(%)	89.04	94.31	92.87	94.90	44.24	—
CoCrCuFeMnTi	名义	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
	DR	22.82	12.89	6.94	19.92	7.66	29.77
	ID	9.27	6.63	54.04	6.77	12.97	10.31
	K(%)	59.36	48.53	87.16	66.01	40.90	65.35

2.3 硬度与耐磨性

CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnTi 高熵合金的显微硬度分别为 219.6 HV 和 693.8 HV。CoCrCuFeMnTi 合金硬度的大幅提高主要是由物相结构的改变和显微组织细化所引起。Ti 掺杂引起合金物相结构由 FCC1 主相和 FCC2 相转变成 BCC 主相和 HCP 相,通常 BCC 相和 HCP 相结构的强度远大于 FCC 相结构的强度^[8]。从图 3 和图 4 中可以看出, Ti 掺杂合金的显微组织显著细化,根据 Hall-Petch 公式可知,晶粒尺寸的减小将增加位错运动障碍的数目,使晶粒内位错塞积群的长度减小,合金强度提高。因此, CoCrCuFeMnTi 合金较未掺杂 Ti 合金的硬度值显著提高。

图 5 是 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnTi 高熵合金摩擦因数与时间的关系图。从图中可以看出,两种合金的摩擦因数均随时间的增加先增大后逐渐趋于稳定。这是因为摩擦初期,合金试样表面比较光滑,粗糙度和摩擦阻力较小,因而摩擦因数较低。随着摩擦时间的增加,合金试样表面磨痕加深,引起粗糙度变大,摩擦副阻碍作用加强,摩擦副和试样表面急剧磨削,导致摩擦阻力和摩擦因数变大。大约在 120 s 后两种合金的摩擦因数曲线振幅趋于平缓,磨损进入稳定期,此时合金的表面粗糙度和摩擦阻力变化不大,摩擦因数趋于稳定^[18],主要是因为高速摩擦产生的大量热量会使剥层产生的合金新鲜表面迅速氧化,所生成的氧化物粘附在摩擦表面,时间越长,氧化层越厚,起到了润滑作用,合金的磨损机制则由初始的剥层磨损转变为后期的氧化磨损所致^[14]。CoCrCuFeMn 合金和 CoCrCuFeMnTi 合金摩擦因数和质量损失率分别为 0.57、4.14%和 0.55、1.28%。可以看出,掺杂 Ti 合金的耐磨性显著提高,磨损量明显降低,符合耐磨性与硬度成反比的一般规律^[19]。合金的耐磨性不仅受硬度影响,在摩擦磨损过程中还与合金内部的组织结构密切相

关: ① BCC 相和 HCP 相结构的强度通常远大于 FCC 相结构的强度^[8]; ② 合金元素中 Ti 原子半径最大见表 1, 与其他合金元素具有最大的原子半径差见表 2, 半径差异较大的原子进行格位取代, 必然会引起晶格畸变程度加大, 从而导致固溶强化效果增强; ③ 在较高温度下 Ti 析出会引起合金熔体中固相颗粒的增加, 为后析出相提供更多非均匀形核的有效衬底, 利于合金显微结构细化, 进而导致细晶强化效果加强; ④ Ti 元素掺杂引起点阵常数的显著增大和非均匀形核衬底增加, 有利于减小晶核取代的阻力和原子扩散的距离, 进而显著降低固溶体的内应力, 改善合金的耐磨性, 降低磨损量^[19]。在上述四种因素的综合作用下, CoCrCuFeMnTi 合金硬度和强度显著提高, 耐磨性能得到改善。

图 5 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnTi 合金摩擦因数与时间的关系

3 结论

(1) CoCrCuFeMn 高熵合金是由 FCC1 和 FCC2 双相构成, 两种 FCC 相均属于 Fm-3m(225)空间群, 点阵常数分别为 0.364 6 nm 和 0.371 6 nm, 晶胞体积分别为 0.048 5 nm³ 和 0.051 1 nm³, 密度分别为 7.65 g/cm³ 和 7.26 g/cm³。Ti 掺杂合金的物相结构由 BCC 主相和 HCP 相构成, 分别属于 I-43m(217)和 P63/mmc(194)空间群, 点阵常数分别为 0.900 5 nm 和 0.480 6 nm、0.779 6 nm, 晶胞体积分别为 0.730 2 nm³ 和 0.155 9 nm³, 密度分别为 8.17 g/cm³ 和 6.72 g/cm³。

(2) CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnTi 合金均为典型的树枝晶结构。Co、Cr、Fe 元素在枝晶富集, Cu 元素在晶间富集, Mn 元素在枝晶和晶间区域的偏析系数最小。Ti 掺杂合金中 Ti 元素在枝晶区域富集, 使其他合金元素的偏析系数全部降低, 并没有改变其他合金元素的富集区域。

(3) CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnTi 合金的硬度值分别为 219.6 HV 和 693.8 HV, 其摩擦因数和磨损率分别为 0.57、4.14%和 0.55、1.28%。Ti 掺杂合金硬度和耐磨性的提高主要是由于相转变、固溶强化、细晶强化和内应力降低的综合作用所致。

参 考 文 献

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] DERIMOW N, ABBASCHIAN R. Solidification microstructures and calculated mixing enthalpies in CoCrCu containing alloys[J]. *Materials Today Communications*, 2018, 15: 1-10.
- [3] LYU Z, LEE C, WANG S Y, et al. Effects of constituent elements and fabrication methods on mechanical behavior of high-entropy alloys: A review[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, 50(1): 1-28.
- [4] 马明星, 王志新, 卢金斌, 等. CeO₂ 掺杂对 CoCrCuFeMn 高熵合金组织结构与耐磨性的影响[J]. *材料热处理学报*, 2019, 40(9): 50-56.
MA Mingxing, WANG Zhixin, LU Jinbin, et al. Effect of CeO₂ doping on microstructure and wear resistance of CoCrCuFeMn high-entropy alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2019, 40(9): 50-56.
- [5] LIU Y Y, CHEN Z, SHI J C, et al. The effect of Al content on microstructures and comprehensive properties in AlxCoCrCuFeNi high entropy alloys[J]. *Vacuum*, 2019, 161: 143-149.
- [6] 李青宇, 张航, 李涤尘, 等. 激光增材制造 WNbMoTa 高性能高熵合金[J]. *机械工程学报*, 2019, 55(15): 10-16.
LI Qingyu, ZHANG Hang, LI Dichen, et al. Manufacture of WNbMoTa high performance high-entropy alloy by laser additive manufacturing[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2019, 55(15): 10-16.
- [7] LUO W Y, LIU Y Z, LUO Y, et al. Fabrication and characterization of WC-AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy composites by spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 754: 163-170.
- [8] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰. Zr 元素对 AlFeCrCoCuZrx 高熵合金组织及腐蚀性能的影响[J]. *材料工程*, 2016, 44(6): 44-49.
XIE Hongbo, LIU Guizhong, GUO Jingjie. Effect of Zr addition on microstructure and corrosion properties of AlFeCrCoCuZrx high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(6): 44-49.
- [9] YU Y, WANG J, LI J S, et al. Tribological behavior of AlCoCrCuFeNi and AlCoCrFeNiTi0.5 high entropy

- alloys under hydrogen peroxide solution against different counterparts[J]. *Tribology International*, 2015, 92: 203-210
- [10] 刘玉林, 罗永春, 赵丹, 等. 高熵合金(CoCrFeMnNi)/铜真空扩散连接的界面行为及接头性能研究[J]. *机械工程学报*, 2017, 53(2): 84-91.
- LIU Yulin, LUO Yongchun, ZHAO Dan, et al. Interfacial behavior and joint performance of high-entropy alloy CoCrFeMnNi and pure Cu joints obtained by vacuum diffusion welding[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2017, 53(2): 84-91.
- [11] OTTO F, YANG Y, BEI H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(7): 2628-2638.
- [12] DU W D, LIU N, ZHOU P J, et al. Microstructural evolution, phase selection and properties of CoCrCuFeMnNi high-entropy alloys[J]. *International Journal of Materials Research*, 2018, 109(9): 844-850.
- [13] OH S M, HONG S I. Microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi, CrCuFeMnNi, CoCrCuFeMn alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 120-125.
- [14] 马明星, 朱达川, 王志新, 等. AlCoCrCuFe 高熵合金的组织结构与摩擦磨损性能[J]. *工程科学与技术*, 2018, 50(4): 208-213.
- MA Mingxing, ZHU Dachuan, WANG Zhixin, et al. Microstructure and wear resistance of AlCoCrCuFe high-entropy alloy[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2018, 50(4): 208-213.
- [15] TAKEUCHI A, INOUE A. 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[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [16] 杨海滨, 邹广田, 李明辉. 室温下 Fe79Ni19Mn2 合金的压致 bcc→hcp 相变[J]. *吉林大学自然科学学报*, 1992(2): 64-69.
- YANG Haibin, ZOU Guangtian, LI Minghui. Pressure induced bcc→hcp phase transition of Fe79Ni19Mn2 alloy at room temperature[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*, 1992(2): 64-69.
- [17] 陈奇志, 褚武扬, 颜庆云, 等. 有序合金中 FCC→HCP 相变温度内出现的缺陷[J]. *金属学报*, 1999, 35(1): 1-5.
- CHEN Qizhi, CHU Wuyang, YAN Qingyun, et al. The defects formed before FCC → HCP transition in the intermetallic compound[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(1): 1-5.
- [18] 陆海峰, 缪强, 梁文萍, 等. 不同温度对 TC4-DT 钛合金摩擦磨损性能的影响[J]. *南京航空航天大学学报*, 2016, 48(1): 29-34.
- LU Haifeng, MIAO Qiang, LIANG Wenping, et al. Effect of different temperatures on tribological properties of TC4-DT Alloy[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2016, 48(1): 29-34.
- [19] 王志伟, 闫洪, 熊俊杰. Sr 变质对 ADC12 合金摩擦磨损性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(5): 1075-1083.
- WANG Zhiwei, YAN Hong, XIONG Junjie. Effect of Sr modification on friction and wear properties of ADC12 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(5): 1075-1083.
-
- 作者简介: 马明星, 男, 1984 年出生, 博士, 副教授。主要研究方向为新型金属材料。
E-mail: manager92@163.com
王志新(通信作者), 男, 1972 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为新型金属材料。
E-mail: zxwang72@163.com