

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.04.002

珠光体型 FeCoNiTi 高熵合金的微结构与耐磨性能

安旭龙¹, 魏 伟¹, 魏坤霞¹, 汪丹丹¹, 孙文文²

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 以 $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$ 中熵合金为研究对象, 通过共析转变, 获得层片状共析组织, 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜及摩擦磨损试验研究了珠光体组织的形成、特征及耐磨性能。结果表明, 中熵合金在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生共析转变, 形成由体心立方 (BCC) 和 Ni_3Ti 构成的层片状共析组织, 层片间距在 $80\sim 100\text{ nm}$; 冷轧形变量与珠光体组织的形成呈正相关, 经过 85% 轧制后, 样品很短时间内达到峰时效, 而且可以显著提升合金的维氏硬度, 峰时效维氏硬度 (HV) 为 (813 ± 24) 。摩擦磨损试验结果表明, 85-CR 和 85-CR-550 样品的磨损率分别为 $1.07\times 10^{-4}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 和 $2.4\times 10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 85-CR-550 样品的耐磨性能要高于 85-CR, 这主要得益于珠光体组织的产生。

关键词: $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$; 中熵合金; 珠光体组织; 层片状; 耐磨性能

中图分类号: TG 1

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)04-0008-07

Microstructure and wear resistance of pearlitic FeCoNiTi high-entropy alloys

AN Xulong¹, WEI Wei¹, WEI Kunxia¹, WANG Dandan¹, SUN Wenwen²

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A high-entropy alloy with the composition of $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$ is studied in this contribution, and lamellar pearlitic structure has been obtained in this alloy through eutectoid transformation. The formation, characteristics and wear resistance of the pearlite have been studied by SEM, TEM and wear tests. The results show that the high-entropy alloy undergoes eutectoid transformation at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, forming lamellar pearlite composed of BCC and Ni_3Ti , with the interlamellar spacing between $80\sim 100\text{ nm}$. The amount of cold rolling deformation is positively correlated with the formation of

收稿日期: 2022-11-26。

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上基金资助项目(21KJB430012, 21KJB430001); 江苏省自然科学基金青年资助项目((BK20200387)。

作者简介: 安旭龙(1988—), 男, 甘肃通渭人, 博士, 讲师。E-mail: axl@cczu.edu.cn

引用本文: 安旭龙, 魏伟, 魏坤霞, 等. 珠光体型 FeCoNiTi 高熵合金的微结构与耐磨性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(4): 8-14.

pearlite structure. The samples after 85% cold rolling reach the peak aging in a very short time, and the hardness of the alloy can be significantly improved with the peak aging Vickers hardness of (813 ± 24) . The wear test results show that the wear rates of the 85-CR and 85-CR-550 samples are $1.07 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ and $2.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively. The wear resistance of 85-CR-550 sample is better than that of 85-CR, which is mainly due to the formation of pearlite structure.

Key words: $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$; high entropy alloy (HEAs); pearlitic microstructure; lamellar; wear resistance

追求高性能材料,一直是材料设计的核心目标,虽然金属结构材料发展经历了很大的变化,但总体而言,人们对金属材料使用性能的要求越来越高,新型金属材料的发展和应用将成为21世纪金属材料工业的重要特征之一^[1]。近年来出现的新型金属材料主要包括金属间化合物^[2]、非晶和大块金属玻璃合金^[3-4]、纳米晶粒尺度的金属材料^[5-6]、先进金属基复合材料^[7]及高熵合金^[8-10]等。其中高熵合金由于其颠覆性的合金设计理念和优异的性能,成为研究的热点^[11-13]。高熵合金从成分组成上基本可以分为2大类,等原子比高熵合金和非等原子比高熵合金,大多数高熵合金是单相固溶体,比如面心立方(FCC)、体心立方(BCC)和密排六方(HCP)结构。为了开发出更高性能的高熵合金,通过成分和工艺的调控,获得了许多具有复杂结构的多相高熵合金。WANG等^[14]基于传统共晶合金的设计思路,提出了共晶高熵合金的概念,并成功制备出具有优异力学性能的 $\text{AlCr}_{1.3}\text{TiNi}_2$ 共晶高熵合金。此外,SHI等^[15]利用定向凝固的方法制备出的共晶高熵合金,呈现出一种新型的多级共晶鱼骨结构,能够实现多级裂纹缓冲。该高熵合金在没有牺牲高强度的前提下,保持了超高的均匀拉伸延伸率(约50%)。异质结构材料概念的发展为提高金属材料的力学性能提供了新的视角,通过向高熵合金中引入异质结构,从而实现合金性能的提升,这成为高熵合金设计的新趋势。此外,根据合金的分类,当合金的混合熵大于 $1.61 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 时,为高熵合金,当混合熵介于 $0.69 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 和 $1.61 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 时,为中熵合金。

共晶高熵合金是利用共晶反应,在高熵合金中引入双相异质层片结构,这种层片结构可视为一种原位的复合材料,从而为诱导协同强化改善力学性能提供了基础。共晶高熵合金具有良好的液态流动性,可以防止常见的铸造缺陷如内部缩松、成分偏析。但是,由于共晶组织是液态下直接转变的,大多数共晶层片较为粗大,因此具有优异拉伸性能的共晶高熵合金体系并不多。而同样以层片状结构稳定存在的珠光体,其层片厚度及层片间距可低至纳米级,由Hall-Petch关系可知,更加精细的珠光体将具有更高的强度。

众所周知,具有典型精细层片状微结构的珠光体钢具有较高的强度、耐磨性和抗接触疲劳能力,因此在钢轨、轴承等工件中得到广泛应用。珠光体组织由渗碳体层片与铁素体层片交替平行排列组成,其中渗碳体相硬而脆、铁素体相软而韧,这种特殊结构造就了其独特的“锁定相间残余应力”的特性。由于渗碳体和铁素体相的取向不同,导致珠光体组织中形成许多珠光体域,而一定数量的珠光体域又可组成珠光体团,珠光体团、域及层片间距均对钢的强度和塑性有很大影响。因此,钢铁中层片状共析组织作为特殊微结构,对新型多主元耐磨合金的设计与开发具有重要的启发作用。文章基于“层片珠光体”这一特殊结构,结合中熵合金的特性,借助遗传算法与热力学计算相结合的模拟手段,在 $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$ 中熵合金中设计出了可通过经典共析反应生成的由BCC与 Ni_3Ti 相组成的共析组织,并重点探究了不同冷轧形变量对珠光体组织形成的影响及珠光体中熵合金的耐磨性能。

1 试验部分

1.1 合金的设计与制备

以 Fe-Co-Ni 基中熵合金为基础, 以 Al, Cr, Ti 等作为微合金化元素, 采用遗传算法和 Thermo-Calc 热力学软件, 通过一系列选择、交叉和变异算子, 最终获得 $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$ 中熵合金。

采用真空悬浮熔炼法铸造制备出中熵合金锭。合金锭的直径为 80 mm, 长度为 160 mm。采用线切割机将均质化后的铸锭切割为长×宽×高为 60 mm×100 mm×10 mm 的长方体, 然后在具有氩气保护的 1 150 °C 管式炉中均匀化处理 24 h 后水淬, 最大程度减小成分偏析。用砂纸去除表面氧化层, 用酒精冲洗干净表面, 然后对均质化的铸锭进行冷轧, 冷轧设备为无锡宝祥机械厂的双辊轧机, 冷轧量分别为 50%, 65% 和 85%。随后将冷轧试样在 550 °C 下保温不同时间, 进行珠光体转变并水淬。

1.2 微观结构分析

利用光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对组织进行观察, 在观察前需要用 $V(\text{HNO}_3):V(\text{HF})=1:4$ 的混合溶液对合金表面进行腐蚀处理, 以便更容易的观察珠光体组织。利用扫描透射电子显微镜 (STEM, Talos F200X) 观察并测量珠光体层片厚度。采用光学轮廓仪 (ContourGT-X Bruker) 测量经过磨损试验后的样品形貌。

1.3 力学性能测试

维氏硬度采用 FM-700 显微硬度计测量, 载荷为 5 kg, 每个试样的维氏硬度值取 10 个压痕的平均值。干滑动磨损试验在室温、500 °C 和 550 °C 的高温球盘磨损试验机 (MPX-3G, 恒旭, 济南) 上进行。将测试样品与直径为 6.25 mm 的 Al_2O_3 球以 0.1 m/s 的滑动速度摩擦, 室温测试 1 h。正常负载为 10 N。用于磨损测试的样品经过机械研磨, 并用 1 μm 金刚石膏抛光。

2 结果与讨论

系统研究了中熵合金中珠光体组织的形成及长大规律, 以及不同时效时间时维氏硬度的差别, 从而获得不同形变量下形成 100% 珠光体组织所需要的时间, 并通过耐磨实验进一步验证珠光体型高熵合金的性能。具体制备及热处理工艺如图 1 所示。为了描述方便, 根据样品轧制形变量的不同, 将样品标记为 50-CR, 60-CR 及 85-CR, 分别代表经过 50%, 65% 及 85% 轧制量的样品。

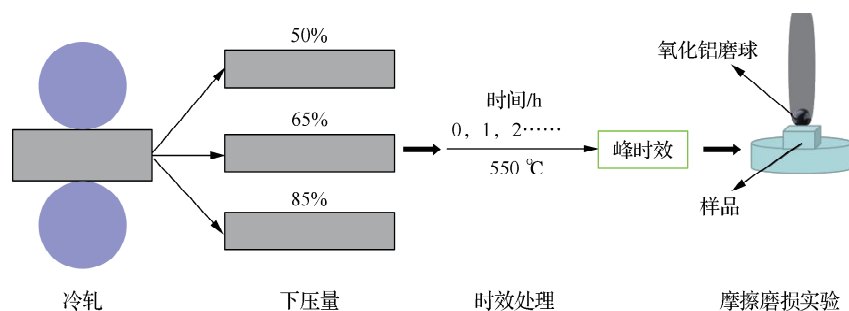


图 1 珠光体中熵合金工艺路线示意图

Fig.1 Schematic diagram showing the processing route of pearlite high entropy alloy

2.1 时效硬化过程

分别对轧制量为 50%, 65% 和 85% 的 $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$ 中熵合金在 550 °C 下进行时效处理 (时间为 0~12 h), 得到时效时间-维氏硬度曲线, 获得不同轧制量下合金峰的时效维氏硬度。从图 2 中可以看出, 随着时效时间的增加, 50-CR, 65-CR 和 85-CR 样品的时效维氏硬度 (HV) 均增大, 但三者达到峰时效所用的时间及峰时效维氏硬度不同。85-CR 样品峰时效维氏硬度最中, 为 (813 ± 24) , 所用时间为 1.6 h; 65-CR 样品峰时效维氏硬度为 (767 ± 10) , 所用时间为 7.6 h; 50-CR 样品峰时效维氏硬度为 (759 ± 17) , 所用时间为 10 h。综合分析, 可以发现经过 50% 和 65% 轧制后的样品尽管峰时效维氏硬度相近, 然而达到峰时效的时间却明显不同, 显然更大变形后的合金达到峰时效的时间更短。此外, 经过 85% 轧制后的样品可以短时间内达到峰时效, 而且平均维氏硬度也高于 50-CR 和 65-CR 样品。

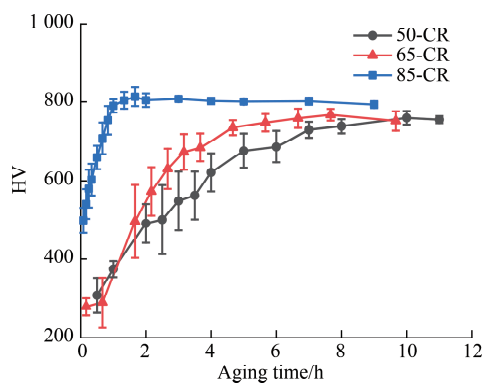


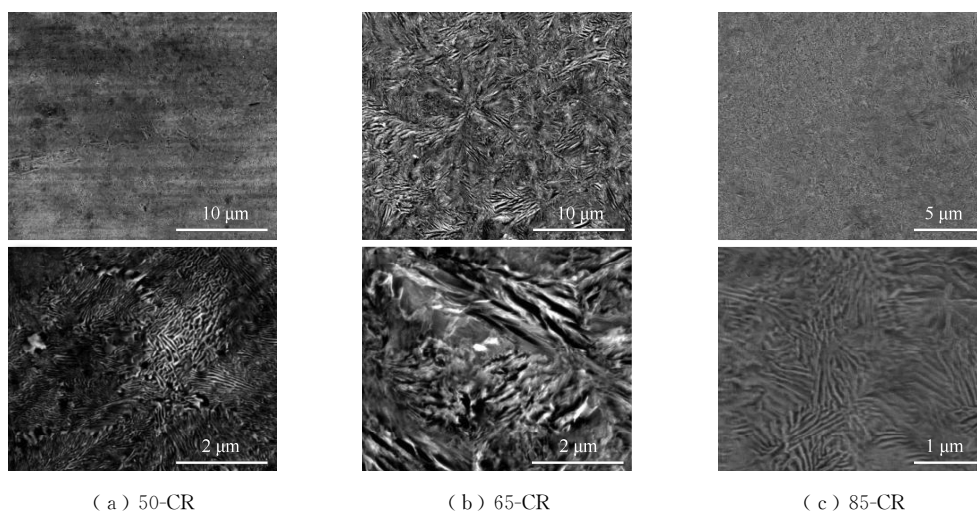
图 2 50-CR, 65-CR 和 85-CR 样品在 550 °C 下的时效时间-维氏硬度曲线

Fig.2 Aging hardening curves of the 50-CR, 65-CR and 85-CR samples at 550 °C caption

2.2 峰时效样品组织

综合考虑, 选择了 550 °C 条件下时效时间为 10 h 的 50-CR 样品、时效时间为 7.6 h 的 65-CR 样品和时效时间为 1.6 h 的 85-CR 样品, 进一步研究其显微组织。从图 3 中可以看出, 经过处理后的样品主要呈现层片状组织, 类似钢中的珠光体组织。85-CR 样品中的珠光体组织与 50-CR, 65-CR 样品相比, 更加均匀, 层片更细。

珠光体在面心立方 (FCC) 基体相晶界形成, 在很短的时间内, 完成孕育、形核, 并不断长大形成珠光体团。珠光体的长大主要通过界面扩散进行, 由于原子在晶界的自扩散系数要远大于晶内的自扩散系数, 因此珠光体从 FCC 基体相形核中长大。此外, 珠光体晶核的长大以界面扩散为主, 原子扩散速率越大, 则珠光体生长越快。随着轧制形变量的增大, 合金中引入的位错密度更高, 位错的形成可为原子的扩散提供更多的通道, 因此在位错更多的组织中, 球光体的长大速率更大, 从而缩短达到峰时效的时间。



(a) 50-CR

(b) 65-CR

(c) 85-CR

图 3 50-CR, 65-CR 和 85-CR 样品在 550 °C 下峰时效样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the peak aged 50-CR, 65-CR and 85-CR samples during 550 °C ageing

为了进一步了解这种纳米层片组织的结构与组成,采用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 对其进行观察,如图 4 所示。可以看出层状组织是由 BCC 纳米层和 Ni_3Ti 纳米层交替叠压而成的层状双相组织,层片间距约 80 nm。从 XRD 衍射图可以看出 85-CR 样品主要由 FCC 结构相组成,85-CR-550 由 FCC 和 BCC 结构相组成。在 550 °C 下,高熵合金发生了共析转变,形成了层片状共析组织。中熵合金中的珠光体是 FCC 相共析分解的产物,由 BCC 和 Ni_3Ti 构成,是一个整体,作为共析反应的产物同时同步产生。前期研究发现该珠光体组织的形成与 Ti 元素的扩散有关,其中 BCC 相主要包含 Fe, Co 元素,几乎无 Ti,而 Ni_3Ti 由 Ni 和 Ti 元素按照一定比例组成^[16]。经典的珠光体长大理论认为,珠光体晶核在长大过程与 C 原子从铁素体片前沿富碳奥氏体区向渗碳体前沿贫碳奥氏体中扩散有关,铁素体前沿的含碳量降低,有利于铁素体长大,富碳的奥氏体则促使渗碳体长大,通过这种 C 扩散的方式实现两相的长大。而对于不含碳的 FeCoNiTi 中熵合金,珠光体的生长则与 Ti 的扩散息息相关,BCC 和 Ni_3Ti 两相的共生长主要依赖于 Ti 元素在两相中的含量变化。

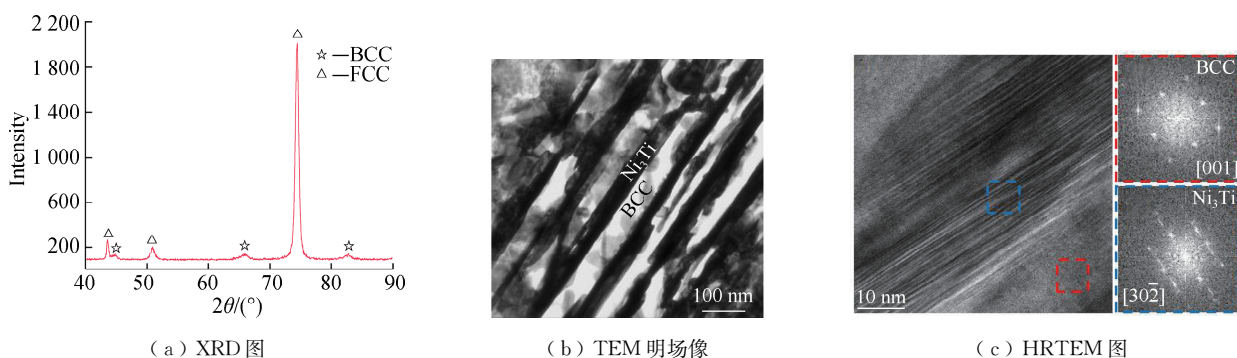


图 4 85-CR 样品在 550 °C 下 1.6 h 后形成的珠光体的 TEM, XRD 和 HRTEM 表征

Fig.4 TEM, XRD and HRTEM characterizations of 85-CR sample during 550 °C ageing after 1.6 h

2.3 耐磨性能

金属材料的耐磨性与硬度密切相关,鉴于 $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$ 中熵合金时效处理后硬度较高,对其耐磨性能进行测试。合金的耐磨性能主要通过磨损率进行评价,磨损率 (W) 计算公式为

$$W = V / (F \cdot L_s) \quad (1)$$

式中: V 为磨痕体积, mm^3 ; F 为载荷, N; L_s 为摩擦总距离, mm。

$$L_s = L \cdot v \cdot t \quad (2)$$

式中: L 为磨痕周长, mm; v 为转速, r/min ; t 为磨损总时间, min。

图 5 为 85-CR 样品经过摩擦磨损后表面特征图,从图 5 (a) 中获取样品磨痕的横截面面积,将其值带入式 (1) 和式 (2),从而获得 85-CR 样品的磨损率为 $1.07 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。从磨痕的三维图 (图 5 (b)) 可以看出磨痕的宽度约为 $700 \mu\text{m}$,磨痕高低起伏较大,出现明显的沟犁且沟犁深度较深。从磨痕表面形貌 (图 5 (c)) 也可以看出表面部分区域出现了剥落,且在磨痕内存在磨屑,可见 85-CR 样品的磨损机制是磨粒磨损和黏着磨损。

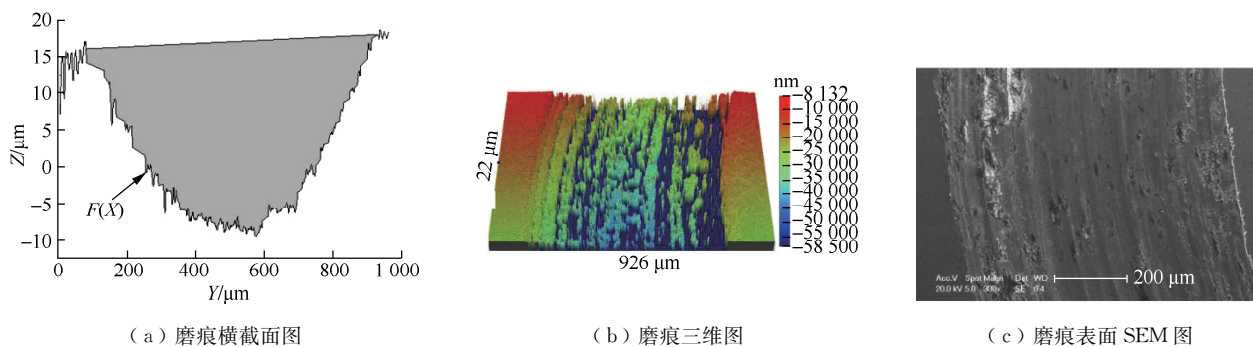


图 5 85-CR 样品经过摩擦磨损后表面

Fig.5 Wear scar surface of 85-CR sample

图 6 为 85-CR-550 样品经过摩擦磨损后的表面特征图,从图 6 (a) 中可以获取样品磨痕的横截面积,将其值带入式 1 和式 2,从而获得 85-CR-550 样品的磨损率为 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,从磨痕的三维图(图 6 (b))可以看出磨痕的宽度约为 $500 \mu\text{m}$,磨痕高低差较小,磨痕呈现沟犁状,沟犁较浅。从磨痕表面形貌图(图 6 (c)和图 6 (d))可以看出磨痕内比较干净,没有出现明显的剥落,可见 85-CR-550 样品的磨损机制是磨粒磨损。

大部分耐磨材料的研究往往利用 Archard 理论来评估材料的耐磨性能。Archard 在 1953 年提出的模型表达式为^[17]

$$W = K_s \frac{P}{p_m} \quad (3)$$

式中: W 为磨损体积, mm^3 ; s 为磨损距离, mm ; P 为施加的载荷大小, N ; p_m 为流动压力(与硬度近似等效), N ; K 为 2 个材料凸起接触产生磨粒的概率。

根据 Archard 摩擦磨损模型,对于同种类型材料来说,材料的硬度越高,材料的耐磨性能往往更好。分析实验结果可知,对比 85-CR 样品表面的磨痕,85-CR-550 样品表面磨痕深度较浅,宽度较窄,磨损率也低 1 个数量级,说明经过 550°C 处理后样品的耐磨性能要远高于未经处理的样品。主要是因为经过 550°C , 1.6 h 处理后的样品发生共析反应形成珠光体,使得维氏硬度达到最高,维氏硬度对合金的耐磨性能起到关键作用,说明该高熵合金遵循 Archard 理论。

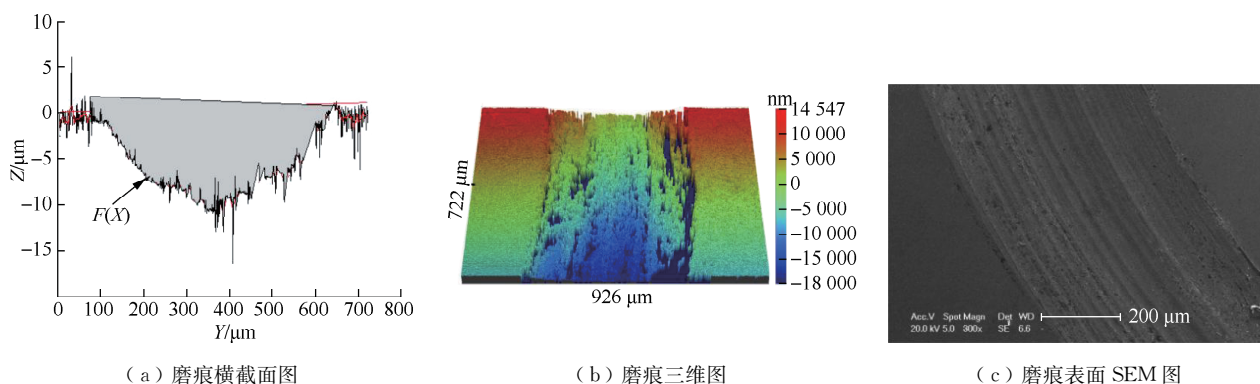


图 6 85-CR-550 样品经过摩擦磨损后表面

Fig.6 Wear scar surface of 85-CR-550 sample

3 结 论

1) 中熵合金中通过共析转变的方式获得层片状共析组织,研究了珠光体组织的形成条件,对轧

制量分别为 50%, 65% 和 85% 的 $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_6$ 中熵合金在 550 °C 下进行不同时效处理, 结果表明经过 85% 轧制后的样品可以短时间内达到峰时效, 而且可以显著提升合金的维氏硬度。

2) 通过对轧制量 85% 的中熵合金在 550 °C 下处理 1.6 h 的样品组织进行分析, 可以发现中熵合金发生了共析转变, 形成了层片状共析组织。

3) 摩擦磨损试验结果表明, 85-CR 和 85-CR-550 样品的磨损率分别为 $1.07 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, $2.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 85-CR 样品的磨损机制是磨粒磨损和黏着磨损, 而 85-CR-550 样品的磨损机制是磨粒磨损。85-CR-550 样品的耐磨性能要低于 85-CR, 这主要得益于珠光体组织的产生。

参考文献:

- [1] 张立勇. 新型金属结构材料研究现状[J]. 河南建材, 2011, 15(4): 128-129.
- [2] 李金山, 张铁邦, 常辉, 等. TiAl 基金属间化合物的研究现状与发展趋势[J]. 中国材料进展, 2010, 29(3): 1-5.
- [3] GUAN H M, LI M C. Enhancement of plasticity by cryogenic thermal cycling on $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ bulk amorphous alloy[J]. Materials Letters, 2021, 300: 130195.
- [4] 何峻, 赵栋梁. 非晶软磁材料研究现状与发展趋势[J]. 金属功能材料, 2015, 22(6): 1-12.
- [5] 陈国良. 新型金属材料[J]. 上海金属, 2002, 24(4): 1-9.
- [6] 陈真. 纳米金属结构材料的强韧化方法[J]. 中国金属通报, 2017(5): 43-44.
- [7] 雷沙沙, 刘洪军. 铜基复合材料制备工艺的研究进展[J]. 机械工程材料, 2021, 45(10): 13-21.
- [8] ZHANG R P, ZHAO S T, DING J, et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy[J]. Nature, 2020, 581(7808): 283-287.
- [9] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(8): 515-534.
- [10] CANTOR B. Multicomponent and high entropy alloys[J]. Entropy, 2014, 16(9): 4749-4768.
- [11] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.
- [12] MARESCA F, CURTIN W A. Mechanistic origin of high strength in refractory BCC high entropy alloys up to 1900K[J]. Acta Materialia, 2020, 182: 235-249.
- [13] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.
- [14] WANG M L, LU Y P, WANG T M, et al. A novel bulk eutectic high-entropy alloy with outstanding as-cast specific yield strengths at elevated temperatures[J]. Scripta Materialia, 2021, 204: 114132.
- [15] SHI P J, LI R G, LI Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys[J]. Science, 2021, 373(6557): 912-918.
- [16] AN X L, LIU Z D, ZHANG L T, et al. A new strong pearlitic multi-principal element alloy to withstand wear at elevated temperatures[J]. Acta Materialia, 2022, 227: 117700.
- [17] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24(8): 981-988.

(责任编辑:李艳)