



TiC对 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 中熵合金 微观组织与性能的影响

李睿锴¹, 陈维平¹, 王浩¹, 陈强², 曾大海¹, 付志强¹

(1. 华南理工大学 广东省金属新材料制备与成形重点实验室, 广州 510641;

2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 采用XRD、SEM、TEM、万能试验机、振动样品磁强计, 系统研究了TiC含量对 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 中熵合金微观组织、力学性能以及磁性能的影响。添加5%和10%(摩尔分数)Ti至中熵合金 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$, 通过原位自生反应形成TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 合金块体, 制备方法为“机械合金化(MA)+放电等离子烧结(SPS)”。结果表明: 经40 h球磨后, $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 粉末相的组成为FCC主相+少量BCC, 两种TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 粉末的相组成为BCC主相+FCC相。经SPS烧结后, $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 块体为单相FCC和少量的杂质; 两种TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 块体均由FCC+TiC两相组成, 其中FCC相呈现“微米晶+超细晶”构成的多尺度结构, 且随着TiC含量的增加, 超细晶区增多。性能上, TiC的添加大幅提高了 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 的压缩屈服强度和矫顽力, 同时也导致了材料的塑性和饱和磁化强度的降低。Ti添加量为5%的TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 综合性能最优异, 其压缩屈服强度为1352 MPa, 压缩断裂应变为24.5%, 矫顽力为992 A/m, 饱和磁化强度为0.1387 A·m²/g。

关键词: 中熵合金; 机械合金化; 放电等离子烧结; 力学性能; 软磁性能

文章编号: 1004-0609(2022)-04-0930-10

中图分类号: TG113

文献标志码: A

引文格式: 李睿锴, 陈维平, 王浩, 等. TiC对 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 中熵合金微观组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 930–939. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37905

LI Rui-kai, CHEN Wei-ping, WANG Hao, et al. Influence of TiC on microstructure and properties of $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ medium-entropy alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 930–939. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37905

随着科学技术的飞速发展, 对材料的性能提出了更高的要求。例如, 在混合动力汽车或纯电动汽车中, 为了提高系统的工作效率, 需要用到微型、高效的感应电动机以及对其充电的功率转换器^[1]。而电机的微型化与效率的提高, 关键在于电机中的软磁材料。一方面, 软磁材料需要更高的饱和磁化强度, 以减少电机中软磁材料的体积; 另一方面, 软磁材料需要更高的强度, 以抵抗高频带来的更大的扭转力。此外, 一定的塑性, 既可以保证材料良

好的加工成型性能, 降低生产成本, 又能满足材料服役性能要求。目前, 现有的软磁材料在不同方面存在瓶颈, 如非晶合金较脆、晶化温度较低、使用温度受限等^[2–3]; FeCo合金也较脆, 且合金中Co含量高, 价格昂贵; 大块纳米晶软磁材料加工工艺复杂且热稳定性差^[4]。因此, 亟需开发新型软磁材料。

20世纪90年代, YEH等^[5]提出了一个全新的合金设计理念——多主元高熵合金, 极大地丰富了

基金项目: 广东省基础与应用基础研究研究联合项目(2020A1515111104); 广州市科学技术局项目

收稿日期: 2021-03-04; 修订日期: 2021-07-19

通信作者: 付志强, 教授, 博士; 电话: 020-87113832; E-mail: zhiqiangfu2019@scut.edu.cn

金属材料的设计策略。与传统合金的设计理念不同, 高熵合金一般由4种及以上的主要元素组成, 且每种元素的含量为5%~35%(摩尔分数)。较高的混合熵抑制了金属间化合物的形成, 使高熵合金形成简单的固溶体相^[6-9]。同时, 高熵合金具有许多优异的性能, 如较高的强度和硬度、良好的抗辐射性、优异的低温断裂韧性、耐蚀性以及抗高温软化和特殊的磁性能^[10-15], 使得材料学家对其进行了广泛的研究。而关于高熵合金磁性材料的研究, 主要集中在含Fe、Co、Ni的合金系统, 力求兼具良好的力学性能与软磁性能^[16-20]。本文作者前期^[17]采用MA+SPS工艺制备TiC/ $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Co}_{29}\text{Mn}_{5.5}\text{Cu}_{5.5}$ 高熵合金, 通过添加Ti元素, 实现了TiC的原位自生, 并在FCC基体中成功构建了多尺度结构, 实现了优异力学性能和良好软磁性能的组合。此外, 由于含Fe、Co、Ni的高熵合金在高温条件下有着良好的热稳定性, 因而有望用作高温软磁材料^[21-23]。

众所周知, 铁磁性元素Fe、Co、Ni占比较大的高熵合金, 饱和磁化强度通常会比较高^[23-24], 并且根据现有的研究^[25], Fe和Co可以更好地增强材料的磁饱和强度。GUO等^[27]研究发现, 降低Ni的含量, 会导致高熵合金中出现BCC相, 将降低材料的塑性。此外, 考虑到Co的价格昂贵, 故本文作者适当提高Fe的含量、降低Co的含量, 设计出具有单相FCC结构的 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 中熵合金。然后, 通过添加Ti元素至该合金体系, 采用MA+SPS的制备工艺, 在 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 中原位生成TiC, 并使FCC相构建多尺度结构, 实现强韧化。通过改变Ti元素的添加量(0、5%、10%), 实现TiC含量的调控, 系统地研究TiC对 $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ 中熵合金微观组织、力学性能以及软磁性能的影响。

1 实验

本实验采用质量分数 $\geq 99.7\%$ 、粒度 $\leq 45\mu\text{m}$ 的Fe、Co、Ni、Ti四种单质金属粉末为原料, 按摩尔配比配制 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0$ 、5、10)原始粉末, 再将原始粉末置于混粉机混合5 h; 之后, 再将混合均匀的粉末置于不锈钢球磨罐中球磨40h, 球料比为10:1, 转速为300 r/min, 使用环己烷作过程控制剂, 并在球磨罐中冲入氩气进行保护。整个球磨过程在QM-3SP4型行星式球磨机上进行, 并

对球磨0 h、20 h、40 h的粉末进行XRD测试。最后, 将球磨40 h的粉末置于真空干燥箱干燥, 并使用SPS(Dr. Sinter 825, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Japan)将干燥好的粉末烧结成 $d 20\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的块体材料。在烧结过程中首先, 加热1 min将温度由室温升至100 $^{\circ}\text{C}$; 随后, 加热8 min将温度升高到900 $^{\circ}\text{C}$; 最后, 再加热2 min将温度升至1000 $^{\circ}\text{C}$, 并在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下保温10 min, 烧结过程中保持恒压, 压强为30 MPa。为方便阅读, 下面将 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0$ 、5%、10%)依次简写为HEA1中熵合金、HEA2中熵合金、HEA3中熵合金。

本研究采用X射线衍射仪(XRD, Bruker-D8 Advance, Germany)对不同球磨时间的粉末及烧结后的块体进行物相分析; 采用扫描电子显微镜(SEM, NOVA NANOSEM 430, USA)对合金块体的微观组织进行观察及成分分析; 采用透射电镜(200 kV TEM, JEM-2100, JEOL, Tokyo, Japan)进一步分析中熵合金的微观组织特征、晶体结构及成分; 采用万能试验机(AG-100kNX, Shimadzu Corporation, Japan)进行压缩性能测试, 样品尺寸为 $d 3\text{ mm} \times 4.5\text{ mm}$, 压头下压速率为0.27 mm/min; 采用振动样品磁强计(VSM, Lake Shore 7407, USA)测试材料的室温磁滞回线, 试样尺寸为 $d 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。

2 结果与分析

2.1 粉末和块体的相组成分析

图1所示为不同球磨时间 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 粉末的XRD谱。图1(a)所示为HEA1中熵合金粉末的XRD谱。球磨前(0 h时), 各个元素的衍射峰清晰可见。当球磨时间增加到20 h, 粉末中各元素衍射峰强度急剧降低, 表明材料发生了合金化^[28]。球磨时间增加至40 h时, 衍射峰强度进一步降低。此时, 粉末由FCC主相+少量BCC相组成。

图1(b)、(c)所示为HEA2中熵合金与HEA3中熵合金粉末的XRD谱。与HEA1中熵合金相比, 其合金化行为略有不同。球磨前(0 h时), 粉末中各个元素的衍射峰清晰可见。随着球磨时间增加到20 h, 衍射峰强度急剧降低, 且衍射峰略微宽化, 表明材料发生合金化和晶粒细化。当球磨时间增加至40 h, HEA2中熵合金和HEA3中熵合金衍射峰均明显宽化, 表明材料的晶粒进一步细化^[29]。同

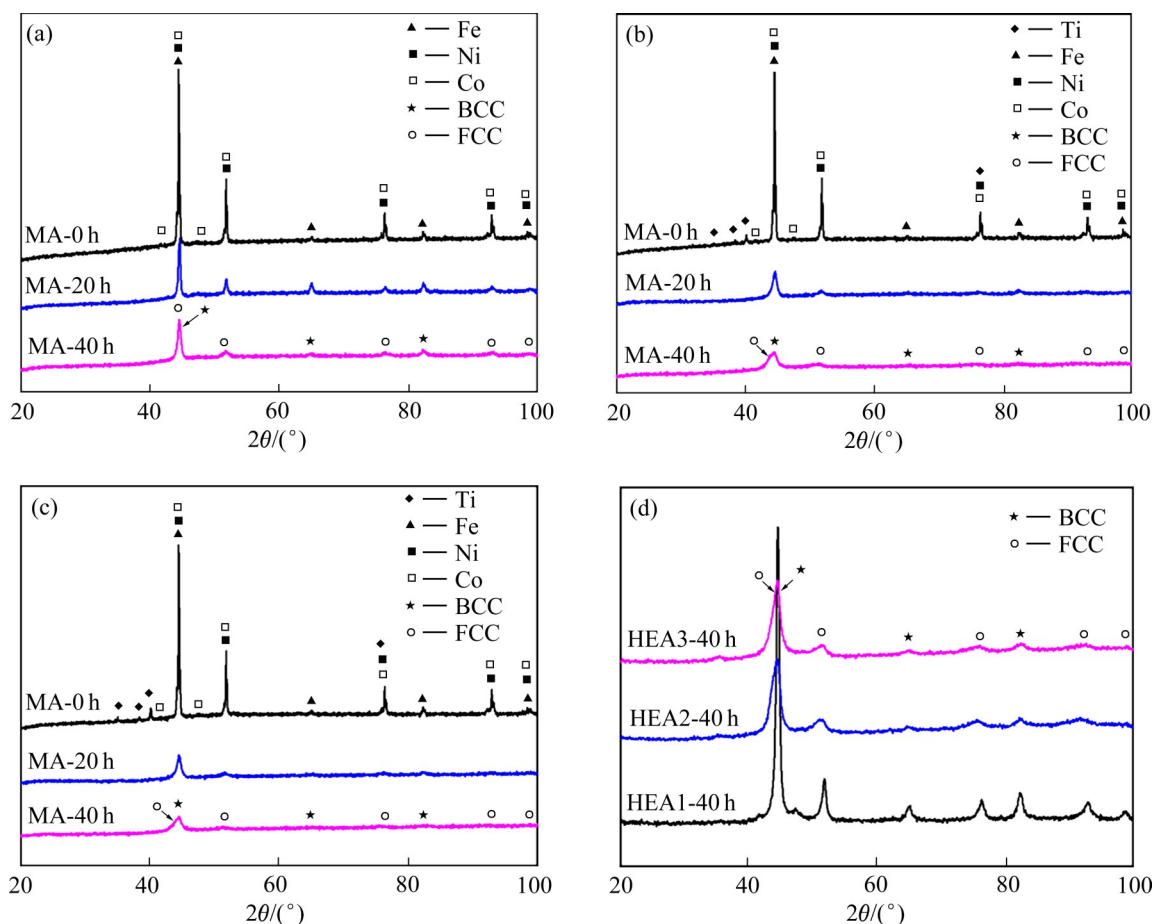


图1 不同球磨时间 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 粉末的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ powders milled for different time: (a) HEA1; (b) HEA2; (c) HEA3; (d) Slow scanned XRD patterns of 40 h as-milled HEA powders

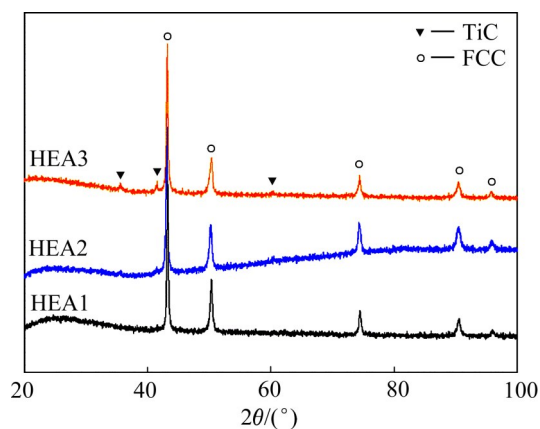
时, 各元素的衍射峰消失, 表明此时的材料, 已完全合金化, 合金粉末均由FCC相和BCC主相组成。为了更好地表征球磨40 h之后粉末的相组成, 对球磨40 h的合金粉末进行XRD慢扫描, XRD谱如图1(d)所示, 各个合金粉末中的FCC相与BCC相的特征峰清晰可见。

图2所示为1000 °C烧结后三种合金块体的XRD谱。可以观察到, 烧结后, 三种合金中BCC相的衍射峰均消失。表明在SPS烧结过程中发生了相变。这是因为粉末的机械合金化是一个非平衡状态下的工艺过程, 球磨后的粉末是一个亚稳态的过饱和固溶体; 此外, 在球磨的过程中产生了大量的纳米晶, 导致晶界体积分数增大, 而在晶界处储存了大量的畸变能, 降低了相变所需的自由能。最终, 中熵合金粉末在SPS烧结成形的过程中, 在高温以及磁场、电场、等离子体场等多场效应的耦合作用下, 转变为相对更稳定的FCC相。同时, 在

HEA2中熵合金和HEA3中熵合金中, 还观察到了TiC的衍射峰, 表明形成了TiC相。TiC主要是SPS烧结过程中原位自生形成的, 其化学反应方程为 $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ 。其中, C主要来源于干燥后残留的过程控制剂环己烷的分解。Ti和C原子对的混合焓为 $-109 \text{ kJ/mol}^{[30]}$, 在SPS烧结过程中, 两者很容易发生原位自生成反应得到TiC。在HEA3中熵合金中的TiC的峰强比增大, 表明随着Ti含量的增加, HEA3中熵合金中形成了更多的TiC。最终, HEA1中熵合金为单相FCC结构, HEA2中熵合金与HEA3中熵合金的相组成相同, 均为FCC+TiC, 但HEA3中熵合金中TiC的含量比HEA2中熵合金的高。

2.2 块体相的微观组织

图3所示为三种中熵合金的背散射电子(BSE)像。图3(a)~(b)所示为HEA1中熵合金的BSE像,

图2 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 块体的 XRD 谱Fig. 2 XRD patterns of bulk $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$

可以看出, HEA1 中熵合金存在灰色区域(A), 深色颗粒(B)以及白色颗粒(C), 并且 FCC 基体与第二相颗粒的结合处存在孔洞。图 3(c)~(d) 所示为 HEA2 中熵合金的 BSE 像, 合金的组织由白色区域(D)与灰色区域(E)组成, 且存在少量的孔洞。图 3(e)~(f) 所示为 HEA3 中熵合金, 其组织与 HEA2 中熵合金相似, 由白色区域(F)与灰色区域(G)组成, 存在较多的微观缺陷; 但在 HEA3 中熵合金中, 灰色区域的占比明显提高。为了进一步分析三个材料中各个区域所表示的相, 对图 3 中各个区域进行能谱分析(EDS), 每一块区域进行 5 次能谱分析, 取平均值, 结果列于表 1。

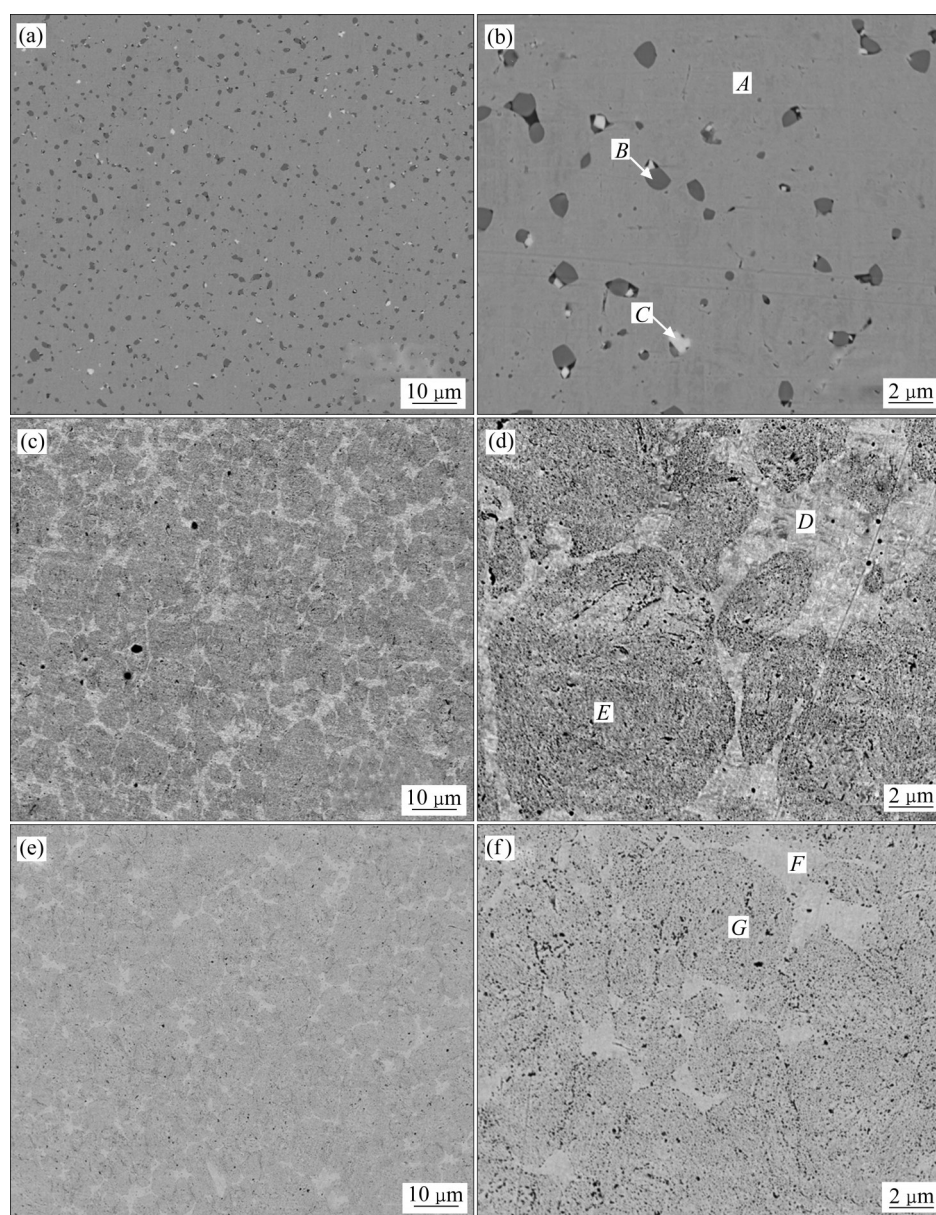
图3 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 的 BSE 像Fig. 3 BSE images of $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$: (a), (b) HEA1; (c), (d) HEA2; (e), (f) HEA3

表1 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 的 EDS/BSE 分析结果Table 1 Chemical compositions of bulk $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ analyzed by EDS/BSE

Alloy	Area	Mole fraction/%						
		Fe	Ni	Co	Ti	O	W	C
HEA1	Nominal composition	43	35	22				
	FCC(<i>A</i>)	43.32	35.56	21.12				
	Oxide phase(<i>B</i>)	34.22				65.78		
	Tungsten carbide(<i>C</i>)						91.08	8.92
HEA2	Nominal composition	40.85	33.25	20.9	5			
	Micron-sized FCC(<i>D</i>)	43.93	34.52	20.29	1.16			
	Nano-sized FCC(<i>E</i>)	41.73	32.77	19.24	6.26			
HEA3	Nominal composition	38.7	31.5	19.8	10			
	Micron-sized FCC(<i>F</i>)	42.69	33.40	19.84	4.07			
	Nano-sized FCC (<i>G</i>)	40.23	31.50	18.68	9.59			

根据能谱分析结果, *A* 区域含 Fe、Co、Ni 3 种元素, 其组成成分接近 HEA1 中熵合金的名义成分; *B* 区域含有氧和铁两种元素; *C* 区域的主要元素为钨。由此推断, 在 HEA1 中熵合金中, 灰色区域 *A* 为 FCC 基体, 深色颗粒 *B* 与白色颗粒 *C*, 分别对应铁的氧化物和 WC, 是材料制备过程中引入的杂质。其中, 铁的氧化物可能来源于粉末在空气中混粉时原始粉末的氧化^[31]; WC 则是来自碳化钨磨球, 在 FeCoNi 三元合金中也有出现^[32]。对于 HEA2 中熵合金, 白色区域(*D*)与灰色区域(*F*)的 Ti 元素分布存在明显的差别; 其中区域 *D* 的 Ti 元素含量较少, 仅为 1.16%(摩尔分数), 而区域(*E*)的 Ti 元素的含量较多, 达到 6.26%。HEA3 中熵合金中的元素分布与 HEA2 中熵合金有相似的规律。

图 4 所示为 HEA1 中熵合金的 TEM 明场像以及晶粒 1 沿[011]轴的衍射斑点。可以确定晶粒 1 的晶体结构为 FCC。HEA1 中熵合金的 EDS/TEM 结果列于表 2, 晶粒 1 中各元素都接近 HEA1 中熵合金的名义成分; 晶粒 2 主要含铁和氧, 可以确定晶粒 1 为 FCC 基体, 晶粒 2 为铁的氧化物; 结合 HEA1 中熵合金的 SEM 像分析结果, 可知 HEA1 中熵合金包含 FCC 基体相、少量铁的氧化物和极微量的 WC。其中, 铁的氧化物与 WC 均为污染物。因此, HEA1 中熵合金的相组成可以描述为 FCC 相+少量杂质(铁的氧化物+WC)。

图 5(a)所示为 HEA3 中熵合金的明场像以及晶粒 3 沿[011] 轴的衍射斑点, 可知晶粒 3 为 FCC 结构。同时, 可以观察到, 在 HEA3 中熵合金中形成

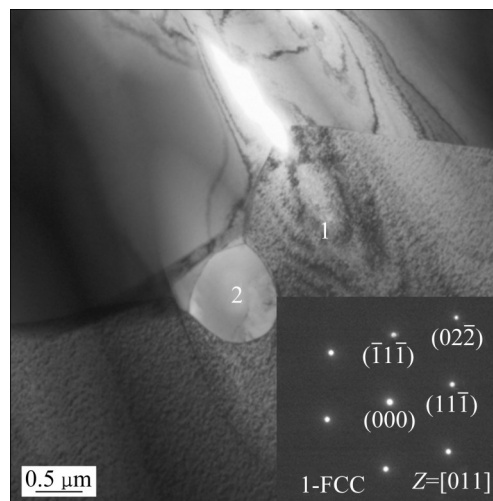


图4 HEA1 中熵合金的 BF TEM 明场像及晶粒 1 的衍射斑点

Fig. 4 Bright-feld (BF) TEM image of alloy HEA1 and corresponding SAED pattern of grain 1 (FCC)

了由超细晶区+微米晶区构成的多尺度结构。结合表 2 中 HEA3 中熵合金的 EDS/TEM 分析结果, 可得出微米晶区为富 Fe、Co、Ni 的 FCC 相。图 5(b)所示为 HEA3 中熵合金超细晶区的明场像, 结合 EDS/TEM 结果, 可以判断细晶区中存在两个物相, 即富 Fe、Co、Ni 的 FCC 相与 TiC 相。HEA3 中熵合金的相组成为 FCC 相+TiC, 其中 FCC 相表现出多尺度结构。HEA2 中熵合金与 HEA3 中熵合金有着相似的相组成和微观组织。由此推断, HEA2 中熵合金的相组成亦为 FCC 相+ TiC, 且 FCC 为多尺度微观结构; 与 HEA3 中熵合金的区别是 HEA2 中熵合金中的 TiC 更少, 因此, 在烧结过程中阻碍晶粒

长大的效果相对较弱, 从而微米晶 FCC 相相对较多, 并且超细晶的尺寸可能更大一点。

图 6 所示为 HEA3 中熵合金晶粒中微米晶区和超细晶区中晶粒尺寸分布的统计直方图。根据统计结果, 超细晶区晶粒的平均直径为 123 nm, 微米晶区晶粒的平均直径 1.65 μm 。与 HEA1 中熵合金相比, HEA3 中熵合金的晶粒明显细化, 并且出现了多尺度的结构。这主要是由于 HEA3 中熵合金中原位生成了 TiC。在烧结过程中, 粉末颗粒相互接触, 在粉末颗粒内部, 由于 TiC 的存在, 内部纳米晶粒的长大受阻, 最终得到超细晶区。粉末颗粒之间, 由于接触表面小, 承受的电流过大而形成局部高温, 促使晶粒快速长大, 最终形成微米晶区。

2.3 中熵合金的力学性能与磁性能

图 7(a) 所示为 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 在室温下的

压缩工程应力-应变曲线。从图 7(a) 中可以看出, HEA1 中熵合金塑性最好, 但屈服强度仅为 420 MPa。随着 TiC 含量的增加, 材料的塑性降低, 但屈服强度得到大幅提升。当 Ti 含量为 5% 时, 材料的屈服强度提升 221%, 达到 1352 MPa; 当 Ti 含量为 10% 时, 材料的屈服强度提升 319%, 高达 1762 MPa。这主要归因 Ti 的添加使得材料中原位生成 TiC 颗粒, 细小的 TiC 颗粒弥散分布于基体中, 变形过程中会阻碍位错的运动, 有着弥散强化的效果; 同时, 在烧结过程中, 细小的 TiC 颗粒阻碍了晶粒的长大, 使得材料出现大量的超细晶, 晶粒的细化增加了晶界的体积分数, 使得位错运动阻力增加, 强度提升(晶界强化)。随着 Ti 含量的添加, 原位生成 TiC 的量增加, 对基体的强化效果更加显著。此外, 由于材料同时存在微米晶区和超细晶区, 会使得材料获得背应力强化, 进一步提高材料

表 2 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 的 EDS/TEM 分析结果

Table 2 Chemical compositions of bulk $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ analyzed by EDS/TEM shown in Fig. 4 and Fig. 5

Alloy	Area	Mole fraction/%					
		Fe	Ni	Co	Ti	O	C
HEA1	Nominal composition	43	35	22			
	1	40.07	38.22	21.7			
	2	35.72				64.27	
HEA3	Nominal composition	38.7	31.5	19.8	10		
	3, 4, 5	42.09 $\pm$ 1	36.33 $\pm$ 0.4	19.41 $\pm$ 0.7	2.16 $\pm$ 0.1		
	6, 7, 8				45.64 $\pm$ 12		54.35
	9, 10, 11	41.63 $\pm$ 1	33.49 $\pm$ 2.9	21.84 $\pm$ 2.7	3.02 $\pm$ 0.5		

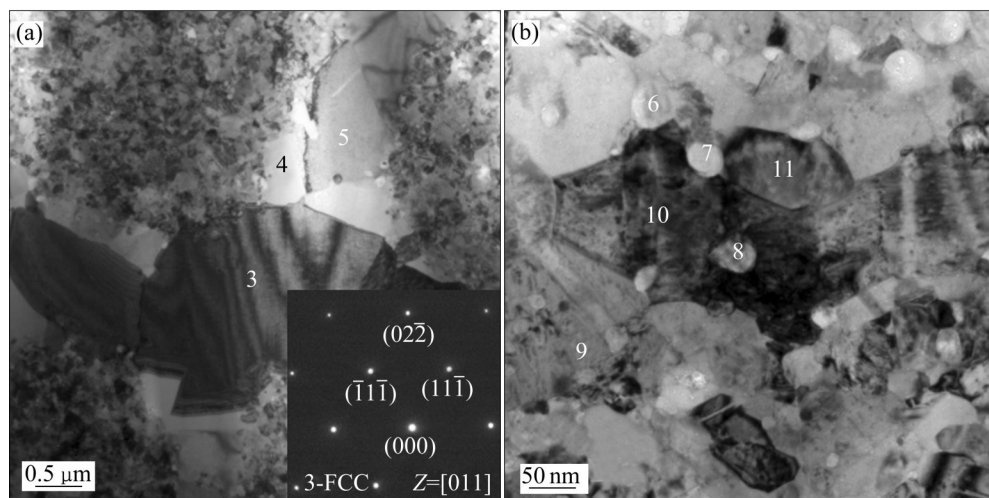


图 5 HEA3 中熵合金的 TEM 照片及晶粒 3 的衍射斑点

Fig. 5 Bright-field (BF) TEM images of alloy HEA3: (a) Low-magnified image and SAED pattern corresponding to grain 3 (FCC); (b) High-magnified image of ultra-fine grains

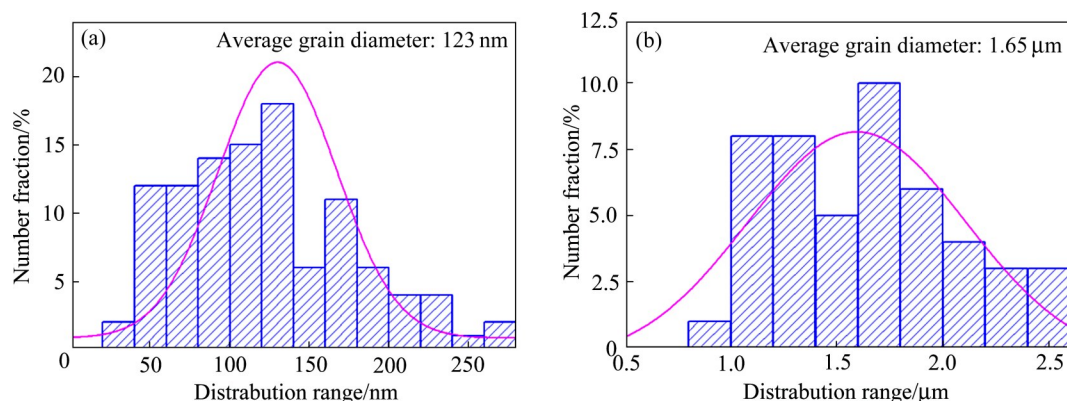


图6 HEA3中合金的晶粒粒径分布统计直方图

Fig. 6 Statistical grain diameter distribution histogram of bulk alloy HEA3: (a) Ultra-fine grains with average grain diameter of 123 nm; (b) Micron-sized grains with average grain diameter of 959 nm

的强度, 这种强化现象在多尺度(异构)材料中都有报道^[33-34]。

图 7(b)所示为 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 室温下的磁滞回线。由磁滞回线可知, HEA1 中合金具有最高的饱和磁化强度以及最低的矫顽力, 即 HEA1 中合金的软磁性能最好。随着 TiC 含量的增加, 材料的饱和磁化强度略有下降, 同时材料的矫顽力急剧增加, 导致软磁性能恶化。添加 5%Ti 使得材料的矫顽力提升 327%, 为 992 A/m; 当添加 10%Ti 时, 材料的矫顽力提升 438%, 为 1248 A/m。这主要是因为饱和磁化强度是一个本征参数, 其值主要取决于材料的组成元素及晶体结构等, 而矫顽力受晶粒大小、位错、第二相等因素的影响^[35-36]。在 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 中, 随着 Ti 元素的添加, 材料中原位生成 TiC 含量增加, 铁磁性元素占比降低, 导致饱和磁化强度略有下降。同时, 原位生成的 TiC 促使晶粒细化, 并形成了微米晶区和超细晶区。一方面, 晶粒细化有助于畴壁的运动, 使得材料的矫顽力降低; 另一方面, 第二相颗粒的添加, 会阻碍畴壁的运动, 使得材料的矫顽力增大^[3, 37-38]。显然, 本文中 TiC 颗粒对畴壁运动阻碍效果更为显著, 使得材料的矫顽力增加。综合考虑, HEA1 中合金的强度过低, HEA3 中合金的矫顽力太大而导致磁性能不佳, 故 HEA2 中合金具有最为优异的综合性能, 其压缩屈服强度为 1352 MPa, 矫顽力为 992 A/m, 饱和磁化强度为 $0.1387 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 压缩断裂应变为 24.5%, 抗压强度为 1969 MPa。

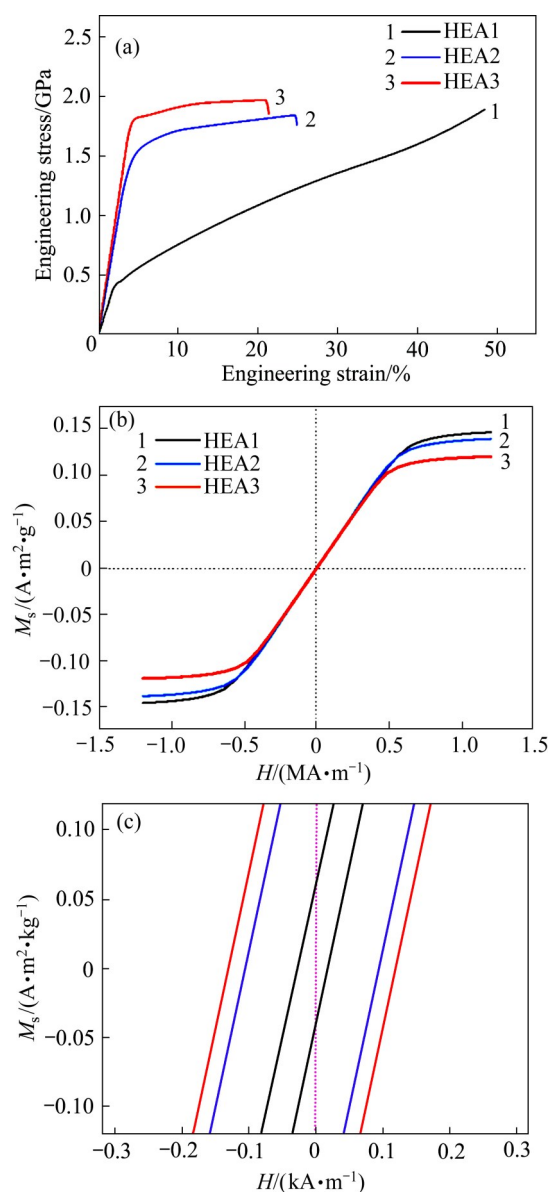


图7 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 的室温压缩性能曲线与磁滞回线
Fig. 7 Room-temperature compressive curves (a) and hysteresis loops ((b), (c)) of $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$

表 3 $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$ 的力学和软磁性能Table 3 Mechanical and soft magnetic properties of $(\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22})_{100-x}\text{Ti}_x$

Alloy	Compressive yield strength/MPa	Strain-to-failure/%	Compressive strength/MPa	$M_s/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$H_c/(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$
HEA1	420	—	—	0.1458	232
HEA2	1352	24.5	1969	0.1387	992
HEA3	1762	20.5	1840	0.1196	1248

3 结论

1) HEA1 中熵合金粉末在球磨 40 h 粉末的相组成为 FCC 主相+少量 BCC 相; HEA2 中熵合金和 HEA3 中熵合金粉末球磨 40 h 后粉末的相组成为 BCC 主相+FCC 相。

2) 经过 1000 °C 的 SPS 烧结后, HEA2 中熵合金和 HEA3 中熵合金原位生成了 TiC, 且随着 Ti 添加量的增加, TiC 的含量增多。最终 HEA1 中熵合金的相组成为 FCC 相+少量杂质; HEA2 中熵合金和 HEA3 中熵合金则由单相 FCC+TiC 组成, 其中 FCC 相为超细晶+微米晶的多尺度结构。

3) HEA2 中熵合金表现出最优异的综合性能。HEA1 中熵合金具有良好的塑性和软磁性能, 但屈服强度较低。随着 TiC 含量的增加, 材料的强度与矫顽力显著提高, 当 Ti 添加量为 5% 时, 材料的屈服强度提升 221%, 达到 1352 MPa; 矫顽力提升 327%, 达到 992 A/m; 当 Ti 添加量为 10% 时, 材料的屈服强度提升 319%, 达到 1762 MPa, 矫顽力则提升至 1248 A/m。强度的提升主要来源于弥散强化、细晶强化以及背应力强化, 矫顽力的增高则是因为 TiC 颗粒对磁畴的阻碍作用。

REFERENCES

- [1] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, BRÜCK E, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(7): 821–842.
- [2] 刘 军, 杨湘杰. 非晶复合材料的半固态加工技术[J]. *精密成形工程*, 2020, 12(3): 1–11.
LIU Jun, YANG Xiang-jie. Semi-solid processing technology of amorphous composites[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2020, 12(3): 1–11.
- [3] 许永康, 丁华平, 陈骥, 等. 晶化分数对钛基非晶复合材料

热塑性成形能力的影响[J]. *精密成形工程*, 2020, 12(6): 77–83.

XU Yong-kang, DING Hua-ping, CHEN Ji, et al. Influence of crystallization fraction on the thermoplastic forming performance of Ti-based metallic glass composites[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2020, 12(6): 77–83.

- [4] JILES D C. Recent advances and future directions in magnetic materials[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(19): 5907–5939.
- [5] 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.
- [6] ZHANG Zi-jiao, MAO M M, WANG Jiang-wei, et al. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 10143.
- [7] 李春玲, 马 跃, 郝家苗, 等. 难熔高熵合金的研究进展及应用[J]. *精密成形工程*, 2017, 9(6): 117–124.
LI Chun-ling, MA Yue, HAO Jia-miao, et al. Research progress and application of refractory high entropy alloys[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2017, 9(6): 117–124.
- [8] ZHANG Wei-ran, LIAW P K, ZHANG Yong. A novel low-activation VCrFeTa_xW_x (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 1) high-entropy alloys with excellent heat-softening resistance[J]. *Entropy (Basel)*, 2018, 20(12): 951.
- [9] 龙 雁, 梁小彪, 苏 凯, 等. 粉末冶金 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金的热处理组织与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(1): 88–93.
LONG Yan, LIANG Xiao-biao, SU Kai, et al. Microstructure and mechanical properties of heat treated FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} high entropy alloy prepared by powder metallurgy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(1): 88–93.
- [10] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATTOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [11] CHEN Shu-ying, LI Wei-dong, XIE Xie, et al. Nanoscale serration and creep characteristics of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018,

- 752: 464–475.
- [12] FU Zhi-qiang, CHEN Wei-ping, WEN Hai-ming, et al. Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{-Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$ high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 107: 59–71.
- [13] LI Ze-zhou, ZHAO Shi-teng, ALOTAIBI S M, et al. Adiabatic shear localization in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 151: 424–431.
- [14] 牛朋达, 李瑞迪, 袁铁锤, 等. 增材制造高熵合金研究进展[J]. *精密成形工程*, 2019, 11(4): 51–57.
- NIU Peng-da, LI Rui-di, YUAN Tie-chui, et al. Research progress of high-entropy alloys by additive manufacturing[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2019, 11(4): 51–57.
- [15] 王 勇, 李明宇, 孙丽丽, 等. FeCrNiCo(Cu/Mn)高熵合金组织及腐蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(1): 94–102.
- WANG Yong, LI Yu-ming, SUN Li-li, et al. Microstructure and corrosion properties of FeCrNiCo(Cu/Mn)high entropy alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(1): 94–102.
- [16] CHEN Chen, ZHANG Hang, FAN Yan-zhou, et al. A novel ultrafine-grained high entropy alloy with excellent combination of mechanical and soft magnetic properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 502: 166513.
- [17] FU Zhi-qiang, MACDONALD B J, DUPUY A D, et al. Exceptional combination of soft magnetic and mechanical properties in a heterostructured high-entropy composite[J]. *Applied Materials Today*, 2019, 15: 590–598.
- [18] LI Pan-pan, WANG An-ding, LIU C T. A ductile high entropy alloy with attractive magnetic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 55–60.
- [19] ZHANG Hang, YANG Yao-xuan, LIU Lei, et al. A novel FeCoNiCr_{0.2}Si_{0.2} high entropy alloy with an excellent balance of mechanical and soft magnetic properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 478: 116–121.
- [20] ZUO Ting-ting, GAO M C, OUYANG L, et al. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX (X=Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys by metal doping[J]. *Acta Materialia*, 2017, 130: 10–18.
- [21] HOU Jin-xiong, ZHANG Min, MA Sheng-guo, et al. Strengthening in Al_{0.25}CoCrFeNi high-entropy alloys by cold rolling[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 707: 593–601.
- [22] TARIQ N H, NAEEM M, HASAN B A, et al. Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 556: 79–85.
- [23] ZUO Ting-ting, REN Song-bo, LIAW P K, et al. Processing effects on the magnetic and mechanical properties of FeCoNiAl_{0.2}Si_{0.2} high entropy alloy[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20(6): 549–555.
- [24] LI Pan-pan, WANG An-ding, LIU C T. Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of FeCoNi(MnAl)_x high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2017, 87: 21–26.
- [25] SUNDAR R S, DEEVI S C. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties[J]. *International Materials Reviews*, 2005, 50(3): 157–192.
- [26] FENG Wen-qiang, QI Yang, WANG Shao-qing. Effects of short-range order on the magnetic and mechanical properties of FeCoNi(AlSi)_x high entropy alloys[J]. *Metals*, 2017, 7(11): 482.
- [27] GUO Sheng, NG C, LU Jian, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): 103505.
- [28] YEH J W, CHANG S Y, HONG Y D, et al. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103(1): 41–46.
- [29] ZHANGA K B, FUZ Y, ZHANGA J Y, et al. Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495(1): 33–38.
- [30] 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.
- [31] MORAVCIK I, KUBICEK A, MORAVCIKOVA-GOUVEA L, et al. The origins of high-entropy alloy contamination induced by mechanical alloying and sintering[J]. *Metals*, 2020, 10(9): 1186.
- [32] 吴炳勇. FeNiCoCu系高熵合金及其复合材料的微观组织与力学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- WU Bing-yong. Microstructure and mechanical properties of FeNiCoCu system high-entropy alloys and their composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [33] FU Zhi-qiang, MACDONALD B E, LI Zhi-ming, et al. Engineering heterostructured grains to enhance strength in a single-phase high-entropy alloy with maintained ductility[J]. *Materials Research Letters*, 2018, 6(11): 634–640.

- [34] YANG Mu-xin, PAN Yue, YUAN Fu-ping, et al. Back stress strengthening and strain hardening in gradient structure[J]. Materials Research Letters, 2016, 4(3): 145–151.
- [35] FU Zhi-qiang, MACDONALD B E, MONSON T C, et al. Influence of heat treatment on microstructure, mechanical behavior, and soft magnetic properties in an fcc-based $\text{Fe}_{29}\text{Co}_{28}\text{Ni}_{29}\text{Cu}_7\text{Ti}_7$ high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Research, 2018, 33(15): 2214–2222.
- [36] HOU Chong-qiang, SHAN Yi-jiao, WU Hai-chen, et al. Effect of a small addition of Cr on soft magnetic and mechanical properties of Fe-49Co-2V alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 556: 51–55.
- [37] LU Ti-wen, HE Tian-bing, ZHAO Pan-pan, et al. Fine tuning in-syn the mechanical and magnetic properties of $\text{FeCoNiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}$ high-entropy alloy through cold rolling and annealing treatment[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 289: 116945.
- [38] HERZER G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1990, 26(5): 1397–1402.

Influence of TiC on microstructure and properties of $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ medium-entropy alloy

LI Rui-kai¹, CHEN Wei-ping¹, WANG Hao¹, CHEN Qiang², ZENG Da-hai¹, FU Zhi-qiang¹

(1. Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing,
South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

Abstract: The influence of TiC on the microstructure, mechanical and magnetic properties of $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ medium-entropy alloy (MEA) were investigated using XRD, SEM, TEM, universal testing machine and VSM systematically. Adding 5% or 10% (mole fraction) Ti to the $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ MEA, the bulk TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ composite was achieved via in-situ reaction, using the combination of mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS). The results show that after 40 h of ball milling, $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ MEA powder is composed of a major face-centered cubic (FCC) phase and a small amount of body-centered cubic (BCC) phase, and the two TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ powders are composed of a primary BCC phase and an FCC phase. Following by SPS, the bulk $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ MEA show a single FCC phase with a small amount of contamination, and the two bulk TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ consisted of a primary FCC phase with some TiC. The FCC phase in the two bulk TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ exhibits a multi-scale structure consisting of micron grains and ultra-fine grains. In addition, the volume fractions of ultra-fine grains increase as the TiC increasing. In terms of properties, the addition of TiC evidently improves the compressive yield strength and coercivity of $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$, there by leading to a decrease in the plasticity and magnetic saturation of the material simultaneously. The bulk TiC/ $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{22}$ with 5% Ti addition show the best performance, in detail, showing a compressive yield strength of 1352 MPa and a compressive fracture strain of 24.5%, along with a coercivity of 992 A/m and a saturation magnetization of $0.1387 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$.

Key words: medium-entropy alloys; mechanical alloying; spark plasma sintering; mechanical property; soft magnetic property

Foundation item: Project(2020A151111104) supported by Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China; Project supported by the Guangzhou Science and Technology Bureau, China

Received date: 2021-03-04; **Accepted date:** 2021-07-19

Corresponding author: FU Zhi-qiang; Tel: +86-20-87113832; E-mail: zhiqiangfu2019@scut.edu.cn

(编辑 李艳红)