

Al_xCoCrCuFeNi 多主元高熵合金的微观结构和力学性能

刘 源, 陈 敏, 李言祥, 陈 祥

(清华大学 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 研究了不同 Al 含量的 Al_xCoCrCuFeNi 多主元高熵合金的微观组织和力学性能。结果表明: 微观组织为简单的枝晶和枝晶间组织。当 Al 含量较低时, 合金的晶格结构为单一的 FCC 相。随着 Al 含量的增加, 原本单一的 FCC 相逐步转化为 FCC 相和有序 BCC 相共同组成的组织。高熵效应以及元素扩散的困难使合金形成了简单的固溶体结构, 同时伴随有纳米第二相的析出。与此同时, 随着 Al 含量的增加, 合金的硬度 HV 有了显著的提高, 从 1530 MPa 提高到 7350 MPa, 相应地, 合金由塑性材料变为中低温脆性材料。

关键词: 多主元合金; 高熵合金; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TG146.2⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1602-06

一直以来, 传统的合金设计方法都是以一种元素为主, 再通过添加其他元素来改进合金的性能, 如铁基和镍基合金。随着现代工业的发展, 人们在使用温度、强度、耐磨性等方面对材料提出了越来越高的要求。尽管人们开发了新的材料加工工艺, 如快速凝固、激光加工等, 来提高材料的使用性能, 但还是不能满足要求。8 年前有台湾学者^[1]率先跳出了传统合金的发展框架, 提出新的合金设计理念, 即多主元合金。所谓多主元合金, 或称多主元高熵合金, 就是多个主要元素(至少五元)的合金, 其中每个主要元素都具有高的原子分数, 但不超过 35%, 因此没有一个元素能占 50% 以上, 也就是说这种合金是由多种元素集体领导而表现其特色。由于元素种类较多且含量都很高, 从而合金混合熵(混乱度)很高, 因此这种合金也称为多主元高熵合金。目前的研究结果^[1-5]表明, 多主元高熵合金凝固后不仅不会形成数目众多的金属化合物, 反而形成简单的体心立方或面心立方相甚至非晶质, 所得相数远远低于平衡相率所预测的相数。由于高熵合金拥有很多传统合金所不具有的优异特性, 比如通过适当的合金配方设计, 可获得高硬度、高加工硬化、耐高温软化、耐高温氧化、耐腐蚀、高电阻率等特性组合, 因此具有很大的应用潜力^[1,6], 如: 高硬度且耐磨耐温耐蚀的工具、模具; 化学工厂、舰船的耐蚀高强度材料; 涡轮叶片、热交换器及高温炉的耐热材料等。

多主元合金一般具有较高的硬度, 但作者以前做过的 AlTiFeNiCuCr_x 合金体系, 其硬度较低, 并且在中低温时的塑性较差^[7]。与已有文献中的成分进行比较^[1-5], 发现可能是组成元素中少了 Co 或 Al 含量不够高, 考虑到常用的组成元素有 Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni 等几种元素, 因此采用这 6 种元素组成新的合金体系。由于 Al 元素的原子半径大, 并且与其它元素的固溶度在高温和室温时有较大差异^[8], 因此期望其加入 Al 能够造成原有晶体结构的较大畸变, 并且在室温时能析出第二相, 从而起到固溶强化和析出强化的效果, 所以选择改变 Al 的含量来研究其对 Al_xCoCrCuFeNi 合金(x 为摩尔比, 下同)的微观组织结构和硬度的影响规律。

1 实 验

合金采用高纯 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Ni 作为原材料, 在氩气保护下, 利用真空电弧炉熔炼不同 Al 含量的 Al_xCoCrCuFeNi($x=0, 0.5, 1, 2, 3$)合金钮扣锭, 合金成分见表 1。每个合金锭重复熔炼 5~6 次以保证成分均匀。采用 PHILIP APD-10(Co 钼), FEI Quanta 200 FEG 扫描电子显微镜对合金进行相鉴定和显微组织形貌观察。试样经抛光后进行显微硬度测试, 设备为 A-200 型 GALILEO 硬度计, 施加载荷为 300 N。从合金锭上截取尺寸为 $\Phi 5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的压缩样品, 在 Gleeble1500D 数控式热力学物理模拟试验机上进

收稿日期: 2008-09-27

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JCqn2005012)

作者简介: 刘 源, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 清华大学机械工程系, 北京 100084, 电话: 010-62789328, E-mail: yuanliu@tsinghua.edu.cn

表 1 不同 Al 含量的合金 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 的名义成分Table 1 The nominal composition of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ alloys (at%)

x	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
0		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
0.5	9.0	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
1	16.6	16.6	16.7	16.7	16.7	16.7
2	28.5	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
3	37.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5

行 573 及 1073 K 的高温压缩性能测试, 压缩应变速率为 $10^{-3}/\text{s}$ 。在 1073 K 下, 合金均压缩到应变为 60% 停止。

2 实验结果

2.1 Al 含量对合金相的影响

图 1 为不同 Al 含量的 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 合金的 XRD 图谱。对衍射峰进行检测发现, 当不含 Al ($x=0$) 时, FeNi 相与衍射峰对应比较好, FeNi 为 FCC 结构, 故 CoCrCuFeNi 为简单的 FCC 结构的固溶体相。当加入少量 Al 后, 合金仍为 FCC 结构, 可是衍射峰的强度发生变化, 可能是由于 Al 元素对晶胞原子的置换改变了晶胞的结构因子, 从而使衍射峰强度发生变化。当 $x=1$ 时, 在 $2\theta=36.28^\circ$ 、 52.22° 、 77.04° 的位置出现了新的峰。经检测 AlNi 与衍射峰符合的较好, 说明 AlCoCrCuFeNi 中出现了类似 AlNi 结构的有序 BCC 结构。在固溶体中, 由于溶质原子与溶剂原子间结合力的差异, 通常存在和完全无序状态相偏离的情况即存在溶质富集区, 在这种固溶体中, 若异类原子的键能(或结合能)略高于同类原子的键能时, 则异类原子相互结合会使内能降低, 从而促使异类原子在固溶体中偏聚, 形成短程有序的状态。即 A、B 混合时如为放热反应, 则 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$, 将形成化合物或有序的置换固溶体; 当 $\Delta H_{\text{mix}} \approx 0$ 时, 易于形成无序固溶体。表 2 列出了等摩尔比的二元合金相互混合时原子对间产生的焓变。可见, 未加 Al 前, 各个元素间的焓变值较接近于零, 故倾向于形成无序固溶体。而 Al 与其它元素的焓变均为较大的负值, 即 Al 和其他元素有较大的结合力, 易与形成偏聚区, 具有短程有序的固溶体, 当低于某一温度时, 可能使各个元素在整个晶体中都按一定的顺序排列起来, 由短程有序转变成长程有序, 形成有序固溶体。当 $x=2$ 时, 仍为明显的 BCC 结构的峰, Al 含量的增加使 FCC 相的峰进一步减弱, 表明 Al 含量的增加使元素进一步偏聚, 使 FCC 结构逐渐转变为有序 BCC 结构, 成为主要的组成相。当 $x=3$ 时, FCC

结构的峰已经很微弱。可见, Al 元素的加入改变了 CoCrCuFeNi 的内部组织和结构, 从 FCC 结构转变为有序 BCC 结构, 这说明 Al 与各个合金元素之间的相互作用能使原来结构的自由能发生变化, 改变了其稳定性, 使原有的组织发生转变, 形成新的组织。

此外, 随着 Al 含量的增加, FCC 相和有序 BCC 相的峰的位置均向左偏移, 表明两个相的晶格常数略微增大, 这与 Al 的原子半径较大有关 (Al: 0.182 nm, Co: 0.167 nm, Cr: 0.185 nm, Cu: 0.157 nm, Fe: 0.172 nm, Ni: 0.162 nm)。

在同样的 XRD 条件下, 这些合金的峰强度要低于对应相的峰强, 这是由于多个不同尺寸原子在晶格位置上的置换, 导致晶格尺寸的畸变。晶格畸变降低了晶胞的完整度, 增强了散射, 从而降低了峰强。

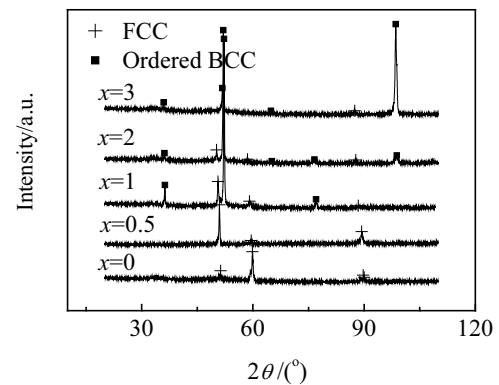


图 1 不同 Al 含量的 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloys

表 2 二元合金摩尔混和热^[9]

Table 2 Molar mixing heat of binary alloys

System	$\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Al-Co	-19
Al-Cr	-10
Al-Cu	-1
Al-Fe	-11
Al-Ni	-22
Co-Cr	-4
Co-Cu	+6
Co-Fe	-1
Co-Ni	0
Cr-Cu	+12
Cr-Fe	-1
Cr-Ni	-7
Cu-Fe	+13
Cu-Ni	+4
Fe-Ni	-2

2.2 Al 含量对显微组织的影响

图 2 为不同 Al 含量 $Al_xCoCrCuFeNi$ 合金的铸态显微组织。可以观察到典型的枝晶组织。当 $x=0$ 时, 合金组织由枝晶和枝晶间组织组成。Al 含量较低时 ($x=0.5$), 合金的显微组织没有发生明显变化。当 $x=1$ 时, 枝晶组织相对于 $x=0$ 有明显的变化, 在高倍扫描电镜下 (见图 3a) 观察到两相组成的典型调幅分解组织, 说明 Al 的加入使枝晶组织发生调幅分解形成两相。为降低共格应变能, 调幅分解总是沿共格应变能最低的晶向生长, 从而导致其组织呈现一定的周期性图案^[10]。对脱溶产物来说, 在连续脱溶的情况下易以片状或针状在基体的低指数面上生成, 则截面的显微组织将呈现脱溶相规则分布的魏氏组织形态。一般的过饱和固溶体, 产生脱溶分解需要时效过程, 而 $AlCoCrCuFeNi$ 合金快速冷却后得到的铸态组织中有脱溶相的出现。这是由于在固态相变中, 形核易于在晶界、相界和亚晶界等界面能低的地方优先形核, 其次在位错, 再其次在空位和其他点缺陷处形核。而多主元金属中元素种类多, 合金在凝固时易产生大量的空位, 并且各元素间的互溶产生了强烈的晶格畸变, 因此基体具有比一般的固溶体更多的缺陷, 更大的应变能, 这些构成原子在晶界偏聚的原动力, 促进了脱溶相的形核, 使其不用经过时效处理即可产生脱溶

分解。

随着 Al 含量进一步增加, 微观形貌又发生了变化, 由编织状调幅组织转变成纳米级的第二相析出颗粒弥散分布在基体中的组织。在高倍扫描电镜(见图 3b)可以看到, 图 2d 中 A 位置均匀分布的大量颗粒。当 $x=3$ 时, 在高倍扫描电镜下 (见图 3c) 观察同样发现晶粒内部有大量弥散分布的等轴状颗粒, 这些等轴状颗粒的直径为 70~100 nm, 比 $x=2$ 时的颗粒更细小。

由于元素种类多, 使多主元合金的凝固组织极易过饱和, 而且元素扩散非常困难, 因此在铸态情况下就极易析出纳米颗粒, 而不必像传统合金那样需经过时效处理。这也是多主元高熵合金的典型特点之一。

表 3 为 $Al_xCoCrCuFeNi$ 合金系的枝晶和枝晶间中各元素的化学成分。可以看出, 不加 Al 时, 枝晶位置上除 Cu 元素含量较低以外, 其他元素的物质的量比较为接近。而在枝晶间, Cu 的含量远远高于其它元素, 原子分数达到了 80%, 由此说明 Cu 易于偏析于枝晶间, 这是由于 Cu 元素与其它几种元素结合力较低所致, 因此被排挤到枝晶间。加入了 Al 以后, 由于 Al 在 Cu 中有一定的溶解能力, 枝晶间的 Cu 富集不断减少, 并且由于较多 Al 的存在, 又 Al 与其它元素有较大的结合力, 使其他元素在枝晶间的原子分数也得到了提高。

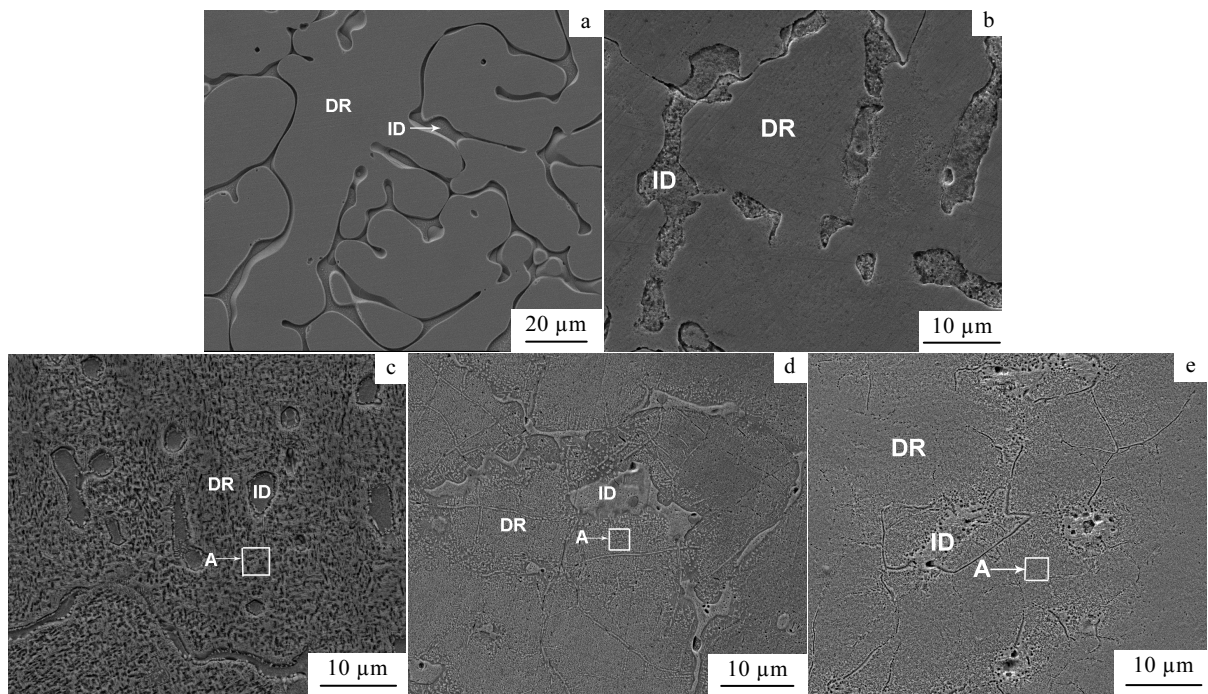


图 2 不同 Al 含量的 $Al_xCoCrCuFeNi$ 高熵合金的微观组织

Fig.2 Microstructure images of as-cast $Al_xCoCrCuFeNi$ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) high-entropy alloys (ID: interdendrite, DR: dendrite): (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=2$, and (e) $x=3$

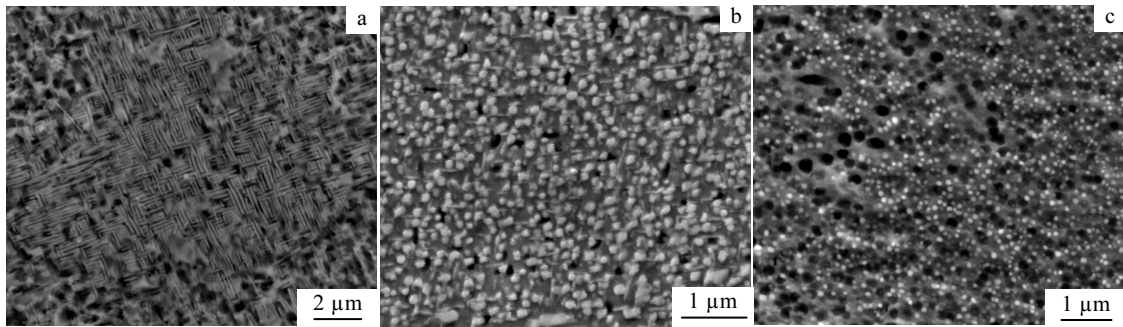
图3 AlCoCrCuFeNi 、 $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}$ 和 $\text{Al}_3\text{CoCrCuFeNi}$ 高倍下 A 区 SEM 照片Fig.3 High-magnification microstructures images of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($x=1,2,3$) alloys (region A in Fig.2): (a) $x=1$, (b) $x=2$, and (c) $x=3$ 表3 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) 合金系中各元素的化学成分

Table 3 Distribution of alloy elements in dendrite and interdendrite (at%)

x	Element	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
0	Nominal	0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	Dendrite	0	23.2	21.7	11.4	22.4	21.3
	Interdendrite	0	3.8	3.0	80.6	3.9	8.7
0.5	Nominal	9.0	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
	Dendrite	9.5	20.5	19.2	10.4	21.1	19.3
	Interdendrite	7.8	4.0	3.1	73.8	3.4	7.9
1	Nominal	16.6	16.6	16.7	16.7	16.7	16.7
	Dendrite	17.4	17.9	20.6	10.2	18.7	17.3
	Interdendrite	12.7	6.4	3.2	59.7	5.3	12.7
2	Nominal	28.5	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
	Dendrite	28.9	14.7	13.9	13.3	14.2	15.0
	Interdendrite	14.2	2.8	3.9	70.3	4.0	4.8
3	Nominal	37.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	Dendrite	38.8	13.0	11.5	11.5	12.0	13.2
	Interdendrite	32.6	5.5	2.1	46.0	5.7	8.1

2.3 Al 含量对合金硬度的影响

图4为不同Al含量的 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 合金的硬度值曲线。可以看出,Al含量对合金的硬度有很大的影响。未加入Al之前, CoCrCuFeNi 的硬度很低,仅1530 MPa。加入少量Al对合金的硬度的作用并不明显。当 $x=1$ 时,硬度才有了大幅度的提高,这与合金的晶格结构发生改变有关。如前所述, CoCrCuFeNi 为FCC晶体结构,为单相合金,Al的加入使单一的FCC结构中出现了有序BCC结构,并且随着Al含量的增加,有序BCC结构逐渐成为合金的主要组成相,这使得合金的微观结构产生了质的变化,由于有序BCC结构比FCC结构的硬度要高,所以硬度增加显著。另外,Al元素在这个体系中也起了固溶强化作用,

由于其原子半径比较大,因此固溶强化效果较好。随着Al含量的增加,所引起的晶格畸变加剧,另一方面Al原子的溶入使组织中弥散析出大量的纳米颗粒。这两方面原因共同作用使合金的硬度进一步增加。

2.4 Al 含量对合金压缩性能的影响

图5为573和1173 K下 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 合金的压缩应力-应变曲线。可见,在573 K下进行压缩变形时,Al的加入使合金的性能产生了明显的变化。具有单相FCC结构的 CoCrCuFeNi 及 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ 可以进行大塑性变形。 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ 的强度高于 CoCrCuFeNi ,这与Al在枝晶间处的固溶,强化了晶界有关。而具有FCC/有序BCC混合结构的 AlCoCrCuFeNi 虽然比仅有FCC结构的 CoCrCuFeNi

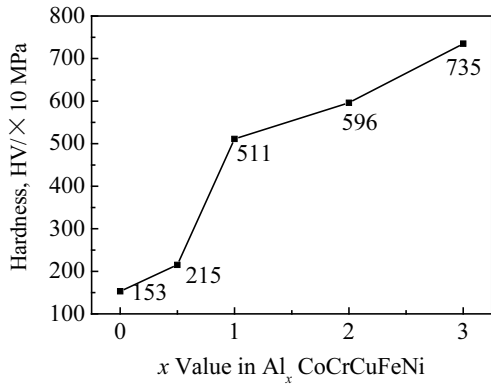


图 4 不同 Al 含量的 Al_xCoCrCuFeNi 合金的硬度值
Fig.4 Hardness of Al_xCoCrCuFeNi at different Al content

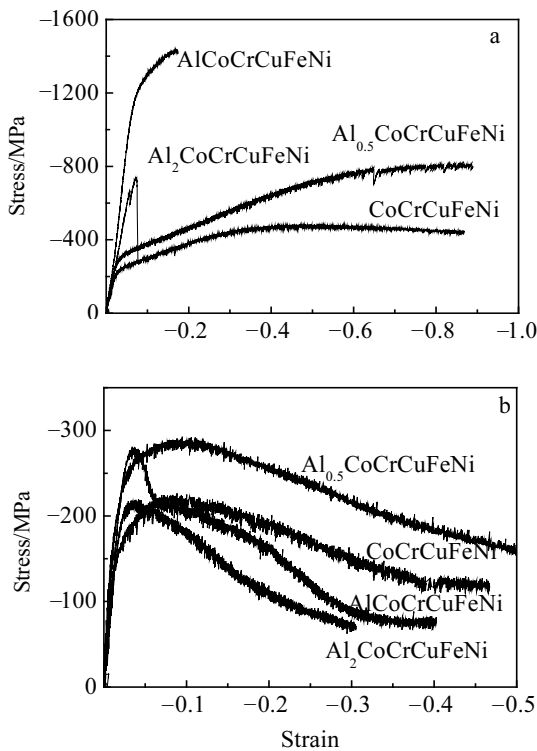


图 5 Al_xCoFeNiCuCr 合金在不同温度下的压缩应力-应变曲线
Fig.5 The compression stress-strain curves of Al_xCoCrCuFeNi alloys at different temperatures: (a) 573 K and (b) 1173 K

有着更高的抗压强度，但是塑性明显下降。Al₂CoCrCuFeNi 的抗压强度和塑性相比于 AlCoCrCuFeNi 进一步下降。AlCoCrCuFeNi 和 Al₂CoCrCuFeNi 在 573 K 时塑性很小与基体的相结构有关。Al₂CoCrCuFeNi 的 HV 硬度高达 6000 MPa，大部分为脆性的有序 BCC 相，有序 BCC 结构因其本身的脆性对基体产生割裂作用，它的增多增加了受载荷

时局部的应力集中以及裂纹的产生和扩展能力，从而使合金的强度和延伸率下降。但在 1173 K 下，4 种合金均表现出大塑性变形能力，尽管压缩过程应力不断下降，但仍保持不断裂。Al_{0.5}CoCrCuFeNi 略高于 AlCoCrCuFeNi、Al₂CoCrCuFeNi 值又进一步下降，表明有序 BCC 结构对合金的高温强度有不利影响。

3 结 论

1) Al_xCoCrCuFeNi(x=0, 0.5, 1, 2, 3)高熵合金凝固并未形成复杂的多相结构。随着 Al 含量的增加，从单一的 FCC 固溶体结构转变为 FCC 和有序 BCC 的混合结构。随着 Al 含量的增加，FCC 结构不断减少，有序 BCC 结构不断增加。

2) 随着 Al 含量的增加，Al_xCoCrCuFeNi 高熵合金凝固组织从具有单一的 FCC 结构(x=0, 0.5)的枝晶组织向编织状的调幅分解组织(x=1)转变；随着 Al 含量的进一步增加(x=2, 3)，转变为纳米第二相析出颗粒弥散分布于基体中的组织。

3) Cu 元素与其它几种元素结合力较低，因此易于偏析于枝晶间，而其它元素都主要偏聚于枝晶干。但随着 Al 加入量的增多，Cu 在枝晶间偏析程度逐渐降低。

4) Al 含量的增加可以使 Al_xCoCrCuFeNi 从很软变得很硬，HV 硬度从 x=0 时的 1530 MPa 增加到 x=3 时的 7350 MPa。

5) 573 K 时，具有单相 FCC 结构的合金(x=0, 0.5)具有大塑性变形能力。随着 Al 的加入(x=1, 2)，合金变得越来越脆；当 x=2 时已经不具有变形能力。但在 1173 K 高温下 4 种合金均表现出大塑性变形能力，尽管压缩过程应力不断下降，但仍保持不断裂。

参考文献 References

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
 [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Material Science & Engineering A*[J], 2004(375~377): 213
 [3] Chen M R, Lin S J, Yeh J W *et al. Materials Transactions*[J], 2006, 47(5): 1395
 [4] Huang P K, Yeh J W, Shun T T. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(1~2): 74
 [5] Wang X F, Zhang Y, Qiao Y *et al. Intermetallics* [J], 2007, 15 (3): 357
 [6] Liu Yuan (刘 源), Li Yanxiang(李言祥), Chen Xiang(陈 祥) *et al. Materials Review (材料导报)*[J], 2006, 20(4): 4
 [7] Chen Min (陈 敏), Liu Yuan (刘 源), Li Yanxiang(李言

- 祥) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2007, 43(10): 1020
- [8] Seizo Nagasaki, Makato Hirabayashi, Translated by Liu Ansheng (刘安生). *Binary Alloy Phase-Diagrams*(二元合金相图)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 28
- [9] De Bore F R, Boom R, Mattens W C M *et al. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*[M]. [S.I.]: North-Holland Physics Publishing, 1988: 133
- [10] Qi Zhengfeng(戚正风). *The Diffusion and Phase Transformation in Metals*(金属的扩散与相变)[M]. Beijing: China Machine Press, 1998: 356
- [9] De Bore F R, Boom R, Mattens W C M *et al. Cohesion in*

Microstructure and Mechanical Performance of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloys

Liu Yuan, Chen Min, Li Yanxiang, Chen Xiang

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ with different Al content have been studied. The results showed that the microstructures exhibit simple dendrite and interdendrite structures. When the content of aluminum was low, the alloy was composed of a simple FCC solid-solution structure. As the aluminum contents increasing, a BCC structure appeared. The high entropy effects and sluggish diffusion enhance the formation of simple solid-solution phases and submicron structures with nanoprecipitates in the alloys. With the addition of aluminum from $x=0$ to 3.0, the hardness of the alloys increase from 1530 to 7350 MPa Correspondingly, the alloy's deformability falls and transfers from ductile materials to brittle materials at moderate temperatures.

Key words: multi principal element alloy; high entropy alloy; microstructure; mechanical properties

Biography: Liu Yuan, Ph. D., Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62789328, E-mail: yuanliu@tsinghua.edu.cn