

Al_xFeCoNiB_{0.1} 高熵合金的微观组织和力学性能

侯丽丽, 要玉宏, 梁霄羽, 陈建, 刘江南

(西安工业大学, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用真空电弧炉熔炼制备了 Al_xFeCoNiB_{0.1}($x=0.4, 0.5, 0.8, 1.2, 1.6, \text{at}\%$)高熵合金, 并对其微观组织和力学性能进行测试。随 Al 含量增加, 合金的铸态枝晶由 fcc 相转变为 B₂(AlNi)/bcc 相。当 $x=0.4, 0.5$ 时, 合金的组织由枝晶 fcc 相和枝晶间组织 B₂ 相及 (Fe,Co)₂B 组成; $x=0.8$ 时, 枝晶由 B₂ 相组成, 枝晶间由 fcc 相及 (Fe,Co)₂B 组成; $x=1.2$ 时, 枝晶间由共晶组织 fcc+(Fe,Co)₂B 组成, bcc 呈纳米级颗粒状; $x=1.6$ 时, 共晶组织消失。随 Al 含量的增加, 抗压强度先上升后下降, Al 含量为 0.8 时达到峰值, 为 2243 MPa, 适量的 Al 能提高高熵合金综合力学性能。

关键词: 高熵合金; 微观组织; 压缩性能

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0111-05

近几年, 由于高熵合金独有的结构特点引起了广大科研工作者的广泛关注。传统的合金设计理念是先选择主要的基于特定性能要求的合金成分, 在不牺牲其主要性能的前提下进一步添加合金元素以获得较好的其它性能。而这种新型金属材料一般由 5 种以上的元素按照等原子比或非等原子比混合而成^[1]。值得注意的是, 高熵合金尽管包括大量不同的元素, 却总是以单相固溶体 fcc 或 bcc 结构存在。

具有单一 fcc 结构 CoCrFeNi 合金在铸态下其延伸率较高但强度和硬度低, 如 CoCrFeNi 合金硬度值(HV)在 1160~2380 MPa 之间^[2]。而在强度和硬度较低的合金中加入铝原子后, 合金的硬度由 1330 MPa 增至 2550 MPa^[3]。Al 原子与其他金属原子有较强的结合力, 且 Al 原子的原子半径(0.1432 nm)较其他原子大, 故加入 Al 原子后, 杨氏模量的提高和固溶强化作用对硬度有很大影响。此外也有研究者向 CuCoNiCrAl_{0.5}Fe 高熵合金中加入 B, 研究发现加入硼元素后, 合金由 fcc 与硼化物组成。当硼原子分数由 0% 增加到 1.0% 时, 其硬度由 2320 MPa 增加到 7360 MPa^[4]。耐磨性与高温压缩强度随着硼化物的形成及增多大幅提高。本研究在 FeCoNi 基础上添加具有大原子半径的 Al 的同时也添加具有小原子半径的 B, 旨在提高其综合力学性能。

1 实验

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(51571155, 51671150, 51471123)

作者简介: 侯丽丽, 女, 1983 年生, 博士生, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, 电话: 029-86173318, E-mail: houlili1983@126.com

试验采用纯度高于 99.99% 的铝、钴、镍、铁、铁硼合金(硼的质量分数为 5%), 在氩气气氛保护下采用真空电弧熔炼炉制备了 Al_{0.4}FeCoNiB_{0.1}、Al_{0.5}FeCoNiB_{0.1}、Al_{1.2}FeCoNiB_{0.1}、Al_{1.6}FeCoNiB_{0.1} 的高熵合金。为了保证高熵合金成分熔炼均匀, 熔炼过程中开启电磁搅拌以充分搅匀溶液并反复翻样熔炼 4 次, 铸锭在水冷铜模中随炉冷却后取出。用电火花线切割机将铸锭切成 10 mm×5 mm×5 mm 试样若干用于 XRD 分析、微观组织观察、压缩试验和维氏硬度测试。采用 6000 型岛津 XRD 分析仪进行相组成分析, 扫描角度为 20°~100°, 扫描速度为 2°/min。采用日本株式会社(JEOL)的 JSM-5610 型扫描电子显微镜(SEM)观察合金的组织形貌, 使用 JEOL JXA-8100 型电子探针显微分析仪(EPMA)精确测定试样中组成相的化学成分。EPMA 分析时使用 BN 和高纯金属单质作为标准试样, 实验条件为: 加速电压 9 kV, 加速电流 30 nA。

采用 402MVD 型显微硬度计测定硬度, 每个试样取 15 次测试结果的平均值, 加载载荷为 200 g, 保荷时间为 15 s。合金的室温压缩试验在 DDL50 型电子万能试验机上进行, 速度为 1 mm/min。

2 结果与分析

2.1 B 含量对高熵合金相结构的影响

图 1 为高熵合金 Al_xFeCoNiB_{0.1} 的 XRD 图谱。由图可知, 随 Al 含量增加, (200)衍射峰逐渐降低, (110)

衍射峰逐渐升高,即合金中 fcc 相逐渐减少, bcc/B₂ 相逐渐增多。B₂ 相增多是由于 Ni 和 Al 元素的混合焓为-66 kJ/mol,其绝对值较大,亲和力较大,因此 Al 和 Ni 容易结合形成 B₂ 相^[5,6];其中 bcc 相增多是由于 Al 原子半径比其它合金元素的原子半径大,当 Al 元素溶入合金时,合金的结构会引起较大的晶格畸变,产生较大的晶格畸变能。畸变效应越大,能量也越高,这样系统变为亚稳定状态。新的 bcc 相形成有助于减少晶格畸变,降低体系的能量^[7]。

当 Al 含量 0.4 时,面心结构 (200) 峰的强度最高,说明合金的晶体结构主要为 fcc 相;当 Al 含量 0.5 时, (200) 峰的强度降低,同时在 (111) 峰的旁边出现了体心结构 (110) 峰;当 x=1.2, 1.6 时,面心结构 (200) 峰消失,说明合金主要由体心立方结构组成。

已有文献[8]指出:随 Al 含量增加,合金逐渐从 fcc 相转变成 bcc 相,当 Al 含量在 0.4 at% 以下时,合金 XRD 衍射峰较为简单,为单一的 fcc 相,没有出现其他复杂化合物衍射峰; bcc 相在 Al 含量增加到 0.5 at% 时逐渐出现,在 1.0 at% 以上时合金完全转变为体心立方结构。本研究中 fcc 相与 bcc 相随着 Al 含量变化的转变规律基本吻合,但不同的是,在本研究中由于 B 元素的加入,当 Al 含量增加到 1.6 at% 时,合金中仍具有 fcc 相衍射峰。可见 B 原子可推迟合金向体心立方结构转变,促进 fcc 相形成,这是因为在合金凝固过程中,硼原子与 Fe 或 Co 易在枝晶间以硼化物的形式凝固,使液固前沿中 Fe、Co 含量相对减少,而 Ni 原子与硼几乎不以硼化物形式存在,使先凝固的硼化物中的 Ni 原子重新回到液相中,在还没来得及和 Al 结合时,使液相中的 Ni 原子含量瞬时升高,从而促使合金形成面心立方 (fcc) 相^[9]。

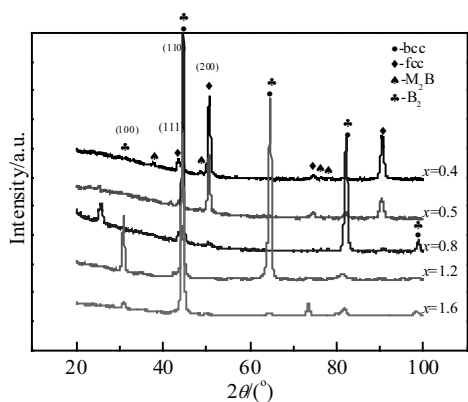


图 1 Al_xFeCoNiB_{0.1}(x=0.4,0.5,0.8, 1.2,1.6)高熵合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Al_xFeCoNiB_{0.1} high entropy alloys

图 2 为 Al_xFeCoNiB_{0.1} 高熵合金微观组织。随铝含量的增加,合金为树枝晶结构,有明显的枝晶偏析。枝晶和枝晶间区域分别用 DR 和 ID 表示。x=0.4 时,如表 1 所示,DR 区富集 Fe、Co、Ni,它们的原子半径和晶体结构相近,有利于 fcc 相形成^[10],ID 区是由富 Al、Ni 黑色 1 区与富 Fe、Co、B 灰色 2 区组成,如图 2a 所示,可以推断黑色的 1 区是 B₂ 相,灰色的 2 区是硼化物相即(Fe,Co)₂B^[11]。这是因为,B 与 Fe、Co 的混合焓分别为-26 和-24 kJ/mol。当合金元素之间具有较大的负混合焓 ΔH_{mix} 时,表现为元素原子之间具有较强的吸引力,原子之间结合得更紧密,原子间距变短,从而不利于原子之间的结晶重排,使内能降低,因而促使异类原子在固溶体中偏聚,更容易形成金属间化合物^[12]。

Al 含量为 0.5 at% 时,黑色的 B₂ 相增多,灰色的硼化物基本保持不变,如图 2b 所示。Al 含量为 0.8 at% 时,由表 1 所示,DR 富 Al、Ni,由此可以推断 DR 由 fcc 相转变为 B₂ 相,白色 1 区富 Fe、Co、Ni,为 fcc 相,灰色的 2 区富 Fe、Co、B,为(Fe,Co)₂B 相。Al 含量为 1.2 at% 时,如图 2d 所示,出现了共晶组织。如表 1 所示,DR 富 Al、Ni 元素,为 B₂ 相。ID 区共晶组织是由富 B、Fe、Co 元素的黑色相组成,即 1 区为(Fe, Co)₂B,且此硼化物最细小;白色 2 区富 Fe、Co、Ni 元素即由 fcc 组成,即 2 区为 fcc。以纳米颗粒存在的 3 区富集大量的 Fe,由此推断 3 区为 bcc 相。Al 含量为 1.6at% 时,如图 2e 所示,DR 仍由 B₂ 相组成,但是此时共晶组织消失。如表 1 所示,黑色条状 1 区为富集 B、Fe、Co 元素的(Fe, Co)₂B 且硼化物变得最大,分布在其上的白色颗粒 3 区则为大量富集 Fe 元素的 bcc 相。与硼化物连接的长条状 2 区富 Fe、Co、Ni 元素即由 fcc 组成,如表 1 所示。Al 含量低于 1 at% 时,虽然在 XRD 中检测到 bcc/B₂ 的存在,但在扫描图中未大范围的观察到 bcc 相的存在,这主要是因为 bcc 与 B₂ 相的晶格常数基本一致,在 XRD 中检测到的实际上 B₂ 相而不是 bcc 相^[13]。Al 含量高于 1 at% 时,DR 为 B₂ 相, fcc 相逐渐向 bcc 相转变。这是由于在钢铁等传统材料中,Al 是一种有效的 α-Fe 稳定元素,能极大的抑制 fcc 晶型的 γ-Fe 的形成。与之类似,在 fcc 高熵合金体系中,持续添加 Al 可以引起组织从面心立方向体心立方的转变。面心和体心结构的原子密排常数 (atom packing efficiency) 不同^[14],前者原子排列最高致密度 (74%) 高于后者 (68%)。因此,为了降低因大原子半径 Al 的固溶引起的高晶格畸变能,面心立方结构倾向于向原子密排密度低的体心立方结构转变,释放了晶格畸变能,进而形成低能量的稳定结构^[15,16]。

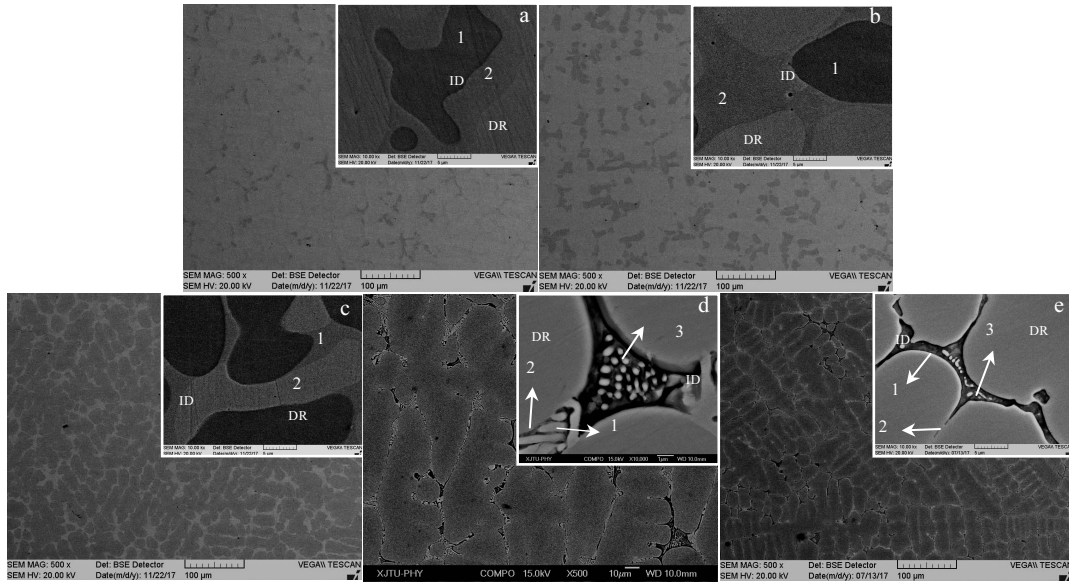


图 2 $Al_xFeCoNiB_{0.1}$ 高熵合金微观组织

Fig.2 Microstructures of $Al_xFeCoNiB_{0.1}$ high entropy alloy: (a) $x=0.4$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.8$, (d) $x=1.2$, and (e) $x=1.6$

表 1 图 2 中高熵合金 $Al_xFeCoNiB_{0.1}$ 微区 EDS 分析结果

Table 1 EDS results of $Al_xFeCoNiB_{0.1}$ high entropy alloy in Fig.2

x	Position	Al	Fe	Co	Ni	B
0.4	Normal	8.82	29.41	29.41	29.41	2.94
	DR	2.02	32.98	31.87	32.08	1.05
	1	17.28	39.89	20.08	21.67	1.08
	2	2.87	40.32	33.34	13.15	10.32
0.5	Normal	13.89	27.78	27.78	27.78	2.77
	DR	8.85	30.32	31.76	27.29	1.78
	1	28.49	19.89	19.81	30.79	1.02
	2	3.78	32.76	31.98	19.92	11.56
0.8	Normal	19.52	24.4	24.4	24.4	2.44
	DR	28.85	18.71	20.34	29.87	2.23
	1	5.66	38.52	30.54	13.16	12.12
	2	9.89	29.43	28.07	30.23	2.38
1.2	Normal	27.91	23.26	23.26	23.26	2.33
	DR	34.23	12.73	20.87	30.09	2.08
	1	4.92	35.76	30.02	16.09	13.21
	2	9.78	28.07	29.09	30.61	2.45
1.6	3	34.89	44.79	18.03	6.32	1.09
	Normal	34.04	21.28	21.28	21.28	2.13
	DR	39.02	14.89	15.3	29.67	1.12
	1	12.04	40.31	24.87	8.71	14.07
1.6	2	20.13	30.76	26.73	21.07	1.32
	3	30.78	44.01	17.98	5.95	1.28

2.2 B 含量对高熵合金硬度的影响

图 3 为高熵合金硬度变化曲线。由图 3 可知，随 Al 含量的增加，维氏硬度逐渐增加，当 Al 含量为 1.6 at% 时，维氏硬度值为 4960 MPa。这主要是因为 Al 含量为 0.4 at% 和 0.5 at% 时，高熵合金的基体主要是 fcc 相；而 Al 含量为 1.2 at% 和 1.6 at% 时，高熵合金的基体主要是 B2 相。有文献指出^[3]AlNi 相的强度

硬度高，脆性大。另一方面，Al 元素的溶入可以改变基体的内聚力、扩散系数、弹性模量及晶体缺陷，促使位错线弯曲，增大位错滑移阻力。此外，合金组元的各原子与位错间可能存在电、化学交互作用，是为增强固溶强化效果的一个因素。

结合 XRD 和 SEM 分析发现随 Al 含量的增加，以面心立方相为主的合金逐渐转变为硬度较高的体心立方相为主，同时合金中硼化物析出相先变得细小后又变粗大。相对于体心立方相，硼化物对硬度和强度的贡献较小。当合金中 Al 含量 1.6 at% 时，合金中大部分的面心立方转变为体心立方，硼化物的量最多，而硼化物硬度很高，所以此时的硬度值增加的较大。

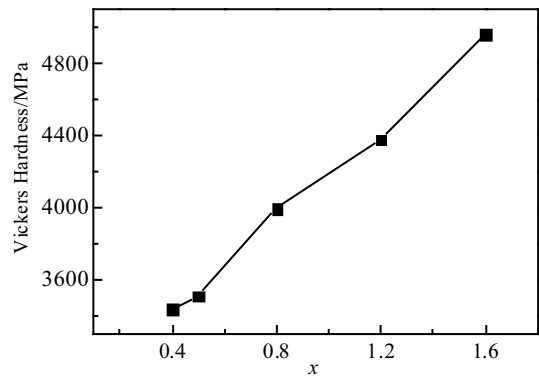


图 3 $Al_xFeCoNiB_{0.1}$ ($x=0.4, 0.5, 0.8, 1.2, 1.6$) 高熵合金硬度变化曲线
Fig.3 Vickers hardness curve of $Al_xFeCoNiB_{0.1}$ high entropy alloy

2.3 B 含量对高熵合金压缩性能的影响

图 4 为高熵合金压缩应力应变曲线。由图可知，随铝含量的增加，压缩率逐渐降低，而抗压强度先上升后下降。这主要是因为，Al 含量 0.4 at% 时基体是 fcc 相，有少许 B2 相，硼化物围绕在 B2 相周围，所以塑性较好。Al 含量 0.5 at% 时，B2 相增多，所以强度增加，塑形降低。Al 含量为 0.8 at% 时，抗压强度达到最高为 2243 MPa，这主要是由于基体由 fcc 相转变为 B2 相，但是仍有较多 fcc 相存在，脆性相较少。

当 Al 含量增加到 1.2 at% 和 1.6 at% 时，基体为 B2 相，但 fcc 相明显减少，脆性大幅增加。所以强度和塑形都急剧下降。B2 相 (AlNi) 因其本身的脆性对基体产生割裂作用，增加了受载荷时局部的应力集中，进而产生裂纹，从而使合金的强度和塑形下降。有课题组研究发现^[17]，Al_{0.8}CrFeNi 高熵合金的抗压强度和压缩率为 2162 MPa 和 40%。本研究 Al_{0.8}FeCoNiB_{0.1} 的抗压强度和压缩率为 2243 MPa 和 24%。强度提高压缩率降低主要是因为 B 的加入，一部分 B 间隙固溶到基体中起到固溶强化的作用，另一部分 B 形成硼化物相，硼化物的强度和硬度都较高，塑性较低。

图 5 为高熵合金压缩断口 SEM 照片。由图可知，在 Al 含量 0.4 at%、0.5 at% 的高熵合金断口中有解理台阶、短小撕裂棱及少量的韧窝带，这些都是典型的准解理断口特征。而 Al 含量 0.8 at% 的高熵合金的断

口主要由无规则的河流花样组成，为典型的解理断裂。Al 含量 1.2 at% 的高熵合金的断口主要由扇形河流花样组成，当解理裂纹起源于晶界附近的晶内时，河流花样以扇形的方式向外扩展。Al 含量 1.6 at% 的高熵合金断口主要由舌状花样及少许鱼脊骨的花样组成。鱼骨状花样一般会出现非常脆的材料中。由以上分析发现，随 Al 含量的增加，韧窝带消失，断口由准解理微观形貌转变为解理微观形貌，即压缩率逐渐降低。在 Al 含量 1.6 at% 时，由于存在大量的 B2 相导致高熵合金非常脆，故鱼脊骨花样出现。

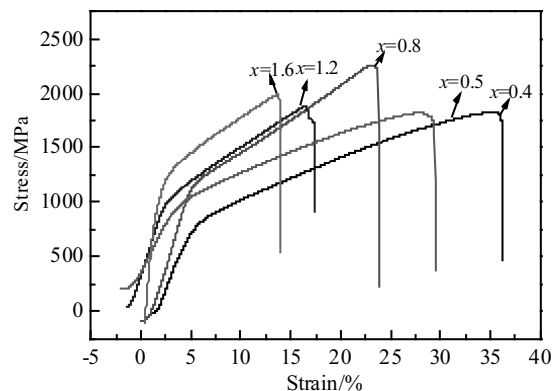


图 4 Al_xFeCoNiB_{0.1} 高熵合金压缩应力应变曲线
Fig.4 Compression stress-strain curves of Al_xFeCoNiB_{0.1} (x=0.4, 0.5, 0.8, 1.2, 1.6) high entropy alloy

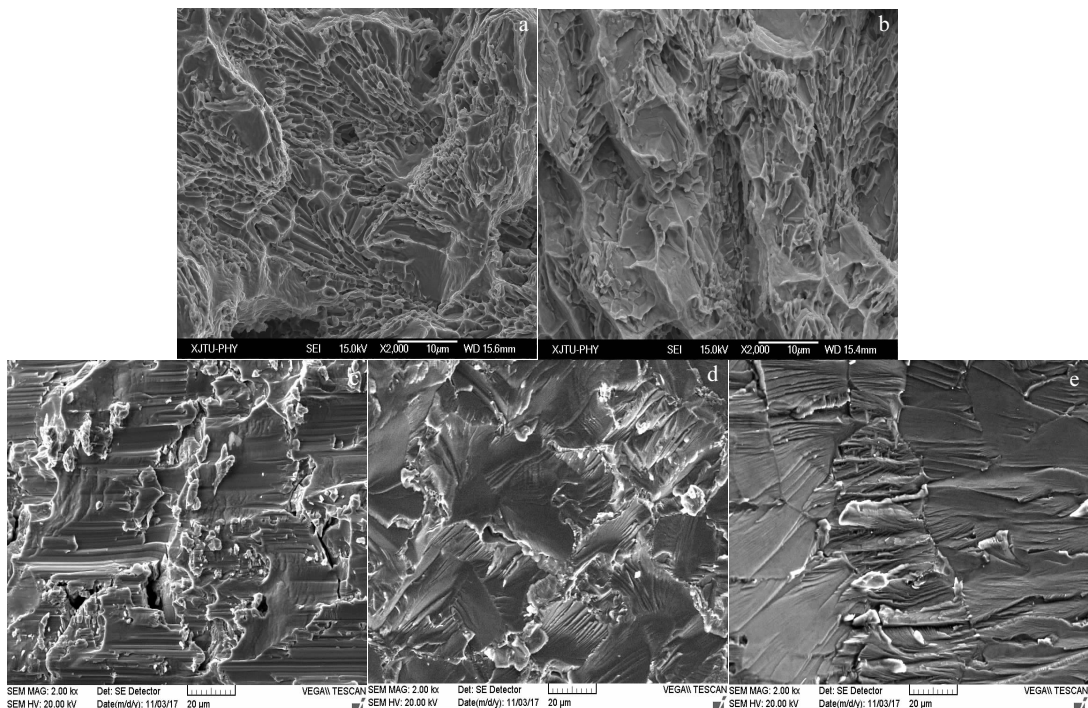


图 5 Al_xFeCoNiB_{0.1} 高熵合金压缩断口 SEM 照片
Fig.5 SEM images of Al_xFeCoNiB_{0.1} high entropy alloy fracture: (a) x=0.4, (b) x=0.5, (c) x=0.8, (d) x=1.2, and (e) x=1.6

3 结论

1) Al 含量为 0.4 at%、0.5 at% 时, 合金的组织由枝晶组织 fcc 相和枝晶间组织 B_2 相、 $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ 组成。Al 含量为 0.8 at% 时, 枝晶组织为 B_2 相, 枝晶间组织由 fcc 和 $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ 组成。铝含量为 1.2 at% 时, 合金的枝晶组织仍为 B_2 相, 而枝晶间由共晶组织 (fcc+ $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$) 组成, bcc 相呈纳米级颗粒状。随 Al 含量的进一步增加, 共晶组织消失。

2) 随 Al 含量的增加, 高熵合金 $\text{Al}_x\text{FeCoNiB}_{0.1}$ 的硬度逐渐增大, $x=1.6$ 时其硬度为 4960 MPa; 抗压缩强度先增加后又下降, 压缩率逐渐降低。 $x=0.8$ 时抗压强度达到最大值 2243 MPa, 压缩率为 24%, 其压缩断口形貌为河流花样。故适量的 Al 能提高 $\text{Al}_x\text{FeCoNiB}_{0.1}$ 高熵合金综合力学性能。

3) 加入 B 可以推迟 fcc 向 bcc 的转变, 使得在 Al 含量高于 1.0 at% 时, 组织中仍然存在 fcc。

参考文献 References

- [1] Liu L, Zhu J B, Hou C *et al.* *Materials and Design*[J], 2013, 44: 223
- [2] Salishchev G A, Tikhonovsky M A, Shaysultanov D G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 591(5): 11
- [3] Wang W R, Wang W L, Yeh J W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 589(9): 143
- [4] Hsu C Y, Yeh J W, Chen S K *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(5): 1465
- [5] Yu Yuan(于源), Xie Faqin(谢发勤), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 114

- [6] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [7] Li R X, Liaw P K, Zhang Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 668
- [8] Wu J M, Lin S J, Yeh J W *et al.* *Wear*[J], 2006, 261(5-6): 513
- [9] Chen Qiushi(陈秋实), Dong Yong(董勇), Zhang Junjia(张峻嘉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 651
- [10] Hong Lihua(洪丽华), Zhang Hua(张华), Tang Qunhua(唐群华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 424
- [11] Chen Guojin(陈国进), Zhang Chong(张冲), Tang Qunhua(唐群华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1418
- [12] Zhou Y J, Zhang Y, Wang F J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 466(1-2): 201
- [13] Wang Yifei(王毅飞), Yang Haiyu(杨海戩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2459
- [14] Lin C M, Tsai H L. *Intermetallics*[J], 2011, 19(3): 288
- [15] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2014, 61(8): 1
- [16] Lu Yiping(卢一平), Chen Qiushi(陈秋实), Dong Yong(董勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 0651
- [17] Liu Xiaotao(刘晓涛), Lei Wenbin(雷文斌), Ma Lijuan(马丽娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2201

Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_x\text{FeCoNiB}_{0.1}$ High Entropy Alloy

Hou Lili, Yao Yuhong, Liang Xiaoyu, Chen Jian, Liu Jiangan
(Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: $\text{Al}_x\text{FeCoNiB}_{0.1}$ ($x=0.4, 0.5, 0.8, 1.2, 1.6$, at%) high entropy alloys were prepared by vacuum arc melting. The microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{FeCoNiB}_{0.1}$ were investigated. The results show that with the increase of Al content, the cast dendrites of the alloy changes from fcc phase to $\text{B}_2(\text{AlNi})/\text{bcc}$ phase. When $x=0.4$ and 0.5, the microstructures of the alloys consist of dendrite fcc phase and the interdendritic B_2 phase and $(\text{Fe, Co})_2\text{B}$; when $x=0.8$, the dendrites are composed of B_2 phase, and the interdendrites are composed of fcc phase and $(\text{Fe, Co})_2\text{B}$; when $x=1.2$, the interdendritic structures consist of eutectic fcc+ $(\text{Fe, Co})_2\text{B}$, and the nanoscale granules are the bcc phase; when $x=1.6$, the eutectic structures disappear. With the increase of Al content, the compressive strength increases first and then decreases. When the content of Al is 0.8 at%, it reaches its peak value of 2243 MPa. An appropriate amount of Al can improve the comprehensive mechanical properties of high entropy alloy.

Key words: high entropy alloys; microstructure; compressive property

Corresponding author: Chen Jian, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-86173318, E-mail: chenjian@xatu.edu.cn