

铸态及退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 高熵合金的组织 and 性能

蒋淑英, 林志峰, 许红明, 张大磊

(中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘要: 采用真空电弧熔炼法熔炼出 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 高熵合金, 并在 600、800、1000 °C 下进行真空退火热处理。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、光学显微镜 (OM)、电子探针 (EPMA)、硬度计、万能试验机以及电化学工作站对铸态和不同温度退火态合金的微观组织、硬度、压缩力学性能和在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液、0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中的耐蚀性进行了研究。组织分析表明, 退火处理使合金的相组成和组织形貌都发生了改变, 铸态下合金由 bcc 和 fcc 两相固溶体组成, 600、800 和 1000 °C 退火态下合金由 bcc、fcc 和 σ 三相组成, 800 °C 退火态下 σ 相析出最多。随着退火过程的进行, 铸态下的单相固溶体树枝晶转变成了细小层片状的两相混合组织。在 800 °C 及以下温度范围, 退火温度越高, 混合组织越细小, 成分均匀性越好。但 1000 °C 退火态有大块状单相固溶体析出, 导致元素偏析重新加剧。硬度试验和压缩试验结果表明, 合金在铸态和 3 种温度退火态下都有较高的硬度、屈服强度、断裂强度和塑性变形量, 表现出了良好的综合力学性能和抗回火软化能力。800 °C 退火态的硬度、屈服强度和断裂强度最高, 铸态的塑性最好。电化学腐蚀试验表明, 铸态和 3 种温度退火态下的合金在 3.5% NaCl 溶液和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中都表现出了良好的耐蚀性, 800 °C 退火态的耐蚀性最好。

关键词: 高熵合金; 退火; 组织结构; 力学性能; 耐蚀性

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-2014-07

2004 年, 台湾学者 J. W. Yeh 正式提出多主元高熵合金的概念^[1], 跳出了传统合金仅以单种元素为主的思维, 开创了合金发展的全新理念。高熵合金以 5 种及 5 种以上的金属元素按等摩尔比或近等摩尔比混合, 共同构成合金系的主元元素^[2]。由于高熵合金具有非常高的混合熵, 常常倾向于形成无序的 fcc 或 bcc 简单固溶体相, 而不形成金属间化合物或者其他复杂有序相^[3]。通过成分优化设计可使其在性能上比传统合金具有更大的优势^[4], 例如高硬度、高强度和高韧性^[5-9]、优良的热稳定性^[10,11]、耐高温氧化^[12-17]、耐磨损^[18-20]和耐腐蚀^[21,22], 可以很好地弥补块体非晶合金应用中的室温脆性大和无法高温使用的缺点。因此, 高熵合金以其巨大的发展潜力和发展空间引起了众多材料人的关注, 为金属材料的发展注入了新的活力。

在元素周期表中, Co、Cr、Fe、Ni 同属第四周期过渡族元素, 具有相近的原子半径和电负性, 容易形成简单固溶体结构。Al、Ti 同属轻金属元素, 都具有较大的原子半径, 固溶后可以起到很好的固溶强化效

应, 此外, Al 容易使合金表面生成致密的氧化膜, 而 Ti 在海水中有很好的耐蚀性。因此 $Al_xCoCrFeNiTi_y$ 系列高熵合金受到了广泛研究^[10,11,18,21,23,24], 研究结果发现, Al 含量太高导致 bcc 和 B2 结构形成, Ti 含量太高导致 laves 相形成, 都将使合金的延性极大地降低。为了降低成本, 减少 Laves 相, 获得良好综合性能的合金, 本实验采用非自耗真空电弧熔炼法制备出 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 高熵合金, 并在不同的退火温度下对其进行真空退火处理, 研究退火温度对合金的组织结构、力学性能和耐腐蚀性能的影响。

1 实验

实验中所用的原料是纯度为 99.9%~99.99% 的 Co、Cr、Fe、Ni、Al、Ti 金属粉末, 按配方精确称重后充分搅拌均匀, 利用 769YP-40 粉末压片机加压到 20 MPa 压制成长柱状待熔炼。将试样放入 WK-II 型非自耗真空电弧熔炼炉内, 抽真空至 5.0×10^{-3} Pa 后通入高纯氩气点弧熔炼, 熔炼电流 130 A, 熔炼时间

收稿日期: 2018-06-14

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2016EMM22)

作者简介: 蒋淑英, 女, 1974 年生, 博士, 副教授, 中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580, 电话: 0532-86983760, E-mail: jysjy1225@163.com

约 1 min, 熔炼过程中通冷却水冷却。每个试样反复熔炼 5 次, 以使合金内部成分均匀。

熔炼后的试样分为 4 组, 1 组为铸态, 其余 3 组分别在 NBD-T 系列管式高温真空烧结炉内进行 600、800、1000 °C 真空退火处理, 保温时间为 10 h, 随炉冷却。

采用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD)、LJ-JX2030 金相显微镜和 JXA-8230 型电子探针对铸态和同温度退火态的试样的相结构、微观组织形貌和成分分布进行分析, XRD 扫描范围为 $10^\circ\sim 100^\circ$, 每个试样扫描所需时间为 10 min。

采用 HV-1000A 型维氏硬度计对铸态和不同温度退火态的合金室温硬度进行测试, 载荷为 9.8 N, 负载时间为 15 s, 每个试样取 5 个点测试, 求取平均值。因本实验样品为钮扣锭, 因此采用压缩试验测试合金试样的室温力学性能。在压缩试验中为了防止试样失稳, 试样的宽度和高度的比例应在 1.5~2 之间, 所以将试样切割为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的长方体。在 WDW-300E 万能试验机上完成室温压缩试验, 加载速率为 0.2 mm/s, 以测试合金的室温压缩屈服强度、压缩断裂强度和压缩形变率。

利用 CS310 电化学工作站, 采用三电极体系, 测试合金的室温动电位极化曲线。试验中所用的腐蚀液分别为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液和 3.5% NaCl 溶液, 均用分析纯试剂经蒸馏水配置而成。参比电极分别为硫酸亚汞和甘汞电极, 工作电极是合金试样, 同时采用较大面积的辅助电极 (Pt 片制成), 以减少溶液欧姆阻抗对试验结果的干扰。将试样、参比电极、辅助电极用导线连接好后, 用保鲜膜将烧杯瓶口与塞子连接处密封, 然后开始进行电化学腐蚀试验, 在开路电位稳定后开始测量极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 铸态和退火态 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金的组织结构分析

图 1 为铸态和不同温度退火态 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金的 XRD 图谱。通过对衍射图谱与标准 PDF 数据对比后发现, 铸态下的合金由 fcc 相和 bcc 相两相组成, 600、800 和 1000 °C 退火态除了 fcc 相和 bcc 相外, 还析出了 σ 相。Hsu、于源、王毅飞等在对 $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ 和 $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$ 高熵合金的研究中也发现了具有相同衍射峰分布的 σ 相^[25-27], 对比 XRD 标准卡片, 发现 σ 相与 $\text{Cr}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}$ 相衍射峰对应。无论是铸态还是 3 种温度退火态, fcc 相和 bcc 相的衍射峰强度大, 为主要组成相。 σ 相的衍射峰较弱, 含

量较少。 σ 相的衍射峰强度在 800 °C 退火态下最强, 在 1000 °C 退火态下次之, 在 600 °C 退火态下最弱, 说明 800 °C 退火态析出的 σ 相最多, 600 °C 退火态析出的 σ 相最少。Butler 等人^[28] 研究了一系列 $\text{Al}_x(\text{NiCoCrFe})_{1-x}$ 合金在 700 和 1050 °C 下的相平衡和相稳定性, 发现 σ 相在 700 °C 可以稳定存在, 但在 1050 °C 下 σ 相溶解消失。本研究中的 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金在 1000 °C 退火态 σ 相含量减少, 应该也是在 1000 °C 高温下 σ 相发生了溶解, 在随后的随炉冷却中又由于固溶体溶解度的降低部分析出, 但相比于 800 °C 退火中过饱和固溶体的直接析出, σ 相析出量有所降低。

图 2 和图 3 分别是铸态和不同温度退火态的 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 高熵合金经王水腐蚀后的光学显微金相照片和电子探针形貌像。可以看出, 铸态下合金由树枝晶 (DR) 和枝晶间 (ID) 组织组成, 树枝晶由灰色单一相构成, 枝晶间组织则主要由白色相组成。退火态相较于铸态, 组织形貌发生了很大改变。从图 2 的金相照片可以看出, 600 和 800 °C 退火态的组织保留了铸态下树枝晶的花瓣状形貌, 但由铸态下的单一灰色相树枝晶变成了由灰色相和白色相两相交替排列的极细小的层片状混合组织, 说明在此退火过程中, 铸态下的树枝晶发生的是原位析出两相分解; 而 1000 °C 退火态的组织中铸态下的花瓣状形貌消失, 合金大部分区域都由团状的灰色相和白色相的混合组织占据, 组织比较粗大, 混合组织团之间有单一白色块状相, 说明铸态下的树枝晶先发生了溶解转变为新相, 新相在随后的冷却过程中又转变为 fcc、bcc 和 σ 相。从图 3 可以看出, 在 800 °C 及以下温度范围, 随着退火温度的升高, 层片状混合组织越来越细小, 在 500 倍的放大倍数下, 800 °C 退火态的层片状混合组织已看不清楚, 放大到 2000 倍层片状组织清晰可见, 枝晶

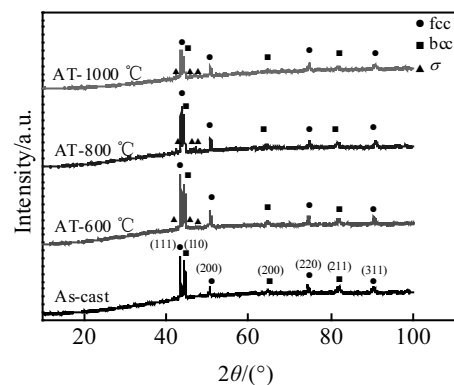


图 1 铸态和退火态 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the as-cast and annealed $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ alloys (AT: annealing treatment)

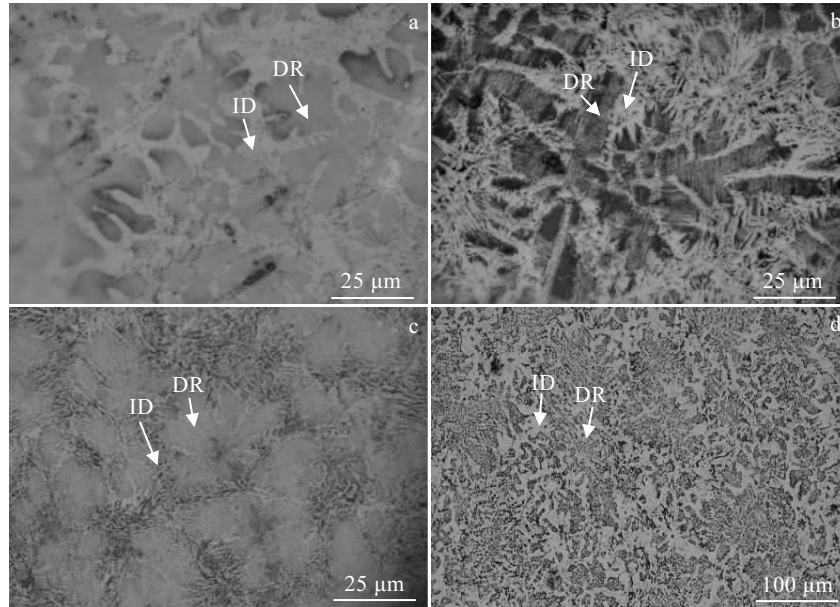


图 2 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的金相照片 (王水腐蚀)

Fig.2 Metallographic photos of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys (aqua regia corrosion): (a) as-cast, (b) AT-600 °C, (c) AT-800 °C, and (d) AT-1000 °C

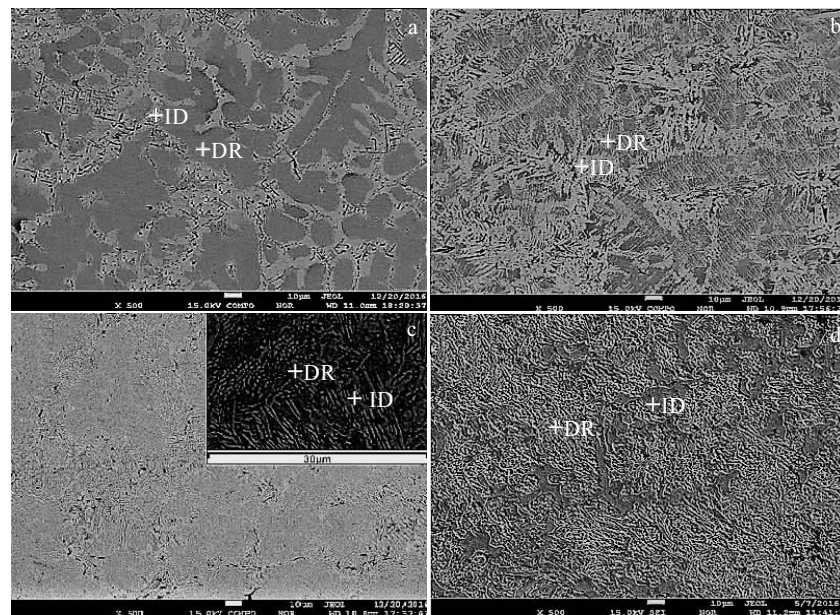


图 3 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的电子探针形貌像

Fig.3 Electron probe images of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys: (a) as-cast, (b) AT-600 °C, (c) AT-800 °C, and (d) AT-1000 °C

间组织中由灰色相和白色相组成的两相混合组织也越来越多,意味着在此退火加热保温过程中,铸态下的灰色固溶体相和白色固溶体相均发生了析出相变,转变成了由灰色相和白色相相间排列的混合组织。在本文中,

铸态合金是在水冷铜坩埚中真空熔炼而成,得到的组织相当于淬火组织,灰色固溶体和白色固溶体都处于过饱和状态,是非稳定相。随着退火过程的进行,不稳定的过饱和和灰色固溶体相析出白色相,过饱和度降低,形成

白色相和灰色相的混合组织,过饱和的白色固溶体析出颗粒状的 σ 相,形成过饱和度降低的白色相与 σ 相的混合组织,退火温度越高,析出转变越充分, σ 相越多,混合组织越细小,此过程与淬火钢在回火过程中的转变类似。而在 1000 °C 高温下,铸态中的灰色相和白色相应都发生了重溶,转变成了新相,新相在冷却过程中先析出块状白色相,再转变为灰色相和白色相的混合组织。随着温度的继续降低,进一步析出 σ 相。由于 1000 °C 高温下原子扩散能力极强,长时间保温后新相中原子浓度分布均匀,冷却后铸态中的花瓣状树枝晶消失,大部分区域都是均匀的团状混合组织。

为了进一步了解铸态和不同温度退火态的 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金中的成分分布,利用 EDS 分别原树枝晶晶内 (DR) 和树枝晶晶间 (ID) 做了点成分分析,分析位置如图 3 “十” 字所指,分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,无论铸态还是退火态,合金中 Co 元素近乎均匀地分布在枝晶和枝晶间,而 Al、Ni、Ti、Cr、Fe 元素存在偏聚,Al、Ni、Ti 元素在枝晶偏聚,Cr、Fe 元素在枝晶间偏聚。比较 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金中各元素之间的化学混合焓^[29],如表 2 所示,Al-Ni、Al-Ti、Ti-Ni 之间的混合焓远负于 Al、Ni、Ti 与 Cr、Fe 之间的混合焓,而元素之间的混合焓负的越多,越容易结合团聚^[30]。因此,Al、Ni、Ti 易于结合团聚,更容易形成置换固溶体,导致其在枝晶偏聚,同时抑制 Cr、Fe 在枝晶的存在,也就形成了 Cr、Fe 在枝晶间区域的团聚,从而形成了 Al、Ni、Ti 和 Cr、Fe 2 种偏聚团。分析 Co 与其它元素的混合焓可以看出,虽然 Co 与 Al、Ti 的混合焓要比 Co 与 Cr、Fe 的混合焓负,但 Co 与 Ni 的混合焓为零,不易与 Ni 结合,因此在 Al、Ni、Ti 富集区和 Cr、Fe 富集区 Co 的含量基本接近,分布较为均匀。在 800 °C 及以下温

表 2 原子半径和不同元素之间的化学混合焓
Table 2 Atomic radius and mixing enthalpy of element pairs^[29]

Element	Atomic radius/nm	Enthalpy/kJ·mol ⁻¹					
		Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
Al	0.143	-	-19	-10	-11	-22	-30
Co	0.125	-19	-	-4	-1	0	-28
Cr	0.127	-10	-4	-	-1	-7	-7
Fe	0.127	-11	-1	-1	-	-2	-17
Ni	0.125	-22	0	-7	-2	-	-35
Ti	0.145	-30	-28	-7	-17	-35	-

度范围,随着退火温度的升高,原子扩散能力增强,铸态下的过饱和固溶体析出分解越充分,两相混合组织越细小,因此,在 800 °C 退火态中测出的元素分布最为均匀。而 1000 °C 高温下铸态组织都发生了重溶,冷却时先析出大块状单相,再形成两相相间的混合组织,且组织比较粗大,因此,成分不均匀性再一次加剧。

2.2 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的力学性能分析

图 4 是铸态和不同温度退火态的 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的室温硬度柱状图。不管是铸态和还是退火态,合金都有较高的硬度,且硬度值相差不大。800 °C 退火态硬度值最高,达到 5260 MPa,600 °C 退火态硬度比铸态略高,1000 °C 退火态硬度和铸态相近,说明合金具有很好的抗回火软化能力。从铸态、600、800 °C 退火态的组织分析可以知道,随着退火温度的升高,合金中细小的两相混合组织增多,高硬度的 σ 相增多,细小的两相混合组织和 σ 相的增多对合金起到一定的强化和硬化作用,所以 800 °C 退火态合金的硬度值达到最高。在 1000 °C 退火处理中,合金的铸态室温组织在高温下发生重溶转变为新相,新相在冷却过程中先析出大块状单相,再转变成均匀的团状混合组织,继续冷却后还有少量的 σ 相析出,反应充分,使固溶体

表 1 图 3 中铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的微区成分分布

Table 1 Component distribution of marked area of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys in Fig.3 (at%)

State	Area	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
		Formula	16	20	20	20	20
As-cast	DR	21.97	20.00	15.15	16.07	25.2	1.61
	ID	9.31	22.69	25.24	22.11	19.55	1.10
AT-600 °C	DR	20.67	22.76	7.74	18.14	27.35	3.34
	ID	9.83	22.8	22.96	20.92	21.40	2.00
AT-800 °C	DR	19.20	20.09	18.32	16.24	23.33	2.82
	ID	14.23	22.23	18.26	21.08	22.00	2.21
AT-1000 °C	DR	26.71	19.09	8.03	12.72	30.38	3.06
	ID	8.14	23.07	23.66	23.08	19.25	2.80

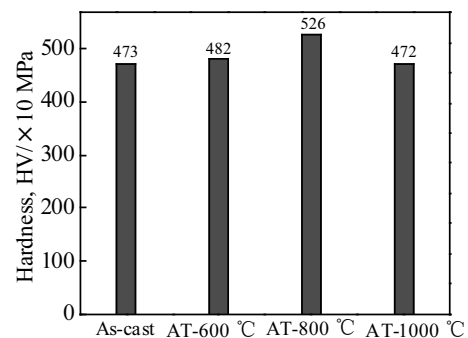


图 4 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的室温硬度柱状图

Fig.4 Room-temperature hardness charts of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys

饱和度大大降低，导致固溶强化效果减弱，加之高温作用使组织比较粗大，因此，即便 1000 °C 退火态有 σ 相析出，其硬度相对于铸态也并没有明显的提高。

图 5 为铸态和不同温度退火态的 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的室温压缩应力-应变曲线。其压缩屈服强度 (σ_y)、压缩断裂强度 (σ_{max}) 和压缩形变率 (ϵ_p) 如表 3 所示。可以看出，退火后的合金强度明显升高，经过 800 °C 退火处理的合金屈服强度和断裂强度最高，与硬度分布情况相同。铸态和 3 种温度退火态的合金都有较好的塑性，800 °C 退火态塑性最低，其压缩形变率为 19.17%；铸态塑性最好，其压缩形变率达到 30.15%。 σ 相的增多有助于合金强度和硬度的提高，但同时会降低合金的塑性。1000 °C 高温下铸态组织发生重溶，重溶后的新相大部分在随后的冷却中转变成了均匀的混合组织，使固溶体饱和度大大降低，同时析出的 σ 相减少，因此其强度降低塑性回升。因此在 3 种退火态中 800 °C 退火态合金强度最高而塑性最低，铸态相比于退火态，由于没有 σ 相的析出，因此强度最小但塑性最高。

2.3 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的耐蚀性分析

图 6 是铸态和不同温度退火态的 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$

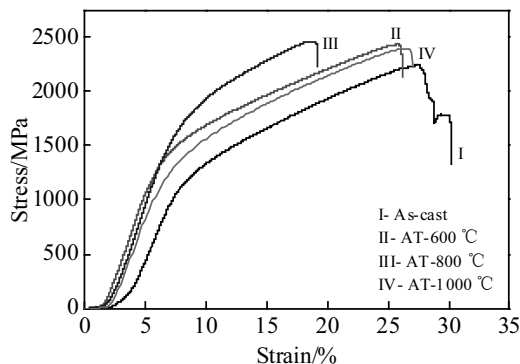


图 5 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的室温应力-应变曲线

Fig.5 Room-temperature compressive stress-strain curves of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys

表 3 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金的室温压缩性能参数

Table 3 Room-temperature compression performance parameters of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys

State	σ_y /MPa	σ_{max} /MPa	ϵ_p /%
As-cast	968	2233	30.15
AT-600 °C	1160	2430	26.14
AT-800 °C	1450	2459	19.17
AT-1000 °C	1187	2384	27.27

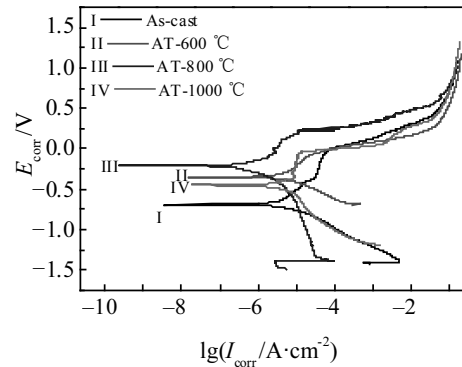


图 6 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中的室温极化曲线

Fig.6 Room-temperature polarization curves of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys in the 3.5% NaCl solution

合金在 3.5% NaCl 溶液中的室温动电位极化曲线。通过阴极塔菲尔直线外推与腐蚀电位相交得到其自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 如表 4 所示。从自腐蚀电位来看，3 种温度退火态的自腐蚀电位均比铸态的自腐蚀电位高，自腐蚀倾向小。这主要是因为铸态合金在水冷铜坩埚的快速冷凝导致合金在枝晶和枝晶间产生大量的位错、空位等缺陷，同时由于合金中主元多，原子半径大小不一，元素的协同扩散困难，导致元素分布均匀性较差，所以铸态合金耐蚀性较差。随着退火温度的升高，元素间的协同扩散加强，元素分布相对均匀，不同区域之间不易产生电位差效应，同时，合金中的位错密度降低、应变能得到释放，因此，耐蚀性得到提高。经过 800 °C 退火处理后合金的自腐蚀电位最正，自腐蚀电流密度最小，耐蚀性最好。从组织结构和成分分布来看，800 °C 退火态组织结构最细小，成分分布最均匀，因此，耐蚀性最好。而 1000 °C 退火时合金室温组织发生重溶，元素偏析程度重新加剧，同时形成了新的缺陷，因此其耐蚀性降低。

表 4 铸态和退火态 $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中的室温腐蚀参数

Table 4 Room-temperature corrosion parameters of the as-cast and annealed $Al_{0.8}CoCrFeNiTi_{0.2}$ alloys in the 3.5% NaCl solution

State	E_{corr} /V	I_{corr} /A·cm ⁻²
As-cast	-0.69	7.96×10^{-6}
AT-600 °C	-0.35	3.39×10^{-6}
AT-800 °C	-0.21	9.15×10^{-7}
AT-1000 °C	-0.45	9.38×10^{-6}

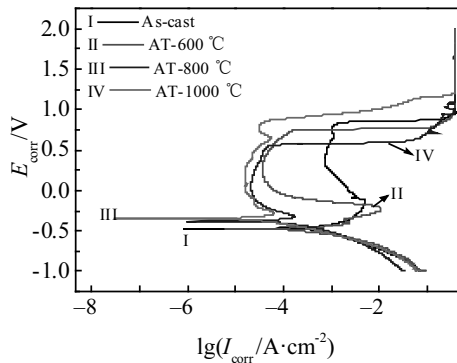


图7 铸态和退火态 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的室温极化曲线

Fig.7 Room-temperature polarization curves of the as-cast and annealed $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ alloys in the 0.5 mol/L H_2SO_4 solution

表5 铸态和退火态 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的室温腐蚀参数

Table 5 Room-temperature corrosion parameters of the as-cast and annealed $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ alloys in the 0.5 mol/L H_2SO_4 solution

State	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{p}/V	$I_{\text{p}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta E_{\text{p}}/\text{V}$
As-cast	-0.47	1.17×10^{-4}	-0.12	7.65×10^{-4}	0.45
AT-600 °C	-0.47	3.27×10^{-4}	-0.23	3.69×10^{-5}	0.34
AT-800 °C	-0.35	2.46×10^{-5}	-0.29	1.65×10^{-5}	0.80
AT-1000 °C	-0.38	1.13×10^{-4}	-0.32	2.09×10^{-5}	0.60

图7是铸态和不同温度退火态的 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的室温动电位极化曲线。从曲线中可以看出, 每种状态的合金都出现了不同程度的钝化。根据极化曲线得到合金的自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流密度 (I_{corr})、致钝电位 (E_{p})、维钝电流密度 (I_{p}) 和维钝电位范围 (ΔE_{p}) 如表5所示。从表5可以看出, 800 °C退火态的合金自腐蚀电位最高, 自腐蚀电流密度最小, 且致钝电位较低, 维钝电流密度最小, 钝化范围最大, 耐蚀性最好。结合元素分布可以发现, 800 °C时枝晶和枝晶间元素分布最为均匀, 尤其是 Al、Cr 元素的分布, Al、Cr 元素会使合金表面容易形成钝化膜起到保护作用, 而经过 1000 °C 高温退火处理后, 由于组织结构发生变化, 导致元素偏析再一次加剧, 同时有新的缺陷积累, 使合金耐蚀性降低。

3 结论

1) 铸态 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金由 bcc 和 fcc 两相固溶体组成, 600、800 和 1000 °C 退火态的 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCr}$

$\text{FeNiTi}_{0.2}$ 合金由 bcc、fcc 和 σ 三相组成。在 600 和 800 °C 退火态的合金中, 枝晶组织由铸态下的单相固溶体转变为细小层片状的 fcc 和 bcc 的混合组织, 元素偏析情况得到改善。1000 °C 退火态有大块状单相固溶体析出, 元素偏析再一次加剧。

2) $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金在铸态和 600、800、1000 °C 退火态下都表现出了良好的综合力学性能, 都有较高的硬度、屈服强度、断裂强度和塑性变形率, 具有很好的抗高温软化能力。800 °C 退火态中高硬度的 σ 相析出量最大, 因此其硬度、屈服强度和断裂强度最高, 但塑性最差。

3) 铸态和 600、800、1000 °C 退火态的 $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中都表现出了良好的耐蚀性, 在 2 种溶液中均为 800 °C 退火态耐蚀性最好。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J. *Advanced Engineering Materials* [J], 2004, 6(5): 299
- [2] Tong C J, Chen Y L, Chen S K *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2005, 36(4): 881
- [3] Li C, Li J, Zhao M *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 475(1-2): 752
- [4] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al. Prog Mater Sci*[J], 2014, 61(4): 1
- [5] Zhang K B, Fu Z Y, Zhang J Y *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 502(2): 295
- [6] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [7] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [8] Ng C, Guo S, Luan J *et al. J Alloy Compd*[J], 2014, 584(1): 530
- [9] Otto F, Dlouhý A, Somsen C *et al. Acta Mater*[J], 2013, 61(15): 5743
- [10] Wang W R, Wang W L, Yeh J W. *J Alloy Compd*[J], 2014, 589(3): 143
- [11] Butler T M, Weaver M L. *J Alloy Compd*[J], 2016, 674(7): 229
- [12] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [13] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C *et al. Acta Mater*[J], 2013, 61 (5): 1545
- [14] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2013, 565(3): 51
- [15] Gorr B, Azim M, Christ H J *et al. J Alloy Compd*[J], 2015,

- 624(3): 270
- [16] Lilensten L, Couzinié J P, Perrière L *et al. Mater Lett*[J], 2014, 132(10): 123
- [17] Zou Y, Maiti S, Steurer W *et al. Acta Mater*[J], 2014, 65(2): 85
- [18] Yu Y, Liu W M, Zhang T B *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2014, 45(1): 201
- [19] Xie Hongbo(谢红波), Liu Guizhong(刘贵仲), Guo Jingjie(郭景杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 145
- [20] Huang P K, Yeh J W, Shun T T *et al. Adv Eng Mater*[J], 2004, 6(1-2): 74
- [21] Ji X L, Duan H, Zhang H. *Tribol Trans*[J], 2015, 58(6): 1119
- [22] Chen Y Y, Hong U T, Shih H C *et al. Corros Sci*[J], 2005, 47(11): 2679
- [23] Liu Y X, Cheng C Q, Shang J L *et al. Trans Nonferrous Met Soc China* [J], 2015, 25(4): 1341
- [24] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L *et al. Appl Phys Lett*[J], 2007, 90(18): 260
- [25] Hsu C Y, Wang W R, Tang W Y *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 12(1-2): 44
- [26] 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): 862
- [27] Wang Yifei(王毅飞), Yang Haiyu(杨海彘). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2459
- [28] Butler T M, Weaver M L. *J Alloy Compd*[J], 2017, 691: 119
- [29] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375-377(7): 213
- [30] Singh S, Wanderka N, Murty B S *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(1): 182

Microstructure and Properties of the As-cast and Annealed $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ High-Entropy Alloys

Jiang Shuying, Lin Zhifeng, Xu Hongming, Zhang Dalei
(China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, China)

Abstract: $\text{Al}_{0.8}\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$ high entropy alloys were prepared by vacuum arc melting and then were treated by vacuum annealing at 600, 800 and 1000 °C for 10 h. The microstructure, hardness, mechanical properties and corrosion resistance of the as-cast and annealed alloys were studied using XRD, OM, EPMA, hardness tester, universal testing machine, and electrochemical workstation. Microstructure analysis shows that the annealing treatments change the phase composition and microstructure morphology of the alloys. The as-cast alloy consists of bcc and fcc solid solutions, while the 600, 800 and 1000 °C annealed alloys consist of bcc, fcc and σ phase. In the 800 °C annealed alloy, the σ phase precipitates the most. During the annealing process, the single-phase solid solution dendrites in the as-cast shift to the thin layer-flake two-phase mixed structure. In the temperature range of 800 °C and below, the higher the annealing temperature, the finer the mixed structure and the better the composition uniformity. But the 1000 °C-annealed alloy has a large block single-phase solid solution precipitation, causing elements segregation to intensify. Hardness and compression tests show that all of the as-cast and three kinds of annealed alloys have high hardness, yield strength, fracture strength and plastic deformation, showing good comprehensive mechanical properties and resistance to temper softening. The 800 °C-annealed alloy has the highest hardness, yield strength and fracture strength, but the as-cast alloy have the best plasticity. Electrochemical corrosion tests show that the as-cast and three kinds of annealed alloys all have good corrosion resistance in the 3.5 wt% NaCl solution and 0.5 mol/L H_2SO_4 solution and the corrosion resistance of the 800 °C -annealed alloy is best.

Key words: high-entropy alloy; annealing; micro-structure; mechanical properties; corrosion resistance

Corresponding author: Jiang Shuying, Ph. D., Associate Professor, College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, P. R. China, Tel: 0086-532-86983760, E-mail: jsyjsy1225@163.com