

CoCrFeNiNb_x 高熵合金的研究进展

王永兴, 张东东, 张金钰, 刘刚, 孙军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 近十几年来, 作为一种研究热门的新型合金, 高熵合金已获得了材料界广泛的关注。其中, 以等原子比 CoCrFeNiMn 合金为原型, 已报道大量力学性能优异的 fcc 结构的高熵合金。近几年, 由于其优异的铸造成形性能与综合力学性能, 共晶高熵合金也逐渐得到科研人员的重视。本工作选取 CoCrFeNiNb_x 合金体系, 以析出强化型高熵合金和共晶型高熵合金为主要研究对象, 分别从成分设计、组织演变、力学性能与强韧化机制等方面总结目前的研究进展, 最后分析了当前研究的不足并给出了未来研究的方向。

关键词: 高熵合金; 共晶高熵合金; 力学性能; 强韧化机制; 研究进展

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0743-09

高熵合金^[1-3]是一种有着独特的成分设计理念的新型合金。不同于由 1~2 种主要元素构成的传统合金, 一般地, 由 4~5 种以上主元构成的合金, 被称作“高熵合金”, “多主元合金”或“复杂浓合金”等。目前高熵合金已被发现具有多种独特的性质, 如液氮温度下超常的损伤容限和断裂韧性^[4,5]; 室温下的超高强度^[6,7]; 优异的耐磨性^[8]、耐腐蚀性^[9]、超导性^[10]和软磁性^[11]等, 使得高熵合金拥有广阔的应用潜力。其中, Cantor 合金(等原子比 CoCrFeNiMn)是最早报道的高熵合金之一, 也是 fcc 结构高熵合金的原型合金, 已有大量相关的研究报道。在力学性能方面, fcc 结构的高熵合金与 fcc 结构的纯金属(如 Al, Fe)相似, 即塑韧性优异但屈服强度较低(粗晶时约 150 MPa^[12]), 不能满足实际的工程需求。因此, 如何强化 fcc 结构的高熵合金一直是重要的科学问题。目前, 已有学者利用位错强化^[12], 晶界强化^[13], 固溶强化^[14], 第二相强化^[15]等强化机理来强化这类合金。

本文关注同为 fcc 结构的 CoCrFeNi 高熵合金的 Nb 合金化效应。一方面, 大半径 Nb 原子固溶在基体中加剧了合金的晶格畸变, 产生固溶强化效应; 另一方面, Nb 与基体原子的混合焓低, 极易形成金属间化合物(初生的 laves 相^[16], 时效析出的 γ'' 相^[17], ϵ 相^[18]等), 产生第二相强化效应。另外, CoCrFeNiNb_x 高熵合金的组织结构呈现出 Nb 含量的敏感性^[16], 添加共晶成分的 Nb 可得到共晶高熵合金^[19]。研究发现,

fcc/ γ'' 共格析出型^[17,20]和 fcc/Laves 共晶型^[21,22]的 CoCrFeNiNb_x 高熵合金表现出优异的综合力学性能和中高温性能。因此, CoCrFeNiNb_x 高熵合金极具工程应用的潜力。

1 成分设计原则

高熵合金有着不同于传统合金的成分设计原则。早期的科学研究关注于如何在高熵合金中形成单相固溶体结构, 因此选取化学相容性较好的元素, 并设计等原子比或近等原子比的合金成分。在 fcc 结构的高熵合金中添加固溶强化元素后, 合金易于形成第二相, 有利于提高合金的强度。因此, 通过一定的成分设计方法, 控制多主元合金中金属间化合物相的析出具有重要意义。另外, 如何确定多主元合金的共晶成分点也具有挑战性。

1.1 单相固溶体型高熵合金

多主元合金中, 高的混合熵有利于单相固溶体的形成, 但不意味着一定会形成单相固溶体^[23,24], 事实上很多高熵合金中形成了几何密堆相, 拓扑密堆相, 甚至非晶相。因此, 如何设计得到单相固溶体结构的高熵合金一直是重要的科学问题^[25-29]。无论从科学理论研究, 还是工程应用来看, 寻找到一种理论或经验的方法预测高熵合金中相的形成都极为重要。在设计单相 fcc 结构的高熵合金的成分时, CALPHAD 等理论方法确实可以预测合金中的相形成, 但基于统计规

收稿日期: 2021-04-09

基金项目: 111 工程 2.0 (BP2018008); 国家自然科学基金 (51621063, 51790482, 51722104)

作者简介: 王永兴, 男, 1996 年生, 硕士生, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, E-mail: wangyong0606@stu.xjtu.edu.cn

律得出的经验法不依赖软件和数据库, 使用便宜且计算快捷, 因此更加实用。目前常用的经验判定法有 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 判据^[25,30], ΔX 判据^[31]和 VEC 判据^[32]等。

1.1.1 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 判据

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n c_i c_j \Omega_{ij} \quad (1)$$

式中, ΔH_{mix} 为合金总体的混合焓, 反映合金中形成金属间化合物的倾向。其中, c_i, c_j 分别为第 i, j 种原子的原子分数, $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$, $\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ 为 AB 原子对混合焓。

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

式中, δ 为合金总体的原子尺寸偏差, 反映晶格畸变的程度, 使合金拓扑失稳^[27]。其中, c_i 和 r_i 分别为第 i 种原子的原子分数和原子半径, $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, 为合金原子半径的算术平均值。

根据大量实验得出的统计规律, 当合金成分满足 $-15 < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ kJ/mol}$ 且 $\delta \leq 6.6\%$ 时, 在快速凝固条件下合金将形成单相固溶体^[25,27]。考虑到热处理, 热机械处理会诱导相变, Wang 等^[30]将热处理平衡态的单相固溶体形成区间缩小至 $-7.5 < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ kJ/mol}$ 且 $\delta \leq 3.3\%$ 。 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 判据能较好地预测大多数高熵合金中相的形成, 但有一些例外, 如在 CoCrFeNi 高熵合金中添加少量的 Zr, 即使满足 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 判据中单相固溶体的形成条件, 实际仍有金属间化合物相的析出。

图 1 统计了 CoCrFeNiNb_x 高熵合金组成元素的原子半径与由任意 2 种不同原子组成原子对的混合焓数据。由图可知, Co、Cr、Fe、Ni 的原子半径相近, 且

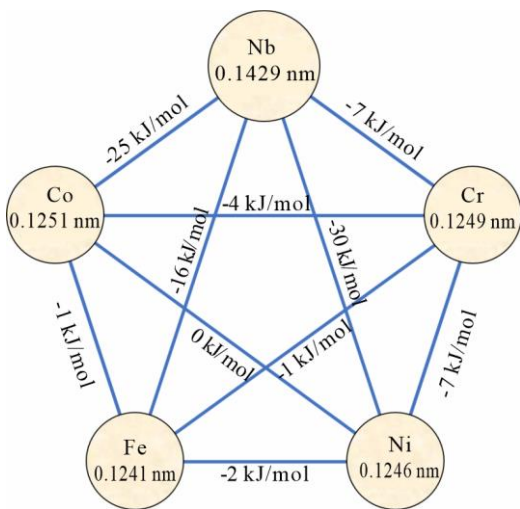


图 1 Co, Cr, Fe, Ni, Nb 的原子半径和组成原子对的混合焓
Fig.1 Atomic radius and mixing enthalpy of different atom-pairs of Co, Cr, Fe, Ni, Nb atoms^[16,32]

原子对的混合焓均接近 0, 因此原子间的化学相容性好; 而 Nb 的原子半径明显更大, 且与 Co、Cr、Fe、Ni 组成原子对的混合焓很低, 因此 Nb 与基体元素的化学相容性差。W. H. Liu 等^[16]研究发现, 常规的 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 判据不能有效预测这类合金中 Laves 相的形成。S. Sheikh 等^[33]认为, 对于这类组元中某一个或几个原子对混合焓很低的高熵合金, 常规的 ΔH_{mix} 定义不能突出这些原子对的作用, 因此不能预测合金中 Laves 相的形成。通过引入指数 p 来突出这些原子对的作用, S. Sheikh 等改进了 ΔH_{mix} 定义, 最终提高了 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 判据的准确性。

1.1.2 ΔX 判据

$$\Delta X = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (X_i - \bar{X})^2} \quad (3)$$

式中, ΔX 为合金总体的鲍林电负性偏差, 反映合金中形成拓扑密堆相的倾向。其中, $\bar{X} = \sum_{i=1}^n (C_i X_i)$, 为鲍林电负性的算术平均值, C_i 和 X_i 分别为第 i 种原子的原子分数和鲍林电负性。

根据统计规律, TCP 相出现在 $\Delta X \geq 1.33$ 的合金中。实验结果表明, 该判据未能有效预测 CoCrFeNiNb_x 高熵合金的相形成。

1.1.3 VEC 判据

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC}_i) \quad (4)$$

式中, VEC 为合金的价电子浓度, 可用来预测高熵合金的晶体结构类型。 c_i 和 VEC_i 分别为第 i 种原子的原子分数比和价电子数。

根据统计规律, fcc 相稳定存在于 $\text{VEC} \geq 8$ 的合金中, bcc 相稳定存在于 $\text{VEC} < 6.87$ 的合金中。显然, 该判据同样不适用于 CoCrFeNiNb_x 高熵合金。

1.1.4 高温均匀态的 Nb 固溶规律

由于实际凝固过程中 Nb 极易偏析, 合金在铸态下只能固溶较少的 Nb, 而均匀化处理可以消除铸态合金中少量的 Laves 相和 Nb 偏析, 得到固溶强化元素 Nb 含量更高的单相固溶体。可见相比于得到铸态下有偏析的单相固溶体, 设计得到高温下均匀过饱和的单相固溶体更有利于合金的强韧化。表 1 统计了高温下为单相 fcc 固溶体结构的 CoCrFeNiNb_x 合金的 Ni 含量与 Nb 含量, 可知提高合金中的 Ni 含量能提高合金的 Nb 固溶度。

1.2 析出强化型高熵合金

F. He 等^[17]统计了大量析出强化型高熵合金, 并结合二元合金的 VEC 值与晶体结构的关系, 提出一种针对多主元合金中析出相的成分设计原则, 如图 2 所示。

表1 CoCrFeNiNb_x合金中的Ni含量与Nb含量Table 1 Ni and Nb contents in CoCrFeNiNb_x HEAs (at%)

Alloy	Ni	Nb
Alloy1 ^[19]	24.4	2.44
Alloy2 ^[17]	38.8	2.91
Alloy3 ^[34]	39.6	3.77
Alloy4 ^[20]	57.6	4

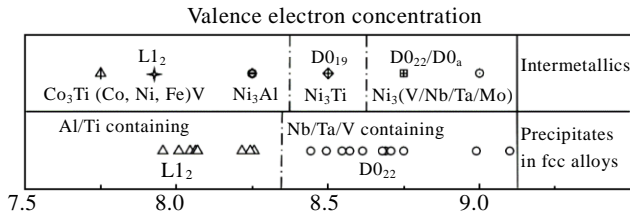


图2 金属间化合物和高熵合金中析出相的晶体结构与VEC/OVEC的变化关系

Fig.2 Evolution of crystal structures of intermetallic compounds and precipitates of HEAs with VEC/OVEC variations^[17]

通过简单设计高熵合金的名义成分, 调节合金的OVEC值, 即可控制目标相的析出。根据统计得出的规律, 在含Nb/Ta/V固溶强化元素的高熵合金中, γ'' 相倾向于在OVEC>8.4的合金中析出。基于此方法, F. He等设计出有大量 γ'' 相析出的CoCrFeNi₂Nb_{0.15}高熵合金^[17]。

1.3 共晶型高熵合金

2014年, Y. Lu等^[35]首次提出了“共晶高熵合金”概念, 即在高熵合金中设计“完全共晶结构”, 制备出fcc/b2两相共晶的AlCoCrFeNi_{2.1}高熵合金, 随后提出了一种简单的成分设计方法^[36]。以确定Nb_xCoCrFeNi_{2.1}合金的共晶成分为例, 对比已知的AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金, 只有Al和Nb的不同。在2种合金中, Al-Ni, Nb-Ni的混合焓最低, 促进中间相的形成, 而Al-(Co, Cr, Fe), Nb-(Co, Cr, Fe)的混合焓均接近0, 促进固溶体相的形成。混合焓越小, 形成金属间化合物的倾向越大, 需要添加的共晶形成元素的含量越少。因此只需将Nb和Al的含量比与Nb-Ni和Al-Ni的混合焓比取反比, 即可粗略得到Nb_xCoCrFeNi_{2.1}合金的共晶成分点。

以上方法依赖一种已知的高熵合金作对比, 限制了可设计的合金种类。后来, F. He等^[19]提出一种新的成分设计方法打破了这种限制。以确定CoCrFeNiNb_x合金的共晶成分为例, 在合金组元中, Co、Cr、Fe、Ni为固溶体相形成元素, Nb为金属间化合物相形成元素, 因此可将合金看作(Co, Cr, Fe, Ni)-Nb伪二元合金。由

于Co-Nb, Cr-Nb, Fe-Nb, Ni-Nb二元合金的共晶点均接近0.14, 推测CoCrFeNiNb_x合金的共晶点也接近0.14。基于此方法, F. He等成功制备出CoCrFeNiNb_{0.65}共晶高熵合金。后来, H. Jiang等^[37]沿用这种思路并定量化求取CoCrFeNiNb_x高熵合金的共晶点, 即取4种二元合金共晶点的算术平均值作为CoCrFeNiNb_x高熵合金的粗略共晶点, 然后微调Nb含量并反复实验, 最终成功制备出CoCrFeNiNb_{0.45}共晶高熵合金。

由于实际凝固条件存在差异, CoCrFeNiNb_x高熵合金有多个共晶点, 已被报道的有: $x=0.45$ ^[38-40], 0.5 ^[22,41,42], 0.65 ^[19,21]。

2 铸态微观组织

CoCrFeNi高熵合金是一种稳定的单相fcc固溶体结构的高熵合金^[43], 铸态组织为柱状晶结构。在合金中引入化学相容性差的Nb原子后, 凝固时大量的Nb原子被排除出基体, 合金的凝固模式由柱状晶转变为树枝晶, 当枝晶间成分达到共晶成分时发生共晶反应, 析出laves相并产生严重的枝晶偏析。

图3所示为不同Nb含量的CoCrFeNiNb_x高熵合金铸态组织的SEM照片^[19]。由图可知, 随着合金Nb含量的增加, Laves相含量逐渐增加。当Nb含量低于共晶点时, 先共晶相为贫Nb的fcc相, 如图3b所示; 当Nb含量低于共晶点且偏离共晶点较远时, Laves相依附于先共晶的fcc相生长并形成离异共晶组织, 如图3a所示; 当Nb含量高于共晶点时, 先共晶相为富Nb的Laves相, 如图3d所示; 当Nb含量恰好为共晶成分时, 发生完全共晶反应, 形成fcc/Laves两相精细耦合、交替排列的层状共晶结构, 如图3c所示。

3 力学性能与强韧化机制

Nb含量强烈影响着CoCrFeNiNb_x高熵合金的组织结构, 并进一步地影响着合金的力学性能, 以及相应的强韧化机制。本章重点关注析出强化型高熵合金和共晶型高熵合金的力学性能与强韧化机制, 以及相应的热处理, 热机械处理方法, 并在最后总结两者的联系与差异。

3.1 析出强化型高熵合金

学者^[44]认为, 在高温下, 高的混合焓促进高熵合金中单相固溶体的形成。当温度下降时, 合金的熵值也随之下, 高熵效应减弱, 在维持系统吉布斯自由能最低值的驱动力下, 合金倾向于分解为多相。也就是说, 高温下为单相结构的高熵合金, 中温退火时可能会有多种金属间化合物相的析出。与传统合金相比, 高熵合金相图的边角更多, 意味着更多种类的析出相

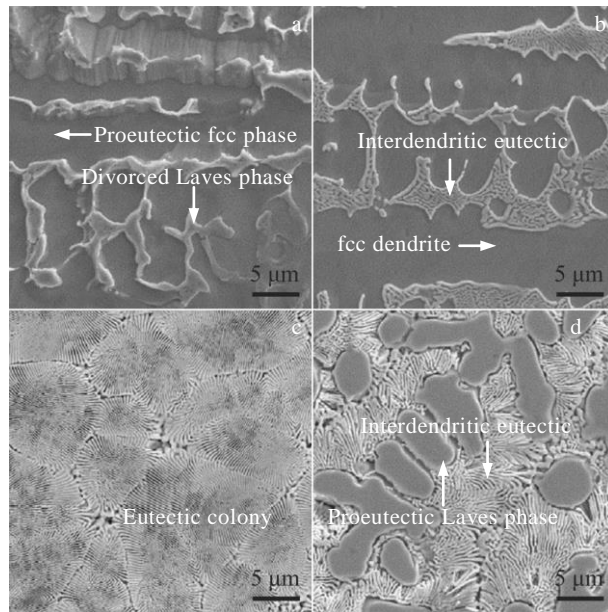


图 3 不同 Nb 含量 CoCrFeNiNb_x 高熵合金的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of CoCrFeNiNb_x alloys: (a) x=0.1, divorced eutectic; (b) x=0.25, hypo-eutectic; (c) x=0.65, eutectic; (d) x=0.8, hyper-eutectic^[19]

与更复杂的相变路径。

3.1.1 均匀化处理（固溶处理）

Laves 相^[45]是一种晶格对称性差的拓扑密堆相，位错在该相中难以成核与移动，因此 Laves 相是一种硬脆相。W. H. Liu 等^[16]对不同 Nb 含量的 CoCrFeNiNb_x 合金进行了室温拉伸试验，结果表明 laves 相虽能提高合金的强度，但严重损害了塑性，可见 laves 相是一种对力学性能有害的相。通过固溶处理，可消除合金中少量的 laves 相，获得过饱和的单相固溶体，促进时效处理时析出相的脱溶沉淀，提高合金的力学性能。

Inconel 718 合金的成分、初生相与 CoCrFeNiNb_x 高熵合金相似，因此可用来说明 CoCrFeNiNb_x 高熵合金的凝固与均匀化过程^[46]。合金凝固时，Nb 原子通过扩散偏聚在枝晶间，析出富 Nb 的 Laves 相，并产生严重的枝晶偏析。经过高温扩散退火，少量的 Laves 相发生溶解，枝晶间富集的 Nb 原子反向扩散回基体中，最终得到均匀过饱和的单相固溶体。

图 4a 所示为 Inconel 718 合金在 1140 °C 均匀化处理时，laves 相的体积分数随时间变化的拟合曲线^[47]。显然，曲线符合指数变化关系，一般表达式为：

$$\varphi_{Laves}^T = \varphi_0 \exp(-K_T t) \quad (5)$$

式中， φ_{Laves}^T 为均匀化处理一定时间后 Laves 相的体积分数； φ_0 为合金铸态下 Laves 相的体积分数，反映铸锭的偏析程度； T 为均匀化处理温度； t 为均匀化处理时间。图 4b 所示为不同温度下均匀化处理时，残余

Laves 相的体积分数随时间变化的拟合曲线。由图可知，提高均匀化处理温度能更快地消除合金中的 Laves 相。

表 2 统计了 3 种 CoCrFeNiNb_x 高熵合金的均匀化退火工艺。其中，合金 2 比合金 1 的 Nb 含量更高，铸态下 Laves 相的含量更高，因此需要更高的退火温度来快速消除偏析。而合金 3 比合金 2 的 Nb 含量更高，因此需要更长的退火时间来消除偏析。

3.1.2 γ'' 相析出强化型

单相 fcc 固溶体结构的 CoCrFeNiNb_x 高熵合金^[17,20,34]经过冷轧与再结晶退火后，得到晶粒尺寸较为细小，晶内有大量 $\Sigma 3$ 退火孪晶的等轴晶。再经过时效处理后，晶内析出了大量的 γ'' 相。图 5a 所示为 γ'' 相的超晶格示意图，由图可知 γ'' 相为体心四方结构，其中，占据顶点和体心的 Nb 原子被少量 Fe 原子替位，而占据其他位置的 Ni 原子被一些 Co, Cr, Fe 原子替位，因此 CoCrFeNiNb_x 高熵合金中的 γ'' 相是一种高熵有序相。图 5b 所示为 3 种 γ'' 相变体的暗场像示意图， γ'' 相与 γ 基体的晶体学取向关系为 $[001]_{\gamma''} // \langle 001 \rangle_{\gamma}$ ， $(001)_{\gamma''} // \{100\}_{\gamma}$ 。图 5c 和 5d 分别为 γ'' 相的暗场像图和高分辨 TEM 图，由图可知 γ'' 相是一种在晶内均匀分布的盘状析出相。另外， γ'' 相是一种亚稳相，长时间热暴露会转变为稳定的 δ 相，降低合金的力学性能，因此有必要研究 δ 相与其析出行为。 δ 相为斜方 DO_{19} 结构，与 γ 相不共格，晶体学取向关系为 $[100]_{\delta} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ ， $(010)_{\delta} // \{111\}_{\gamma}$ ^[48]。750 °C 以下时效时， δ 相优先在晶界

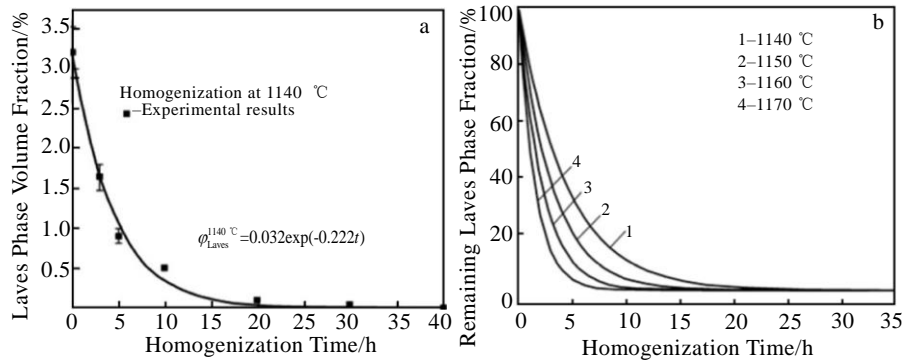


图 4 Inconel 718 合金均匀化处理时的拟合曲线

Fig.4 Fitting curves during homogenization treatment of Inconel 718 alloy: (a) Laves phase volume fraction as a function of homogenization time at 1140 °C and (b) remaining Laves phase fraction as a function of homogenization time at various temperatures^[47]

表 2 3 种 CoCrFeNiNb_x 高熵合金的均匀化处理工艺对比

Table 2 Comparison of homogenization treatment processes for three CoCrFeNiNb_x HEAs

	Nb content/%	Temperature/°C	Time/h
Alloy1 ^[17]	2.91	1200	2
Alloy2 ^[34]	3.77	1250	1
Alloy3 ^[20]	4	1250	4

和孪晶界析出, 并沿晶界生长或向晶内生长为片状。750 °C 以上时效时, δ 相可在晶粒内析出^[49]。温度超过 900 °C 后, δ 相直接从晶内析出。随着时效时间的增加, δ 相不断析出并长大, 最终生长为魏氏组织^[50]。

Inconel 718 合金的热锻过程中, 少量的 δ 相起着钉扎晶界, 阻碍晶粒长大的作用^[51,52], 有利于提高合金高温低周疲劳性能。然而 δ 相也会增加合金的裂纹敏感性^[53], 消耗合金中的 Nb 元素, 减少 γ'' 相的析出, 有害于材料的力学性能^[54]。CoCrFeNiNb_x 高熵合金热机械处理时, 不需要 δ 相的钉扎作用, 因此使用冷轧

后静态再结晶工艺, 并通过降低时效处理温度^[17]抑制晶界的 δ 相析出和晶内的 γ''-δ 相变, 以稳定 γ'' 相。

共格强化和有序强化是合金析出强化的主要来源。其中, 由于 γ'' 相与 γ 基体相的点阵常数不同, γ'' 相粒子周围产生了共格畸变和弹性应变场, 阻碍位错运动, 即产生了共格强化。另外, γ'' 相是一种有序相, 位错切过粒子后产生表面台阶, 增加了粒子与基体间的界面能, 并沿滑移面产生反相畴, 使得位错再次切过粒子时需要额外的应力, 即产生了有序强化。表 3 统计了已报道的 3 种 γ'' 相析出强化的 CoCrFeNiNb_x 高熵合金的室温拉伸性能。其中, 合金 3 的性能较差, 可知相比于传统熔铸法, 增材制造技术仍有待发展进步。而合金 2 比合金 1 的 Nb 含量更高, γ'' 相的体积分数多出 1 倍, 强化贡献却相当。可知 γ'' 相的强化贡献与合金的熵值有关, 合金的熵值越高, 析出强化越强。

3.1.3 ε 相析出强化型

F. He 等^[55]研究发现, CoCrFeNiNb_{0.25} 亚共晶高

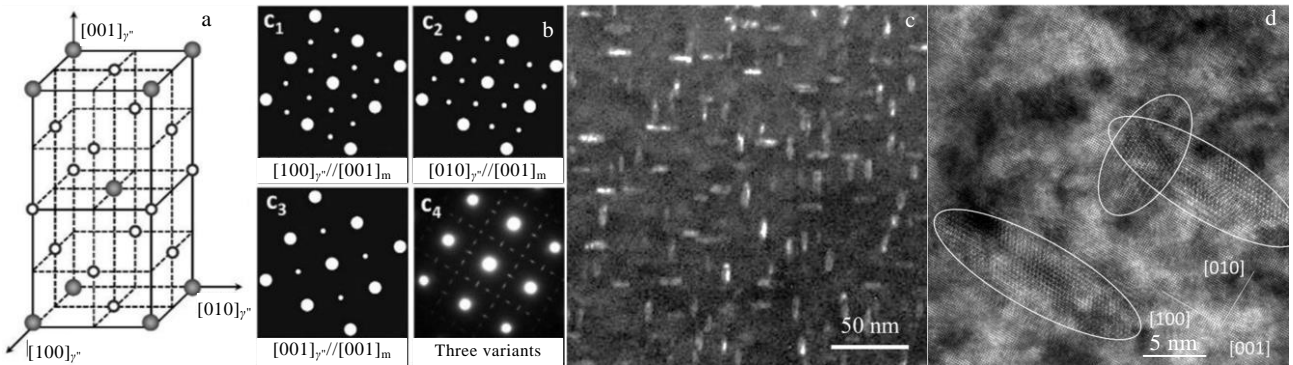


图 5 γ'' 相的晶体结构、晶体学取向关系与形态分布

Fig.5 Sketch of D0₂₂ unit cell (a), sketch of DP image of 3 variants (b), DF image of the γ'' phase (c) and HRTEM image of the γ'' phase (d)^[17]

表 3 CoCrFeNiNb_x 中/高熵合金的室温拉伸性能

Table 3 Tensile properties of CoCrFeNiNb_x MEAs or HEAs

Alloy	Yield strength/MPa	Uniform elongation/%	γ'' volume fraction/%	γ'' strength contribution/MPa
Alloy1 ^[17]	954	23.7	7	670
Alloy2 ^[20]	960	29	14.8	660
Alloy3 ^[34]	896	17	—	—

熵合金 750 °C 退火时，先析出的 γ'' 相逐渐转变为 ε 相，而不是 δ 相。ε 相为 D0₁₉ 结构，与 γ 基体不共格，晶体学取向关系为 <010>_ε//<110>_γ，{001}_ε//{111}_γ。U. Sunkari 等^[18]研究发现，CoCrFeNi_{2.1}Nb_{0.2} 高熵合金经过均匀化退火，低温轧制（每次轧制前将轧板浸泡到液氮中 30 min），800 °C 退火 1 h 后，析出了大量的 ε 相。

轧制后的样品在退火过程的初始阶段，实际上发生了析出动力学与再结晶动力学的竞争过程，其组织演变过程如图 6a 所示。由于低温轧制抑制了合金的回复，保留了大量的位错、空位等缺陷作为 ε 相的形核位点，退火时 ε 相迅速析出，钉扎晶界，阻碍再结晶的形核与长大，从而保留了一定数量的变形晶，最终形成了再结晶和变形晶混合的异质结构，因此退火过程中析出动力学占主导地位。而室温轧制的样品 ε 相析出缓慢，不能钉扎晶界迁移。再结晶过程结束后，ε 相持续长大直至弥散分布在晶内和晶界，因此退火过程中再结晶动力学占主导地位。图 6b 所示为退火后合金的室温拉伸曲线，由图可知相比于室温轧制，低温轧制后退火的样品强度和塑性同时得到提高。这是因为低温轧制后退火的样品中 ε 相尺寸更小，数量更多，强韧化效果更好。另外，应变过程中合金的再结晶和变形晶之间产生了应变梯度，使得界面处产生大量的

几何必须位错来协调变形，在背应力的作用下提高了合金的应变硬化能力。

3.2 共晶型高熵合金

当 Nb 含量达到共晶成分时，合金不再以树枝晶模式结晶生长，而是由横向扩散控制的两相交替形核生长，最终凝固形成纳米尺度片层的共晶组织，引起合金力学响应模式的改变。

3.2.1 共晶结构的热稳定性

F. He 等^[21]研究发现，CoCrFeNiNb_{0.65} 共晶高熵合金退火时无相变发生。图 7a 所示为 600~900 °C 退火后的 CoCrFeNiNb_{0.65} 高熵合金的压缩应力应变曲线图，由图可知，合金的压缩断裂强度均超过 2 GPa，可见合金的热稳定性好，有中高温下应用的潜力。其中，600 °C 退火的样品共晶结构稳定，但大量的相界面引起了回火脆性，导致合金延性下降。900 °C 退火的样品共晶结构破坏严重，导致样品强度下降。图 7b 所示为 750 °C 退火时样品硬度与片层厚度随退火时间的变化关系，由图可知退火过程的初始阶段，共晶片层厚度保持稳定，随后缓慢增加直至趋于稳定，期间伴随着硬度的缓慢下降。

3.2.2 特殊的韧化机制

Laves 相合金有着优异的抗高温蠕变性，耐腐蚀性

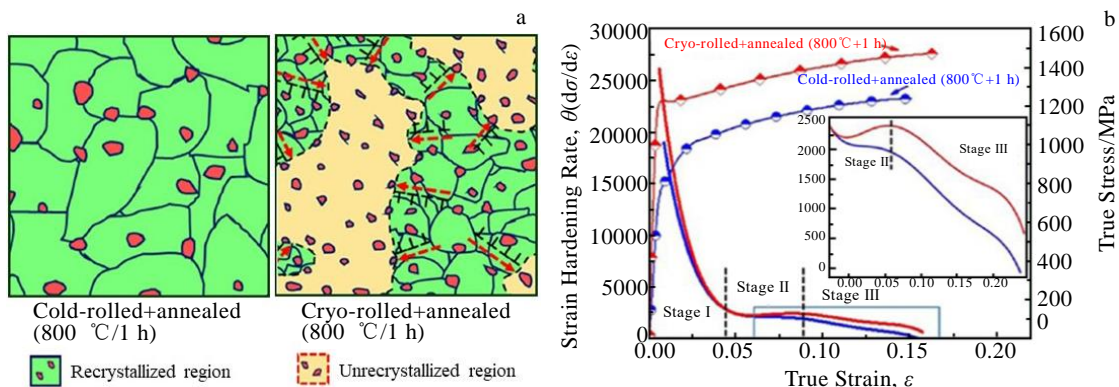


图 6 退火过程中的组织演变示意图、室温拉伸曲线

Fig.6 Schematic illustration of microstructural evolution upon annealing for the cold-rolled and cryo-rolled HEAs (a); true stress-true strain and strain hardening rate-true strain curves after different thermomechanical treatments (b)^[18]

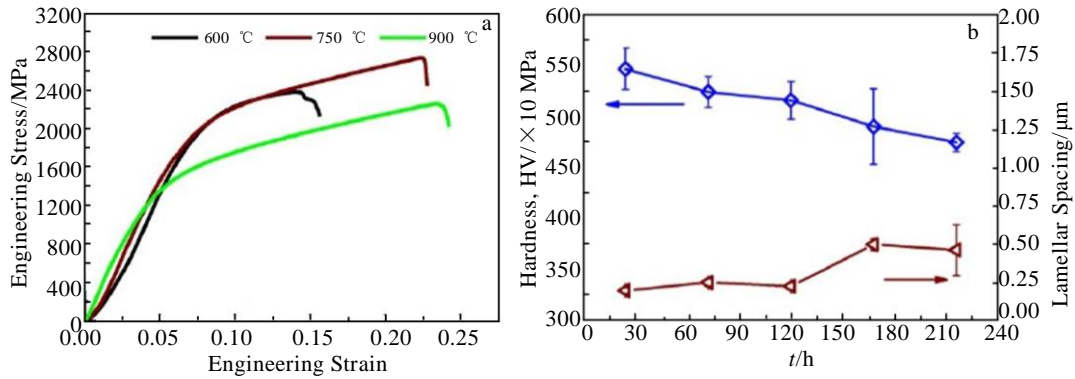


图 7 不同温度退火 CoCrFeNiNb_{0.65} 共晶高熵合金压缩应力-应变曲线和 750 °C 退火时硬度、层厚随退火时间的变化关系

Fig.7 Compressive stress-strain curves of the annealed CoCrFeNiNb_{0.65} alloys (a), variation of hardness and lamellar spacing with annealing time of the CoCrFeNiNb_{0.65} alloys at 750 °C (b)^[21]

和吸氢能力,但由于 Laves 相在室温下极脆,限制了其作为结构材料的应用。通过与一种韧性材料复合, Laves 相合金的断裂韧性可提高到 $9.5 \text{ MPa m}^{0.5}$ 。Chung 等^[22]发现, CoCrFeNiNb_{0.5} 共晶高熵合金是一种天然的 Laves 相复合材料,断裂韧性高达 $15 \text{ MPa m}^{0.5}$,合金由共晶晶团(约 $30 \mu\text{m}$)构成,其中晶团内部为细的片层结构(层厚约 70 nm),晶团边界为粗的片层结构(层厚约 250 nm)。可见该合金是一种层级异质的共晶高熵合金。

根据合金的压缩应力应变曲线,结合高度变形的层状结构和断口的韧窝结构,可知材料发生了韧性断裂。在靠近断口的区域中观察到裂纹在变形的 fcc 相片层中以锯齿状扩展,且被相邻的 Laves 相偏转,表明 fcc 相片层的韧性和损伤容限比 Laves 相片层差,这种反常现象是由该合金特殊的强化机制引起的。当裂纹垂直于片层方向扩展时,裂纹尖端遇到粗的片层区会穿过脆性的 Laves 相片层被韧性的 fcc 相片层捕获;当裂纹在细的片层区扩展时,由于层厚 $h < 2r_p$ (裂纹尖端塑性区尺寸),裂纹尖端应力集中区跨过相邻的 Laves 相片层到达另一侧的 fcc 相片层中,使另一侧的 fcc 相片层优先发生了解理断裂,使得 Laves 相片层变“韧”。另外,裂纹优先在粗的片层中扩展并发生偏转,在片层取向效应下^[56],裂纹遇到不利的片层取向会改变扩展路径。在细的片层区中扩展时伴随着明显的桥接,裂纹桥接效应降低了裂纹尖端应力场强度因子,最终提高了合金的韧性。

3.3 两种合金的联系与差异

析出强化型和共晶型的 CoCrFeNiNb_x 高熵合金均有贫 Nb 的 fcc 初生相,起着增塑增韧的作用,而 2 种合金不同的 Nb 含量引起了富 Nb 相的不同,最终引起了力学性能和强化机制的差异。对于析出强化型合

金,时效处理前 Nb 存在于过饱和的 fcc 固溶体中,时效处理后存在于 γ'' 和 ϵ 析出相中,强韧化机制为固溶强化、细晶强化、共格强化、有序强化、Orowan 强化、背应力强化。而共晶型合金的富 Nb 相为初生 Laves 相,纳米尺度的 fcc/Laves 复合片层结构使合金有着优异的强韧性匹配。

4 当前研究的不足、未来研究的方向

γ'' 相析出强化的 CoCrFeNiNb_x 高熵合金中,时效处理前的组织为均匀的等轴晶^[17,20]或固溶后的粗晶^[35],时效处理时间长达 3~4 d,不利于工业应用。根据 Y. T. Chen 等^[57]的研究结果,对时效前的 Inconel 718 合金进行适当的预变形,晶内存储的位错可作为 γ'' 相的异质形核位点,有助于提高其析出速度,但同时增加了 δ 相的析出速度。如何解决 CoCrFeNiNb_x 高熵合金中 γ'' 和 δ 相的析出矛盾,以及是否还有其他更好的热机械处理工艺,都有待进一步的研究。另外,目前合金的主要强化机制为析出强化,细晶强化较为有限,这是由于细化晶粒会增加晶界面积,促进 δ 相的晶界析出^[58],降低材料的力学性能。总之,如何缩短时效处理时间,抑制 δ 相的析出,促进 γ'' 相的析出,不但是 Inconel 718 高温合金,也是 γ'' 相析出强化的 CoCrFeNiNb_x 高熵合金有待解决的重要问题。

ϵ 相析出强化的 CoCrFeNi_{2.1}Nb_{0.2} 高熵合金中, Nb 含量超过了合金的最大固溶度,组织中始终存在着少量的 Laves 相。由于 Laves 相会增加裂纹敏感性,不是一种理想的强化相,高温下能完全消除 Laves 相的高熵合金或许能获得更优异的强韧性。然而,这种高熵合金中是否还存在 γ'' - ϵ 相变,也有待进一步的研究确认。

共晶型 CoCrFeNiNb_x 高熵合金中,由于存在着晶

团结构和大量硬脆的 laves 相, 合金的室温塑性较差, 目前还没有报道适用的塑性变形方法。H. Jiang 等^[37]研究发现, CoCrFeNiNb_{0.45} 共晶高熵合金超过 800 °C 热压缩时, 强度极大地降低, 并伴随着延性的提高, 合金是否可以通过热轧变形, 有待进一步研究确认。另外, 通过特殊的制备手段, 如激光表面重熔, 或许能进一步降低共晶片层的厚度, 利用塑性共变形机制提高合金的塑性^[59], 也有待进一步的研究。

参考文献 References

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [2] Chen T K, Shun T T, Yeh J W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 188-189: 193
- [3] Hsu C Y, Yeh J W, Chen S K *et al. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2004, 35(5): 1465
- [4] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [5] Zhang Z, Mao M M, Wang J *et al. Nat Commun*[J], 2015, 6: 10 143
- [6] He J Y, Wang H, Huang H L *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 102: 187
- [7] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(18): 181 904
- [8] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(16): 6308
- [9] Bachani S K, Wang C J, Lou B S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 351
- [10] Vrtnik S, Koželj P, Meden A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 3530
- [11] Zhang Y, Zuo T, Cheng Y *et al. Sci Rep*[J], 2013, 3: 1455
- [12] Stepanov N, Tikhonovsky M, Yurchenko N *et al. Intermetallics*[J], 2015, 59: 8
- [13] Schuh B, Mendez-Martin F, Völker B *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 96: 258
- [14] Zhang D D, Wang H, Zhang J Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 87: 184
- [15] He J Y, Liu W H, Wang H *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 62: 105
- [16] Liu W H, He J Y, Huang H L *et al. Intermetallics*[J], 2015, 60: 1
- [17] He F, Chen D, Han B *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 167: 275
- [18] Sunkari U, Reddy S R, Rathod B D S *et al. Sci Rep*[J], 2020, 10(1): 6 056
- [19] He F, Wang Z, Cheng P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 284
- [20] Lu W, Luo X, Yang Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 833: 155 074
- [21] He F, Wang Z J, Shang X L *et al. Materials & Design*[J], 2016, 104: 259
- [22] Chung D, Ding Z, Yang Y. *Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 21: 1 801 060
- [23] Pickering E J, Jones N G. *International Materials Reviews*[J], 2016, 61(3): 183
- [24] Pradeep K G, Tasan C C, Yao M J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 648: 183
- [25] Guo S, Hu Q, Ng C *et al. Intermetallics*[J], 2013, 41: 96
- [26] Guo S. *Materials Science and Technology*[J], 2015, 31(10): 1223
- [27] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [28] Wang Z, Huang Y, Yang Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 94: 28
- [29] Ye Y F, Wang Q, Lu J *et al. Materials Today*[J], 2016, 19(6): 349
- [30] Wang Z, Guo S, Liu C T. *JOM*[J], 2014, 66(10): 1966
- [31] Dong Y, Lu Y, Jiang L *et al. Intermetallics*[J], 2014, 52: 105
- [32] Guo S, Liu C T. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(6): 433
- [33] Sheikh S, Mao H, Guo S. *Journal of Applied Physics*[J], 2017, 121(19): 194 903
- [34] Lu Y, Dong Y, Guo S *et al. Sci Rep*[J], 2014, 4: 6200
- [35] Zhou K, Wang Z, He F *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 35: 101 410
- [36] Lu Y, Jiang H, Guo S *et al. Intermetallics*[J], 2017, 91: 124
- [37] Jiang H, Han K M, Gao X X *et al. Materials & Design*[J], 2018, 142: 101
- [38] Jiang H, Qiao D, Lu Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 165: 145
- [39] Jiang H, Jiang L, Qiao D *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(7): 712
- [40] Han K, Jiang H, Huang T *et al. Crystals*[J], 2020, 10: 762
- [41] Chanda B, Das J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2017: 1 700 908
- [42] Chanda B, Verma A, Das J. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2018, 71(11): 2717
- [43] Lucas M S, Wilks G B, Mauger L *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 100(25): 251 907

- [44] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [45] Mishra S S, Yadav T P, Srivastava O N *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 832: 153 764
- [46] Zhang Y, Li Z, Nie P *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 44(2): 708
- [47] Miao Z J, Shan A D, Wu Y B *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(5): 1009
- [48] Sundararaman M, Nalawade S, Singh J *et al.* *Superalloy 718 and Derivatives*[J], New Jersey: Wiley, 2012: 737
- [49] Slama C, Servant C, Cizeron G. *Journal of Materials Research*[J], 1997, 12(9): 2298
- [50] Zhang H Y, Zhang S H, Cheng M. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 652-654: 1128
- [51] Galindo-Nava E I, Rae C M F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 636: 434
- [52] Azadian S, Wei L Y, Warren R. *Materials Characterization*[J], 2004, 53(1): 7
- [53] Lu Q. *Thesis for Doctorate*[D]. Columbus: Ohio State University, 1999
- [54] Brooks J W. *Sixth International Symposium on Superalloys*[C], Champion, PA, 1988
- [55] He F, Wang Z, Wang J *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 146: 281
- [56] Arata J J M, Kumar K S, Curtin W A *et al.* *International Journal of Fracture*[J], 2001, 111(2): 163
- [57] Chen Y T, Yeh A C, Li M Y *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 119: 235
- [58] Ruan J J, Ueshima N, Oikawa K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 814: 152 289
- [59] Lei Q, Ramakrishnan B P, Wang S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 706: 115

Research Development of CoCrFeNiNb_x High Entropy Alloys

Wang Yongxing, Zhang Dongdong, Zhang Jinyu, Liu Gang, Sun Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: High entropy alloys, a new type of hot-research alloy, have received extensive attention in the material industry. Taking equal atomic ratio CoCrFeNiMn as the prototype, numerous fcc-structure high-entropy alloys with excellent mechanical properties have been reported. Recently eutectic high-entropy alloys have attracted more and more attention of scientific researchers due to their excellent casting properties and comprehensive mechanical properties. In this paper, we selected the CoCrFeNiNb_x alloy system, focused on precipitation-strengthened high-entropy alloys and eutectic high-entropy alloys, and summarized the current research progress from the aspects of composition design, microstructure evolution, mechanical properties and strengthening and toughening mechanism. Finally, we analyzed the shortcomings of current research and pointed out the direction of future research.

Key words: high-entropy alloy; eutectic high-entropy alloy; mechanical properties; strengthening and toughening mechanism; research progress

Corresponding author: Liu Gang, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: lgsammer@mail.xjtu.edu.cn