B 含量对铸造 Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125} 高熵合金组织及性能的影响

张金勇^{1,2},吴宜谨¹,赵聪聪¹,陈长玖¹,张平¹,陈正¹,沈宝龙¹

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 西北工业大学,陕西西安 710072)

摘 要: 以(Fe0.25C00.25Ni0.25Cr0.125Mn0.125)100-xBx(x=8~16, at%)合金为研究对象,采用真空电弧熔炼、真空水冷铜模吸铸和真空熔融甩带的方法制备出该系列合金的铸锭、细棒和薄带。研究不同 B 含量 Fe0.25C00.25Ni0.25Cr0.125Mn0.125 高熵合金 在不同铸造工艺条件下的相组成、显微组织演变和力学性能变化。结果表明,通过控制 B 含量和冷却速率,能够实现 该体系高熵合金从 fcc 结构向非晶结构转变,制备出伪高熵合金。并且在相同的铸造工艺下,B 含量的增加能细化晶粒, 从而使得合金的强度和硬度随 B 含量增加而增大。

高熵合金自 2004 年被 Yeh 等学者^[1]提出后,成为材 料领域的一个研究热点,受到众多学者的关注,逐渐发 展为一种具有广阔应用潜力的新型高性能金属材料。依 据高熵合金的组成元素种类和晶体结构,可将其分为过 渡元素高熵合金^[2]、共晶高熵合金^[3,4]、高熵非晶合金^[5]、 难熔高熵合金^[6,7]、高熵高温合金^[8]、高熵陶瓷^[9]以及高 熵金属间化合物等^[7,10]。其中高熵非晶合金(也称伪高 熵合金)是由井上明久等学者通过研究 ZrNbCuNiAl 系 合金^[5]提出的概念。非晶形成能力一直是制备大尺寸块 体非晶合金的关键,类金属 B 元素常常被用来提高非晶 合金形成能力,在一些高熵合金体系中添加适量的 B 元 素,可以设计出伪高熵合金。如 J. Ding 等人^[11]在 FeCoNi 基高熵合金基础上通过添加适量的 B 元素设计出 FeCoNi 基伪高熵合金,该合金与传统的 Fe-B 非晶合金 相比有着更高的热稳定性,更好的非晶形成能力,更好 的机械性能及耐蚀性。在该高熵合金体系中,欲形成完 全非晶相, B 元素添加量需大于 15at%。然而由于 B 元 素价格高,为降低成本,可以添加一些过渡族元素如 Cr、 Mo、Nb 和 Mn,在低 B 含量下获得完全非晶相。如 FeCoNi-CrMo-B (B 含量≥11at%)^[12], FeCoNi-CrMoNb-B (B含量≥8at%)^[13]可以形成完全非晶相。综合目前报 道的文献, 伪高熵合金有以下几个特点^[5]: (1) 一般 具有明显的玻璃转变,并且具有较小的过冷液相区;(2) 在 DSC 曲线上通常有 2 个放热峰; (3) 非晶相的热稳 定性很高,通常在第 1 放热峰下退火 3600 s 后仍然可以 保持玻璃态结构; (4) 退火后, DSC 曲线上的第 1 放 热峰消失。

FeCoNiCrMn 是目前研究最广泛的高熵合金体系, 具有单一的fcc单相组织。近期我们在 Fe0.25C00.25Ni0.25Cr0.125Mn0.125基础上添加B设计出伪高熵 合金,当B含量9at%时可制备出完全非晶相的薄带^[14], 实验结果表明9B合金薄带具有高热稳定性,优异的软 磁性能,高硬度和好的韧性,能够弯曲180°而不折断。 为了更深刻认识和理解该伪高熵合金,有必要探讨它在 不同铸造工艺下组织和性能的演变。因此,以 (Fe0.25C00.25Ni0.25Cr0.125Mn0.125)100-xBx(x=8~16, at%)合金为 研究对象,采用真空电弧熔炼、真空水冷铜模吸铸和真 空熔融甩带的方法制备出该系列合金的铸锭、细棒和薄 带,研究不同B含量Fe0.25C00.25Ni0.25Cr0.125Mn0.125高熵合 金在不同铸造工艺条件下的相组成、显微组织演变和力 学性能变化。

1 实 验

本试验选择纯度 99.9% 颗粒状或粉末状的 Fe、Co、 Cr 、 Ni 、 Mn 、 B 作 为 原 材 料 , 按 照 (Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125})_{100-x}B_x(x= 8~16, at%)合金成

收稿日期: 2020-12-22

基金项目:中央高校基本科研业务费专项(2018GF13)

作者简介: 张金勇, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: jyzhang@cumt.edu.cn

分配料(以下分别称为 8B, 9B, 10B, 11B, 13B, 15B 和 16B 合金),利用带有电磁搅拌功能的真空电弧熔炼 炉,在高纯Ar气氛下进行合金铸锭熔炼。翻转合金锭至 少熔炼3次,获得成分均匀的纽扣状合金铸锭(母合金)。 采用电火花线切割设备将母合金铸锭分割成3份:1份通 过真空水冷铜模吸铸设备(冷却速率为100~300 K/s)将 母合金吸铸成直径2mm的细棒,1份用单铜辊甩带设备 (线速度为 45~50 m/s, 冷却速率为 10⁵~10⁶ K/s) 在真空 氛围下制成宽约为1.5 mm、厚20~30 µm的合金薄带,余 下的母合金用来研究其铸态下的组织和性能。利用 Bruker D8 ADVANCE 设备进行 X-ray diffraction (XRD) 测试,用来分析样品物相(Cu靶Kα射线源,工作条件: 45 kV, 40 mA)。采用奥林巴斯金相显微镜(OM)、场 发射扫描电镜 SEM (FESEM SU8220),观察合金在不同 铸造工艺条件下的显微结构,并通过扫描电镜附带的能 谱仪(EDS)测定合金的成分。对于合金薄带的微观组 织,采用 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜(TEM)观 察。TEM 样品通过离子减薄(液氮冷却保护)制样,制 样完毕后立即测试以防氧化。合金细棒通过电火花线切 割设备制备成直径 $\Phi=2 \text{ mm}$,高度 h=4 mm的压缩样品。 利用 Instron 5982 万能试验机在室温下进行压缩实验, 其压缩速率为 10⁻³ s⁻¹。维氏硬度计载荷为 100 g, 每个样 品按一定方向打10个点,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同 B 含量合金的相组成

研究发现高熵合金体系的价电子浓度(valence electron concentration, VEC)是影响合金能否形成面心立方相还是体心立方相的一个重要的物理参数^[10,15,16]。当7.80<VEC<9.50时为面心立方结构(fcc),4.33<VEC<7.55时呈现为体心立方结构(bcc),VEC在两者之间时将

形成fcc和bcc两种结构的混合相。对于 (Fe0.25Co0.25Ni0.25Cr0.125Mn0.125)100-xBx(x=8~16, at%)合金,随着 B 含量增加, VEC 值逐渐减小。0B~11B 合金的 VEC 值 为 8.37~7.78, 13B~16B 合金的 VEC 值为 7.67~7.51。图 1a 展示了 0B, 8B~16B 纽扣状合金铸锭(母合金)的 XRD 图谱。无 B 元素添加时,具有单一的 fcc 单相组织。 当加入 B 元素后, 合金铸锭的相组成发生变化, 在合金 基体中析出 M₂B 硼化物(比如(Fe.Co)₂B^[17]),形成 fcc+ 硼化物多相组织。通过 XRD 测试表明本实验添加 8at%~9at%的 B 元素,在基体上析出了少量的 M₂B^[14], 形成 fcc+ M_2 B 双相组织。随着 B 元素的增加, 当 B 含量 达到 10at%及以上时,除了 M2B,还出现了结构更复杂 的 $M_{23}B_6^{[18]}$,构成了 fcc+ $M_2B+M_{23}B_6$ 混合相组织。这些复 杂硼化物的出现可能是在较低的冷却速率下,由于高熵 效应,原子扩散困难造成成分偏析,导致 B 元素聚集, 形成硼化物。然而 13B~16B 合金似乎无 bcc 相形成, 这 可能是因较高的 B 含量抑制了 bcc 相的形成^[17,19]。

图 1b 为 fcc 相 (111)峰的位置与 B 元素含量的变 化曲线。可以看出,随着 B 元素的添加, (111)峰的 位置发生了向左偏移的现象。根据布拉格方程,可以推 算出合金的晶胞参数 a 的尺寸随着 B 含量添加而增大, 说明 B 的添加加重了晶格畸变。文献[6]指出在高熵合金 中添加原子尺寸较小的 H, C, B, N, O 等元素可以产 生较大的晶格畸变,这些元素导致的间隙固溶强化效果 显著大于置换固溶强化。比如,Wang 等人^[20]指出在 Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆合金中 fcc 相的晶格参数 a 随着 C 元素的添加线性增加,合金的强度也随 C 含量增加而 增大。类似地,在本研究中 B 元素的添加导致晶格畸变 造成其 fcc 相的晶胞参数增大。

从 XRD 结果分析来看(图 1a 和 1c),在较低的冷速下 10B 和 11B 合金是 *M*₂B 和 *M*₂₃B₆产生的临界区间,



图 1 0B, 8B~16B 合金铸锭的 XRD 图谱和 fcc 相(111)峰放大及相组成随 B 元素含量变化

Fig.1 (a) XRD patterns of 0B, 8B~16B alloy ingots; (b) magnified overview of (111) peak in the XRD patterns; (c) evolution of phase constitutions vs B content

• 4137 •

如果提高冷却速率,能否抑制这些化合物相的产生。这 里选择 8B~13B 合金通过水冷铜模吸铸法制备直径 2 mm 的细棒。图 2a 显示了 8B~13B 合金细棒 XRD 图谱。 8B~10B 合金除了 fcc 相外, 无其他相。11B 和 13B 合金 除了较强的 fcc 相的衍射峰, 微弱的 M_2 B 的衍射峰也被 观察到,但比起母合金其衍射峰强度降低,且未观察到 $M_{23}B_6$ 化合物的峰。因此,通过这种急冷方法,硼化物 的析出可以被抑制。继续提高冷却速率,非晶相漫散射 峰开始出现。图 2b 显示了 8B~11B 合金薄带的 XRD 图 谱。8B 合金薄带组织结构由非晶相(am)和 fcc 相组成, 而 9B~11B 合金薄带只显示出非晶相 (am) 漫散射峰。 这说明在 9at%B 含量时,通过提高冷却速率可以制备完 全非晶相合金薄带。并从图 2b 也可看出, 非晶相漫散射 峰的 20 随着 B 含量的增加而增大, 这表明 B 含量增加 有利于形成了原子堆积更紧密的非晶态相。类似的结果 也在(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.125})_{100-x}B_x(x=11~31, at%) 合金中被报道^[12]。为了进一步验证 9B 薄带的非晶相, 图 3 显示了该薄带的 TEM 照片,其中包括明场像(图 3a),选区电子衍射(SAED)(图 3a 插图)以及高分 辨透射显微镜(HRTEM)像(图 3b)。明场像显示没 有任何晶化相或者化合物的产生, SAED 花样为典型的 非晶衍射环,同样在高分辨 TEM 中,原子排布为非晶 合金典型的无序状态,也没有产生纳米尺度的晶化相,









这说明 9B 合金薄带形成了完全非晶相,低于伪高熵合 金(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.125})_{100-x}B_x(x=11~31, at%)所 需 B 元素含量的最小值(约 11at%)^[12]。

2.2 不同 B 含量合金的显微组织演变

alloy as-spun ribbon

元素 B 含量的变化不仅能改变合金的相组成,而且 能显著地影响合金的显微组织。以 9B,11B,13B 合金 为例,图4 为铸态母合金在不同放大倍数凝固组织。宏 观上,B元素含量增加起到了细化晶粒的作用,9B 合金 形成完整连贯的树枝晶显微组织(图 4a),枝晶宽度大 约为10 μm;11B 合金的枝晶逐渐减少,形成树枝晶和 胞状晶共存的组织,树枝晶粒形态也发生了较大改变, 由细长形态转变成类似雪花状形态(图 4b);13B 合金 的树枝晶几乎消失,形成尺寸非常小且致密的胞状晶粒 (图 4c)。高倍显微组织展示 9B 合金的树枝晶枝干具 有规则的形状(图 4d),11B 合金显示出短的树枝晶枝 干和胞状晶(图 4e),13B 合金显示出大量无规则胞状 晶(图 4f)。在相同的铸造条件下,B元素含量增加可 以提高形核率,且抑制了晶粒的长大。

在相同的 B 含量下,提高冷却速率,合金的显微组 织形貌也发生较大变化。图 5 显示了 9B,11B,13B 合 金细棒的凝固组织。相比图 4 来说,在相同 B 含量下, 通过提高冷却速率,晶粒更加细化。这可能是由于加快



图 4 9B, 11B 和 13B 纽扣状合金铸锭(母合金)的金相组织 Fig.4 OM images of 9B (a, d), 11B (b, e) and 13B (c, f) alloys

20 µm 20 µm

图 5 9B, 11B 和 13B 合金细棒的金相组织 Fig.5 OM images of 9B (a), 11B (b) and 13B (c) as-cast alloy rods

冷却速度增大了过冷度,加大形核驱动力,提高形核率, 从而达到细化晶粒的目的。在高倍光镜下,9B 合金是树 枝晶和胞状晶混合组织,11B 合金主要是由大量细小的 胞状晶组成,13B 合金无规则胞状晶含量继续减少。结 合 XRD 图谱(图 2),通过熔体喷铸急冷的方式,可以 推断出熔融液体凝固后形成的[fcc+M₂B]混合物的基质 (暗对比度)中,残余液相凝固成的主要树突状 fcc 相 (亮对比度)。为了分析凝固过程中合金元素分布情况, 以11B 合金细棒为例,进行扫描电镜观察和能谱分析, 其结果如图 6 所示。根据 XRD 图谱(图 2),11B 合金 细棒相组成主要是 fcc 相和少量的 M₂B 相。从 EDS 面扫 描可以看出,fcc 相中的 Fe, Co, Mn, Cr 这 4 种元素 分布较为均匀,Ni 和 B 元素出现了富集,这也表明熔炼 过程中液体金属元素分布均匀,在冷却过程中出现轻微 的元素偏析。

2.3 不同 B 含量合金的力学性能

图 7 显示了 9B~13B 合金细棒的压缩应力-应变曲线 和维氏硬度变化曲线。在压缩过程中,9B~13B 合金的 应力-应变曲线过弹性阶段后呈现出非线性变化趋势(图 7a)。该系列合金没有明显的屈服点,但表现出良好的 加工硬化现象,其均匀塑性应变超过 25%。随着 B 含量 的增加,最大抗压强度从 1480 MPa (9B 合金)增加到 1780 MPa (13B 合金)。这可能是由于随着 B 含量的增 加,晶粒尺寸变小,根据霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式可知 晶粒尺寸小其强度高。此外,当压缩应力超过最大抗压 强度后,样品开始破坏,出现了与压缩方向呈 45 °左右 的断裂界面(图 7a 插图)。同时其表面硬度也随着 B 含量的增加而增大,维氏硬度 HV 值从 9B 合金的约









图 7 9B~13B 合金细棒的压缩应力-应变曲线和维氏硬度变化曲线 Fig.7 Compressive stress-strain curves (a) and the evolution of hardness (HV) vs B content (b) for 9B~13B alloy as-cast rods

3600 MPa 增大到 13B 合金的约 4500 MPa (图 7b)。该体系的合金强度和硬度随 B 增加而增大,其原因可能是由于一部分 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。事实上,微量 B 能够提高合金的延展性和抗拉强度^[8]。9B~13B 合金条带的相组成为完全非晶相,其维氏硬度 HV 可达 6500~7100 MPa,并且具有弯

曲塑性的特征。这种非晶相处于亚稳态,研究结果^[14]表 明通过加热的方法能诱导非晶相再结晶,9B 和 10B 合 金条带的结晶过程为: $[am] \rightarrow [am'+bcc+fcc] \rightarrow [fcc];$ 11B~13B 合 金 条 带 的 结 晶 过 程 为 : $[am] \rightarrow [am'+bcc+fcc] \rightarrow [bcc+fcc+M_2B] \rightarrow [fcc+M_2B].$

3 结 论

 在慢的冷却速率下(真空电弧熔炼随炉冷却), Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125}高熵合金铸锭的相组成从 0B 合金时单相 fcc 相,到 8B~9B 合金的[fcc+M₂B]混合 相,再到 10B~16B 合金的[fcc+M₂B+M₂₃B₆]混合相;在 快速冷却下(真空水冷铜模吸铸),直径 2 mm 的 8B~10B 合金细棒为 fcc 相,11B 和 13B 合金细棒为[fcc+M₂B]相; 在激冷下(真空熔融甩带),8B 合金薄带的相为 fcc+am, 当添加 9at%B 时合金薄带已完全形成非晶相。

2) Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125}高熵合金可以通过添加B细化晶粒。同时,在相同的B含量下,提高冷却 速率也可以细化晶粒。

3) Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125}高熵合金强度和平均硬度随 B 含量增大而增大。直径 2 mm 的 9B~13B 合金细棒最大抗压强度为 1480~1780 MPa,有明显的加工硬化,塑性应变高达 25%以上。

致 谢: 感谢 A. Inoue 教授在合金设计过程中给予的建议, 感谢 中国矿业大学大型仪器设备开放共享基金和江苏省"双创团队" 项目的资助。

参考文献 References

- Yeh J W, Chen S K, Lin S J et al. Advanced Engineering Materials[J], 2004(6): 299
- [2] Tsai M H, Yeh J W. Materials Research Letters[J], 2014(2): 107

- [3] Lu Y P, Dong Y, Guo S et al. Scientific Reports[J], 2014(4): 6200
- [4] Lu Y P, Jiang H, Guo S et al. Intermetallics[J], 2017, 91: 124
- [5] Akihisa Inoue(井上明久), Kong Fanli(孔凡利), Zhu Shengli(朱胜利) et al. Journal of Hebei University of Technology(河北工业大学学报)[J], 2018, 47:1
- [6] Lv Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智锋), Huang Hailong(黄海龙) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2018, 54(1): 85
- [7] Li Jianguo(李建国), Huang Ruirui(黄瑞瑞), Zhang Qian(张 倩) et al. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics(力 学学报)[J], 2020, 52: 333
- [8] Qi Y, Cao T, Zong H et al. Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 75: 154
- [9] Oses C, Toher C, Curtarolo S. Nature Reviews Materials[J], 2020(5): 295
- [10] Ye Y F, Wang Q, Lu J et al. Materials Today[J], 2016, 19: 349
- [11] Ding J, Inoue A, Han Y et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 696: 345

- [12] Wang F, Inoue A, Kong F L et al. Acta Materialia[J], 2019, 170: 50
- [13] Wang F, Inoue A, Kong F L et al. Journal of Alloys Compounds[J], 2020, 825: 153 858
- [14] Zhao C C, Inoue A, Kong F L et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 843: 155 917
- [15] Poletti M G, Battezzati L. Acta Materialia[J], 2014, 75: 297
- [16] Singh A K, Kumar N, Dwivedi A et al. Intermetallics[J], 2014, 53: 112
- [17] Hou Lili(侯丽丽), Yao Yuhong(要玉宏), Liang Xiaoyu(梁霄羽) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2019, 48(1): 115
- [18] Wang F, Inoue A, Kong F L et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 732: 637
- [19] Chen Qiushi(陈秋实), Dong Yong(董 勇), Zhang Junjia(张俊嘉) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2017, 46(3): 651
- [20] Wang Z, Baker I, Cai Z et al. Acta Materialia[J], 2016, 120: 228

Effect of B Content on Microstructure and Properties of Casting Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125} High Entropy Alloy

Zhang Jinyong^{1,2}, Wu Yijin¹, Zhao Congcong¹, Chen Changjiu¹, Zhang Ping¹, Chen Zheng¹, Shen Baolong¹ (1. School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China) (2. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The casting $(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125})_{100-x}B_x(x=8\sim16, at\%)$ alloys were prepared by vacuum arc melting, ejection casting into a copper mold and single-roller melt-spinning. The phase composition, microstructure evolution and mechanical properties of the high entropy alloys with different B contents were studied under different casting conditions. The results show that the high entropy alloys can be transformed from fcc phase to amorphous phase by controlling B content and cooling rate. In the same casting process, the grains can be refined by adding B content, so that the strength and hardness of the alloys increase with the increase of B content.

Key words: high-entropy amorphous alloy; phase composition; microstructure evolution; mechanical properties

Corresponding author: Shen Baolong, Ph. D., School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83897715, E-mail: blshen@seu.edu.cn