

硼对铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金组织及性能的影响

李荣斌^{1,2}, 邹传乐¹, 张志奎², 张如林², 彭望君²

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

(2. 上海电机学院 材料学院, 上海 201306)

摘要: 采用冷坩埚悬浮熔炼法制备了 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x(x=0, 0.01, 0.05, 0.1)$ 系列高熵合金。利用 X 射线衍射仪、电子背散射衍射分析、扫描电子显微镜及附带的波谱仪分析了 B 的添加对 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 合金组织结构的影响, 研究了 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 合金的显微硬度、室温摩擦磨损性能及室温压缩性能。结果表明: $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 合金为 fcc 结构, 随着 B 含量的增加, fcc 相基体中晶界处 Cr_2B 析出相逐渐增多, 且 Cr_2B 相由颗粒状分布逐渐转变为连续网状分布, 致使合金的硬度、耐磨性和屈服强度均逐渐提高。可见, Cr_2B 析出相弥散强化作用显著, $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$ 综合性能更佳。

关键词: $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 高熵合金; 微量硼; 晶粒细化; 摩擦磨损

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0667-08

传统铸态高熵合金内部存在着明显的成分偏析及大量的缩孔, 且内应力在缺陷处集中, 严重影响了合金的性能。因此为了提高合金的性能, 除了热处理及轧制外, 添加适量的间隙原子 (C、N、O、B 等) 也可作为一种有效的处理方法, 其被广泛应用不仅扩宽高熵合金的成分设计空间, 还节约了合金制备成本^[1]。相关研究表明, 随着硼含量的增加, AlCoCrFeNi 合金的压缩性能呈现先增加后降低的趋势, 当加入 0.75 mol% 硼时, 合金具有最佳的抗压缩强度和软磁性能^[2]。微量硼的加入还有利于 $\text{Al}_{19}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{41}$ 共晶高熵合金电阻率的提高, 减少涡流损失, 提高合金的软磁性能^[3]。其次, 在硼元素添加对 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeMnNi}$ 高熵合金耐腐蚀性能的影响研究中发现, 第二相和基体之间表面积增加导致合金耐腐蚀性随着硼含量的增加而减弱^[4]。再次, 在 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiB}_x$ 多主元高熵合金的组织结构和力学性能研究中, 发现硼元素的加入细化了枝晶组织, 适量的硼还可提高合金的抗拉强度^[5], 但是合金塑性大幅度降低, 硼添加过多, 还导致晶间偏析严重。因此, 在前述研究的基础上, 本实验降低 Al 含量, 通过在单相 fcc 结构的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金中添加微量 (0~0.1) mol% 硼元素, 降低偏析严重的问题, 引入第二相使合金在原来韧塑性好的基础上进一步得到强化, 研究硼含量对单一面心立方结构的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 合金组织、力学性能及耐磨性能的影响。

1 实验

本次实验采用高纯度 99.99% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Fe-5%B (质量分数) 块体为原料, 在氩气保护下采用冷坩埚悬浮熔炼 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x(x=0, 0.01, 0.05, 0.1, \text{摩尔比})$ 高熵合金, 表 1 为不同硼含量合金成分。

选用 BRUKER D8 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 配 Cu 靶, 进行物相分析, 扫描范围 $20^\circ\sim 100^\circ$ 。采用 S-3400N 钨灯丝扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金组织形貌, 并用 SEM 附带的波谱仪 (wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDS) 测定合金成分。机械抛光后的样品, 经 10% 高氯酸乙醇溶液电解抛光 30 s 后进行电子背散射衍射 (EBSD) 测试分析。

线切割获取 $\Phi 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 样品, 用 HXD-1000 数字式显微硬度仪对合金进行硬度测量, 试验载荷 100 g, 保荷时间 10 s, 每个试样不同区域测试 12 个点, 去掉最大值和最小值, 剩余 10 个点的平均值作为硬度值。利用 Gleeble3180 热模拟试验机对合金进行室温压缩性能测试, 样品尺寸为 $\Phi 3\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 圆柱体, 应变速率为 $1\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$, 应变 0.8, 每组样品选取 3 个进行测试。合金室温摩擦磨损实验在 RTEC 型摩擦磨损试验机上进行, 对磨材料为直径 9.525 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球, 样品尺寸 $\Phi 30\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 圆形薄片, 实验参数设置: 转数 $n=300\text{ r/min}$, 时间

收稿日期: 2022-02-23

基金项目: 上海市地方院校能力建设项目 (21010500900); 上海大件热制造工程技术研究中心 (18DZ2253400)

作者简介: 李荣斌, 男, 1969 年生, 博士, 教授, 上海电机学院材料学院, 上海 201306, 电话: 021-38223822, E-mail: rblesh@126.com

表 1 铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 合金成分

x	Al	Co	Cr	Fe	Ni	B	Total
0	6.98	23.26	23.26	23.26	23.26	-	100
0.01	6.96	23.20	23.20	23.20	23.20	0.23	100
0.05	6.90	22.99	22.99	22.99	22.99	1.15	100
0.1	6.82	22.73	22.73	22.73	22.73	2.27	100

$t=30$ min, 载荷 $L=100$ N, 摩擦半径 $r=3.5$ mm.

2 分析及讨论

2.1 高熵合金相结构分析

图 1 为铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x(x=0, 0.01, 0.05, 0.1)$ 高熵合金 XRD 图谱和 (111) 晶面衍射峰放大图。结果表明, $x=0$ 时, 合金具有单一面心立方 (fcc) 结构, 见

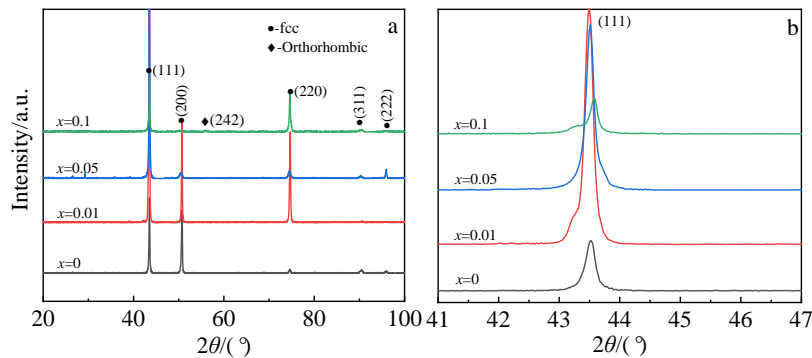


图 1 铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x(x=0, 0.01, 0.05, 0.1)$ 高熵合金 XRD 图谱及 (111) 晶面衍射峰放大

Fig.1 XRD patterns of the as-cast $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x(x=0, 0.01, 0.05, 0.1)$ high-entropy alloys (a) and magnification of (111) plane patterns (b)

2.2 高熵合金显微组织及成分分析

图 2 为铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 高熵合金 EBSD 晶粒分布图。当 $x=0$ 时, 图 2a 所示, 合金晶粒粗大, 为柱状胞晶^[11]; $x=0.01$ 时, 如图 2b, 合金晶粒尺寸略有增大, 但硼含量增至 $x=0.05$ 时, 图 2c 中晶粒细化显著, 当 $x=0.1$ 时, 晶粒细化程度进一步提升, 如图 2d 所示。结合图 3 中晶粒尺寸统计结果可见, 随硼含量增加, 合金中粗晶粒逐渐细化, 细晶粒尺寸增加且数量不断增多, 其中 $100 \mu\text{m}$ 以下小晶粒数量增加。图 3a 中晶粒平均尺寸为 $1196.67 \mu\text{m}$, 而图 3b 中平均晶粒尺寸增大到 $1257.82 \mu\text{m}$, 原因是: 一方面, 晶界处分布大量颗粒状析出物, 与晶界处于交互状态, 晶界面积增加, 导致界面能升高, 为晶界迁移提供了驱动力; 另一方面, 分散相粒子的分布又加大了晶界迁移的阻力, 故晶粒尺寸的变化趋势主要在于驱动力与阻力的作用结果^[12]。图 3c 和图 3d 中晶粒平均尺寸分别细化到 661.01 和 $503.81 \mu\text{m}$, 这是因为硼含量的增加, 硼原子沿着晶界扩散, 凝固时形核率提高,

图 1a, 与 Shun 等人^[6]研究结果一致。

加入硼元素后, $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 合金基体仍为 fcc 结构。而 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 合金为 fcc+bcc 两相构成^[5], 可见 Al 的含量对 bcc 相的形成作用显著, 减少 Al 的添加, 使 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 获得了单相 fcc 结构, 可进一步优化合金塑性。当 $x=0.1$ 时, 在 $2\theta=55.8^\circ$ ((242) 晶面) 处, 存在正交结构 Cr_2B 的衍射峰^[7], 晶格常数 $a=0.4275 \text{ nm}$, $b=0.7452 \text{ nm}$, $c=1.4795 \text{ nm}$ ^[8]。图 1b 可知, 添加硼后, (111) 晶面衍射峰强度逐渐减弱, 峰位先向左偏移 (小角度) 后逐渐向右偏移 (大角度)。因为随硼含量增加, 硼原子在晶体中的溶解度逐渐增大, 晶格畸变程度加剧, 导致漫反射效应增强, 故衍射峰强度逐渐降低; 同时硼原子又以间隙固溶方式存在于 fcc 的基体中, 使晶格常数增大, 引起小角度偏移, 随 B 含量增加, 产生硼化物析出^[9-10], 衍射峰发生大角度偏移。

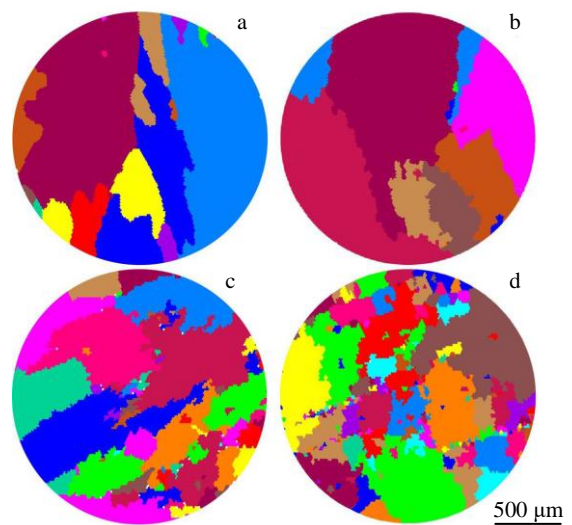


图 2 铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 合金 EBSD 的晶粒分布图

Fig.2 Grain distribution of as-cast $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ alloys obtained by EBSD: (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.05$, and (d) $x=0.1$

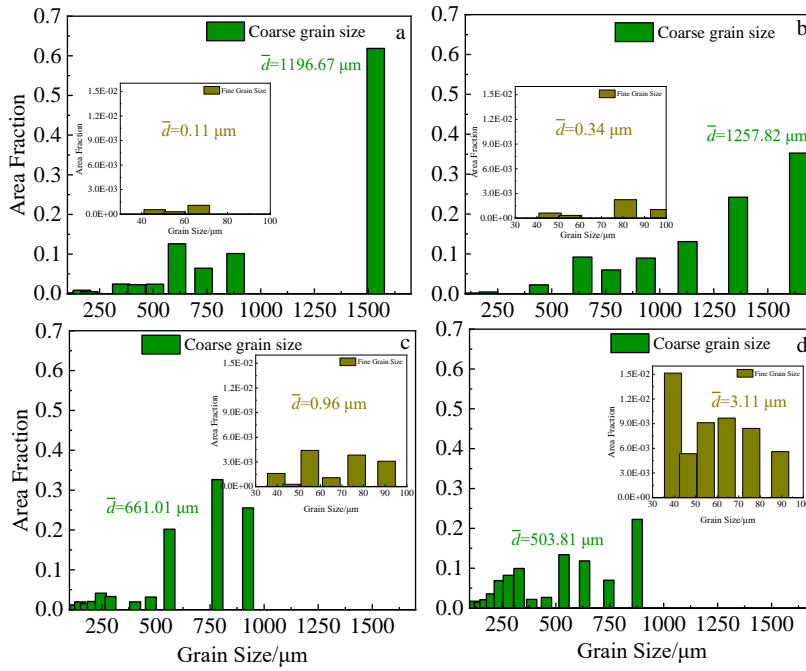


图 3 铸态 $\text{Al}_0.3\text{CoCrFeNi}_x$ 合金晶粒尺寸统计

Fig.3 Statistics of grain size for as-cast $\text{Al}_0.3\text{CoCrFeNi}_x$ alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.05$, and (d) $x=0.1$

从而抑制晶粒的长大^[13]。

图 4 为冷坩埚悬浮熔炼 $\text{Al}_0.3\text{CoCrFeNi}_x$ 高熵合金 SEM 照片。如图 4a、4b 可以看出，当未添加硼元素时，高熵合金由大量不规则柱状胞晶组成。当 $x=0.01$ 时，从图 4c 中可见分布有较多颗粒状析出物（直径范围 $1.7\sim 7.5\ \mu\text{m}$ ），且集中分布于晶界处，见图 4d，因为在凝固过程中，初生相 fcc 相先凝固，残余液体中次生相硼化物后凝固，随时间延长，二者逐渐长大，初生相逐步将次生相排挤至晶界处^[14-15]。当硼含量继续增加， $x=0.05$ 时，合金的组织发生了明显的变化，由柱状胞晶

转变为树枝晶，如图 4e 所示，在枝晶间处硼化物的形态主要为棒状结构，整体呈现出不连续的网状结构，而枝晶内部分布有少量的颗粒状析出物，如图 4f 中箭头 5 所指。当硼含量增加至 $x=0.1$ 时，图 4g 和 4h 中明显可见，枝晶间处聚集的硼化物进一步增加，由图 4e 中不连续的网状结构变为图 4g 中连续的网状结构，且晶内分布的颗粒状析出物更加稀少。

为进一步明确添加不同硼含量合金的物相组成，利用波谱（WDS）进行了微区成分分析。表 2 为高熵合金各元素的名义成分及 WDS 分析结果，未加入硼元素时，

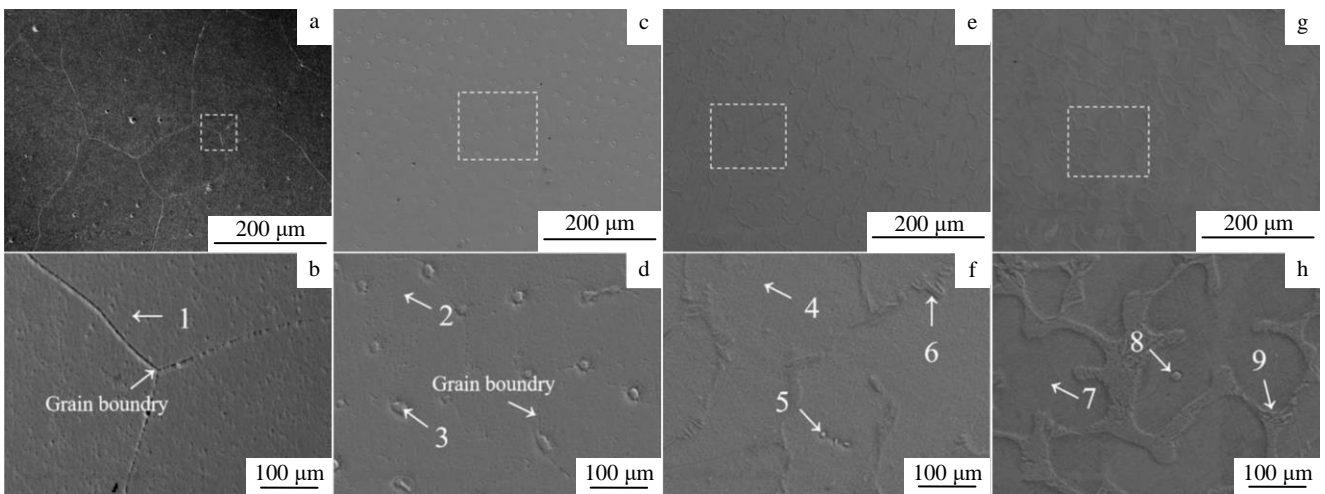


图 4 铸态 $\text{Al}_0.3\text{CoCrFeNi}_x$ 合金 SEM 照片

Fig.4 SEM images of as-cast $\text{Al}_0.3\text{CoCrFeNi}_x$ alloys: (a, b) $x=0$, (c, d) $x=0.01$, (e, f) $x=0.05$, and (g, h) $x=0.1$

表 2 图 4 中各点化学成分

Table 2 Chemical composition of points 1-9 in Fig.4 (at%)

Fig.4	Point	Al	Co	Cr	Fe	Ni	B
Fig.4b	1	7.29	22.87	23.42	22.88	23.54	-
Fig.4d	2	5.18	22.59	22.70	22.62	22.75	4.16
	3	4.67	18.55	26.25	18.40	18.34	13.80
	4	5.42	22.42	22.55	22.24	22.44	4.93
Fig.4f	5	3.46	15.16	36.96	14.55	12.89	16.98
	6	2.35	11.07	42.13	10.68	11.02	22.57
	7	6.17	23.48	21.77	23.42	23.90	1.25
Fig.4h	8	5.38	21.21	20.09	21.01	20.95	11.35
	9	5.19	18.96	24.40	18.76	18.99	13.70

图 4b 中 1 区晶粒内成分与名义成分相差不大。结合 XRD 结果，1 区域为 fcc 基体。随着硼元素的加入逐渐增多，表 2 中数据结合图 4 中 3、5、6、8、9 区，可以看出 Cr

的含量大约是 B 含量的 2 倍，由此可以推断图 4 中的析出相为 Cr₂B，这与 XRD 中得出的结果相符。

图 5 为 Al_{0.3}CoCrFeNiB_x 高合金的 WDS 元素面扫描，可以看出，Al_{0.3}CoCrFeNi 合金中 Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 元素分布不均匀，可能是熔炼时，出现了成分偏析的情况，如图 5a 所示。合金中添加微量硼元素后，图 5b、5c 和 5d 可以看出，基体相富含 Al、Co、Fe 和 Ni，颗粒状及棒状的析出相富含 Al、Cr 和 B，消除了元素偏析，这归因于刚开始凝固时，硼原子半径较小，起初固溶到枝晶内部，但由于硼的固溶度有限，当硼含量继续增加，即被排斥到枝晶间区域，形成硼的富集区^[16]，又因为 Cr 和 B 具有较大的负混合焓（见表 3），易于结合。前人研究发现 Al_{0.5}CoCrFeNiB_x(x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3) 合金微观组织为树枝晶，且枝晶间存在针状 β 相和岛状 α1 相；随着硼含量增多，一方面，在 fcc+bcc 基体上富集高强度的 Cr、B 化合物 β 相，导致塑性大幅度下降，另一方面，Al、Ni、Cr 元素富集，产生严重成分偏析的 α1 相^[5]。可见，B 元素的添加量对第二相的析出和

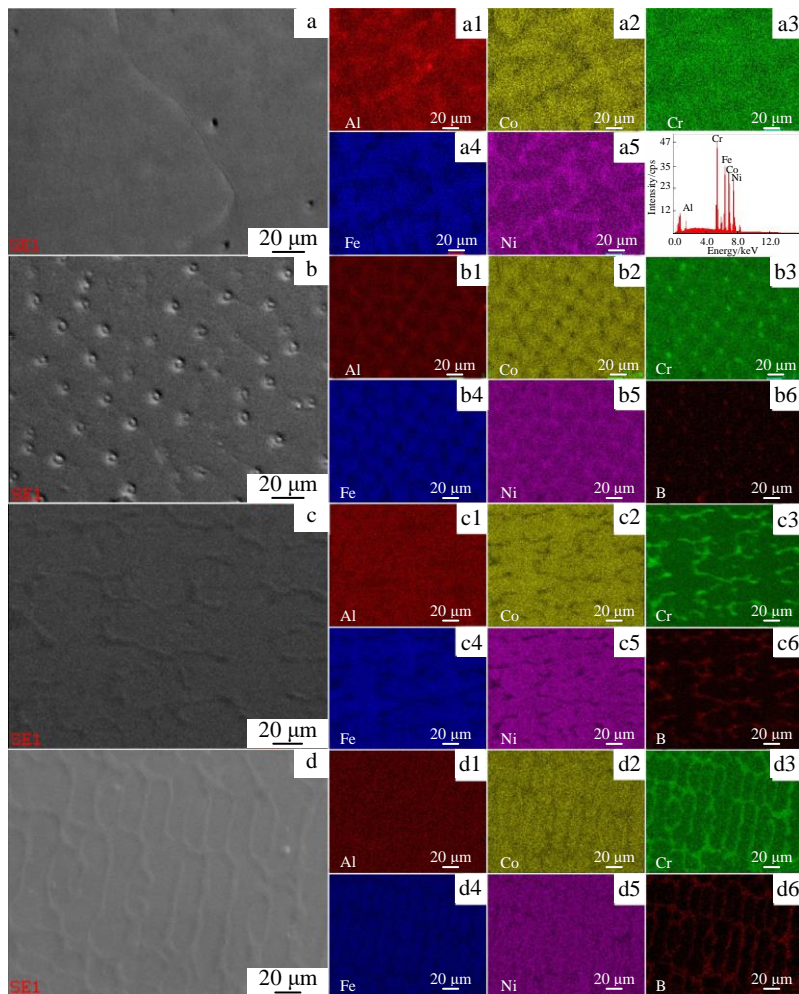


图 5 铸态 Al_{0.3}CoCrFeNiB_x 合金元素 WDS 面扫描

Fig.5 WDS mappings of as-cast Al_{0.3}CoCrFeNiB_x alloys: (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.05, and (d) x=0.1

表 3 不同元素之间的混合焓

Table 3 Enthalpy of mixing between different elements (kJ mol^{-1})^[17]

Element	Al	Co	Cr	Fe	Ni	B
Al	-	-18.8	-9.9	-11.1	-22.3	0.1
Co	-	-	-4.5	-0.6	-0.2	-24.2
Cr	-	-	-	-1.5	-6.7	-31.4
Fe	-	-	-	-	-1.6	-26.5
Ni	-	-	-	-	-	-23.6
B	-	-	-	-	-	-

合金元素的偏析影响颇大, 微量硼的添加可以有效改善成分偏析, 调控析出相的形态和分布。如图 5 中 b3、b6、c3、c6、d3 和 d6 所示, 随硼含量的增加由弥散分布的颗粒状结构变成不连续的网状结构, 最后变为连续的网状结构。根据 XRD 及 WDS 的分析结果可知, 该物质为 Cr_2B 析出相, 从表 3 中原子的二元混合焓可知, Cr 和 B 之间的混合焓为 $-31.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, 当负混合焓较大时, 原子之间具有较强的吸引力, 原子结合更加紧密, 原子间距变短, 内能降低, 从而促进 Cr 和 B 原子在固溶体中偏聚^[18]。

2.3 高熵合金的硬度及耐磨性能分析

图 6 为铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 高熵合金磨损量曲线, 摩擦系数曲线, 及硬度与磨损率曲线。从图 6a 中可见不同合金磨损前后质量损失的趋势, 随硼含量的增加, 磨损量逐渐降低, 由此推断出 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$ 合金耐磨性最好。为了验证实验结果的可靠性, 结合图 6b 室温下的摩擦系数曲线进一步分析, 当 $x=0$ 时, 合金的摩擦系数为 0.73, 随着硼的增加, 当 $x=0.1$ 时, 摩擦系数降低到 0.22。上述结果表明, 硼含量增加, 摩擦系数降低, 耐磨性提高, 与图 6a 中的磨损量结果相符。图 6c 为不同成分合金的硬度与磨损率关系曲线图, $x=0$ 时, 合金磨损率为 $7.51 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$, 而当 $x=0.1$ 时, 合金磨损

率为 $4.50 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$, 降低了 40.1%, 硼的添加有利于提高合金的耐磨性能^[19]。

图 6c 中硬度与磨损率成反比, 与 Archard 理论相一致^[20], 表明随着硼含量的增加, 硬度升高, 耐磨性增强。当 $x=0.05$ 时, 合金硬度 2254 MPa 相比于无硼合金 1697.4 MPa 提高 32%, 在 $x=0.1$ 时, 合金硬度最高达 2274.6 MPa 这主要是由于析出相弥散强化和硼元素固溶强化的共同作用^[21]。在凝固过程中, B 的原子半径更小, 作为间隙原子固溶到 fcc 结构的固溶体中, 起到固溶强化效果, 使合金塑性降低, 强度提高; 随硼含量的增加, Cr_2B 析出相的数量、形态与分布方式显著不同, 如图 5 所示, 由起初的颗粒状逐渐转变为不连续网状结构, 直至 $x=0.1$ 时晶界处形成的连续网状析出相。前人研究表明, Cr_2B 的维氏硬度高达 200606 MPa^[22], 且该硬质硼化物在合金变形过程中会阻碍位错移动, 从而提高合金性能^[16]。 $x=0.05\sim 0.1$ 时, 图 6c 中合金硬度虽呈现上升趋势, 但硬度值相差不大, 这主要受 3 方面的影响: 一方面, 受到弥散强化和固溶强化作用; 另一方面硼含量增多, 晶粒细化越显著, 根据金属学原理, 晶粒细化既可提高合金的强度, 也可改善合金的塑性; 第三, 铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 高熵合金基体为 fcc 单相组织, 该相塑性好、硬度低^[23]。

室温摩擦磨损实验数据经多次测量后取平均值, 得出磨痕宽度 l , 并计算出磨球总路程 S 为 197.8 m。通过计算体积变化量、磨损率、体积磨损量和耐磨性 (公式 (1)、(2) 和 (3))。根据表 4 中计算出体积磨损量及耐磨性的数据可看出 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 的体积磨损量和耐磨性最低, $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$ 的体积磨损量和耐磨性 (0.18 mm^{-3}) 最高, 与实际实验中的耐磨性规律一致。

体积变化量计算公式^[24]:

$$\Delta V = \pi D l^3 / 6d \quad (1)$$

其中, D 为磨痕直径 (mm), l 为磨痕宽度 (mm), d 为磨球直径 (mm)。

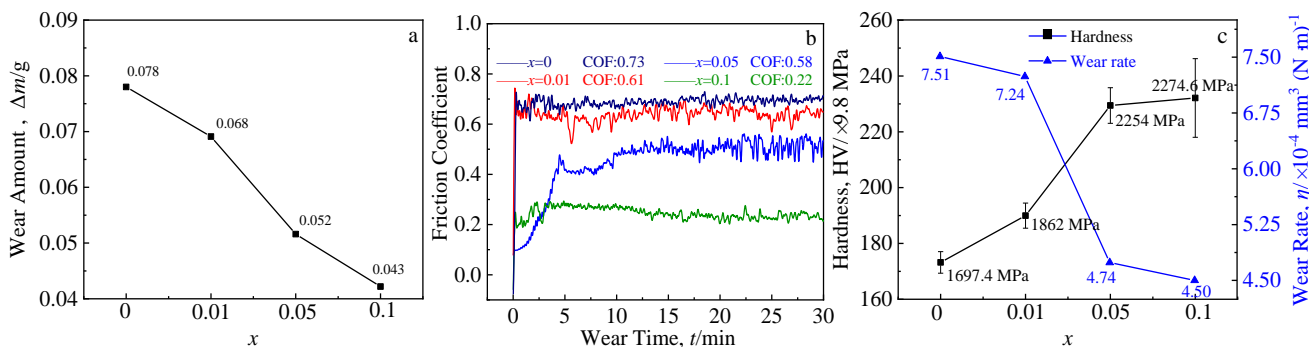
图 6 铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ 高熵合金磨损量曲线、摩擦系数曲线及硬度和耐磨性曲线Fig.6 Wear properties curves of as cast $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ high entropy alloys: (a) wear amount; (b) friction coefficient curves at room temperature, and (c) microhardness and wear rate curve

表 4 室温摩擦磨损 Al_{0.3}CoCrFeNiB_x 样品相关参数

Table 4 Parameters of friction and wear for Al_{0.3}CoCrFeNiB_x samples at room temperature

<i>x</i>	0	0.01	0.05	0.1
Wear mark width, /mm	3.38	3.34	2.90	2.85
Volume wear/mm ³	9.96	8.84	6.64	5.47
Wear resistance/mm ⁻³	0.10	0.11	0.15	0.18

磨损率计算公式^[24]:

$$\eta = \Delta V / FS \quad (2)$$

其中, η 为磨损率; ΔV 为体积变化量; F 为载荷 (N); S 为总摩擦距离 (m)。

体积磨损量及耐磨性计算公式^[25]:

$$W_v = W_w / \rho \quad \varepsilon = 1 / W_v \quad (3)$$

其中, W_v 为体积磨损量 (mm³); W_w 为质量磨损量 (g); ρ 为合金密度; ε 为耐磨性 (mm⁻³)。

2.4 高熵合金室温压缩性能分析

图 7 为铸态 Al_{0.3}CoCrFeNiB_x 合金在应变速率 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 下的室温压缩真实应力-应变曲线, 可见该系列合金均具有较长塑性变形阶段, 且随硼含量增加, 强度明显提高, 然而 $x=0.05$ 和 $x=0.1$ 时, 压缩应变超过 0.4 后, 合金压缩强度缓慢降低, 且 $x=0.1$ 的合金软化效果更为明显。综合前人关于微量 B 元素对 Ni-Al 二元系合金压缩性能的研究结果^[26-29], 初步推断是因固溶于晶格内的 B 原子减弱了 Ni-Al 共价键强度, 导致 Peierls 力降低引起的基体软化效应超过了过饱和 B 原子富集于晶界所引起的强化作用。在今后的研究中对微量 B 元素的高熵合金中的软化问题应给予更多关注和深入研究。

对比表 5 中抗压缩强度和屈服强度的实验数据可知, 静态压缩过程中, 抗压缩强度随硼的添加量而增加。 $x=0.01$ 时合金的抗压缩强度为 Al_{0.3}CoCrFeNi 合金的 1.4 倍, 然而随着硼添加量的进一步增加合金的抗压缩强度变化较小, $x=0.1$ 时较 $x=0.01$ 时仅提高了约 2.5%。 $x=0.01$ 时, 合金晶内弥散分布有大量颗粒状硼化物析出相, 对压缩过程产生的位错运动起到了钉扎作用^[30]; 而 $x=0.05$ 时, 合金晶界处析出了大量不连续网状结构的硼化物析出相, 晶界处的原子有利于晶粒细化, 提高晶界内聚力, 导致合金的强度及塑性均提高^[31]。当 $x=0.1$ 时, 合金在晶界处析出了更多连续粗大网状结构的硼化物析出相, 相比于 $x=0.05$ 时不连续的网状结构更加不易变形, 一方面, 晶界处的网状结构割裂了合金的基体, 破坏了基体的连续性, 降低了合金的韧性, 有利于合金强度提升^[32]; 另一方面: 晶粒细化程度提高, 晶粒尺寸变小, 根据 Hall-Petch 理论可知, 晶粒尺寸越小, 强度越高^[33-34]。因此, $x=0.1$ 合金压缩性能优于 $x=0.05$ 合金。由表 5 中合

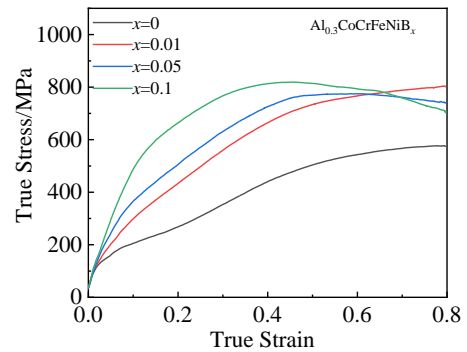


图 7 铸态 Al_{0.3}CoCrFeNiB_x 高熵合金室温压缩应力-应变曲线

Fig.7 Room temperature compressive stress-strain curves of as-cast Al_{0.3}CoCrFeNiB_x high entropy alloys

表 5 Al_{0.3}CoCrFeNiB_x 合金压缩性能

Table 5 Properties of compression for Al_{0.3}CoCrFeNiB_x samples at room temperature (MPa)

<i>x</i>	0	0.01	0.05	0.1
Compressive strength	587±0.4	809±5.0	791±12.3	830±1.4
Yield strength	308±3.3	540±2.0	658±0.2	808±1.5

金屈服强度可知, 与 $x=0$ 相比, $x=0.01$ 时, 合金的屈服强度显著提高; 当 $x=0.1$ 时合金屈服强度高达 808 MPa, 是未添加硼合金的 2.6 倍。可见, 硼的添加能大幅度提高合金的压缩强度, 硼原子的固溶强化和硬质硼化物的析出强化协同作用显著^[35]。

3 结 论

1) 含 B 合金中, Al 均匀分布, 晶内富集 Fe、Co、Ni 元素, 晶间富集 Cr、B 元素; 当硼添加量 $x=0.05$ 时, 合金微观组织形貌由不规则的柱状胞晶变为树枝晶, 随硼含量的增加, 晶粒细化作用更为显著。

2) 随硼含量的增加, fcc 相基体中晶界处 Cr₂B 析出相逐渐增多: $x=0.01$ 时呈颗粒状弥散分布, $x=0.05$ 时为不连续网状分布, $x=0.1$ 时转变为连续的网状分布。

3) 硼的添加使得合金的硬度及耐磨性更加优异, Al_{0.3}CoCrFeNiB_{0.1} 合金的硬度及耐磨性达到最高, 分别为 2274.6 MPa 和 0.18 mm⁻³。

4) 随硼含量的增加, 合金的抗压缩强度整体呈现上升趋势, 屈服强度显著提高, $x=0.1$ 时, 抗压强度高达 808 MPa, 较未添加硼合金提升了约 1.6 倍; 硼原子的固溶强化和硬质硼化物的析出强化协同作用突显。

参考文献 References

[1] Hong Da(洪 达), Wang Hebing(王和斌), Hou Longgang(侯陇刚) et al. Nonferrous Metal Science and Engineering(有色金属科学

- 与工程[J], 2020, 11(6): 71
- [2] Chen Qiushi, Dong Yong, Zhang Junjia *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*[J], 2017, 46(3): 651
- [3] Feng Junjie, Gao Shuo, Han Kun *et al.* *China Foundry*[J], 2017, 14(6): 461
- [4] Wang Hui, Wang Tao. *Materials Science and Technology*[J], 2021, 37(7): 738
- [5] Cai Jianbin(蔡建宾), Wu Yujian(吴宇建), Zhang Dongdong(张冬冬) *et al.* *Rare Metals and Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2011, 39(4): 37
- [6] Shun Taotsung, Du Yuchin. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 478(1): 269
- [7] Irina V, Kireeva Yuriy I, Chumlyakov Zinaida V *et al.* *Metals*[J], 2020, 10(9): 1149
- [8] Ferrari V, Wolf W, Zepon G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 1235
- [9] Xie Yaqian(谢亚茜), Chen Yexin(陈业新), Ma Xingxing(马星星). *Journal of Shanghai University, Natural Science Edition*(上海大学学报, 自然科学版)[J], 2021, 27(2): 280
- [10] Dong Yong, Lu Yiping, Kong Jiaorun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 573(10): 96
- [11] Wang W R, Wang W L, Wang S C *et al.* *Intermetallics*[J], 2012, 26(7): 44
- [12] Su Yong, Tian Sugui, Yu Huichen *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2014, 45(1): 79
- [13] Hu Genxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2015: 206
- [14] Du Wendong(杜文栋). *Study on Solidification Microstructure and Properties of Multicomponent Alloys*(多主元合金的凝固组织和性能研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2018
- [15] Ying Zechen(应泽辰), Gao Niu(高 妞), Xie Lunjie(谢伦杰) *et al.* *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2021, 41(8): 944
- [16] Jiang Yue(姜 越), Li Xiuming(李秀明), Zhou Guangtai(周广泰) *et al.* *Powder Metallurgy Materials Science and Engineering*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2020, 25(5): 403
- [17] Wu Wanfei(伍万飞). *Research on Microstructure and Properties of Boron High Entropy Alloys*(含硼高熵合金的组织性能研究)[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2016
- [18] Li Rongbing(李荣斌), Long Wenyu(龙文宇), Zhang Zhixi(张志玺) *et al.* *Hot Working Process*(热加工工艺)[J], 2021, 50(14): 1001
- [19] Hsu Chin-You, Yeh Jien-Wei, Chen Swe-Kai *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(5): 1465
- [20] Khruschov M M. *Wear*[J], 1974, 28: 69
- [21] Li Xiuming(李秀明). *Effect of Element B on Microstructure Evolution and Properties of CrFeCoNiTi_x High Entropy Alloy*(B元素对 CrFeCoNiTi_x 高熵合金组织演变和性能影响)[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2021
- [22] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C *et al.* *Materials Research Letters*[J], 2015, 3(2): 95
- [23] Hou Lili, Liang Xiaoyu, Yao Yuhon *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(10): 3203
- [24] Zhang Qi(张 棋). *Study on Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of AlTiNiCuCo_x High Entropy Alloy at High Temperature*(AlTiNiCuCo_x 高熵合金高温抗氧化性及耐蚀性研究)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019
- [25] Wang Zhenting(王振廷), Meng Junsheng(孟君晟). *Friction and Wear Resistant Materials*(摩擦磨损与耐磨材料)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2013: 49
- [26] Qian X R, Chou Y T. *Journal of Materials Science*[J], 1992, 27: 1036
- [27] Qi Yihui(齐义辉), Li Hui(李 慧), Han Ping(韩 萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 887
- [28] Li Hui(李 慧). *Effects of Trace Elements C and P on Microstructure and Mechanical Properties of NiAl Base Alloy*(微量元素 C、P 对 NiAl 基合金显微组织和力学性能的影响)[D]. Jinzhou: Liaoning University of Technology, 2007
- [29] Lv Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智锋). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(11): 1553
- [30] Yang Jing(杨 静). *Effects of Grain Refinement and Precipitation Strengthening on Mechanical Properties of Al_{0.1}CoCrFeNi High Entropy Alloy*(细化晶粒及析出强化对 Al_{0.1}CoCrFeNi 高熵合金力学性能的影响)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019
- [31] Dai Qixun(戴起勋), Chen Xiaonong(程晓农). *Metallography*(金属材料学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 35
- [32] Jae Bok Seol, Jae Wung Bae, Li Zhiming *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 3(18): 30 269
- [33] Liu W H, Wu Y, He J Y *et al.* *Scr Mater*[J], 2013, 68: 526
- [34] Guo Dezhou, Song Shuangxi, Luo Ruichun *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2018, 121: 145
- [35] Feng Junjie, Gao Shuo, Han Kun *et al.* *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2021, 31: 1049

Effect of B Addition on Microstructure and Properties of As-cast $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ High Entropy Alloy

Li Rongbin^{1,2}, Zou Chuanle¹, Zhang Zhixi², Zhang Rulin², Peng Wangjun²

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(2. School of Materials Engineering, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

Abstract: $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.1$) high entropy alloys were fabricated by cold crucible levitation melting. The effect of addition of B on the microstructures of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ alloys were studied using X-ray diffraction, electron backscatter diffraction, scanning electron microscopy with wavelength dispersive X-ray spectroscopy. The microhardness, friction and wear properties and compression properties of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ alloys at room temperature were analyzed. The results show that $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy is fcc structure. With increasing B content, the Cr_2B precipitated phase increases gradually at the grain boundaries of fcc phase matrix, and the Cr_2B phase gradually changes from granular distribution to continuous network distribution, resulting in the alloy microhardness, wear resistance and yield strength are gradually improved. It can be seen that the precipitation of Cr_2B has significant dispersion strengthening effect, and the comprehensive performance of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$ is better.

Key words: $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiB}_x$ high-entropy alloys; trace B; grain refinement; friction and wear

Corresponding author: Li Rongbin, Ph. D., Professor, School of Materials Engineering, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, P. R. China,

Tel: 0081-21-38223822, E-mail: rblesh@126.com