Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}高熵合金的微结构与 力学性能

刘帅宾¹,翟秋亚¹,刘 洋¹,叶建林²,徐锦锋¹

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院,陕西西安 710048; 2. 西安优耐特容器制造有限公司,陕西西安 710201)

摘要: 高熵合金以其优异的力学和物化性能,被誉为下一代重点发展的合金材料。文中通 过真空电弧炉熔制合金,利用OM、XRD、SEM、EDS、显微硬度计和万能试验机等分析测 试,研究分析了Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}(*x*=0,2,4,6,8,10,12,14)多主元合金的 微观结构和力学性能。结果表明:在宽泛的钛含量范围内,合金的基体相始终保持单一的 FCC结构,凝固形态以树枝晶为特征。随着Ti含量增加,晶间η相析出数量增多,合金的相 组成由单相FCC固溶体向FCC固溶体加少量晶间η-(Ni,Co)₃Ti的复相结构过渡,固溶体形 态则由细小的等轴晶向粗大的树枝晶转变,相应地合金的显微硬度和屈服强度趋于升高, 而塑韧性下降。合金性能值域较宽,显微硬度为HV197~510,屈服强度为171~1065 MPa。 其中Ti₁₀Ni₃₂Co₃₂Fe₁₃Cr₁₃高熵合金的塑性应变大于50%,显微硬度达HV483,屈强服度达到 870 MPa,是综合性能优异的高强度高熵合金材料。 **关键词:**高熵合金;FCC结构;微观组织;力学性能

传统合金一般以一种元素作为主组元,其含量通常 > 50%,通过添加其他元 素经熔炼、烧结或其他方法组合而成具有金属特性的材料^[1]。高熵合金的出现打破 了传统合金的设计理念,一般由五种以上主要元素构成,每种元素的摩尔含量在 5%~35%之间^[2-3],称之为多主元高熵合金。根据热力学原理,主元数目越多,混乱 度越大,因此高熵合金具有较高的混合熵,更容易生成具有简单立方结构的固溶体 组织。这种特殊的合金相结构赋予了高熵合金优异的综合力学性能和物化性能。目 前,高熵合金的研究主要集中在合金系的设计^[4-5]、合金相组成分析和性能表征^[6-7]、 凝固过程分子动力学模拟^[8]、高熵合金制备方法以及高熵合金的工程应用预测^[9]等 方面。这些研究为高熵合金新材料的研发奠定了良好的理论和技术基础。Fang W等 人¹⁰⁰研究发现,Co₃₅Fe₁₅合金具有优异的强度和延展性。Co、Fe、Ni同属第四周期过 波族元素,具有相近的原子半径和良好的互溶性。Co与第四副族元素Ti结构相同, Fe、Ni与第六副族元素Cr具有良好的互溶性。这些元素之间多数可以达到两两互 溶,容易形成简单的固溶体结构,有利于获得Ti-Fe-Ni-Cr-Co多主元高熵合金。本文 基于高熵合金制备原理,以高塑性Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅合金为基础成分,通过添加Ti制成 Ti_x[Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅]_{100-x}高熵合金,探究Ti含量对Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}高熵合金组 织和性能的影响规律。

1 试验条件及方法

试验用母合金和高熵合金选用纯度99.99%的Ti、Fe、Co、Ni、Cr高纯金属熔配 而成,样品质量约5 g。母合金的化学成分为Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅,Ti元素在母合金中的添 加量分别为x=0,2,4,6,8,10,12,14(x为摩尔比)。参照文献[11]计算方法, 经计算,含钛Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}均满足高熵合金形成准则,为典型的高熵合

作者简介: 刘帅宾(1996-),男,硕 士研究生,主要从事高熵 合金及其应用研究。E-mail: 1738027552@qq.com 通讯作者: 翟秋亚,女,教授,E-mail: qiuyazhai@xaut.edu.cn

中图分类号:TG13 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2021) 02-0200-06

基金项目:

陕西省自然科学基金重点 项目(2018JZ5016)。 收稿日期: 2020-07-21收到初稿, 2020-10-14收到修订稿。 金。采用WK-II型非自耗真空熔炼炉熔制合金锭,炉内 真空度为10³ MPa。放置金属原料时,应遵循熔点由低 到高的顺序依次放入坩埚内,以确保每种金属完全熔 透。为了使合金熔化均匀,每个合金锭经翻转后重复 熔炼5~6次。

采用标准金相技术制备金相试样,用Olympus GX-71型光学显微镜观察合金的微观组织,用附带EDS 能谱仪的JSM-6700F型扫描电子显微镜分析高熵合金的 组织形貌和微区化学成分。用XRD-7000型X射线衍射仪 分析合金的物相组成。用TUKON2100半自动显微维氏 硬度计测试合金的硬度,加载载荷为100g,保压10s。 在HT-2402-100kN万能试验机上进行室温压缩力学性能 测试,应变速率为0.5mm/min,变形量为50%。

2 结果及讨论

2.1 Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅母合金的微观结构

图1是Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅母合金的XRD图谱。从中可 以看出,Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅合金的微观组织由具有面心立 方(FCC)结构的固溶体组成。四个锐峰所对应的晶面 指数分别为(111)、(200)、(220)、(311),通 过布拉格公式(Bragg formula)计算得到合金的晶格常 数a=3.562Å。这种特殊的主元成分和微观结构有助于 获得5主元以上的多主元高熵合金。

图2为Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅合金的微观组织。可以看 出,Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅合金的凝固组织以等轴晶为特征, 晶粒尺寸约在80~100 μ m。这说明,合金在凝固过程 中,由于Fe、Co、Ni、Cr四种元素原子半径相差不 大,且具有相似的电负性,同时具有较低的混合焓和 高的混合熵有利于FCC结构的形成。

单一相的FCC结构使合金具有优异的塑韧性。 Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅合金在压缩过程中,当变形量为75%时 仍未发生断裂,合金具有极好的塑韧性。但是合金的 硬度却不高,仅有HV197,这是因为组元间原子半径 相近,并没有产生较大的晶格畸变之故。

Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}多主元合金的微 观结构与力学性能

2.2.1 Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) 100-x 合金的微观结构

图3是Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}(x=0, 6, 8, 14)合金的XRD图谱。可以看出,x=0和x=6合金均为 简单的FCC结构,而x=8和x=14合金中除了FCC固溶体 衍射峰之外,还出现了新相 η 的衍射峰。随着Ti含量 的增加,合金的相组成从单相FCC固溶体向FCC固溶 体+ η -(Ni,Co)₃Ti金属间化合物复相结构转变。除 此之外,随着Ti含量的增加,固溶体的衍射峰向左有 轻微的偏移,固溶体的晶格常数从3.562Å逐渐增大到 3.615Å,这是由于Ti原子半径较大,固溶过程会产生较大的晶格畸变,从而使固溶体的衍射峰发生了左移。同时衍射峰形变钝化,有"馒头峰"的趋势,推测有非晶相出现。



图1 Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅合金XRD 图谱 Fig. 1 XRD spectrum of $e_{15}Co_{35}Ni_{35}Cr_{15}$ alloy



图2 Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅合金显微组织 Fig. 2 Microstructure of Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅ HEA



图3 Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x} (x=0, 6, 8, 14) 合金的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) $_{100-x}$ (x=0, 6, 8, 14) HEAs

202 11 11 FOUNDRY 试验研究

图4为Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}合金的显微组 织。图4a为x=0时的四元母合金Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅为尺寸 80~100 μ m的单相FCC等轴晶组织,图4b为x=2的五元 合金组织。通过对比可见,少量Ti的加入,合金的微结 构尚未发生变化,但晶粒明显细化,呈现出等轴晶与 柱状晶混合组织。在x=4合金由发达枝晶组成,初现高 熵合金固有的编纹形貌特征,如图4c示。随着Ti含量持 续增大,合金的凝固组织以树枝晶为特征,晶粒尺寸 变大,枝晶间距先增大后减小,结合图3的XRD分析结 果可知,在x>8%合金中有 η 相出现。这是因为随着添 加Ti含量的增大,合金由中熵向高熵转变,呈现出高 熵特征,高熵效应有助于抑制形核,使得晶粒尺寸变 大。Ti元素在固溶于FCC固溶体的过程中,发生了一定 程度的元素偏析,随着Ti含量的进一步增大,Ti元素在 合金中的偏析程度加剧,达到固溶极限后,部分Ti原子 被排斥到晶间,由于Ti元素与Ni和Co的混合焓较大, 分别为-35 kJ/mol和-28 kJ/mol^[12],因而与Ni、Co元素 化合形成了少量的η-(Ni,Co)₃Ti相。枝晶间距先增 大后减小,可能与合金高熵化引起的形核率减少、η 相析出数量增多和元素偏析加剧有关。

图5为高熵合金的微观组织二次电子像。表1为合金相各微区化学成分(at.%)EDS测试结果。从表中



(a) x=0; (b) x=2; (c) x=4; (d) x=6; (e) x=8; (f) x=10; (g) x=12; (h) x=14 图 4 Ti_x (Ni₃₅Co₃₅Fe₁₅Cr₁₅)_{100-x}合金的微观组织 Fig. 4 Microstructure of Ti_x (Ni₃₅Co₃₅Fe₁₅Cr₁₅)_{100-x} alloys



(a) x=0; (b) x=2; (c) x=4; (d) x=6; (e) x=8; (f) x=10; (g) x=12; (h) x=14 图5 Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) 100-x 合金的 SEM 图像 Fig. 5 SEM image of Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) 100-x alloys

可以看出,母合金成分与EDS测试结果出入不大。随着Ti含量的增加,x=6对应的合金中呈现出典型的树枝晶结构,枝晶(DR)是FCC固溶体,含有的主要成分为Fe、Co、Ni和Cr四种元素以及少量的Ti,而晶间(ID)Ti含量稍有增加,这是因为Ti原子半径大,除部分溶解之外,还有部分在凝固过程中被排挤到晶间。图5e、f、g、h分别为x=8、x=10、x=12和x=14合金对应的二次电子像。枝晶(DR)各元素的含量都在5%~35%之间,形成了简单FCC固溶体,而枝晶间(ID)是由许多板条状结构和黑色相组成,枝晶间的析出相主要由Ni、Co和Ti元素组成,且Ni、Co和Ti元素的含量在一定程度上遵循(Ni+Co):Ti为3:1的比例关系,结合XRD结果可知 η相为(Ni,Co)₃Ti相。

2.2.2 Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}合金的力学性能)
2.2.2.1 显微硬度

图6为该合金的平均硬度随Ti含量的变化。可以看 出,合金硬度随着Ti含量的增加显著增大,从HV197陡 升至HV510。其主要原因:一方面,大原子半径的Ti加 入会引起晶格畸变,使得固溶强化作用增强;另一方 面,随着Ti含量的增加,硬性的晶间η-(Ni,Co)₃Ti 相数量增多,第二相强化效果增强。

2.2.2.2 室温压缩性能

图7为Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}合金的室温压缩应 力-应变曲线。试样规格为Φ4 mm × 6 mm,在压缩试 验过程中,由于x=0合金压缩变形到0.75仍然没有发生 断裂,因此,采用应变0.5测其抗压强度。从图7可以看 出,当应变为0.5时, $x \leq 10\%$ 对应的合金都没有发生断 裂,表明合金具有优异的塑性;而x > 10%对应的合金却 发生了断裂,断裂压缩率分别为0.40和0.34。这说明随 着Ti含量的增加,合金的塑性明显降低。

图8为合金的屈服强度和抗压强度随Ti含量变化 曲线。图中,当应变为0.5时,合金的屈服强度在171~ 1 065 MPa,抗压强度在1393~2 895 MPa,说明合金的 屈服强度和抗压强度随着Ti含量的增加而升高。另外, 断裂合金(*x*=12、*x*=14)的断裂强度明显下降,结合 图4、图5及表1可知,随着Ti含量的增加,在FCC基体 中形成了更多硬脆性的晶间(Ni₃Ti、Co₃Ti)相,其结 构与FCC晶格差异大,在界面处产生易位错塞积,增 加了位错密度,从而增加了位错的启动难度和滑移阻 力,在提高合金强度的同时,显著地降低了合金的塑 韧性。

2.2.2.3 断口形貌

图9为合金压缩断口二次电子像。图9a、b分别为 x=12和x=14合金的断口形貌。从图9a可以看出, x=12

表1 Ti _x (Fe ₁₅ Co ₃₅ Ni ₃₅ Cr ₁₅) _{100-x} 合金各微区EDS分材	ī结果
Table 1 EDS analysis results of Ti _x (Fe ₁₅ Co ₃₅ Ni ₃₅ Cr ₁₅) 100-x
allovs in various regions	at/%

	• 0					
Ti的含量	点位	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
x=0	1	0	17.13	15.70	34.82	32.25
x=2	2	3.02	16.24	15.50	32.79	32.44
<i>x</i> =4	DR	3.47	17.14	16.03	33.04	33.01
	ID	4.71	16.73	15.85	31.89	30.83
	Ti-rich phase	37.43	12.86	11.85	19.49	18.65
<i>x</i> =6	DR	6.62	11.61	14.27	30.16	33.34
	ID	12.18	13.83	12.47	30.08	30.36
x=8	DR	8.73	19.79	18.52	25.67	26.28
	ID					
x=10	η -phase	19.70	6.00	8.19	31.04	34.07
	Ti-rich phase	66.65	4.83	4.68	10.97	12.88
	DR	6.24	12.84	16.79	33.29	30.84
	ID					
x=12	η -phase	20.18	9.83	8.47	30.08	30.36
	DR	8.73	19.79	18.52	25.67	26.28
	ID	14.24	10.74	12.82	32.52	29.69
x=14	DR	15.60	14.22	13.70	29.11	27.36
	ID	20.56	11.13	10.65	28.27	29.38



图6 Ti_x(Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅)_{100-x}合金的平均硬度、 枝晶硬度和枝晶间硬度的变化





图7 Ti_x(Ni₃₃Co₃₅Fe₁₅Cr₁₅)_{100-x}合金的压缩应力-应变曲线 Fig. 7 Compressive stress-stain curves of Ti_x(Ni₃₅Co₃₅Fe₁₅Cr₁₅)_{100-x} alloys

204 转造 FOUNDRY 试验研究

合金的压缩断口由众多细小的剪切面组成,第二相粒 子阻挡位错运动而形成了微观剪切带。随着剪应力的 增加,微观剪切带在晶界处发展成微观裂纹,导致载 荷承载面积的减少,最终聚合成宏观裂纹。另外,断 口形貌中存在明显的山脊状花样,并且整个断口规则 有序,平齐光亮。在轴向静压力过程中不同晶粒沿着 多个滑移系滑移,样品压缩后的断口呈现45°角,属 典型剪切断裂。从图9b还可以看出,合金的断口形貌 仍然为山脊状花样,只是相较于*x*=12合金那样,没有 连续规则且山脊状花样被拉长,说明在轴向静压力作 用下,滑移速度在增加,而滑移程度在减小,塑韧性 在降低。由于η相的增多,会产生更多的裂纹源,裂 纹更易于晶界处萌生,降低了合金的塑韧性。



图8 Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) $_{100,x}$ 的屈服强度和抗压强度 Fig. 8 Yield strength, compressive strength curves of Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) $_{100,x}$ alloys



(a) x=12 (b) x=14图9 Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) 100-x 合金压缩断口形貌 Fig. 9 Compression fracture morphologies of Ti_x (Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅) 100-x alloys

3 结论

(1) $Fe_{15}Co_{35}Ni_{35}Cr_{15}$ 合金具有单一的FCC结构,固溶体形态以细小的等轴晶为特征,合金具有高塑性低硬度特性;随着Ti含量增加,Ti_x($Fe_{15}Co_{35}Ni_{35}Cr_{15}$)_{100-x}合金相结构从单相FCC结构转变为FCC+ η -(Ni+Co)₃Ti复相结构,合金的组织形态从等轴晶向典型的树枝晶转变。

(2)随着Ti含量的增加,Ti_x[Fe₁₅Co₃₅Ni₃₅Cr₁₅]_{100-x}合金的强度指标均显著增大,塑性下降。当设置应变量为50%时,Ti含量为12%和14%的合金,在压缩时发生断裂,压缩率分别为40%、34%,断口形貌呈山脊状,断裂方式属切断。

(3) Ti₁₄Ni₃₀Co₃₀Fe₁₃Cr₁₄合金的硬度值最高达到HV510,屈服强度最高达到1065 MPa,Ti₁₀Fe₁₃Co₃₂Ni₃₂Cr₁₃合金 在具有高塑性(应变量>50%)的同时,又具有高强度,综合性能优良。

参考文献:

- [1] 郭娜娜,高绪杰,王亮,等.高熵合金相形成规律与合金设计[J].特种铸造及有色合金,2019,39(10):1072-1076.
- [2] QIU X W, ZHANG Y P, LIU C G. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTix high-entropy alloy coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 282–286.
- [3] 曲明洋,李廷取,颜丙辉,等. AlxCoFeNiMo高熵合金的结构演变及力学性能 [J]. 铸造,2020,69 (1):11-15.
- [4] 刘源,陈敏,李言祥,等. Cr含量对AlTiFeNiCuCr_x多主元高熵合金凝固模式和微观结构的影响 [J]. 特种铸造及有色合金,2008

(S1): 87–89.

- [5] ZHOU Y J, ZHANG Y, WANG Y L, et al. Microstructure and compressive properties of multicomponent Al_x (TiVCrMnFeCoNiCu) 100-x high-entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 454–455: 260–265.
- [6] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21 (6) : 433-446.
- [7] 刘源,陈敏,李言祥,等. Al_xCoCrCuFeNi多主元高熵合金的微观结构和力学性能 [J]. 稀有金属材料与工程,2009,38 (9):1602-1607.
- [8] 邱克强, 厉虹, 孙晶, 等. Cu₆₆Ti₃₄非晶合金凝固过程的分子动力学模拟 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (9): 2151–2156.
- [9] 杨晓宁,邓伟林,黄晓波,等.高熵合金制备方法进展[J].热加工工艺,2014,43(22):30-33.
- [10] FANG W, CHANG R, ZHANG X, et al. Effects of Cobalt on the structure and mechanical behavior of non-equal molar Co_xFe_{50-x}Cr₂₅Ni₂₅ high entropy alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 723: 221–228.
- [11] 徐锦锋,郭嘉宝,田健,等.基于焊缝金属高熵化的钛/钢焊材设计与制备 [J].铸造技术,2014,35 (11):2674-2676.
- [12] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. Materials Transactions, 2005, 46 (12): 2817–2829.

Microstructure and Mechanical Properties of $Ti_x(Fe_{15}Co_{35}Ni_{35}Cr_{15})_{100-x}$ High Entropy Alloys

LIU Shuai-bin¹, ZHAI Qiu-ya¹, LIU Yang¹, YE Jian-lin², XU Jin-feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China; 2. Xi'an Younite Container Manufacturing Co., Ltd., Xi'an 710201, Shaanxi, China)

Abstract:

High entropy alloy is considered as the next generation of key development alloy materials due to its excellent mechanical and physicochemical properties. In this study, the microstructure and mechanical properties of $Ti_{x}(Fe_{15}Co_{35}Ni_{35}Cr_{15})_{100-x}$ multi-component alloy were characterized by OM, XRD, SEM, EDS, microhardness tester and universal testing machine. The results show that in a wide range of Ti content, the matrix phase of the alloy always keeps a single FCC structure, and the phase morphology features dendrite. With increasing Ti content, the amount of intergranular η phase precipitation increases; the phase constituent of the alloy changes from single FCC solid solution to FCC solid solution with a small amount of intergranular η -(Ni,CO)₃Ti. The morphology of solid solution transforms from fine equiaxed crystal to coarse dendrite. Accordingly, the micro-hardness and yield strength of the alloy tend to increase, while the toughness decreases. The alloy has a wide range of properties, the micro-hardness is HV 197-510 and the yield strength is 171–1 065 MPa. $Ti_{10}Ni_{32}Co_{32}Fe_{13}Cr_{13}$ high entropy alloy has more than 50% plastic strain, HV 483 micro-hardness and 870 MPa yield strength. It is a high-strength high-entropy alloy with excellent comprehensive properties.

Key words:

high entropy alloy; FCC structure; microstructure; mechanical properties