

Al_xCoFeNiMo 高熵合金的结构演变及力学性能

曲明洋, 李廷取, 颜丙辉, 索忠源

(吉林化工学院材料科学与工程学院, 吉林吉林 132022)

摘要: 采用真空电弧熔炼法制备了一系列Al_xCoFeNiMo合金 ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0$)。采用X射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、万能试验机以及显微维氏硬度计, 研究了铝元素含量变化对试样的晶体结构、显微形貌、成分、压缩性能和硬度的影响。结果表明, 随着铝含量的增加, 晶体结构从最开始的由富 (Co、Fe、Ni) 的FCC和 μ 双相组成, 逐渐转变成FCC、 μ 和富 (Al、Ni) 的BCC的三相结构, 最后转变成BCC和 μ 双相结构。CoFeNiMo合金具有较好的综合力学性能, 其抗压强度为1 997.8 MPa, 塑性应变为17%。随着铝含量从 $x=0$ 逐渐增加到 $x=1.0$, 抗压强度先增大后减小, 维氏硬度值从HV458单调增加至HV750。分析认为, Al元素的固溶强化作用和FCC相转变为BCC相是合金强化的重要原因。

关键词: Al_xCoFeNiMo高熵合金; 结构转变; 力学性能; 合金设计

传统的合金制备方法通常是以一种或两种主要元素作为主元素, 添加少量强化元素制备^[1-2], 这是因为多种主合金元素所组成的合金会导致大量金属间化合物的形成, 从而造成复杂的微观结构和较差的力学性能。然而, 高熵合金的出现打破了这个传统, 中国台湾叶筠蔚教授将其定义为: 主元素不少于5种、每种主元的摩尔分数在5%~35%之间。研究发现, 该类合金的晶体结构一般均为简单的固溶体结构, 如FCC结构、BCC结构、HCP结构或FCC与BCC相的混合物结构。但是美国空军实验室Senkov博士和田纳西大学的Egami教授认为NbMoTaW和ZrNbHf等三、四主元等原子比合金也是典型的高熵合金, 因为其具备简单的固溶体结构, 以及明显高于传统合金的熔化熵和混乱熵。因此高熵合金的定义尚存争议。但是无论如何, 相比于传统合金, 高熵合金具有超高的力学性能, 如低密度、超高硬度、优异的抗压强度、良好的高温力学性能、优异的低温延性和断裂韧性、超顺磁性和超导性。同时, 部分高熵合金中存在的析出相可以起到增强合金强度和抗蠕变性能的作用^[3]。因此, 高熵合金可以作为一种特殊的候选材料, 通过在大范围内调整合金成分, 满足不同使用条件下的性能要求。

在元素周期表中Co、Fe、Ni均属于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。而Al具有较大的原子半径, 固溶后有助于降低合金密度、防止氧化, 同时具备提高强度和抗蠕变等优点^[4-6]。例如, 在CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr中完全用Al代替Cr, 可以显著降低密度10.1%, 同时在298 K和1 273 K时的屈服强度分别保持在2 000 MPa和745 MPa, 在室温和高温下都能获得很高的比屈服强度^[7-8]。同时, 在许多高熵合金的研究中也发现, Mo在室温和高温下有利于合金的强度和高温抗氧化性。因此, 本研究用非自耗真空电弧熔炼法制备了一系列Al_xCoFeNiMo合金, 系统研究了Al含量变化对含Mo的高熵合金室温下组织结构、抗压性能和硬度的影响, 并阐述了强化机制。

1 试验材料及方法

将纯度均在99.9%以上的高纯金属颗粒经称重、超声清洗后, 放置于WK-II型

作者简介:

曲明洋(1984-), 男, 讲师, 从事有色金属改性方面的研究。E-mail: 35269465@qq.com

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

01-0011-05

收稿日期:

2019-07-26。

非自耗真空电弧熔炼炉中, 放置顺序从上到下熔点依次降低。抽真空压力低于 5×10^{-3} Pa时, 通入高纯氩气作为保护气氛, 然后将原料反复熔炼5次以保证其内部成分的均匀性。最终制备出名义成分为 $\text{Al}_x\text{CoFeNiMo}$ 的合金纽扣锭 ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0 , 分别用Al0、Al0.3、Al0.5、Al0.8和Al1.0表示)。样品的晶体结构特征使用X射线衍射(XRD), 扫描范围为 $20^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。试样经抛光和王水腐蚀后, 采用金相显微镜和装配Oxford Aztec 2.3能谱仪(EDS)的Zeiss EVO MA10型扫描电子显微镜分析其微观组织形貌和成分分布。采用HV-10000Z维氏硬度计测定试样室温硬度, 选取载荷9.8 N, 持续时间15 s, 在每个试样上测定7个点, 求取平均数值作为硬度值。采用电火花线切割法制备尺寸为 $\Phi 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱压缩试样, 在 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 应变速率下, 用WDW-50M万能试验机测定其室温压缩性能。

2 试验结果与分析

2.1 晶体结构

铸态的 $\text{Al}_x\text{CoFeNiMo}$ 合金的X射线衍射图如图1所示。通过将衍射图谱与标准PDF数据库对比后发现, 所有试样均至少由两相构成。其中Al0、Al0.3合金由FCC相和一种复杂结构的金属间化合物相两相构成。对比标准卡片发现, 该化合物相与 Co_7Mo_6 相衍射峰相对应, 说明这是一种具有复杂晶体结构的拓扑密堆相, 在高温合金中常常起到提高热稳定性的作用, 但也会一定程度上割裂基体, 降低材料强度和塑性^[9-11]。卢平等^[12]在研究铸态 AlCrFeNiMo_x 高熵合金时发现随Mo含量的升高会生成 FeCrMo 的拓扑密堆相。这是因为Mo具有较大的原子半径, 溶入到FCC相中会造成很大的晶格畸变, Mo含量超出FCC相的溶解度后就会形成复杂晶体结构的拓扑密堆 μ 相。

当 x 接近0.5时, (110)和(200)晶面的出现标志着BCC结构的出现, 同时FCC相衍射峰相对强度明显减弱, 此时合金由FCC+BCC+ μ 三相构成, 这说明随着Al含量的增加, 促进了BCC相的产生, 抑制了FCC相的形成。当 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 时, 30° 左右的位置出现了结构有序BCC相的(100)晶面反射, 此时FCC相的衍射峰几乎消失, 说明Al含量增加促使一部分无序的BCC结构相向有序BCC转变, 这在前人的研究中也发现了类似的现象^[4]。此时, 合金主要由BCC相和 μ 相构成。结果表明, Al元素的加入对 $\text{Al}_x\text{CoFeNiMo}$ 合金的晶体结构产生一定影响, 能够促进BCC相的形成。

2.2 微观结构和能谱分析

图2和图3分别为经王水腐蚀后铸态 $\text{Al}_x\text{CoFeNiMo}$

合金的金相照片(OM)和扫描电子显微镜图像(SEM)。从图2中可以看出, 随着Al含量的增加, 铸态合金的金相组织形貌并未发生明显改变, 均为典型的亚共晶组织。如图2a、b所示, Al0和Al0.3合金由白色柱状树枝晶以及含有白色相和黑色短杆相的相间分布的共晶组织构成。随着Al含量继续增加, 柱状树枝晶逐渐转变为胞状树枝晶, 颜色由白色转变为深色。根据XRD的分析结果可以推断, 包含柱状树枝晶和共晶白色区域应为FCC相, 共晶组织中的黑色短杆相为 μ 相, 当 $x \geq 0.5$ 时, 即图2c-e中的深色的胞状树枝晶为BCC相。

为了进一步确认合金组织中各相的成分分布, 利用EDS分别对上述的白色树枝晶和白色共晶区(图3中A)和黑色共晶短杆相区(图3中B)进行了成分分析, 结果见表1。将EDS分析与XRD的结果相结合可以得出, A区富含Fe、Co、Ni元素, 因此应为FCC相, 而B区富含Fe、Co、Mo元素, 应为 μ 相, Fe和Co的元素比接近1:1, 因此可以认为其由Fe-Mo和Co-Mo二元体系中两种金属间相 Fe_7Mo_6 和 Co_7Mo_6 的混合物组成, 由于二者具有相同的晶体结构, 且具有几乎相同的晶格参数^[8-9]。因此, 在试样中出现相可以被视为 $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ ^[11]。

图3c为Al0.5合金的SEM图像。由表1可知, 随着Al含量升高, A区和B区的Al含量均有所升高, 然而与A区相间的部分胞状树枝晶(表示为C)成分中的Al、Ni含量却明显高于A和B区, 这表明此区域成分有别于FCC相和 μ 相, 结合XRD分析中可知, 此时合金中出现BCC相, 因此可以推测富Al、Ni区应含有BCC相。叶筠蔚等人^[13]在研究 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 合金时发现, 枝晶生长过程中, Al、Ni元素的原子会从枝晶区逐渐向晶间区偏聚, 最终在FCC的枝晶间区凝固为BCC结构, 这与我们的试验结果相符。

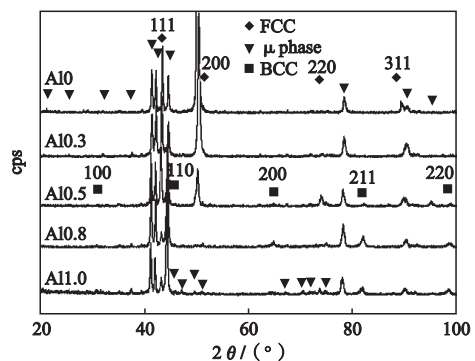


图1 铸态 $\text{Al}_x\text{CoFeNiMo}$ 高熵合金的X射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the as-cast $\text{Al}_x\text{CoFeNiMo}$ high entropy alloys

然而，当Al含量继续增大时，EDS分析表明，此时A区的化学成分与Al0和Al0.3合金不同，由富含Fe、Co、Ni元素转变为富含Al、Ni元素，结合XRD分析，此时树枝晶和非 μ 相共晶区应该从FCC相转变为BCC相。此外，随着Al含量增加，A区的Al含量由

9.26增加到34.26，增量较大，而B区中Al含量从3.45增加到10.27，增量较小，而Mo元素的含量从FCC的20.56降到BCC相中的5.56，下降较多。这一现象说明 $Al_xCoFeNiMo$ 合金中Al元素更容易溶于FCC相中，促进FCC相转变为BCC相，而在 μ 相中的溶解度较小。

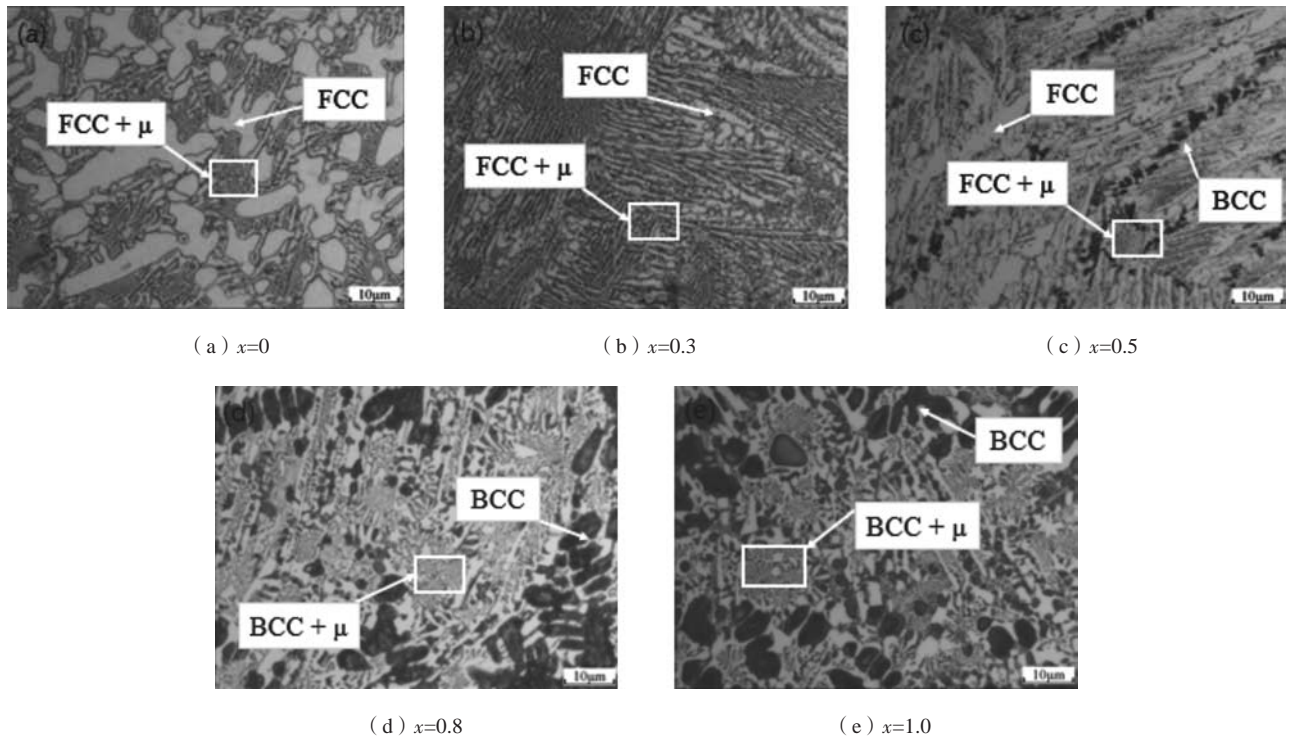
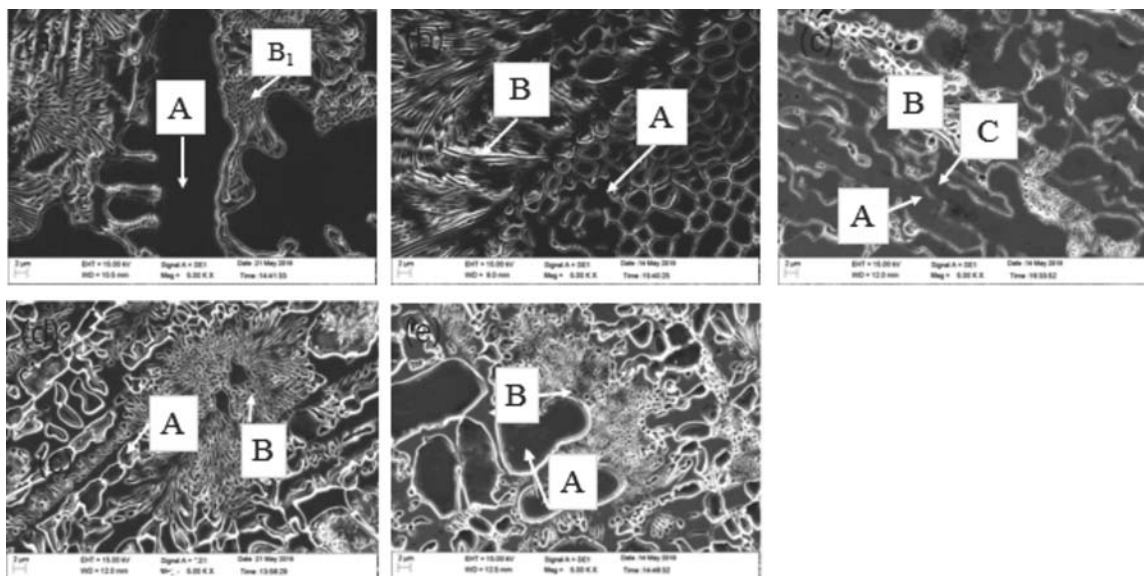


图2 $Al_xCoFeNiMo$ 合金的金相照片
Fig. 2 OM images of $Al_xCoFeNiMo$ alloys



(a) $x=0$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.8$; (e) $x=1.0$

图3 $Al_xCoFeNiMo$ 合金的SEM图像
Fig. 3 SEM images of $Al_xCoFeNiMo$ alloys

造成上述结果的原因可由二元混合焓解释。Al-Co、Al-Ni、Al-Fe、Al-Mo的混合焓如表2^[14]所示。可见，Al-Ni的化学混合焓明显低于其他组元的二元混合焓，由此可以得出Al的加入使得Al、Ni易于结合团聚，进而从富Fe、Co、Ni的FCC相中夺取Ni原子，形成富Al、Ni的BCC相，也使剩余的三种元素结合，形成富Fe、Co、Mo的 μ 相。

2.3 常温压缩强度

图4为Al_xCoFeNiMo合金的室温压缩应力-应变曲线（由于Al1.0合金脆性较大，无法测试，因此其中不包含Al1.0压缩曲线）。随着铝含量的增加，抗压强度和屈服强度开始呈上升趋势，后期呈下降趋势，塑性应变呈下降趋势。

当 x 值从0增加到0.3时，可以发现抗压强度从1 997.8 MPa增加到2 137.5 MPa，此时合金抗压强度最高，塑性应变从17%左右下降到3%。当铝含量由 $x=0.3$ 增加到 $x=0.8$ 时，抗压强度从2 137.5 MPa显著降低到1 206 MPa，塑性应变从3%显著降低到0。AlCoFeNiMo合金几乎没有塑性，Al0合金的塑性应变最大值为17%，抗压强度最大值为2 137.5 MPa。Al0合金综合力学性能较好的原因主要是富Fe、Co、Ni相中Mo原子固溶强化。尽管 μ 相是一个硬脆相，但是作为主要合金相FeCoNi相是FCC结构，该晶体结构具有很多的滑移系，表现出一定的延展性，因此塑性主要发生在FCC结构中，而存在于晶间的短杆状的 μ 相作为强化相，增强了基体的强度。Al含量的增加导致固溶强化，抑制FCC相析出，促进BCC相生成，使综合力学性能变差。

2.4 硬度

图5为Al_xCoFeNiMo合金的维氏硬度曲线。随着铝元素含量的增加，维氏硬度从HV458增加到HV750。拟合直线为 $Y_{HV}=277.5x+451$ ，其中 Y_{HV} 为维氏硬度， x 为Al_xCoFeNiMo合金中Al的含量。硬度升高的原因与影响抗压强度的原因相似，受Al固溶强化的影响导致。

3 结论

(1) 由XRD、OM、SEM的测试结果可知，随着Al含量的增加，合金从具有FCC + μ 双相结构逐渐转变成FCC + μ + BCC三相结构，最后转变成BCC + μ 双相结构，合金组织形貌为典型的亚共晶组织，其由白色树枝晶FCC相，黑白相间共晶组织构成，其中白色区域为共晶FCC相，共晶黑色短杆相为复杂结构的拓扑密堆相(Fe, Co)₇Mo₆相，即 μ 相。随着Al含量的增加，富Fe、Co、Ni树枝晶和共晶的FCC相会逐渐转变为富Al、Ni的BCC相。这是由于Al-Ni的化学混合焓明显低

表1 图3中Al_xCoFeNiMo合金不同区域的EDS结果
Table 1 EDS results of different regions of Al_xCoFeNiMo alloys in Fig.3

合金	谱点	成分w _B /%				
		Al	Co	Fe	Ni	Mo
Al0	A	-	26.85	25.62	26.97	20.56
	B	-	19.67	22.07	15.25	43
Al0.3	A	9.26	25.26	26.56	24.31	14.62
	B	3.45	17.29	19.82	18.62	40.81
Al0.5	A	12.41	24.99	22.79	26.72	13.09
	B	5.64	18.8	20.83	10.91	43.82
	C	25.18	19.17	17.39	26.75	11.51
Al0.8	A	26.16	16.96	19.65	29.97	7.26
	B	7.58	19.8	19.84	9.84	42.94
Al1.0	A	34.26	12.72	18.05	29.4	5.56
	B	10.27	19.38	19.94	7.05	43.36

表2 不同原子对的混合焓
Table 2 Mixing enthalpy of different atom-pair at. %

原子	Al	Co	Fe	Ni	Mo
Al	-				
Co	-19	-			
Fe	-11	-1	-		
Ni	-22	-7	0	-	
Mo	-5	-5	-2	-7	-

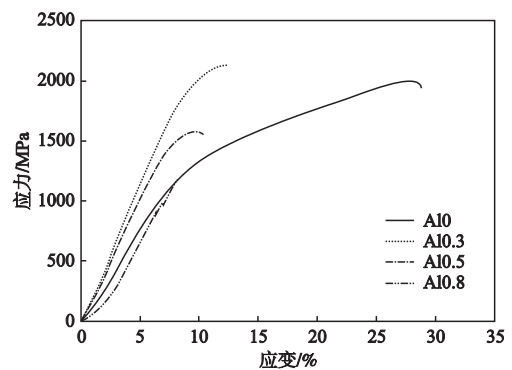


图4 Al_xCoFeNiMo试样的室温压缩应力-应变曲线
Fig. 4 Compressive stress-strain curves of Al_xCoFeNiMo samples at room-temperature

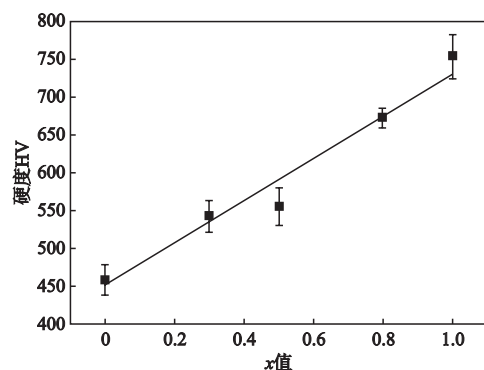


图5 Al_xCoFeNiMo合金试样硬度
Fig. 5 Hardness of Al_xCoFeNiMo alloy samples

于其他组元的二元混合熔。

(2) 随着Al含量增加, 抗压强度逐渐从1 997.8 MPa增加到2 137.5 MPa, 塑性应变从17%下降到3%。而继续增加Al含量, 抗压强度反而下降, 材料变脆。这是

由于Al的固溶强化作用导致, Al将促进FCC相转变为BCC相, 使得 $Al_xCrFeNiMo$ 合金材料随Al的增加强度先升高后降低, 硬度和脆性增加, 塑性下降, Al1.0合金的达到最大硬度HV750。

参考文献:

- [1] DAVIS J R. ASM Metal Handbook: vol. 1 [M]. Metals Park, OH: ASM International, 1990.
- [2] DAVIS J R. ASM Metal Handbook: vol. 2 [M]. Metals Park, OH: ASM International, 1990.
- [3] 张勇, 陈明彪, 杨潇. 先进高熵合金技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [4] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, et al. Microstructure and mechanical property of as-cast, homogenized, and deformed $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488, 57–64.
- [5] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004 (6), 299–303.
- [6] YE H J W, CHEN Y L, LIN S J, et al. High-entropy alloys—a new era of exploitation [J]. Materials Science Forum, 2007, 560, 1–9.
- [7] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2014, 68, 214–228.
- [8] SENKOV O N, WOODWARD C, MIRACLE D B. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys [J]. JOM, 2014, 66, 2030–2042.
- [9] HOUDREMONT E. Handbuch der sonderstahlkunde: band 2 [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1956.
- [10] MARGOLIN H. Constitution of binary alloys [M]. New York: McGraw-Hill, 1958.
- [11] LEITNER H, SCHÖBER M, CLEMENS H, et al. Precipitation behaviour of an Fe-Co-Mo alloy during non-isothermal ageing [J]. International Journal of Materials Research, 2008, 99, 367–374.
- [12] DONG Y, LU Y, KONG J, et al. Microstructure and mechanical properties of multi-component $AlCrFeNiMo_x$ high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 573, 96–101.
- [13] WANG W R, WANG W L, WANG S C, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2012, 26, 44–51.
- [14] 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, materials transactions [J]. 2005, 46, 2817–2829.

Microstructural Evolution and Mechanical Properties of $Al_xCoFeNiMo$ High-Entropy Alloys

QU Ming-yang, LI Ting-qu, YAN Bing-hui, SUO Zhong-yuan

(College of Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China)

Abstract:

$Al_xCoFeNiMo$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0$) alloys were prepared by vacuum arc melting. The effects of Al element content on the crystal structure, microstructure and mechanical properties were studied by using XRD, SEM, EDS, universal tensile testing machine and HV tester. The results show that, with increasing Al content, the crystal structure transformed from duplex FCC+ μ phases to triplex FCC+ μ +BCC phases, and finally to duplex BCC+ μ phases. The microstructure of the alloys transformed from hypoeutectic structure to non-equiaxed dendrite structure, and finally to hypereutectic structure. $CoFeNiMo$ alloy had good mechanical properties, with compressive strength and plastic strain being 1 997.8 MPa and 17%, respectively. As the Al content increased from $x=0$ to $x=1.0$, the compressive strength initially increased and then decreased, and the value of Vickers hardness increased from HV458 to HV750. It is believed that the solution strengthening of Al and the transformation from FCC phase to BCC phase are the main reasons of alloy strengthening.

Key words:

$Al_xCoFeNiMo$ high-entropy alloys; structural evolution; mechanical properties; alloy design