

氮间隙固溶 Cr20Mn8Fe32Co32Ni8 高熵合金组织及性能研究

张静^{1, 2}, 成裕吉², 陈景润², 杜阳²

(1. 江苏永钢集团有限公司, 江苏张家港 215628; 2. 江苏科技大学冶金工程学院, 江苏张家港 215600)

摘要: 在非等原子比Cr20Mn8Fe32Co32Ni8高熵合金中引入氮间隙固溶强化, 通过冷轧后不同退火工艺, 探究氮对合金组织结构、力学性能及耐蚀性能的影响。研究表明, 铸态Cr20Mn8Fe32Co32Ni8合金为FCC+HCP双相结构, N的加入提高了合金层错能, 氮间隙固溶合金保持单一的FCC结构; 轧制变形中产生FCC到HCP的马氏体相变, 300 °C, 1 h低温退火后两合金仍保留大量HCP相, 900 °C, 3 min回复再结晶后发生HCP到FCC的逆转化, 两合金均为单一FCC结构。拉伸性能结果表明, 300 °C低温退火后两种成分合金强度较高, 均在1 130 MPa以上, 氮间隙固溶进一步强化提高了屈服强度和抗拉强度, 强度分别提升至1 370 MPa、1 590 MPa, 塑性略有降低, 由2.69%降低为2.38%。900 °C回复再结晶两种成分合金获得强塑性良好的匹配, 氮的加入使得合金强度和塑性同时得到提升。Cr20Mn8Fe32Co32Ni8合金的屈服强度为384.8 MPa, 抗拉强度为895.3 MPa, 氮间隙固溶使合金的强度分别提高至402.6 MPa和940.3 MPa, 伸长率从51.7%提升至73.7%。经900 °C 3 min退火后的氮间隙固溶高熵合金在3.5wt.% NaCl中具有优异的耐蚀性能, 氮的加入增加了合金钝化膜强度, 提高了抗点蚀能力, 腐蚀电位升高约200 mV, 腐蚀电流密度明显降低。

关键词: 高熵合金; 氮间隙固溶; 显微组织; 力学性能; 腐蚀性能

作者简介:

张静(1984-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为有色金属和高熵合金。电话: 0512-56731505, E-mail: sduzhangjing@126.com

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)

09-1163-09

收稿日期:

2024-10-15 收到初稿,
2025-03-10 收到修订稿。

Yeh于2004年首次报道了高熵合金(HEAs)^[1], 高熵合金概念的正式提出引起了众多科研人员广泛关注。高熵合金在合金设计方面拥有巨大的空间, 最初提出的构型熵最大化有利于形成稳定的单相固相体的概念引入后不久, 出现了许多违反此基本理论的研究, 如非等原子比HEAs、多相HEAs、亚稳态HEAs、中熵合金(MEAs)等更多系列的HEAs^[2-9], 因此高熵合金也被称为复杂成分合金(Complex concentrated alloys, CCAs)。

CrMnFeCoNi合金(Cantor合金)是典型的FCC结构的高熵合金, 由于FCC结构的高熵合金强度较低, 限制了其作为结构材料的应用潜力, 无法满足人们对材料强塑性匹配的追求, 因此对于FCC结构材料可以通过间隙固溶强化及引入细晶强化、第二相弥散强化、形变强化和相变诱导塑性(TRIP)等来强化高熵合金, 使CCAs比传统合金具有更优越的性能。Li等人将TRIP应用到高熵合金中, 通过调整Fe20Mn20Ni20Co20Cr20高熵合金的成分, 降低固溶体相的稳定性和堆垛层错能, 成功制备了非等原子Fe50Mn30Co10Cr10双相(FCC+HCP)高熵合金, 在拉伸的过程中发生FCC到HCP的相转变, 当局部应变达到65%时, HCP相由原来的28%增加到84%, 从而塑性得到很大提升, 实现了强度-塑性良好的匹配^[10]。Lv等人研究了碳和合金元素对相变诱导塑性(TRIP)高熵合金Fe50Mn30Co10Cr10微观组织和力学性能的影响^[11], 在铸态Fe50Mn30Co10Cr10中加入置换型原子Mo和间隙型原子C, 添加了2at.%C原子的TRIP高熵合金, 由于产生了固溶强化, 形成了高抗拉强度和高塑性的良好结合(600 MPa, 67.4%), 添加1%Mo可显著提高合金的伸长率和抗拉强度, 分别可达89.8%和658 MPa, 这可能是由于更细的等轴枝晶晶粒和增加的变形孪晶所导致的。

高氮奥氏体不锈钢与CrMnFeCoNi高熵合金都具有较低层错能和单相奥氏体组织结构^[12-13]，本试验通过控制Mn和Ni元素含量配比减小层错能，成功制备了Cr₂₀Mn₈Fe₃₂Co₃₂Ni₈高熵合金。将N原子加入到Cr₂₀Mn₈Fe₃₂Co₃₂Ni₈合金中，经冷轧和不同温度退火后，探究N间隙固溶对高熵合金组织和性能的影响。

1 试验材料及方法

本试验以单质Cr、Mn、Fe、Co、Ni颗粒为原材料，间隙型原子N是以Fe₄N粉末的形式加入，纯度均为99.9%以上，采用真空电弧熔炼炉制备合金

铸锭，重复熔炼6次以保证成分均匀性，所需原材料质量如表1所示。采用水冷铜模吸铸设备获得尺寸为6 mm × 15 mm × 50 mm的试样，在1 100 °C下进行均匀化处理，保温时间20 h，取出水淬。为了方便，将Cr₂₀Mn₈Fe₃₂Co₃₂Ni₈及氮间隙合金分别命名为CCA8和CCA8-0.5N合金。

对均匀化后的合金试样进行冷轧，经过两次冷轧后，试样厚度从5.3 mm变为1.4 mm，总变形量为72%。采用sx3-10型箱式电阻炉对轧制后的合金进行退火处理，分别在氩气氛围中300 °C下保温1 h和900 °C下保温3 min，取出水淬。热处理工艺路线如图1所示。

表1 高熵合金名义配比成分表
Tab. 1 Nominal compositions of high-entropy alloys

合金	成分/at. %	Cr	Mn	Fe	Co	N	Fe ₄ N
CCA8	Cr ₂₀ Mn ₈ Fe ₃₂ Co ₃₂ Ni ₈	7.399	3.127	12.715	13.418	3.341	-
CCA8-0.5N	Cr _{19.9} Mn _{7.96} Fe _{31.84} Co _{31.84} Ni _{7.96} N _{0.5}	7.390	3.123	11.899	13.401	3.337	0.85

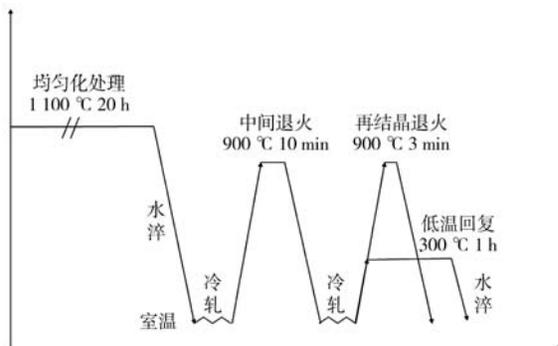


图1 CCA8及CCA8-0.5N合金热处理工艺图

Fig. 1 Heat treatment process diagram of CCA8 and CCA8-0.5N HEAs

采用Ultima IV X射线衍射仪对试样的相结构进行分析；采用TESCAN MIRA3型扫描电镜上配置的电子背散射衍射（EBSD）对高熵合金进行显微组织分析，获取晶粒尺寸等信息；采用Instron 5967型万能试验机进行室温拉伸性能测试，拉伸速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，标距长度10 mm，宽度2 mm，厚度1.4 mm；采用电化学工作站（Thales Zennium（E））对高熵合金进行电化学分析，测试溶液为3.5wt.% NaCl溶液。

2 试验结果分析

2.1 合金晶体结构

图2为铸态CCA8及CCA8-0.5N高熵合金的XRD图谱，可以看出铸态CCA8合金由两相组成，在 $2\theta \approx 47^\circ$ 时出现HCP相，N原子的加入使CCA8合金HCP相衍射峰消失，仅表现出单相FCC衍射峰，未出现氮化物析出

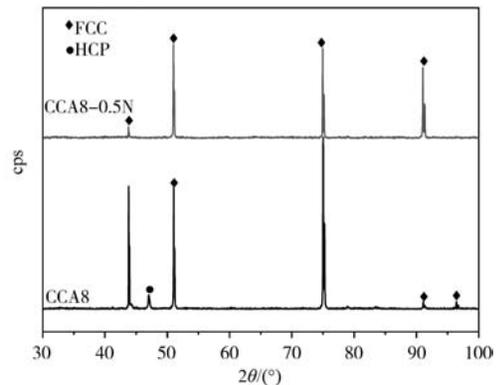


图2 铸态CCA8和CCA8-0.5N高熵合金XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of CCA8 and CCA8-0.5N HEAs as-cast

峰，各行射峰强度也发生变化。

图3为CCA8和CCA8-0.5N高熵合金轧制及退火后的XRD图谱。与铸态合金XRD图谱相比，可见300 °C低温热处理后，CCA8-0.5N合金也出现HCP相，为双相结构，两种成分合金HCP相衍射峰增多，衍射强度变高，即HCP相含量在合金中相对含量增多。由图3（b）可见，900 °C回复再结晶的两种试样均为单一FCC固溶体相，无HCP相衍射峰。根据HCP相变化可知，冷轧及低温退火时HCP增多，高温900 °C退火时，HCP相消失，表明热处理条件下HCP相和FCC之间可以相互转化，平衡状态下各相含量取决于不同的热处理工艺。

2.2 显微组织

图4为电子背散射衍射（EBSD）所得到的铸态CCA8和CCA8-0.5N的花样质量（Image quality IQ，

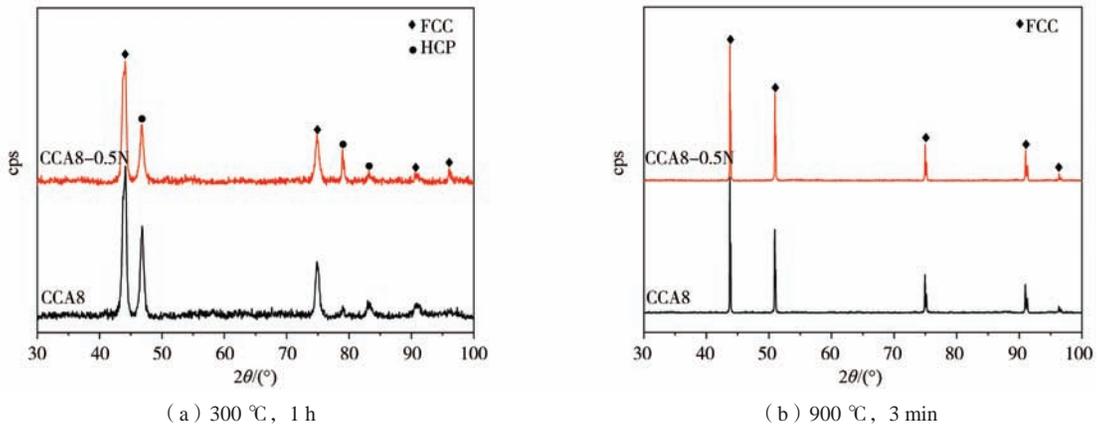


图3 两种合金退火后XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of annealed CCA8 and CCA8-0.5N HEAs

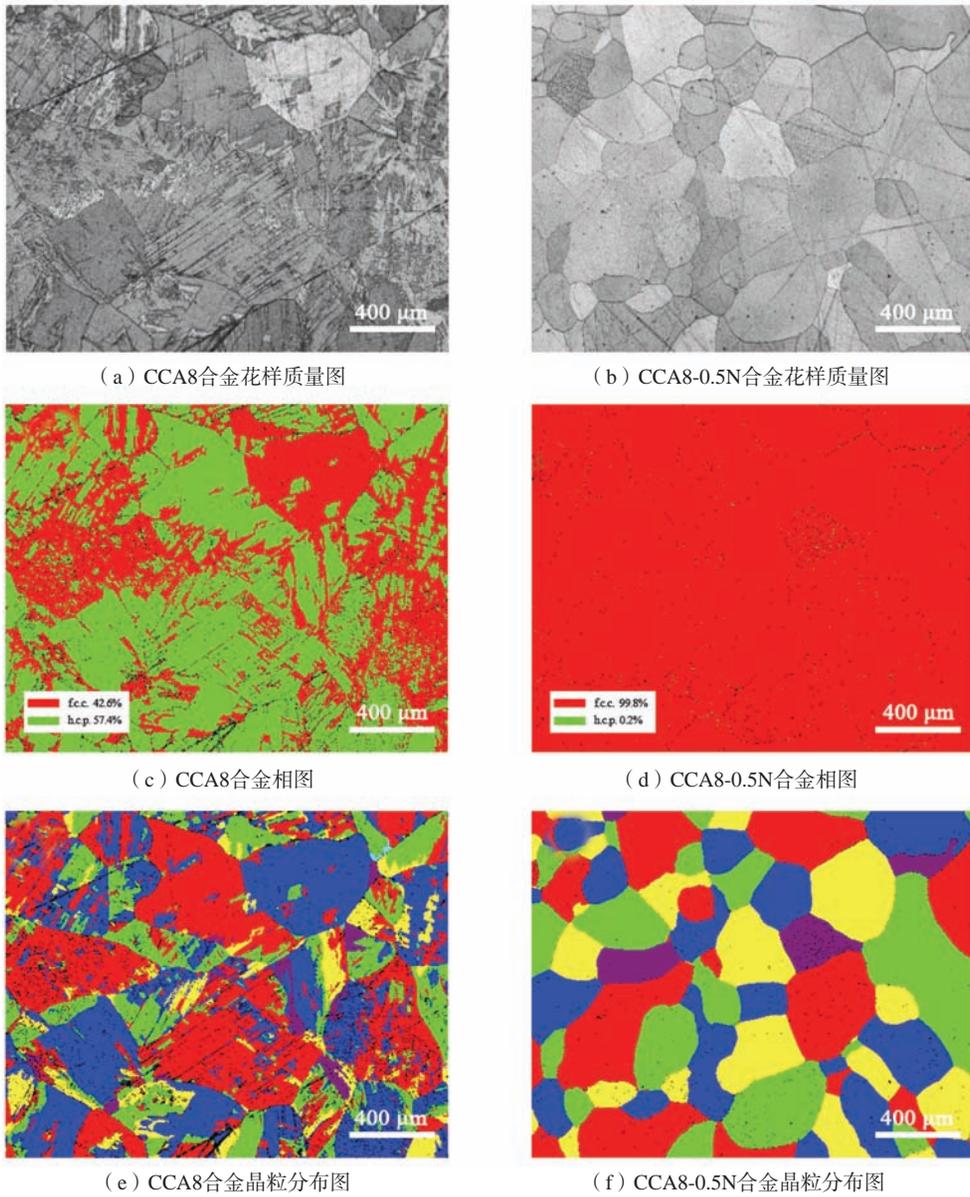


图4 铸态试样的显微组织和相组成

Fig. 4 Microstructure and phase maps of CCA8 and CCA8-0.5N HEAs as-cast

a, b)、相图 (Phase map, c, d) 和晶粒分布图 (e, f)。相图中红色相为FCC结构相, 绿色相为HCP结构相。与XRD结果相对应, 由图4 (c) 和 (d) 可知, CCA8合金是由两相 (FCC+HCP) 组成, 且HCP相体积分数约为57.4%, 然而在CCA8-0.5N合金中仅有0.177%的HCP相集中分布在FCC晶界处, 由于数值属于机器探测误差范围内, 可以忽略不计, 因此铸态CCA8-0.5N合金全部为单一FCC相。研究表明FCC-HCP相稳定性与Mn、Ni含量有强烈的依赖性, 其中Mn含量在相组成中起着重要的作用, 本研究中降低了Mn、Ni元素含量, 使得CCA8合金层错能降低, 在铸态时为双相结构。由于间隙原子的加入会改变高熵合金的相稳定性和层错能, N原子的加入使得FCC相稳定性提高, 层错能略微增加, 减少了HCP相形成的核心^[10], 因此铸态CCA8-0.5N合金全部为单相FCC结构。

由图4 (e) 和 (f) 晶粒图可以看出, CCA8合金晶粒较为粗大, 平均晶粒尺寸约为397.2 μm , CCA8-0.5N是由等轴晶组成, 平均晶粒尺寸约为304.5 μm , 花样质量IQ是样品状态的反应, 可以表征不同区域的缺陷情况, 结合IQ图4 (a) 和 (b), 可见CCA8-0.5N合

金显微组织较为均匀。

图5是300 $^{\circ}\text{C}$ 和900 $^{\circ}\text{C}$ 退火EBSD所得到的花样质量和相图的叠加图。由图5 (a) 和 (b) 可以看出, 经冷轧300 $^{\circ}\text{C}$ 低温退火后两合金均由两相组织构成且两相含量基本相同, FCC相体积分数为18%, HCP相体积分数为82%。与铸态合金相比, 两种合金HCP相体积分数都有大幅度增加, CCA8合金HCP相体积分数由冷轧前的57.4%增加到82%, CCA8-0.5N合金由铸态单一的FCC相转变为含有81.7% HCP相的双相微观结构。300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后两种高熵合金仍然保留着大量的HCP相, 这是由于铸态合金经冷轧时, 在变形过程中发生应力诱导马氏体相变, 即在变形的过程中FCC相发生相变转变成HCP相, 表明此合金具有TRIP效应。

由图5 (c) 和 (d) 可见, 900 $^{\circ}\text{C}$ 3 min回复再结晶处理后CCA8和CCA8-0.5N两种高熵合金均是由等轴晶组成, 晶粒细小且都经历了再结晶, 合金平均晶粒尺寸约为8 μm , 可见目前的工艺条件下N原子对合金晶粒尺寸影响不大。晶粒内部都出现了大量的退火孪晶形态, 这与该合金较低的层错能相吻合。图5 (c) 和 (d) 还显示了合金900 $^{\circ}\text{C}$ 回复再结晶后的结构, 两种

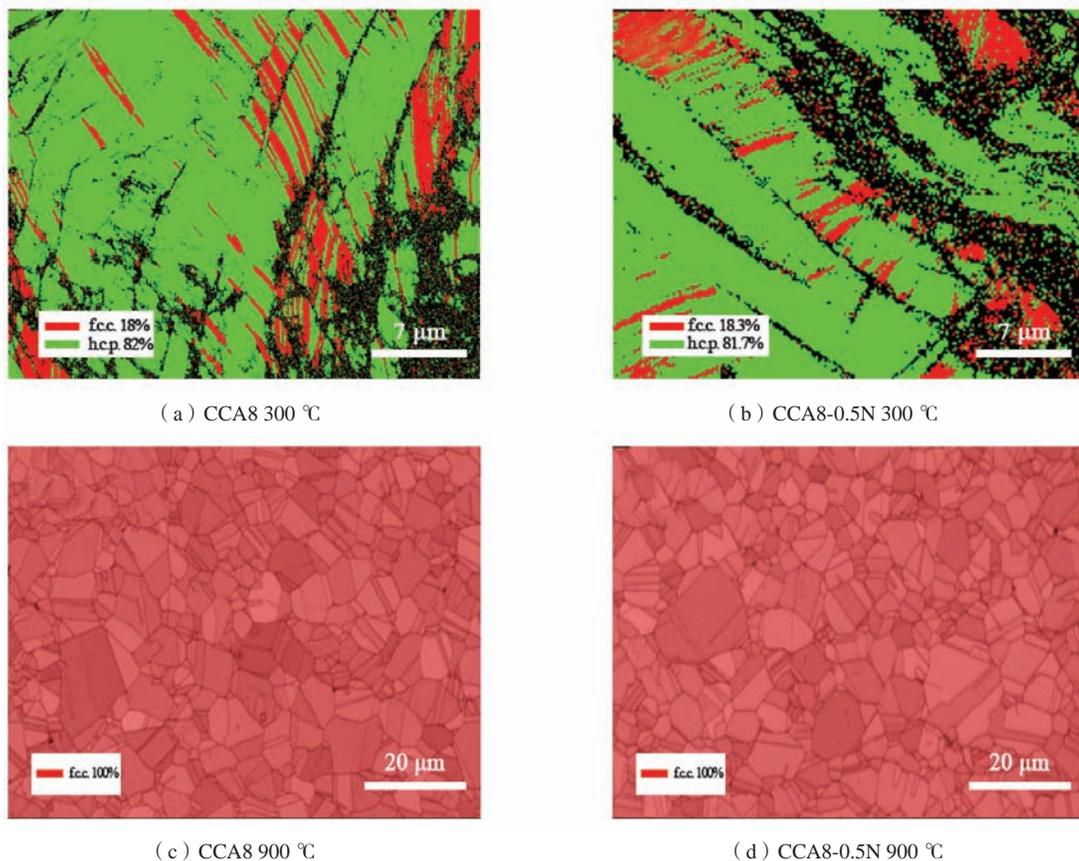


图5 合金在300 $^{\circ}\text{C}$ 和900 $^{\circ}\text{C}$ 退火的显微组织和相组成
Fig. 5 Microstructure and phase of CCA8 and CCA8-0.5N

合金均形成单一FCC相,合金在高温下发生了相转变,冷却后未发现HCP相。这表明高熵合金中两相的相对含量并不是固定的,温度对相组成影响较大,特定的温度退火可在一定程度上改变两相的体积分数,这意味着双相的相组成其本身属于亚稳结构^[13]。

2.3 力学性能

300 °C和900 °C下热处理两种试样的室温工程应力-应变曲线如图6所示。由图6可见,两种合金不存在明显屈服点,300 °C热处理试样的屈服强度和抗拉强度明显高于900 °C的试样。CCA8合金屈服强度为1 130 MPa,抗拉强度为1 550 MPa,氮间隙固溶后的CCA8-0.5N合金进一步提高了屈服强度,屈服强度达到1 370 MPa,抗拉强度为1 590 MPa,氮在提高合金强度的同时并不明显损害塑性,伸长率由2.69%降低为2.38%。经轧制时合金产生TRIP效应发生马氏体转变,300 °C低温热处理时两种合金保留着相同含量82% HCP相,马氏体强化相具有较高的强度和硬度,塑韧性较差,因此CCA8合金强度较高,氮间隙固溶之后进一步促进了CCA8合金固溶强化,使得CCA8-0.5N合金屈服强度和抗拉强度上升。

对于900 °C下热处理的两种合金,从图中可以看出CCA8-0.5N合金强度略高于CCA8,CCA8合金的屈服强度为384.8 MPa,抗拉强度为895.3 MPa;N的加入使得合金的强度分别提高至402.6 MPa和940.3 MPa,说明

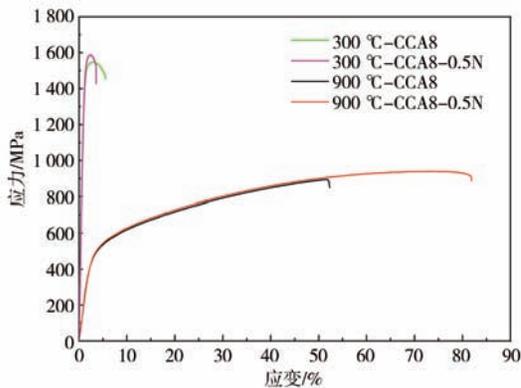


图6 CCA8及CCA8-0.5N合金在300 °C和900 °C热处理后的室温拉伸应力-应变曲线

Fig. 6 Stain-stress curves at room temperature of as-annealed CCA8 and CCA8-0.5N HEAS

N原子的加入可以进一步固溶强化,但伸长率远远大于CCA8,伸长率从51.7%提升至73.7%,提高了43%,实现了强塑性良好的匹配。与900 °C下热处理下合金均为FCC相,塑韧性良好,N原子的固溶强化提高了CCA8合金强度,该合金变形机制除滑移之外,还受TRIP效应的影响,拉伸过程中高应变区诱发马氏体相变,使局部强度变高,促使滑移向低应变区转移,因此导致两种成分合金的均匀形变,伸长率较高,均在50%以上。另外,在钢中,层错能高的钢可以显著推迟由马氏体相变产生的TRIP效应,因此在形变机制相同的条件下具有较高的伸长率^[14-15],本研究中N间隙固溶使CCA8层错能提升,因此在相同应力条件下延缓TRIP效应的产生,减慢FCC到HCP相马氏体转变的过程,所以伸长率增加。

2.4 耐蚀性能

对回复再结晶状态的高熵合金进行耐蚀性测试。图7是冷轧后900 °C热处理CCA8和CCA8-0.5N试样的动电位极化曲线,表2为极化曲线测得结果。可见在3.5% NaCl水溶液中,两种合金都是由活化区直接向钝化区转变,没有活化-钝化过渡区,低的腐蚀电位 E_{corr} 表明合金的腐蚀倾向大,CCA8合金的 E_{corr} 明显低于CCA8-0.5N合金,CCA8合金的 I_{corr} 为8.5 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$),约为CCA8-0.5N合金的3倍,因此,CCA8-0.5N合金在3.5%NaCl水溶液中的耐蚀性较好,N原子的添加可以改善CCA8合金的耐蚀性。

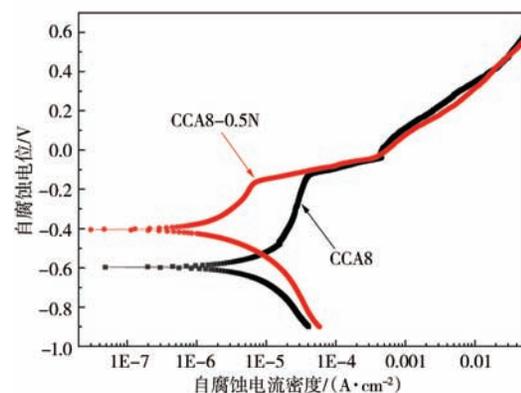


图7 900 °C热处理高熵合金动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curve of 900 °C annealed HEAs

表2 900 °C热处理高熵合金动电位极化曲线所测得电化学参数测试结果

Tab. 2 The results of electrochemical parameters measured by potentiodynamic polarization curves

合金	自腐蚀电位 E_{corr} / (vs SCE) mV	自腐蚀电流密度 I_{corr} / ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
CCA8	-595	8.5
CCA8-0.5N	-403	2.91

两种高熵合金试样在3.5% NaCl水溶液中的电化学阻抗谱(EIS)如图8所示,由图8中Nyquist图可以看出,两种合金的曲线均为圆形弧线,根据EIS测试的原理,表明为活化极化的反映,即电极反应时液相传质步骤容易进行,非均匀界面的电荷转移步骤是电极反应的主要阻力,高的容抗弧表明该合金有较高的电荷转移电阻,因此高的容抗弧半径反映出高的腐蚀抗力,CCA8-0.5N合金的容抗弧直径明显高于CCA8合金,表明N原子的加入可以提高CCA8合金的耐蚀性,这与极化曲线的结果一致。

采用常用的RC等效电路对阻抗图进行拟合,如图8所示,其中 R_s 表示工作电极与参比电极之间的溶液电阻,电路第一部分包括: R_2 代表电荷转移电阻,表明参与反应的阴阳离子在电极双电层界面放电过程的阻力大小, C_{dl} 为双电层电容,第二部分包括: R_3 为钝化膜面阻抗, C_f 为钝化膜电容^[16-17]。电容常用恒相位角元件替代,来补偿系统不均匀性造成的影响^[18],其中恒相位角元件的阻抗可由比例因子 Y_0 和相应指数 a 两部分来表示,表3由Zahner Analysis软件拟合得到。由表3可以看出,N的加入,电荷转移电阻 R_2 明显增大,表明反应电荷转移困难,从而耐蚀性得到提高^[19],钝化膜面阻抗 R_3 增加,说明钝化膜的保护能力增强,换言之,

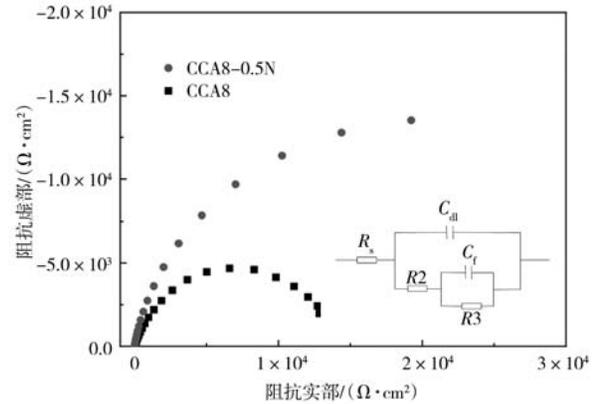


图8 高熵合金电化学交流阻抗测试结果

Fig. 8 Electrochemical AC impedance test results of high entropy alloy

CCA8-0.5N合金耐蚀性较好。

根据腐蚀前后的质量损失利用式(1)计算腐蚀速率:

$$V = \frac{8.76 \times 10^4 \times W}{T \times A \times D} \quad (1)$$

式中: V 为合金平均腐蚀速率, mm/a; W 为试样腐蚀前后的质量损失, g; A 为试样暴露在腐蚀液中的表面积, cm^2 ; T 为浸泡腐蚀的时间, h; D 为试样的密度, g/cm^3 ^[20]。

表3 等效电路拟合得到的交流阻抗谱参数

Tab. 3 The AC impedance spectrum parameters of obtained by fitting the equivalent circuit

合金	R_s / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_2 / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_3 / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	双电层电容		钝化膜电容	
				Y_0 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	a	Y_0 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	a
CCA8	6.37	2.5×10^3	1.13×10^4	60.4	0.845	44.2	0.6
CCA8-0.5N	6.33	2.7×10^4	3.7×10^4	45.9	0.892	199	0.8

900 °C, 3 min退火后的CCA8和CCA8-0.5N在3.5wt.%NaCl溶液中浸泡720 h质量损失及腐蚀速率如表4所示。CCA8-0.5N合金的均匀腐蚀速率小于CCA8合金,表明N原子的加入可以增加CCA8合金的耐蚀性。

如图9所示,两种合金均是以点蚀为主的局部腐蚀,由图9(a)和9(b)可见,两种试样表面都有大量不同程度的点蚀孔洞,且CCA8-0.5N点蚀孔洞较小,通过SEM对局部放大观察,如图9(c)和9(d),

CCA8孔洞尺寸明显大于N间隙固溶合金,表明N的加入可以提高CCA8合金耐点蚀的能力。氮在不锈钢中的应用比较广泛,在奥氏体钢中,N的加入使金属表面产生一层富N钝化膜,促进合金钝化能力,对提高材料耐局部腐蚀的能力尤其显著^[21]。Feng等人通过加压冶金法制造了CrCoNiN高氮中熵合金,N以氨(NH_3 和 NH_4^+)和CrN的形式分别富集在钝化膜的最外表面和金属/膜界面。CrCoNiN的耐蚀性的明显提高归因于较低的可塑性点蚀敏感性,以及更厚,缺陷更少,致密的

表4 两种成分合金在3.5wt.%NaCl溶液中的质量损失和腐蚀速率
Tab. 4 Mass loss and corrosion rate of two HEAs in 3.5wt.%NaCl solution

合金种类	腐蚀前质量/g	腐蚀后质量/g	腐蚀速率/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
CCA8	1.131 2	1.128 4	0.016 49
CCA8-0.5N	1.075 6	1.074 4	0.007 07

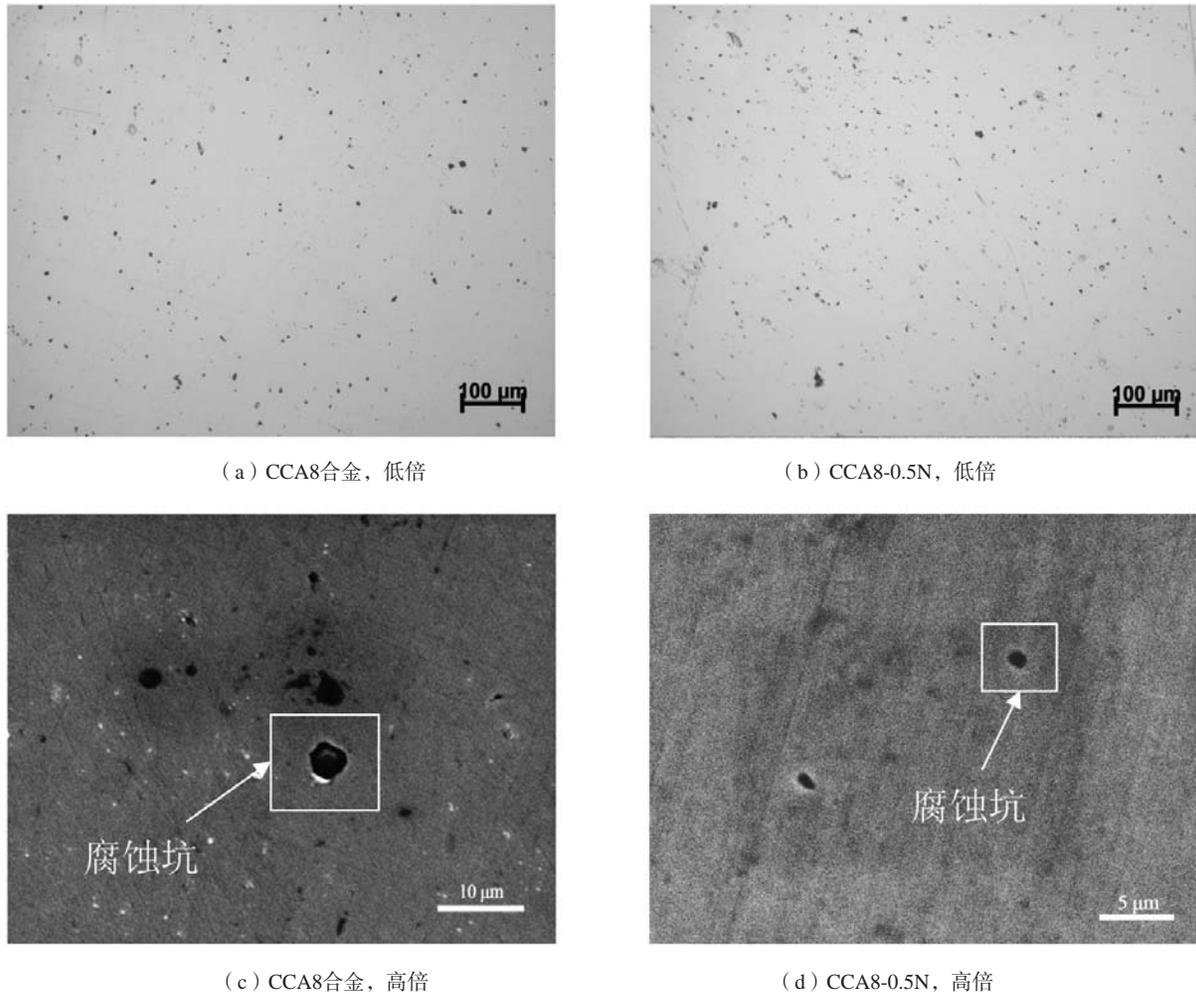


图9 两种成分合金在3.5wt.%NaCl溶液中浸泡后腐蚀形貌

Fig. 9 The corrosion microstructure of two alloys after 3.5wt.%NaCl soak test

钝化膜^[22]。

综上所述, N固溶 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_8\text{Fe}_{32}\text{Co}_{32}\text{Ni}_8$ 高熵合金经轧制变形和 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 3min退火处理后, 其力学性能优于通用型含氮奥氏体钢系列304L和高耐蚀型含氮奥氏体钢系列316L, 甚至比超级型317L更有优势。腐蚀性能方面优于304L系列, 与316L性能相当。因此, 目前试验设计的CCA8-0.5N高熵合金可以适用于对力学性能要求更高的腐蚀环境^[23]。

3 结论

本文通过调整CrMnFeCoNi合金成分制备了非等原子 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_8\text{Fe}_{32}\text{Co}_{32}\text{Ni}_8$ 高熵合金, 研究铸态以及冷轧退火后, 间隙原子N对 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_8\text{Fe}_{32}\text{Co}_{32}\text{Ni}_8$ 合金组织结构、拉伸性能和耐蚀性能的影响, 经上述试验分析, 具体结论如下。

(1) 通过相组成理论分析解释了铸态CCA8合金层错能较低, 属于双相高熵合金的范畴, 通过XRD图

谱结合EBSD分析, 表明室温下 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_8\text{Fe}_{32}\text{Co}_{32}\text{Ni}_8$ 合金为FCC+HCP双相结构, 间隙原子N的加入提高了高熵合金的相稳定性和层错能, 铸态CCA8-0.5N合金保持单一的FCC结构, 且晶粒为等轴晶。

(2) 铸态合金经冷轧及不同温度退火后, $300\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h退火的两种成分合金为双相结构, 合金在冷轧时FCC相发生相变转变成HCP相, HCP相含量增加。 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 3 min回复再结晶的两种成分合金均为单一FCC固溶体相, 由等轴晶组成, 平均晶粒尺寸约为 $8\text{ }\mu\text{m}$, 且晶粒内部出现大量退火孪晶。

(3) 合金经轧制后不同温度退火, 两种合金不存在明显屈服点, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理合金屈服强度为 $1\ 130\text{ MPa}$, 抗拉强度为 $1\ 550\text{ MPa}$, 氮间隙固溶合金的强度分别提升至 $1\ 370\text{ MPa}$ 、 $1\ 590\text{ MPa}$, 伸长率由 2.69% 降低为 2.38% 。 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 回复再结晶后的两种成分合金, N的加入同时提高了强度和塑性, $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_8\text{Fe}_{32}\text{Co}_{32}\text{Ni}_8$ 合金的屈服强度为 384.8 MPa ,

抗拉强度为895.3 MPa, 氮间隙固溶使合金的强度分别提高至402.6 MPa和940.3 MPa, 伸长率从51.7%提高至73.7%, 实现了强塑性的良好匹配。

(4) 对900 ℃, 3 min回复再结晶的两种成分合金在3.5wt.% NaCl中的耐蚀性能进行研究, 通过浸泡失重

试验, 腐蚀形貌观察, 电位极化测试与EIS结合分析了高熵合金的耐蚀性, 结果表明N的加入可以降低合金腐蚀电流密度, 腐蚀电位提升约200 mV, 增加了合金的耐点蚀性, 因此提高了Cr20Mn8Fe32Co32Ni8高熵合金的耐蚀性。

参考文献:

- [1] YE H JW, CHEN SK, LIN SJ, et al. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6 (5): 299–303.
- [2] 马玉琪, 向青春, 史政录, 等. Cu含量对Al₂CrFeMo_{0.5}Ni₂Cu_x高熵合金组织及耐磨耐蚀性能的影响 [J]. *铸造*, 2025 (1): 54–60.
- [3] WANG N, MA K, LI QD, et al. Effect of Mn content on microstructure and properties of AlCrCuFeMn_x high-entropy alloy [J]. *China Foundry*, 2024, 21 (2): 147–158.
- [4] LI ZM, TASAN CC, PRADEEP KG, et al. A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior [J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 323–335.
- [5] HUO WY, ZHOU H, FANG F, et al. Microstructure and properties of novel CoCrFeNiTax eutectic high-entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 897–904.
- [6] LIU XL, ZHAO XR, CHEN J, et al. Effect of C addition on microstructure and mechanical properties of as-cast HEAs (Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀)_{100-x}C_x [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 254: 123501.
- [7] WEI SY, WANG CM, PENG WY, et al. Effects of process parameters and annealing on microstructure and properties of CoCrFeMnNi high-entropy alloy coating prepared by plasma cladding [J]. *China Foundry*, 2023, 20 (6): 491–502.
- [8] ZHANG JC, HUANG TW, SHEN ZL, et al. Enhanced structural refinement on eutectic medium-entropy alloy CrCoNiNb_{0.48} by laser remelting [J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130710.
- [9] GEORGE EP, CURTIN WA, TASAN CC. High entropy alloys: a focused review of mechanical properties and deformation mechanisms [J]. *Acta Materialia*, 2020, 188: 435–474.
- [10] LI ZM, PRADEEP KG, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. *Nature*, 2016, 534: 227–230.
- [11] LV YK, ZHAO XR, SHI T, et al. Excellent room temperature ductility of as-cast TRIP high-entropy alloy via Mo and C alloying [J]. *Materials Science*, 2020, 55 (5): 2239–2244.
- [12] 王海燕. N原子对FeCoCrNiMn高熵合金组织结构与性能的影响 [D]. 福州: 福建工程学院, 2016.
- [13] 周文倩, 马伟伟, 崔冲, 等. 敏化处理温度对高氮奥氏体不锈钢显微组织和腐蚀性能的影响 [J]. *铸造*, 2019, 68 (7): 734–739.
- [14] 黄宝旭. 氮、钕合金化孪生诱发塑性 (TWIP) 钢的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [15] 许立雄. Fe-Mn-Al系轻质低温钢的组织调控及强化机理研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [16] 熊艳杰, 徐大鹏, 程赵辉, 等. 铸态和烧结态AlCoCrFeNi高熵合金模拟海水腐蚀性能研究 [J]. *西安工业大学学报*, 2020, 40 (1): 76–81.
- [17] QIU Y, THOMAS S, GIBSON MA, et al. Microstructure and corrosion properties of the low-density single-phase compositionally complex alloy AlTiVCr [J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 386–396.
- [18] JIN ZH, GE HH, LIN WW, et al. Corrosion behaviour of 316L stainless steel and anti-corrosion materials in a high acidified chloride solution [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 322: 47–56.
- [19] BOISSY C, ALEMANY-DUMONT C, NORMAND B. EIS evaluation of steady-state characteristic of 316L stainless steel passive film grown in acidic solution [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 26: 10–12.
- [20] 房伟峰. CuCrFeNiMn基高熵合金的微观组织和耐腐蚀性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.

- [21] 徐海倩. 高氮不锈钢微观及强化机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [22] FENG H, LI HB, WU XL, et al. Effect of nitrogen on corrosion behaviour of a novel high nitrogen medium-entropy alloy CrCoNiN manufactured by pressurized metallurgy [J]. *Materials Science & Technology*, 2018, 34 (10) : 1781-1790.
- [23] 左娟, 麻季冬, 杨益航, 等. 高强度含氮奥氏体不锈钢研究现状与发展趋势 [J]. *海峡科学*, 2023, 193: 57-61.

Study on Microstructure and Properties of Interstitial Solid Solution Cr₂₀Mn₈Fe₃₂Co₃₂Ni₈ High-Entropy Alloys

ZHANG Jing^{1,2}, CHENG Yu-ji², CHEN Jing-run², DU Yang²

(1. Jiangsu Yonggang Group Co., Ltd., Zhangjiagang 215628, Jiangsu, China; 2. School of Metallurgy Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)

Abstract:

The effects of nitrogen on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Cr₂₀Mn₈Fe₃₂Co₃₂Ni₈ high entropy alloy were investigated via different annealing processes after cold rolling. The results showed that the Cr₂₀Mn₈Fe₃₂Co₃₂Ni₈ alloy as-cast had a FCC+HCP dual-phase structure. The addition of N increased the stacking fault energy of the alloy resulting in a single FCC structure. There was a martensitic transformation from FCC to HCP during rolling deformation. After annealing at 300 °C for 1 h at low temperature, the two alloys still retained a large amount of HCP phase. After recrystallization at 900 °C for 3 min, the reverse transformation from HCP to FCC occurred. Both alloys exhibited a single FCC structure. The tensile property results showed that the strength of the two alloys was higher than 1 130 MPa at 300 °C, and the yield strength and tensile strength are further improved by nitrogen solid solution strengthening to 1 370 MPa and 1 590 MPa respectively, while the plasticity was slightly reduced from 2.69% to 2.38%. The strength and plasticity of the two alloys components were well matched by recrystallization at 900 °C. The addition of nitrogen increased the strength and plasticity of the alloy simultaneously. The yield strength and tensile strength of Cr₂₀Mn₈Fe₃₂Co₃₂Ni₈ alloy were 384.8 MPa and 895.3 MPa, respectively. The yield strength and tensile strength of the N-doped alloy increased to 402.6 MPa and 940.3 MPa, and the elongation increased from 51.7% to 73.7%. After annealing at 900 °C for 3 min, the nitrogen-doped high-entropy alloy had excellent corrosion resistance in 3.5wt.% NaCl. The addition of nitrogen increased the strength of the passivation film, improved the pitting resistance, increased the corrosion potential by about 200 mV, and significantly reduced the corrosion current density.

Key words:

high-entropy alloy; N-doped; microstructure; mechanical properties; corrosion properties