

SHS 制备高熵合金块体及表征凝固组织

峰山, 王禹涵

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古呼和浩特 010051)

摘要: 利用自蔓延高温合成技术 (SHS) 制备高熵合金, 即以三氧化二铬、三氧化二铁、三氧化二钴、氧化镍、二氧化钛粉末及铝粉为试验原料。确定了反应物质量配比后均匀混合, 并用镁条将其点燃, 此时铝热反应立即开始, 反应凭借自身持续放热迅速合成所需材料。表征铸态高熵合金与经热轧后合金的组织差异性, 同时也为消除铸态块体中的空隙而对合金进行热轧处理。结果表明: 高熵合金在经过热变形后获得了部分板状组织, 因此热轧态合金比铸态合金的晶粒尺寸大。其次讨论了SHS技术在实际应用中的特点、合金的微观组织与元素成分占比。

关键词: 高熵合金; 自蔓延高温合成; 热轧; 组织

金属材料作为目前应用最为广泛的材料之一, 加速了人类世界的发展, 但纯金属并不能满足很多生产的需求。因此合金的出现解决了这一问题, 合金主要以一种占绝对优势的元素为主元, 并加以其他元素而形成不同合金系, 如钢铁材料以铁为主、铝合金以铝为主、钛合金以钛为主、铜合金以铜为主^[1]。跳出传统合金的设计思想, 台湾学者叶均蔚教授首先提出了多主元系高熵合金的概念, 开创了合金发展的全新设计理念^[2]。高熵合金是一种在成分中涵盖多个元素并且各个原子的浓度相近的合金, 其熵值 (混乱度) 较高, 具有出色的物理和化学性能。高熵合金能够在极端温度、压力等极限环境下保持稳定性和可靠性, 因此被广泛运用于航空航天、能源和化工等领域^[3]。因此, 高熵合金的研究和应用为材料科学领域的发展提供了重要的支撑, 其应用范围也具有多元化, 可用于高速切削刀具、耐火材料、高频通讯器、生物材料、储氢材料、超导材料等方面。其次, 多主元高熵合金的开发被认为是目前具有突破性的探索之一, 其面对的产业技术同样多元一体, 为我们开发新材料、新性能、新技术提供了机遇。

高熵合金被定义为具有五个或更多主元的合金。每种主元的浓度在5%~35%, 除了主元素之外, 还可以含有各自低于5%的次要元素^[4]。由于合金元素的含量较高, 因而高熵合金具有特殊的性能^[5]: 包括高强度和硬度、良好的耐磨性、优异的高温强度、良好的结构稳定性、优异的耐腐蚀性和抗氧化性等。高熵合金的多主元特性导致了一些在常规合金中不太明显的效应^[6], 即四大“核心效应”, 包括高熵效应、缓慢扩散效应、晶格畸变效应、“鸡尾酒”效应。

高熵合金的常用制备方法有^[7]: 真空熔炼法、粉末冶金法、机械合金化法、激光熔覆法及电化学沉积法等, 为了体现本研究的创新性, 选择了自蔓延高温合成技术来制备高熵合金。自蔓延高温合成技术 (Self-propagating High-temperature Synthesis, 简称SHS) 是利用化学反应自身放热, 凭借燃烧波自我维持, 进而获得具有指定成分和结构产物的一种新型材料制备技术^[8]。自蔓延技术主要有两个发展方向^[9]: 一是以SHS技术为基础, 借助传统技术的辅助, 如SHS制粉技术; 另一方向是以传统技术为基础, 借助SHS的辅助, 如SHS烧结、SHS加压致密化、SHS冶金、SHS气相涂层及SHS焊接技术等。由于后者是在粉末冶金、铸造、焊接、热挤压及化学气相沉积等传统技术基础上, 借助SHS过程高温放热和燃烧合成材料, 生产效率高, 产品成

作者简介:

峰山 (1983-), 男, 蒙古族, 讲师, 博士, 硕士生导师, 研究方向为自蔓延高温合成 (SHS) 及应用。E-mail: summitpeak@163.com

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024)

01-0038-06

收稿日期:

2023-05-15 收到初稿,

2023-06-20 收到修订稿。

本低,所以是目前SHS技术与开发的主要方向。

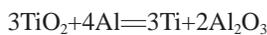
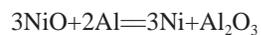
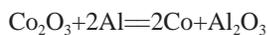
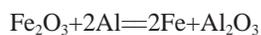
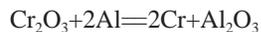
自蔓延高温合成法首先将粉末原料按一定的比例配制并均匀混合,利用外部所提供的能量引发试样中的放热反应,从而形成燃烧波,通过自身放热即可继续向前进行传播,直至燃烧波完全蔓延,最终得到所需成分的材料^[10]。自蔓延高温合成技术在实际应用中的优点如下^[11]:生产工艺简单,无需大型设备,操作简单;反应速度极快,生产时间大大缩短,大大提高生产效率;生产成本低,提高了经济性、能源性;放热反应提高了体系温度,利于挥发性物质的逸出,使产物纯度高;将SHS技术与冶金机械技术结合,可得到致密化产物,提高产量。

目前块体高熵合金的制备工艺也已成熟,本文采用自蔓延的方法,节约了时间和成本,利用其自持续引燃与高温的特点制备出高纯度及具有优异性能的合金。热轧可以改善铸态合金的致密性并提高综合性能,同时消除铸态合金内部缺陷与偏析,使合金成分更加均匀。尤其是晶粒内部严重变形为再结晶提供了形核点,因此得到了更为精细的组织结构。此外,通过各种表征方式研究了铸态高熵合金与经热轧后合金的组织差异,即利用金相显微镜、扫描电子显微镜观察合金组织形貌并确定其成分,为后续深入了解高熵合金组织性能奠定了基础。

1 试验材料与方法

1.1 合金成分与反应物质量设计

以Ni、Fe、Co、Cr、Al、Ti为高熵合金的基础元素,并以摩尔比配制合金,最终确定高熵合金 $\text{Ni}_{32.8}\text{Fe}_{21.9}\text{Co}_{21.9}\text{Cr}_{10.9}\text{Al}_{7.5}\text{Ti}_{5.0}$ 的成分及质量分数。合金成分设计是配料及合成的前提与关键,本试验合金总质量为260 g。其中Al作为还原剂,也是起到稀释剂的作用熔入到反应体系中。根据 $\text{Ni}_{32.8}\text{Fe}_{21.9}\text{Co}_{21.9}\text{Cr}_{10.9}\text{Al}_{7.5}\text{Ti}_{5.0}$ 高熵合金的质量分数,结合如下自蔓延化学反应式可得出反应物质量及配比,具体反应物配比如表1。



1.2 模具设计

利用SHS方法制备高熵合金,合金制备所用的浇注模具为水冷铜坩埚,该模具的设计原理^[12]:水冷铜坩埚所用材料为无氧铜,由于铜具有良好的导热性,因此更有利于自蔓延反应的进行,自蔓延反应速度快且在点火瞬间反应立即开始和结束。若使用普通石墨

表1 反应物质量与配比
Table 1 The mass and proportion of reactants

反应物	质量/g	Al粉/g	生成物及质量/g
Cr_2O_3	14.17	28.34	Cr 28.34
Fe_2O_3	28.47	56.94	Fe 56.94
TiO_2	13	17.33	Ti 13
Co_2O_3	28.47	56.94	Co 56.94
NiO	85.28	56.85	Al 85.28
Al	19.5		19.5
总质量/g			260

坩埚,则高温自蔓延反应过程中C和合金元素结合形成碳化物,还可能会影响产物纯度甚至导致试验失败。除此之外,与其他模具材料相比铜具有良好的散热性,因此在反应结束时铜坩埚会迅速散热冷却。试验中,铜坩埚采用水冷的方式,在水桶中注入水后将铜坩埚放入水中,可以提高反应体系的冷却速率,在反应结束后实现产物与杂质的分离,有效地提高了产物的纯度。此外,水冷铜坩埚本身不参与铝热反应,且表面温度一直保持较低,反应产生的合金一接触坩埚表面立即凝固收缩。

1.3 合金制备与试验装置

本试验装置简单且易于操作,试验反应容器为 Al_2O_3 坩埚、水冷铜坩埚以及含水铁桶,如图1所示。将氧化物粉末按比例与铝粉混合后放入 Al_2O_3 坩埚,在氧化物粉末上方放置镁粉,随后将 Al_2O_3 坩埚放在水冷铜坩埚上,最后水冷铜坩埚放入含水的铁桶内,水是急速冷却的作用,自蔓延反应装置具体如图2所示。最后用镁条点燃镁粉,此时反应立即开始,随着燃烧波的自持续蔓延,最终合成高熵合金块体材料。

使用 Al_2O_3 坩埚而不用石墨坩埚的主要机理是^[13]:生成物中的大多数元素都为碳化物形成元素,因此石墨坩埚中的碳元素会与合金元素结合形成碳化物,如 Cr_{23}C_6 、 Fe_3C 、 TiC 等,影响合金纯度。如图3所示为形成了大量的碳化物,生成的合金脆性大、易断裂。此外,由于 Al_2O_3 密度远远小于合金熔液的密度,熔体在坩埚内长距离流动,从而合金熔液与 Al_2O_3 进行分离,故自蔓延反应产物 Al_2O_3 在合金熔液上方冷却。反应结束后,生成了以Ni、Fe、Co、Cr、Al、Ti为主元的高

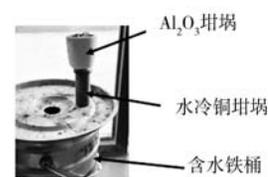


图1 Al_2O_3 坩埚、水冷铜坩埚
Fig. 1 Al_2O_3 crucible, water-cooled cooper crucible



图2 自蔓延反应装置

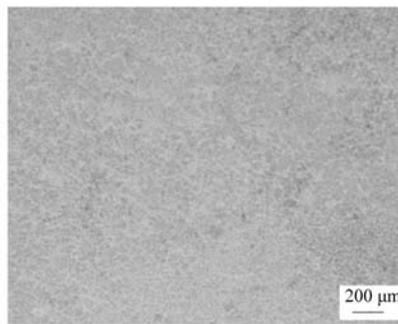
Fig. 2 Reaction device of self-propagating high-temperature synthesis



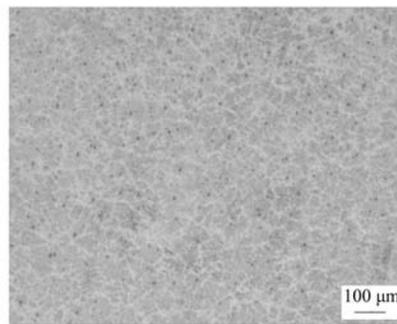
图3 形成碳化物的失败合金试样

Fig. 3 Failed alloy specimens to form carbides

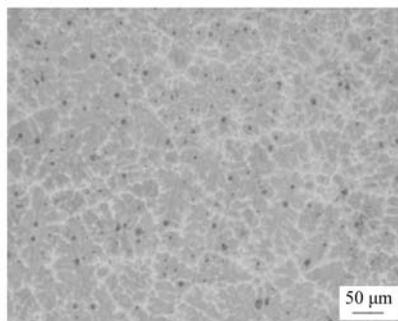
熵合金块体材料，具体见合金凝固组织。水冷铜坩埚为圆柱体形状，以便得到形状规则的合金材料，按比例将混合物配好后放入 Al_2O_3 坩埚中，采用上部点燃的方法引发铝热反应。由于反应生成物密度不同，故反应结束后合金与夹杂物进行分离，合金中几乎没有夹杂物，这也是自蔓延高温合成反应的独特的优势。



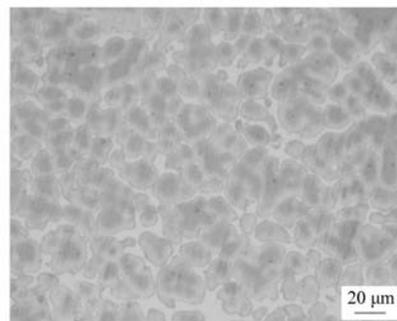
(a) 5倍



(b) 10倍



(c) 20倍



(d) 50倍

图5 金相显微镜不同倍数下铸态高熵合金组织形貌

Fig. 5 Microstructure of as-cast high-entropy alloy under metallographic microscope at different multiples

1.4 合金热轧

铸态高熵合金具有孔隙、偏析等缺陷，为消除该缺陷，对铸态合金进行再结晶温度以上的热变形。为提高合金性能，对高熵合金进行热轧处理。热轧前对合金均匀化处理，以消除合金化学成分及组织的偏析，即在KSL-1700X马弗炉中 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 预热 2.5 h ，此后在轧制试验机上进行热轧处理，轧制前在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下预热 10 min ，开轧温度设置为 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ，单次轧制量 0.5 mm ，每次轧制保温 1 min ；终轧温度为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ；热轧后在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温，最后室温水淬处理。试样轧制过程如图4所示。

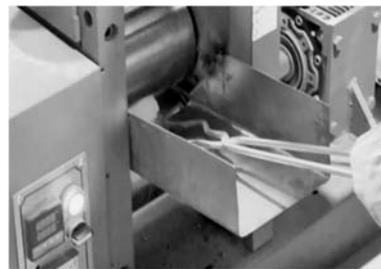


图4 轧制过程

Fig. 4 Process of rolling

2 试验结果与分析

2.1 金相分析

图5为逐增大倍数下铸态高熵合金的微观组织及尺寸演变，由图可见，铸态高熵合金的组织比较均

均匀分布,合金晶粒具有随机的晶粒取向,且统计分析结果表明,平均的晶粒大小约为 $20\ \mu\text{m}$ 。因此在制备工艺上设计了水冷铜坩埚冷却效果比较强,形成了比较细小的晶粒组织。此外,合金组织有灰色、灰白色两部分组成,其中灰色组织占居多,其余为灰白色的组织。通过后续X射线衍射、扫描电镜及其自带的能谱仪可分析其物相、元素组成及含量。

进一步探究热变形对高熵合金微观组织的影响,对铸态合金进行热轧处理,图6为不同倍数下热轧合金的组织结构形貌。为了与铸态合金组织对比,选取金相显微镜10倍($100\ \mu\text{m}$)以及20倍($50\ \mu\text{m}$)热轧

合金组织。由图可见,晶粒尺寸较铸态发生了明显的变化,出现这种现象的原因是:高熵合金进行热轧处理后,即在再结晶温度以上发生变形,变形的过程中也伴随着再结晶,因此晶粒由树枝晶过渡为等轴晶,晶粒被挤压,且晶粒尺寸变大。另一方面,高温下较多的灰白色组织内的合金元素溶解到灰色的晶粒内,导致晶粒长大的现象。同时,合金轧制后消除了自蔓延反应产生的缩孔和微小空隙,提高了高熵合金的致密度。轧制密度是从铸态合金密度为 $12.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 提高到 $16.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。

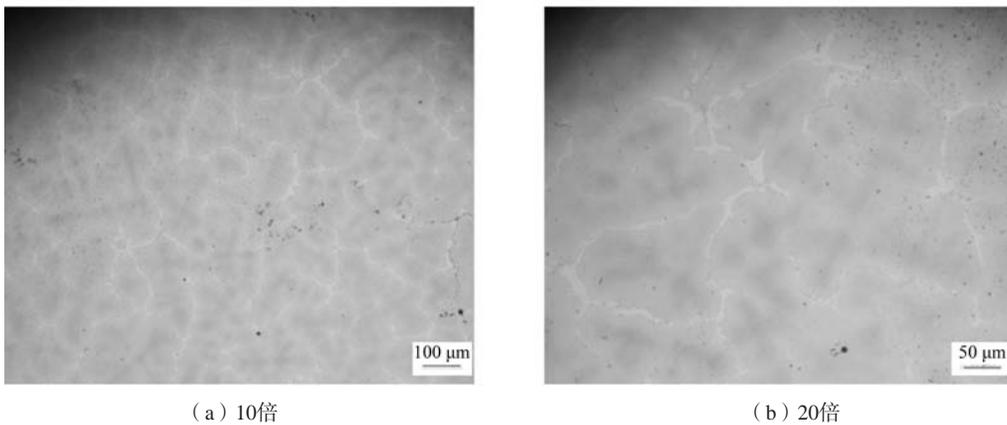


图6 金相显微镜不同倍数下热轧合金组织形貌

Fig. 6 Microstructure of hot rolled high-entropy alloy under metallographic microscope at different multiples

2.2 XRD 物相分析

图7为铸态高熵合金 $\text{Ni}_{32.8}\text{Fe}_{21.9}\text{Co}_{21.9}\text{Cr}_{10.9}\text{Al}_{7.5}\text{Ti}_{5.0}$ 的XRD衍射图谱。从图中可以看出,该合金的XRD谱峰出现的较少,合金基体表现为FCC晶体结构以及少部分 Al_3Ni 的强化相存在。且FCC晶体出现在(110)和(211)衍射峰上, Al_3Ni 相出现了(131)衍射峰上,而且 Al_3Ni 所出现的衍射峰不明显。此外,还有其他微弱的衍射峰,经PDF卡片对比后并无对应的物相及衍射峰。合金中的Al元素与其他元素的混合焓较低,易于与Ni元素形成 Al_3Ni 的第二相。由于合金中出现FCC

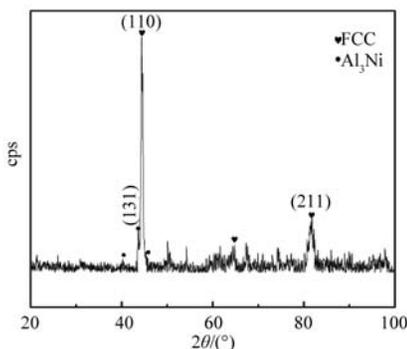


图7 铸态高熵合金XRD衍射峰

Fig. 7 XRD diffraction image of as-cast high-entropy alloy

晶体结构是高熵合金的四大效应之一,尤其是高熵效应,使固溶体更易在合金中形成简单且稳定的结构相。少部分金属间化合物的析出也会提高合金的综合力学性能,而 Al_3Ni 属于金属间化合物,可能会有效改善合金的组织与力学性能。

2.3 SEM 及 EDS 分析

图8和9是铸态高熵合金 $\text{Ni}_{32.8}\text{Fe}_{21.9}\text{Co}_{21.9}\text{Cr}_{10.9}\text{Al}_{7.5}\text{Ti}_{5.0}$ 的SEM显微组织形貌与能谱分析结果,内部组织为典型的树枝晶形貌。其微观组织是由枝晶和枝晶间区域组成,且枝晶和枝晶间区域的体积分数分别约为75%和25%。枝晶显示的颜色为灰白色,枝晶间区域的颜色为灰色。对枝晶和枝晶间进行合金元素的EDS分析,其元素组成如表2、3所示。分析结果表明:Al、Co、Ni元素主要偏聚在枝晶区域,而在枝晶间区域富有大量的Cr、Fe、Ti元素。高熵合金中,合金元素的偏聚结果往往是使偏聚元素在缺陷处的浓度大于基体中的平均浓度的现象。

3 结论

(1) 自蔓延高温合成方法和水冷铜坩埚耦合设计

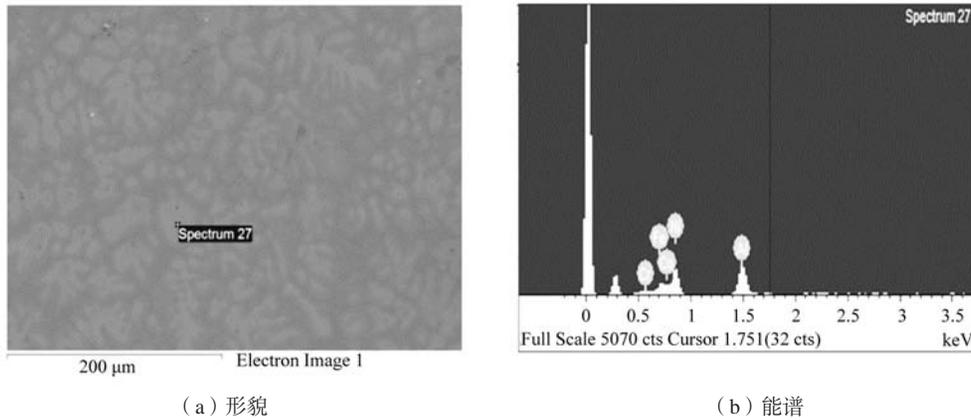


图8 铸态高熵合金灰白色组织形貌及能谱图

Fig. 8 Microstructure and energy spectrum of as-cast high-entropy alloy in grayish-white region

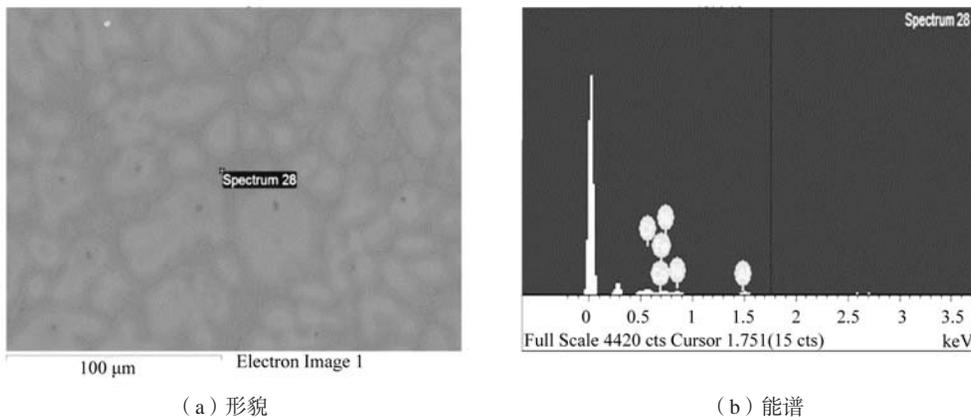


图9 铸态高熵合金灰色组织形貌及能谱图

Fig. 9 Microstructure and energy spectrum of as-cast high-entropy alloy in gray region

表2 高熵合金灰白色部分元素组成
Table 2 Element composition of high-entropy alloy in white

元素	质量分数/%	原子分数/%
Al	15.53	28.04
Ti	2.29	2.33
Cr	6.48	6.07
Fe	18.35	16.00
Co	12.35	10.21
Ni	45.01	37.35
总量	100.00	

表3 高熵合金灰色部分元素组成
Table 3 Element composition of high-entropy alloy in gray region

元素	质量分数/%	原子分数/%
Al	2.23	4.37
Ti	3.49	3.86
Cr	47.01	47.88
Fe	27.49	26.07
Co	7.44	6.69
Ni	12.34	11.13
总量	100.00	

了自蔓延反应装置，在自蔓延反应装置上制备了夹杂物极少的铸态 $\text{Ni}_{32.8}\text{Fe}_{21.9}\text{Co}_{21.9}\text{Cr}_{10.9}\text{Al}_{7.5}\text{Ti}_{5.0}$ 高熵合金，在制备工艺上完全避免了碳化物的形成。

(2) 铸态高熵合金的为FCC晶体结构及存在少数的 Al_3Ni ，水冷铜坩埚的作用下组织细小且比较均匀分布，合金晶粒具有随机的晶粒取向，且统计分析结果表明，平均的晶粒大小约为 $20\ \mu\text{m}$ 。高熵合金进行热轧

处理后，变形的过程中也伴随着再结晶，因此晶粒由树枝晶过渡为等轴晶，晶粒被挤压，晶界上的合金元素溶解到晶粒内，导致晶粒长大的现象。

(3) 在高熵合金 $\text{Ni}_{32.8}\text{Fe}_{21.9}\text{Co}_{21.9}\text{Cr}_{10.9}\text{Al}_{7.5}\text{Ti}_{5.0}$ 中的枝晶和枝晶间的体积分数分别约为75%和25%，Al、Co、Ni元素主要偏聚在枝晶区域，而在枝晶间区域富有大量的Cr、Fe、Ti元素，合金元素偏析。

参考文献:

- [1] 袁志钟, 戴起勋. 金属材料学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [2] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2 (3): 107-123.
- [3] 张勇. 非晶和高熵合金 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [4] CANTOR B, CHANG ITH, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004 (375): 213-218.
- [5] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, et al. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and-deformed $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488 (1): 57-64.
- [6] 赵堃, 冯小明, 艾桃桃. 高熵合金典型微观结构和性能研究进展 [J]. *陕西理工大学学报 (自然科学版)*, 2021, 37 (2): 1-8.
- [7] 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.
- [8] ROMERO Ana, RODRÍGUEZ Gloria P, MARJALIZA Enrique. Processing of intermetallic laminates by self-propagating high-temperature synthesis initiated with concentrated solar energy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 891: 161876.
- [9] 辛文彤, 赵忠民, 叶明惠, 等. 自蔓延高温合成技术的发展与应用 [J]. *铸造技术*, 2003 (6): 519-522.
- [10] KAYA Faruk, YETIS Melih, SELIMOĞLU Ipek, et al. Influence of Co content on microstructure and hardness of $\text{AlCo}_x\text{CrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 1$) high-entropy alloys produced by self-propagating high-temperature synthesis [J]. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2022, 27: 101003.
- [11] 张薇. 原料对自蔓延高温合成 ZrB_2 粉体的影响 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [12] 彭予民, 王恒. 水冷铜坩埚一步铝热法制取高纯钒铝合金 [J]. *钢铁钒钛*, 2013, 34 (6): 25-28.
- [13] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [14] 薛雨杰, 李双元, 王正品, 等. 热轧对 CoCrNi 中熵合金微观组织和性能的影响 [J]. *西安工业大学学报*, 2019, 39 (2): 179-184.

Preparation of High-Entropy Alloy Blocks by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Characterization of Solidification Structure

FENG Shan, WANG Yu-han

(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China)

Abstract:

The high entropy alloy was prepared by self-propagating high temperature synthesis (SHS) with chromium sesquioxide, iron sesquioxide, cobalt sesquioxide, nickel oxide, titanium dioxide powder and aluminum powder as raw materials. After determining the weight ratio of the reactants, the mixture is evenly mixed and ignited with magnesium strips. Meanwhile, the aluminum thermal reaction begins immediately, and the reaction quickly produces the desired material by its own continuous heat release. The microstructure difference between the as-cast high-entropy alloy and the hot-rolled alloy was characterized. At the same time, the voids in the as-cast alloy were eliminated after the alloy was hot-rolled. The results demonstrate that the sheet texture appears in the high-entropy alloy after heat deformation, so the hot rolled alloys own bigger grain size than as-cast alloys. Moreover, the article discusses the characteristics of SHS technology in practical application and studies the microstructure of the alloy and the proportion of element components. As a new preparation method, the preparation of high-entropy alloy by self-propagating high-temperature synthesis technology provides a theoretical basis for the subsequent preparation of high-performance materials.

Key words:

high-entropy alloy; self-propagating high-temperature synthesis; hot rolling; structure