

Al含量对CoFeNi₂V_{0.5}高熵合金微观组织和力学性能的影响

齐兆鑫¹, 梁 卉¹, 赵延周¹, 高 利¹, 曹志强^{1, 2}

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁大连 116024; 2. 大连理工大学宁波研究院, 浙江宁波 315000)

摘要: 采用真空电弧熔炼炉制备了不同Al含量的Al_xCoFeNi₂V_{0.5} ($x=0 \sim 1.0$) 高熵合金铸锭, 并通过X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、维氏硬度计、电子万能试验机以及振动样品强磁计(VSM)研究了不同Al含量对AlCoFeNi₂V_{0.5}合金微观组织、力学性能及磁性能的影响。结果表明, 随着Al含量的增加, 铸态Al_xCoFeNi₂V_{0.5}高熵合金晶体结构发生了由FCC相到FCC+BCC双相的转变, 同时合金的压缩强度和硬度也出现了不同程度的提高。当 $x=0.6$ 时, 合金的断后伸长率为20.9%, 抗拉强度为1 072.1 MPa, 表现出了优异的强度和塑性相结合。这是由于Al元素的加入使合金产生了严重的晶格畸变, 从而起到固溶强化和细晶强化的作用, 同时BCC相的析出起到第二相强化的作用。Al_xCoFeNi₂V_{0.5}高熵合金均表现出了典型的软磁材料的特征, 当 x 从0增加到1, 合金的饱和磁化强度逐渐降低, 矫顽力升高。

关键词: 高熵合金; 微观组织; 力学性能; 磁性能; Al_xCoFeNi₂V_{0.5}

作者简介:

齐兆鑫(1995-), 男, 硕士生, 主要研究方向为高强高韧性能高熵合金的设计和制备。E-mail: 1733597923@qq.com

通讯作者:

曹志强, 男, 教授, 博士, 博士生导师。电话: 0411-84706169, E-mail: caozq@dlut.edu.cn

中图分类号: TG27

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)09-1047-07

基金项目:

国家自然科学基金(51771041)。

收稿日期:

2021-03-31 收到初稿,

2021-05-15 收到修订稿。

传统的合金设计理念是选择一种或者两种元素作为主要元素, 并通过添加其他微量元素来改善合金的性能。该理念限制了合金研究和应用的种类, 并且经过几十年的发展, 传统合金的设计已经基本达到瓶颈。2004年, 叶均蔚^[1]提出了一种全新的合金设计理念, 将其定义为多元高熵合金(High-Entropy Alloy, HEA)。此类合金由5种或5种以上元素组成, 且每种元素的含量在5at.%~35at.%之间。由于高熵合金的高混合熵效应, 使其更倾向于形成简单的固溶体结构(FCC、BCC或FCC+BCC)。此外, 高熵合金还具有其他独特效应, 如晶格畸变效应、迟滞扩散效应、鸡尾酒效应^[2-5]等。这些使得高熵合金往往表现出高强度、高硬度^[6-8]、耐磨损^[6]、耐腐蚀^[9-11]、耐高温氧化^[12]等优异性能。因此, 在这十多年的时间中, 高熵合金得到了广泛的研究与发展^[13-16]。

通常情况下, 纯单相FCC晶体结构的高熵合金具有很高的塑性变形能力, 但强度较低, 而纯单相BCC晶体结构的高熵合金具有很高的强度和硬度, 但是脆性大、塑性变形能力差, 因此, 强度和塑性一直是合金中一对相生相克的矛盾。曲明洋等^[17]发现, 在Al_xCoFeNiMo合金中随着 x 从0增加到1.0, 合金组织从FCC+ μ 双相转变为FCC+BCC+ μ 三相, 合金硬度从HV458增加到HV750。李伟^[18]研究了Al_xFeNiCrTi的相转变规律, 发现随Al元素的增加, 合金由FCC+BCC双相转变为单一的BCC相。在以上的合金中均发现具有FCC+BCC混合结构的双相高熵合金具有塑性与强度的良好平衡, 由此可以找到两相之间合适的比例。CoFeNi₂V_{0.5}合金为典型的单相FCC结构的高熵合金, 具有良好的塑性, 但是强度很低。研究发现, 通过向CoFeNi₂V_{0.5}合金中添加Mo、Nb^[19-20]元素则会导致晶体结构的转变, 从而对合金的宏观力学性能产生影响, 但是Al元素对CoFeNi₂V_{0.5}合金的影响尚没有报道。基于此, 作者在CoFeNi₂V_{0.5}合金研究的基础上设计了Al_xCoFeNi₂V_{0.5}高熵合金体系, 研究Al元素的添加对其晶体结构、显微组织以及力学性能、磁性能的影响, 并确定Al_xCoFeNi₂V_{0.5}高熵合金具有优异强度和塑性结合的Al的成分配比, 为该合金体系的进一步研究和应用提供重要的

参考。

1 试验方法

将原材料按照 $Al_xCoFeNi_2V_{0.5}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$), 为了方便叙述, 分别记为A10、A10.2、A10.4、A10.6、A10.8、A11.0) 高熵合金的原子摩尔比进行成分配比, 其中每种元素材料的纯度都在99.9wt.%以上, 每个样品的配料重量为35 g。采用非自耗真空电弧熔炼炉制备合金铸锭, 为了保证合金铸锭成分的均匀性, 每个样品重复熔炼5次。所得合金铸锭尺寸约为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。各铸锭在电弧熔炼过程中的重量损失均低于0.2%, 这主要归因于合金中不含易挥发元素。

将熔炼好的合金铸锭依次进行线切割、机械研磨、抛光以及腐蚀(王水 $HNO_3:HCl=1:3$)处理。采用荷兰帕纳科公司的Empyrean X射线衍射仪在电压40 kV、电流40 mA、扫描角度范围 $20^\circ \sim 100^\circ$ 、扫描步长 $0.016^\circ/s$ 的条件下对抛光后的合金样品进行晶体结构鉴定。采用配备能谱仪(EDS)的ZEISS Supra55型场发射扫描电子显微镜对腐蚀后的铸态合金样品进行微观组织形貌分析, 其化学成分通过EDS进行测量。使用MH-51数字式显微硬度计在加载载荷为1 000 g、加载时间为15 s的条件下对抛光后的铸态合金样品进行硬度测试, 为尽量减小测试误差, 每个样品测试7次, 去掉其中的最大值和最小值, 取剩余5个测试值的平均值作为该样品的硬度值。采用型号为UTM4000的电子万能试验机进行室温压缩和拉伸试验, 拉伸过程中为保证准确性加入光学引伸计, 为保证试验严谨性每个成分至少进行三次试验, 用来获取合金试样的压缩和拉伸屈服强度、断裂强度以及断后压缩率和拉伸伸长率。通过型号为LakeShore-7400S的振动样品强磁计(VSM)在15 000 emu/g的磁场强度下对样品进行磁化曲线的测量。

2 结果与讨论

2.1 铸态 $Al_xCoFeNi_2V_{0.5}$ 系高熵合金的相结构与微观组织分析

图1为不同Al含量的 $Al_xCoFeNi_2V_{0.5}$ 合金铸锭的X射线衍射图谱。从图中可以发现存在两种不同的立方晶体结构: 面心立方晶体结构(FCC)和体心立方晶体结构(BCC)。当 $x < 0.4$ 时, $Al_xCoFeNi_2V_{0.5}$ 系高熵合金中形成纯单相的FCC晶体结构。随着Al含量的增加, 在A10.6合金中开始出现BCC的衍射峰, 而在A10.6-A11.0合金中转变为FCC+BCC的混合固溶体结构。

Hume-Rothery定律是传统合金的相形成规律, 主

要的影响因素包括原子尺寸、价电子浓度、电负性、混合焓、混合熵等。张勇等^[21]将Hume-Rothery规则从传统合金推广到了高熵合金中, 研究出了高熵合金体系中的主要热力学和物理参数, 包括混合焓 ΔH_{mix} 、混合熵 ΔS_{mix} 、熔点 T_m , 焓熵相对系数 Ω 、价电子浓度 VEC 、原子尺寸差 δ 以及电负性差 $\Delta\chi$ 的计算公式, 如公式(1)–(7)所示, 但有关高熵合金中相形成规律的参数范围还有待验证。

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^n 4\Delta H_{mix}^{ij} c_i c_j \quad (1)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i) \quad (2)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (3)$$

$$\Omega = T_m \Delta S_{mix} / |\Delta H_{mix}| \quad (4)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i \quad (5)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2} \quad (6)$$

$$\Delta\chi = \sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\chi_a}\right) \quad (7)$$

其中: ΔH_{mix}^{ij} 代表 ij 两元合金体系的混合焓; c_i, c_j 分别代表第 i 个和第 j 个元素的摩尔百分比; R 代表气体摩尔常数; $(VEC)_i$ 代表第 i 元素的价电子数; r_i 代表第 i 元素的原子半径; χ_i 代表第 i 元素的电负性; χ_a 代表合金元素的平均电负性。本研究根据公式(1)–(7)计算出 $Al_xCoFeNi_2V_{0.5}$ 合金的各项参数, 结果见表1。

董勇^[22]研究Al-Cr-Fe-Ni-M系多相固溶体高熵合金的相转变规律, 发现当 $x=0 \sim 0.4$ 时满足其纯单相FCC固溶体结构的高熵合金形成规律的条件为: $-11.27\text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{mix} \leq 3.2\text{ kJ/mol}$, $VEC \geq 8.2$, $\delta \leq 4.9\%$, $\Delta\chi \leq 10.6\%$; 当 $x=0.6 \sim 1.0$ 时满足其FCC+BCC双相高熵合金的形成规律的条件为: $-13.1\text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{mix} \leq -2.7\text{ kJ/mol}$, $7.1 \leq VEC \leq 8.2$; $4.7\% \leq \delta \leq 6.2\%$, $\Delta\chi \leq 16\%$ 。由此可见, 上述的相转变规律与本论文中出现的A10-A10.4单相FCC结构固溶体以及A10.6-A11.0的FCC+BCC双相固

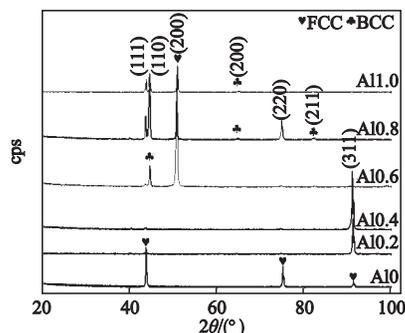


图1 $Al_xCoFeNi_2V_{0.5}$ 系高熵合金的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of $Al_xCoFeNi_2V_{0.5}$ HEAs

表1 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金的晶体结构及 ΔH_{mix} 、 δ 、 VEC 、 $\Delta\chi$
Table 1 Structures and parameters of ΔH_{mix} , δ , VEC
and $\Delta\chi$ for $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ alloys

合金	晶体结构	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	δ	VEC	$\Delta\chi$	$w_{\text{B}}/\%$
Al0	FCC	-6.62	2.39	8.78	8.51	
Al0.2	FCC	-9.04	3.60	8.53	9.68	
Al0.4	FCC	-11.05	4.28	8.31	10.55	
Al0.6	FCC+BCC	-12.72	4.87	8.09	11.22	
Al0.8	FCC+BCC	-14.11	5.27	7.90	11.75	
Al1.0	FCC+BCC	-15.27	5.57	7.72	12.17	

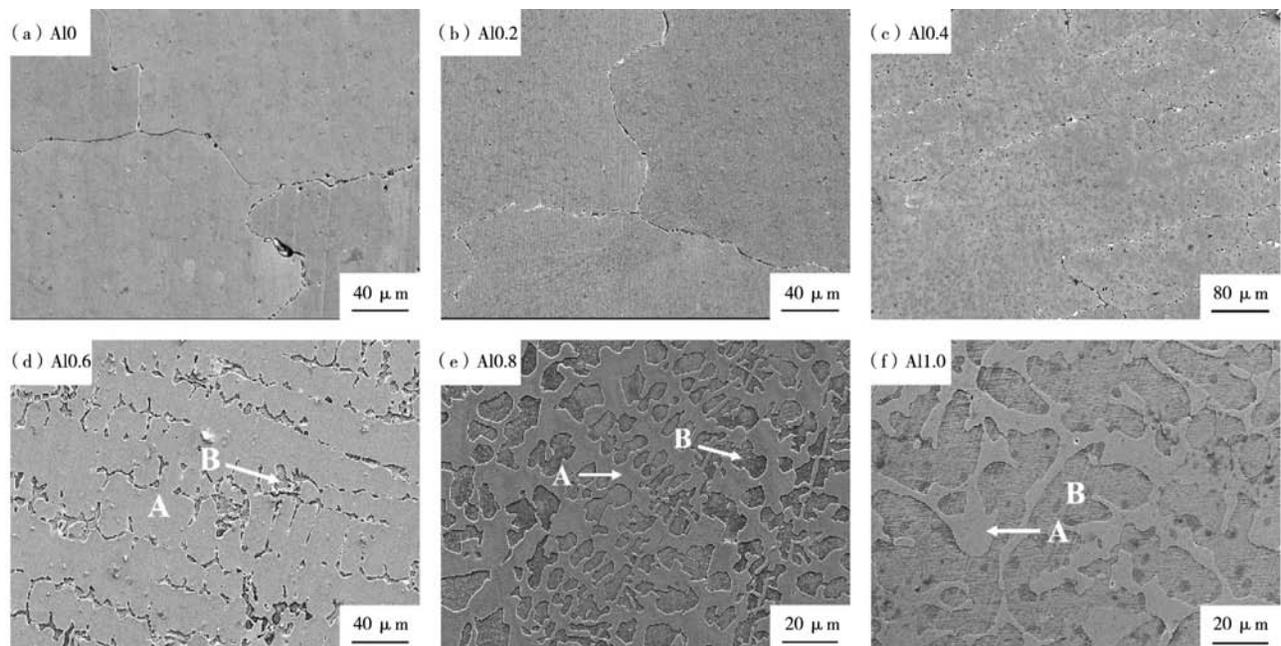
溶剂结构是完全一致的。

图2为 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金的SEM照片,显示了Al含量的改变对铸态 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金组织演变过程的显著影响。如图2a-c所示,在Al0-Al0.4合金中显示了均匀的元素分布,表明具有典型的单相固溶体特征。结合图1分析可知,这种单相组织是具有FCC晶体结构的固溶体相。表2中展示了由能谱仪测试的铸态 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金不同区域的元素分布,可见在Al0-Al0.4合金的不同区域内并没有出现成分偏析,均与名义成分基本接近,也均没有第二相的析出。而在Al0.6合金中开始出现明暗对比的两相,并且随着Al含量的增加,枝晶区域(A)在不断减少,枝晶间区域(B)在不断地增加,如图2d-f所示。结合表2中不同区域的元素分布分析,发现在Al0.6-Al1.0合金中,A区域的成分与Al0-Al0.4合金的成分相似,而B区域的成分是高

含AlNi成分的相。结合XRD图谱(图1)可知,A区域为FCC相,B区域为BCC相。表2中还可以看出,A区域中的Al元素含量比Al0-Al0.4合金中的含量偏高,这说明在Al0-Al0.4的FCC结构中Al元素并没有达到最大的溶解度,再次证明在Al0-Al0.4合金中没有第二相的析出。另外,根据Al0.6-Al1.0合金中枝晶的生长过程,可以推断出在Al0.6-Al1.0合金的相转变过程中,首先形成富含CoFeNiV成分的FCC结构枝晶,当Al含量超过在FCC结构中的最大饱和度时,开始从枝晶中不断排出Al和Ni原子,从而在枝晶间形成富AlNi相的BCC结构。这是由于Al是促进BCC相形成的元素,而Al与Ni具有最负的混合焓(表3)。

表2 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 高熵合金不同区域的能谱分析结果
Table 2 Chemical compositions of different regions in
 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ alloys by EDS

合金	名义成分	区域	Al	Co	Fe	Ni	V
Al0	$\text{Co}_{22.2}\text{Fe}_{22.2}\text{Ni}_{44.4}\text{V}_{11.2}$		0	22.4	22.3	43.7	11.6
Al0.2	$\text{Al}_{4.3}\text{Co}_{21.3}\text{Fe}_{21.3}\text{Ni}_{42.5}\text{V}_{10.6}$		4.6	21.4	21.5	41.5	11.0
Al0.4	$\text{Al}_{8.2}\text{Co}_{20.4}\text{Fe}_{20.4}\text{Ni}_{40.8}\text{V}_{10.2}$		8.5	20.6	20.7	40.1	10.1
Al0.6	$\text{Al}_{11.8}\text{Co}_{19.6}\text{Fe}_{19.6}\text{Ni}_{39.2}\text{V}_{9.8}$	A	12.2	20.2	20.3	37.4	9.9
		B	26.2	14.1	14.9	36.3	8.5
Al0.8	$\text{Al}_{15.1}\text{Co}_{18.9}\text{Fe}_{18.9}\text{Ni}_{37.7}\text{V}_{9.4}$	A	12.3	20.7	21.5	35.3	10.2
		B	25.5	16.4	15.4	35.8	6.9
Al1.0	$\text{Al}_{18.2}\text{Co}_{18.2}\text{Fe}_{18.2}\text{Ni}_{36.3}\text{V}_{9.1}$	A	12.9	21.7	20.8	35.2	9.4
		B	25.8	16.7	15.5	36.1	5.9



(a) Al0; (b) Al0.2; (c) Al0.4; (d) Al0.6; (e) Al0.8; (f) Al1.0

图2 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系高熵合金的SEM照片

Fig. 2 SEM microstructures of $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ HEAs

2.2 铸态 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系合金的力学性能分析

图3a是 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系高熵合金的室温压缩工程应力-应变曲线,其相应的具体力学性能数据如表4所示。结合图3a和表4可以发现,随着Al含量的增加, $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系合金整体呈现压缩强度增加、塑性降低的趋势。其中Al0-Al0.6合金,压缩率超过60%,始终没有断裂,显示出了超高的压缩塑性;Al0.8合金的压缩屈服强度达到703 MPa,压缩率达到42.7%,也具有很高的塑性;Al1.0合金在保证39.1%压下量的条件下,屈服强度达到1 059 MPa,高于目前研究的大部分高熵合金。由此可以看出,Al元素的添加对于提高 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系高熵合金的压缩强度具有很大影响。如图3b所示为 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系高熵合金在室温下进行拉伸的试验结果。可见,Al0合金的应变超过了60%,但是屈服强度较低,仅166.7 MPa。随着Al元素含量增加,合金的拉伸强度先得到大幅度提高,但伸长率降低,当 $x=0.6$ 时,合金伸长率为20.9%,抗拉强度为1 072.1MPa,具有优异的强塑性结合;继续增加Al的含量,合金的塑性急剧降低,拉伸变形能力变差,而断裂强度也不断降低。

分析其原因为,金属材料的变形机制包括滑移和孪生,孪生对变形的的主要作用是改变晶体取向,且在滑移系较多的立方晶系中很难发现,因此孪生对该合金的贡献很有限,该合金的变形机制主要以滑移为主。凡是能够阻碍位错运动的因素都会增加材料的变形抵抗力,从而提高合金的强度,但使得塑性降低。根据表3可知,Al元素是 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系高熵合金体系中原子尺寸最大的元素,因此Al元素的加入会使 $\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金的晶格畸变程度大幅增加,晶格畸变产生的应力场在与位错周围的弹性应力场相互作用的时候会形成钉扎位错的“气团”,而位错运动需要克服“气团”的阻碍,从而增加了位错滑移的阻力,使得合金的屈服强度提高。由于在Al0-Al0.4合金中只形成了纯单相的FCC晶体结构,并没有第二相和金属化合

物的析出,并且通过图2可以发现,晶粒不断细化,因此可以推断出Al0-Al0.4合金中的强化机制主要为固溶强化与细晶强化。由上文可知,从Al0.6合金开始,该合金体系中开始形成了具有BCC晶体结构的第二相,且随着Al含量的不断增加,更多富含AlNi相的BCC结构生成,BCC相的体积分数不断增加。BCC相为硬质相,因此具有更高的强度,使得合金的强度升高,但也使合金的拉伸塑性开始大幅降低。不过,合金中少量的BCC相在保证材料塑性的同时,对于提高材料的强度具有巨大的作用。综上,在Al0-Al0.4合金中,合金强度的提高主要依靠Al元素的固溶强化以及细晶强化的作用,而在Al0.6-Al1.0合金中,导致合金强度提高和塑性降低的原因除了固溶强化和细晶强化之外,同时还有BCC相析出所起的作用。

2.3 铸态 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系合金的磁性能分析

图4a显示了 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 高熵合金的磁滞回线,从中可以发现饱和磁化强度随Al含量的增加逐渐降低,Al0-Al1.0合金表现出了典型的软磁材料的特征;图4b显示了饱和磁化强度及矫顽力随 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系合金中 x 值的变化规律。在15 000 emu/g的磁场范围内,

表3 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金中两种元素之间的混合焓 ΔH_{mix} 和各元素的原子半径 r_i

Table 3 Mixing enthalpy ΔH_{mix} of atom pairs and atomic radius r_i of each element in $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ alloys

元素	$r_i / (10^{-10} \text{ m})$	$\Delta H_{\text{mix}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				
		Al	Co	Fe	Ni	V
Al	1.43	—	-10	-11	-22	-16
Co	1.25	—	—	-1	0	-14
Fe	1.26	—	—	—	-2	-7
Ni	1.24	—	—	—	—	-18
V	1.34	—	—	—	—	—

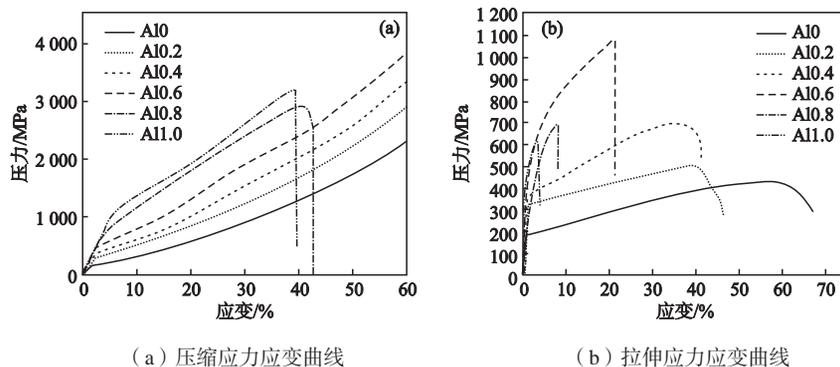
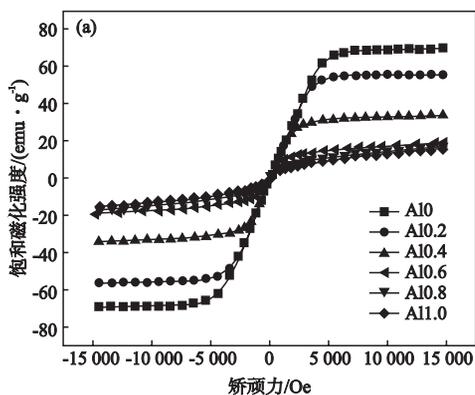


图3 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系高熵合金的应力-应变曲线

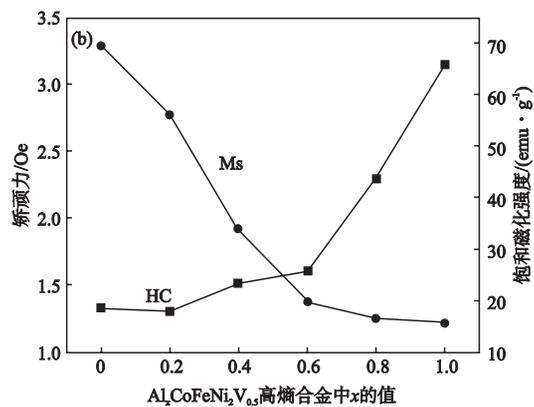
Fig. 3 Engineering stress-strain curves of $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ HEAS

表4 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系高熵合金的力学性能
Table 4 Mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ HEAs

合金	压缩屈服强度/MPa	抗压强度/MPa	压缩率/%	拉伸屈服强度/MPa	断裂强度/MPa	伸长率/%	硬度HV
Al0	169.8	—	>60	166.7	426.5	66.8	140.4
Al0.2	336.4	—	>60	321.7	498.2	46.5	206.3
Al0.4	374.8	—	>60	358.1	693.1	41.4	232.6
Al0.6	426.6	—	>60	627.8	1 072.1	20.9	263.7
Al0.8	703.4	2 876.3	42.7	376.3	695.2	7.8	302.5
Al1.0	1 059.2	3 197.1	39.1	546.3	604.8	3.4	345.1



(a) $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 高熵合金的磁滞回线



(b) 饱和磁化强度和矫顽力随Al含量的变化

图4 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 高熵合金的磁滞回线及磁化强度随Al含量变化

Fig. 4 Magnetization curves of $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ HEAs and variation of magnetization strength with content of Al

Al0-Al1.0合金的饱和磁化强度分别是69.487、56.054、34.126、19.708、16.582和15.797 emu/g；矫顽力分别是1.335 3、1.306 9、1.517 1、1.611 7、2.229 40和3.145 8 Oe，从图4b中可以明显看出，随Al含量的增加，饱和磁化强度降低，矫顽力升高。

其原因在于：其一，Al元素是顺磁性元素，顺磁和抗磁的溶质原子固溶到合金中会使饱和磁化强度急剧降低；其二，AlNiCo合金属于硬磁合金，其矫顽力可以达到1 000 Oe。由此看来Al元素对 $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 高熵合金磁性能的影响类似于Nb对 $\text{AlCoCrFeNb}_x\text{Ni}^{[23]}$ 合金和V对 $\text{AlCoCrFeNi}^{[24]}$ 合金的影响。

3 结论

(1) 随着Al含量的增加， $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系合金

由纯FCC结构 (Al0-Al0.4) 转变为FCC+BCC (Al0.6-Al1.0) 的混合结构，试验结果与Hume-Rothery定律计算结果吻合。

(2) 当 x 从0增加1.0时， $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金整体呈现压缩强度增加、塑性降低的趋势，其硬度从HV140.4增加到HV345.1。在拉伸的过程中发现Al0.6合金力学性能优异，断裂强度为1 072.1 MPa，具有超过20%的伸长率。经分析Al0-Al0.4合金强度的提高主要是依靠Al元素的固溶强化和细晶强化作用，而Al0.6-Al1.0合金除固溶强化和细晶强化之外，同时还有BCC相的析出强化作用。

(3) $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ 系合金均表现出软磁性的特征，具有较小的矫顽力。随着Al元素增加，合金的饱和磁化强度逐渐降低，矫顽力逐渐增加。

参考文献:

- [1] 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 (5): 299–303.
- [2] 鲁一荻, 张骁勇, 侯硕, 等. 高熵合金的发展及工业应用展望 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50 (1): 333–341.
- [3] 颢晶. AlCrCuFeNiTi_x系高熵合金组织及性能的研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2018: 4–6.
- [4] 史一功, 张铁邦, 寇宏超, 等. AlCoCrFeNiCu高熵合金的电化学腐蚀性能研究 [J]. *热加工工艺*, 2011, 40 (18): 1–3.
- [5] 张华, 王乾廷, 唐群华, 等. Al_{0.5}FeCoCrNi (Si_{0.2}, Ti_{0.5}) 高熵合金的高温氧化性能 [J]. *腐蚀与防护*, 2013, 34 (7): 561–565.
- [6] TONG C, CHEN M, CHEN S, et al. Mechanical performance of the Al₁CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements [J]. *Metallurgical and materials transactions. A*. 2005, 36 (5): 1263–1271.
- [7] CHEN W, FANG S, FU Z. Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl_{0.6}Ti_{0.4} high entropy alloy processed by spark plasma sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, 553: 316–323.
- [8] HSU C, YE H J, CHEN S. Wear resistance and high-temperature compression strength of fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition [J]. *Metallurgical and Materials Transactions, A*. 2004, 35A (5): 1465–1469.
- [9] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel [J]. *Corrosion Science*. 2005, 47 (9): 2257–2279.
- [10] HSU Y, CHIANG W, WU J. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution [J]. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, 92 (1): 112–117.
- [11] CUI H B, W Y, W J. Microstructural evolution and corrosion behavior of directionally solidified FeCoNiCrAl high entropy alloy [J]. *China Foundry*, 2011, 8 (3): 259–263.
- [12] TANG Z, HUANG L, HE W, et al. Alloying and processing effects on the aqueous corrosion behavior of high-entropy alloys [J]. *Entropy*. 2014, 16 (2): 895–911.
- [13] 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 (5): 299–303.
- [14] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*. 2017, 122: 448–511.
- [15] ZHANG K B, FU Z Y, ZHANG J Y, et al. Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 485 (1): L31–L34.
- [16] TUNG C, YE H J, SHUN T, et al. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system [J]. *Materials Letters*. 2006, 61 (1): 1–5.
- [17] 索忠源, 曲明洋, 李廷取, 等. Al₁CoFeNiMo高熵合金的结构演变及力学性能 [J]. *铸造*, 2020, 69 (1): 11–15.
- [18] 李伟, 刘贵仲, 郭景杰. Al₁FeCoNiCrTi系高熵合金的组织结构及电化学性能研究 [J]. *铸造*, 2009, 58 (5): 431–435.
- [19] 蒋丽. CoFeNiV (Mo, Nb) 高熵合金的组织演变及力学性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [20] JIANG L, LU Y, DONG Y, et al. Effects of Nb addition on structural evolution and properties of the CoFeNi₂V_{0.5} high-entropy alloy [J]. *Applied Physics A*. 2015, 119 (1): 291–297.
- [21] ZHANG Y, ZHOU Y J, CHEN G L, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*. 2008, 10 (6): 534–538.
- [22] 董勇. Al-Cr-Fe-Ni-M系多相高熵合金微观组织与力学性能的基础研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [23] MA S G, ZHANG Y. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*. 2012, 532: 480–486.
- [24] DONG Y, ZHOU K, LU Y, et al. Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy [J]. *Materials & Design*. 2014, 57: 67–72.

Effect of Al Content on Microstructure and Mechanical Properties of $\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ High-Entropy Alloy

QI Zhao-xin¹, LIANG Hui¹, ZHAO Yan-zhou¹, GAO Li¹, CAO Zhi-qiang^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2.Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315000, Zhejiang, China)

Abstract:

In this paper, the as-cast $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ (x in molar ratio, $x=0-1.0$) high-entropy alloy ingots with different aluminum contents were prepared by vacuum arc melting. The effects of Al contents on the microstructure, mechanical properties and magnetic properties of the alloys were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Vickers hardness tester, electronic universal testing machine and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that with the increase of Al element, the crystal structure of $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ high entropy alloys undergoes a transition from FCC to FCC+BCC, and meanwhile their compressive strength and hardness are improved in different degrees. When $x=0.6$, the elongation of the alloy after fracture is 20.9%, its tensile strength is 1 072.1 MPa, and the alloy exhibits an excellent combination of strength and plasticity. This is because the addition of Al element causes severe lattice distortion in the alloy, which plays a role of solid solution strengthening and grain refinement strengthening. At the same time, the BCC phase precipitated in the alloy plays a role of the second phase strengthening. The $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$ high-entropy alloys show the characteristics of typical soft magnetic materials. The saturation magnetization strength of the alloys gradually decreases and the coercive force increases when x increases from 0 to 1.

Key words:

high-entropy alloy; microstructure; mechanical properties; magnetic properties; $\text{Al}_x\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}$
