

基于参数计算设计一种新型双相高强韧高熵合金

郑伟杰^{1,2} 钟雨江² 王明梓^{1,2} 张震^{1,2} 郭威^{1,2,3,4} 吕书林^{1,2} 吴树森^{1,2}
(1.华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室; 2.华中科技大学材料科学与工程学院;
3.湖南大学汽车车身设计及制造国家重点实验室; 4.深圳华中科技大学研究院)

摘 要 基于高熵合金固溶体相形成设计参数,在 Co-Cr-Fe-Ni 合金体系基础上,通过添加轻质及难熔元素优化体系设计参数,获得了一种具有双相(BCC+FCC)结构,且具有较好高温强度的新型轻质高强韧高熵合金。研究发现,最优合金成分 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 具有(FCC+AlCu₃)的双相结构,且在室温及高温环境下拥有良好的压缩性能,但其塑性变形能力有待进一步改善。试验结果与参数设计的预期结果基本相符,证明了基于参数计算进行高熵合金成分设计的可行性。

关键词 高熵合金;固溶体设计参数;双相结构;轻质高强韧

中图分类号 TG249.9;TP311

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.08.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Design of a Novel Dual-phase High Strength-ductile HEA Based on
Parameter Calculation

Zheng Wejie^{1,2}, Zhong Yujiang², Wang Mingzi^{1,2}, Zhang Zhen^{1,2}, Guo Wei^{1,2,3,4}, Lü Shulin^{1,2}, Wu Shusen^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology;

2.School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology;

3.State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University;

4.Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen)

Abstract: Based on the solid solution phase formation design parameters of high entropy alloy, Co-Cr-Fe-Ni alloy system was optimized by adding light and refractory elements, and a new type of light-weight, high strength-ductile HEAs with dual phase(BCC+FCC) structure and desirable high temperature strength was obtained. The results indicate that the optimal CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} alloy possesses the expected dual-phase structure, and maintains excellent compression performance at room temperature and even high temperature, while the plastic deformation ability needs to be further improved. The experimental results are basically consistent with the expectations from the parameter design, verifying the feasibility of composition design for HEAs based on parameter calculation.

Key Words: HEAs, Solid Solution Design Parameters, Dual Phase, Light-weight and High Strength-ductile

高熵合金独特的晶体结构以及热力学上的高熵效应、动力学上的缓慢扩散效应、结构上的晶格畸变效应和性能上的“鸡尾酒”效应使其具有许多优异性能,如高强度、高硬度及耐磨损、耐腐蚀、耐高温性能优异等,有望成为新型结构应用材料,具有广泛的应用前景^[1~9]。根据合金固溶体结构,高熵合金主要分为:单 BCC 相(以难熔金属元素 Mo、Ti、V、Nb、Hf、Ta、Cr、W 等为

主)、单 FCC 相(以 Al 以及第 IV 周期元素 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Mn、Ti 为主)、BCC + FCC 相(组成元素均属于 3d 过渡族金属)。在组成元素相同的情况下,形成 BCC 相会使晶格畸变更加严重,固溶强化及剧烈的晶格畸变导致内应力增加,阻碍位错的运动,使得 BCC 高熵合金具有高强度和高硬度。MIRACLE D B 等^[10]设计了 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 两种 BCC 高熵合金,发现

收稿日期:2021-07-04;修改稿收到日期:2021-11-14
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52101138);湖北省自然科学基金资助项目(2020CFB259);新金属材料国家重点实验室开放基金资助项目(2020-Z01);金属材料强度国家重点实验室开放基金资助项目(20202205);广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2020A1515110531);汽车车身设计及制造国家重点实验室开放基金资助项目(32015001)
第一作者简介:郑伟杰,男,1997 年出生,硕士研究生,武汉(430074),E-mail:2063727266@qq.com
通信作者:郭威,男,1987 年出生,副研究员,武汉(430074),E-mail:weiguo@hust.edu.cn
引用格式:郑伟杰,钟雨江,王明梓,等. 基于参数计算设计一种新型双相高强韧高熵合金[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(8):1 005-1 011.
ZHENG W J, ZHONG Y J, WANG M Z, et al. Design of a novel dual-phase high strength-ductile HEA based on parameter calculation[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(8):1 005-1 011.

其具有良好的室温及高温强度。但由于 BCC 高熵合金中螺位错难以开动造成其在室温下的延展性不高,并且其组成元素大多为密度大的难熔金属元素,不利于轻量化应用。CANTOR B 等^[11]设计了单 FCC 相的 CoCrFeMnNi 高熵合金,其在低温下具有高强韧性特点,但其室温及高温强度不高。因此,单一 FCC 或 BCC 相高熵合金不能满足低密度、高强韧性的应用要求。

近年来,TUNG C C 等^[12]开发出 BCC+FCC 的双相高熵合金,其在兼具固溶强化带来的高强度外,还具有优异的塑性变形能力,并可通过退火工艺来调控 FCC 与 BCC 相的比例,进一步优化合金性能。但上述合金成分开发困难,如何快速获取可能形成双相结构的高熵合金元素及成分是亟待解决的问题。对此,YEH J W 等^[9]提出了未来高熵合金研究与开发的思路,指出根据材料科学的合金设计原则,要求更好地理解运用元素的熔点、原子尺寸、晶体结构、价电子浓度、密度、电负性、热力学、动力学等特征。该原则拓展了高熵合金的开发思路,并且对获得目标性能而优先进行成分设计具有积极意义。目前已有很多研究者使用此方法对新型高熵合金进行研究与开发。

基于 FCC 高熵合金体系 CoCrFeNi 在室温下具有优异的塑性变形能力(高达 63%),并且在低温(77 K 以下)仍保持较高的屈服强度及塑性,在极端服役环境条件下具有广阔的应用前景,但其室温及高温强度较低,密度偏高,限制了其实际应用范围。本课题以 CoCrFe-Ni 为基体,利用高熵合金固溶体相形成的设计参数^[13,14],通过向 CoCrFeNi 体系中添加轻质元素及难熔元素,并进一步调控元素含量,设计具有(BCC+FCC)双相结构的新型轻质高强韧高熵合金,同时兼具一定的高温性能,并对最优成分进行制备,研究其微观组织和力学性能,为低密度高强韧高熵合金的设计开发提供参考。

1 固溶体设计参数及准则

WANG Z 等^[15]提出小的原子尺寸差异及接近 0 的绝对混合焓有利于多主元合金形成单一固溶体相,即原子尺寸差异小于 6.6%,混合焓介于-15~5 kJ/mol,混合焓在 12~17.5 J/(K·mol) 范围内。随着多种高熵合金体系的开发,相形成准则判据也在不断优化。

从凝固过程的吉布斯自由能 G_{mix} 考虑,凝固过程中多主元合金体系仍满足公式: $G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ 。因此,可用热力学参数 Ω 来表示平均熔化温度与混合熵乘积后超出混合焓的程度:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (1)$$

式中, T_m 为合金体系混合后的熔化温度; ΔS_{mix} 为体系的混合熵; ΔH_{mix} 为体系的混合焓,其对应的计算式如下:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i) \quad (3)$$

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

式中, c_i 、 c_j 分别为为第 i 、 j 个元素的摩尔比, $\sum_{i=1}^n c_i = 1$; R 为气体常数; $\Omega_{ij} = 4H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$, $H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ 为液相下二元合金元素间的混合焓,通过固溶模型来简化多组元混合焓的计算。前期研究表明, Ω 值越大($\Omega \geq 1.1$),单一的高熵固溶体相越稳定^[16]。

除热力学参数 Ω 外,高熵合金组成元素间的原子尺寸差异对于固溶体相的形成也有很大影响。一方面,较大的原子尺寸差异会导致合金晶格畸变更加严重,相应的应变能增加,降低固溶体的稳定性;另一方面,较大的原子尺寸差异会导致原子缓慢扩散,降低相变速率,使原子在合金中分离,甚至形成纳米晶与非晶结构。结合两方面因素,可用一种拓扑结构参数 δ 来表征固溶体相形成难易程度,其计算方法如下:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (5)$$

式中, δ 为元素原子尺寸的均方差; $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$; r_i 为组元 i 的原子半径。研究发现, δ 介于 0.8%~6.6% 时可形成稳定的固溶体相^[17]。

价电子浓度参数 V_{EC} (Valence Electron Concentration) 与上述两种参数有一定区别,它并不是用来判定固溶体相能否形成,而是可预测合金的相稳定性。研究表明, $V_{\text{EC}} < 6.9$,可形成 BCC 固溶体相; $V_{\text{EC}} \geq 7.9$,可形成 FCC 固溶体相;形成双相(BCC+FCC)结构时的 V_{EC} 数值则是介于两值之间^[18]。参数 V_{EC} 的计算如下:

$$V_{\text{EC}} = \sum_{i=1}^n c_i (V_{\text{EC}})_i \quad (6)$$

式中, $(V_{\text{EC}})_i$ 为组元 i 的价电子浓度。

为得到相对密度较低的高熵合金,成分设计时对高熵合金的理论密度,计算如下:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n C_i A_i}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i A_i}{\rho_i}} \quad (7)$$

式中, A_i 为组元 i 的相对原子质量; ρ_i 为组元 i 的密度。

此外,材料的高温性能受合金熔化温度、合金相稳

定性等方面的影响。为了通过计算参数来评估材料的高温性能,考虑到高熵效应及缓慢扩散效应下高熵固溶体相的高温稳定性较好,采用合金的理论熔化温度 T_m 来近似表示材料的高温性能优劣;同时,为了类比材料比强度,定义了轻质高温性能参数 γ 来表征材料兼具轻质与高温性能的能力,计算如下:

$$\gamma = \frac{T_m}{\rho}$$

(8)

γ 值越高,表示合金体系熔点高、密度低,更有利于在高温环境下的应用。

2 成分设计与计算

基于 CoCrFeNi 四元高熵合金体系,通过添加特定元素,以及合金体系的热力学参数 Ω 、拓扑结构参数 δ 、熔点 T_m 、价电子浓度 V_{EC} 、理论密度 ρ 等参数的计算对合金相结构、熔化温度、密度等进行预测,旨在设计出兼具低密度及一定高温强度的新型双相(BCC+FCC)高熵合金。为确保合金中高熵固溶体相的稳定性,添加元素尽量选择 3d 过渡族元素,这些元素之间具有相近的原子尺寸、电负性以及价电子浓度。

2.1 基于参数计算的轻质化与双相结构设计

CoCrFeNi 高熵合金作为单一 FCC 高熵合金,虽在室温下具有较好的塑性变形能力,但其密度较高($\rho = 8.19 \text{ g/cm}^3$),不利于实际应用。因此,首先考虑添加轻质元素降低合金密度。Al 作为一种常用的低密度元素($\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$),且与其他主元素原子尺寸间存在一定差异,既可降低体系密度,同时可通过固溶强化/晶格畸变提高合金的强度和硬度。此外,Al 与其他主元素间结合能力强,可提高合金相的稳定性。同时,Al 作为一种 BCC 相稳定化元素,可促进单一 FCC 相向 BCC 相转变,形成双相结构。因此,探究 Al 含量对体系相结构的影响至关重要。

2.1.1 轻量化及双相结构设计——CoCrFeNiAl_x

表 1 为 CoCrFeNiAl_x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.25, 1.5$, x 为摩尔比)合金的设计参数。可以看出,随着 Al 含量增加,合金的热力学参数 Ω 始终保持在可形成稳定固溶体的范围内,拓扑结构参数 δ 也满足固溶体的形成条件,因此添加 Al 后该合金体系仍可形成稳定的高熵固溶体相。Al 的摩尔比对 CoCrFeNiAl_x 合金的价电子浓度以及轻质高温性能的影响见图 1。研究表明,添加 Al 使合金密度及熔化温度显著降低,但其轻质高温性能参数 γ 逐渐增大。此外,随着体系中 Al 含量不断增加,合金相结构发生 FCC→BCC+FCC→BCC 的转变。当 $x = 1.5$ 时合金相结构完全转变为单一 BCC

相。虽然高 Al 含量更能降低合金体系密度,但从相结构角度来说,具有(BCC+FCC)双相结构的高熵合金可能具有高强高韧的双重性能优势。因此,在 CoCrFeNiAl_x 体系中选择 CoCrFeNiAl_{1.25} 作为最优合金成分。

表 1 CoCrFeNiAl_x 合金的设计参数

Tab.1 Design parameters of CoCrFeNiAl_x alloy

x	T_m/K	Ω	$\delta/\%$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	V_{EC}	相结构
0	1 860.5	5.72	1.06	8.19	8.25	FCC
0.25	1 805.9	3.40	3.25	7.73	7.94	FCC
0.5	1 757.5	2.55	4.21	7.35	7.65	BCC+FCC
0.75	1 714.1	2.09	4.83	7.02	7.42	BCC+FCC
1.0	1 675.1	1.83	5.26	6.73	7.20	BCC+FCC
1.25	1 639.8	1.62	5.55	6.48	7.00	BCC+FCC
1.5	1 607.7	1.50	5.76	6.25	6.81	BCC

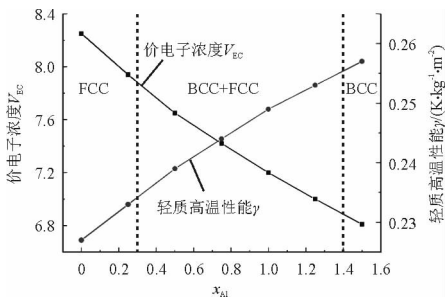


图 1 CoCrFeNiAl_x 的 V_{EC} 、轻质高温性能随 Al 含量的变化

Fig.1 Variation of V_{EC} , light-weight and high-temperature performance of CoCrFeNiAl_x alloy with Al content

2.1.2 基于 V_{EC} 优化 CoCrFeNiAl_{1.5} 相结构——CoCrFeNiAl_{1.5}Cu

添加 Al 显著降低了体系理论密度,提高了轻质高温性能,但易使相结构转变为脆性 BCC 相。为使高 Al 含量情况下,延缓 FCC 向 BCC 的转变,即扩大双相成分区间,选取相结构为 BCC 相的 CoCrFeNiAl_{1.5} 作为基体,向其添加价电子浓度 V_{EC} 数值较大的元素,如 I B、II B 族的元素——Cu、Zn、Ag、Cd、Au、Hg。综合考虑元素的物化性质及成本后,选择高熵合金体系中常见的 Cu 作为添加元素来改善合金相结构。表 2 为 CoCrFeNiCuAl_{1.5} 合金的设计参数。当向 CoCrFeNiAl_{1.5} 中加入 Cu 后,合金热力学参数 Ω 及拓扑结构参数 δ 都符合固溶体形成要求,并且 V_{EC} 数值也上升至双相结构形成范围内。添加 Cu 后,由于其与大部分元素间的混合焓为正,使得合金总体混合焓向正的方向增加,因而 Ω 值增加,固溶体相稳定性有所提高。此外,Cu 原子半径(0.127 8 nm)相较于 Al 原子(0.143 2 nm)更接近于体系中的 Fe、Co、Cr 等元素,使得合金原子尺寸差异有所降低,也会提高固溶体相稳定性。同时,由于 Cu 的 V_{EC} 数值较大($V_{EC\text{Cu}} = 11$),加入 Cu 可提高合金体系价电子浓度数值,使其进入双相结构范围。然而,添加 Cu 降低了体系熔化温度,提高了体系理论密

度,因此其轻质高温性能相比于 CoCrFeNiAl_{1.5} 来说略有下降,有待后续进一步优化。

表 2 CoCrFeNiCuAl_{1.5} 合金的设计参数

Tab.2 Design parameters of CoCrFeNiAl _{1.5} Cu alloy						
T_m/K	Ω	$\delta/\%$	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	V_{EC}	相结构	
1 567.6	3.31	5.38	6.64	7.46	BCC+FCC	

2.1.3 高 Al 含量的双相高熵合金——CoCrFeNiCuAl_x

表 3 为 CoCrFeNiCuAl_x ($x=1.5、1.8、2、2.3$, x 为摩尔比)合金的设计参数。从表 3 可看到,在满足固溶体相形成判据前提下,当 $x=2.3$ 时,合金 V_{EC} 仍保持在略高于双相结构形成临界数值以上,这与 Cu 的成分优化有关。铝的摩尔比对 CoCrFeNiCuAl_x 合金的价电子浓度以及轻质高温性能的影响见图 2。在所选 Al 含量的范围内,CoCrFeNiCuAl_x 始终保持双相结构,并且合金的轻质高温性能随 Al 含量提高而不断升高,但相比无 Cu 时的数值略有降低。选取所计算成分中 CoCrFeNiCuAl_{2.3} 作为此体系的最优成分。

表 3 CoCrFeNiCuAl_x 合金的设计参数

Tab.3 Design parameters of CoCrFeNiCuAl _x alloy						
x	T_m/K	Ω	$\delta/\%$	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	V_{EC}	相结构
1.5	1 567.6	3.31	5.38	6.64	7.46	BCC+FCC
1.8	1 539.6	2.80	5.53	6.42	7.26	BCC+FCC
2.0	1 522.2	2.56	5.71	6.28	7.14	BCC+FCC
2.3	1 498	2.28	5.84	6.09	6.97	BCC+FCC

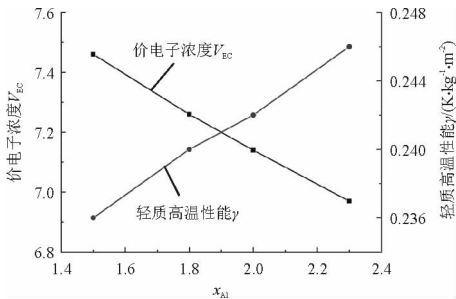


图 2 CoCrFeNiCuAl_x 的 V_{EC} 、轻质高温性能随 Al 含量的变化
Fig.2 Variation of V_{EC} , light-weight and high-temperature performance of CoCrFeNiCuAl_x alloy with Al content

2.2 基于元素添加的轻质高温性能提升

2.2.1 难熔元素对 CoCrFeNiCuAl₂ 合金相形成的影响

上述结果表明,Cu 及 Al 元素虽可促进双相结构的形成,但考虑到其对于合金高温相稳定性不利,在 CoCrFeNiCuAl₂ 合金基础上通过添加难熔金属元素(Mo、Nb、Ta、V)来进一步探究体系固溶体相形成情况及高温性能的演化规律。表 4 为添加不同元素时体系的设计参数。可以看出,所有体系在热力学参数 Ω 方面均满足稳定固溶体形成条件。难熔元素(Mo、Nb、Ta、V)的添加对于合金系固溶体设计参数(价电子浓度、拓扑结构参数)的影响见图 3,其中阴影区域为满足

双相结构的参数范围。添加 Nb、Ta 后的体系参数位于阴影范围之外,表明 Nb、Ta 的添加造成拓扑结构参数 δ 偏高,不符合固溶体形成的设计准则,且从价电子浓度的角度不满足(BCC+FCC)结构的形成范围;添加 V 后体系在拓扑结构参数 δ 上满足双相形成条件,但 V_{EC} 值略低于双相结构临界值;Mo 添加后,体系参数既满足高熵固溶体结构的参数设计准则,且从 V_{EC} 的角度也满足了双相结构的形成条件。后续研究将继续深入 CoCrFeNiCuAl₂V_x、CoCrFeNiCuAl₂Mo_x 两个体系,探究不同 Mo、V 含量对于固溶体相形成及轻质高温性能的影响。

表 4 难熔元素对 CoCrFeNiAl₂Cu 合金设计参数的影响

Tab.4 Effects of refractory elements on parameters of CoCrFeNiAl ₂ Cu alloy						
合金	T_m/K	Ω	$\delta/\%$	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	V_{EC}	相结构
CoCrFeNiAl ₂ CuMo	1 693.1	4.72	6.28	6.86	7.000	BCC+FCC
CoCrFeNiAl ₂ CuNb	1 671.1	1.95	7.09	6.66	6.875	BCC
CoCrFeNiAl ₂ CuTa	1 740.5	2.03	7.09	8.00	6.875	BCC
CoCrFeNiAl ₂ CuV	1 602.3	2.33	5.87	6.23	6.875	BCC

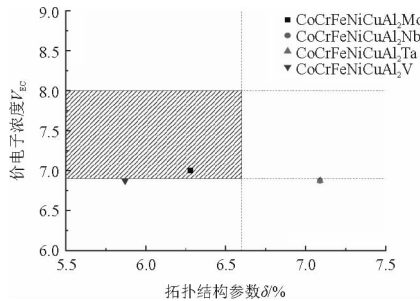


图 3 难熔元素对 CoCrFeNiAl₂Cu 合金 V_{EC} 、 δ 的影响
Fig.3 Effects of refractory elements on V_{EC} , δ of CoCrFeNiCuAl₂ Cu alloy

2.2.2 基于固溶体设计参数优化 CoCrFeNiCuAl₂RM_x (RM=V、Mo,RM 为难熔元素)

研究表明,CoCrFeNiCuAl₂V_x 在 V_{EC} 数值上不满足双相结构,因此首先通过改变 V 含量探究其对相结构及轻质高温性能的影响。表 5 为 CoCrFeNiCuAl₂V_x 合金的设计参数。可见从热力学参数 Ω 与拓扑结构参数 δ 上所选合金成分始终满足固溶体形成设计准则。V 的摩尔比对于 CoCrFeNiCuAl₂V_x 合金的价电子浓度以及轻质高温性能的影响见图 4。可见随 V 含量增

表 5 CoCrFeNiCuAl₂V_x 合金的设计参数

Tab.5 Design parameters of CoCrFeNiCuAl ₂ V _x alloy						
x	T_m/K	Ω	$\delta/\%$	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	V_{EC}	相结构
0.2	1 539.9	2.53	6.14	6.27	7.08	BCC+FCC
0.4	1 556.8	2.48	6.07	6.26	7.03	BCC+FCC
0.6	1 572.7	2.43	6.00	6.25	6.97	BCC+FCC
0.8	1 587.9	2.38	5.94	6.24	6.92	BCC+FCC
1.0	1 602.3	2.33	5.94	6.23	6.875	BCC

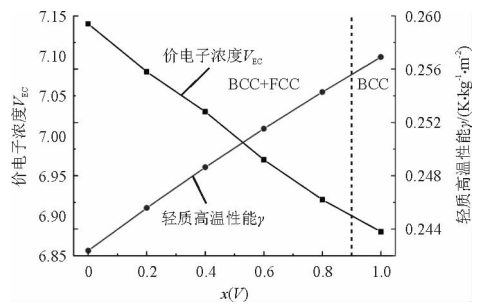


图 4 CoCrFeNiCuAl₂ V_x 的 V_{EC}、轻质高温性能随 V 含量的变化

Fig.4 Variation of V_{EC}, light-weight and high-temperature performance of CoCrFeNiCuAl₂ V_x with V content

加,体系 V_{EC} 值不断降低且在 x = 1 时低于双相结构形成临界值,但体系轻质高温性能数值不断升高。为兼顾合金双相结构及轻质高温性能,选取 CoCrFeNiCuAl₂ V_{0.8} 为优化合金成分。

表 6 为 CoCrFeNiCuAl₂ Mo_x 合金的设计参数。研究表明,热力学参数 Ω 与拓扑结构参数 δ 在所选合金成分下始终满足设计准则,并且 V_{EC} 数值也始终满足双相结构的参数范围。Mo 的摩尔比对于 CoCrFeNiCuAl₂ Mo_x 合金的价电子浓度以及轻质高温性能的影响见图 5。可以看出,随 Mo 含量增加,V_{EC} 数值不断减小,但始终保持在临界值以上,同时体系轻质高温性能持续升高。因此从参数设计角度,选取 CoCrFeNiCuAl₂ Mo 作为最优合金成分。

表 6 CoCrFeNiCuAl₂ Mo_x 合金的设计参数

Tab.6 Design parameters of CoCrFeNiCuAl ₂ Mo _x alloy						
x	T _m /K	Ω	δ/%	ρ/(g·cm ⁻³)	V _{EC}	相结构
0.2	1 560.1	2.98	6.27	6.41	7.11	BCC+FCC
0.4	1 596.1	3.39	6.29	6.53	7.08	BCC+FCC
0.6	1 630.1	3.81	6.29	6.65	7.05	BCC+FCC
0.8	1 662.4	4.25	6.29	6.76	7.02	BCC+FCC
1.0	1 693.1	4.72	6.28	6.86	7.00	BCC+FCC

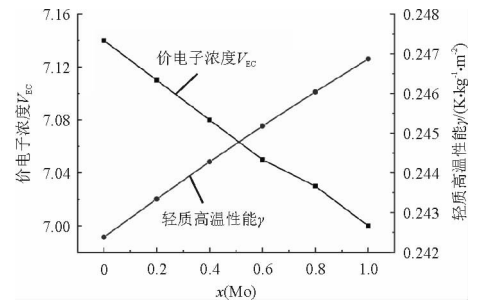


图 5 CoCrFeNiCuAl₂ Mo_x 的 V_{EC}、轻质高温性能随 Mo 含量的变化

Fig.5 Variation of V_{EC}, light-weight and high-temperature performance of CoCrFeNiCuAl₂ Mo_x alloy with Mo content

2.3 各体系最优成分的轻质高温性能对比

表 7 为 CoCrFeNiAl₂ CuV_{0.8}、CoCrFeNiAl_{1.25}、

CoCrFeNiAl₂ CuMo、CoCrFeNiAl_{2.3} Cu、CoCrFeNi 合金的轻质高温性能。可以看出,CoCrFeNiAl₂ CuV_{0.8}、CoCrFeNiAl_{1.25} 均具有优异的轻质高温性能。5 种合金的热力学参数 Ω、理论密度 ρ 的对比见图 6。其中,CoCrFeNiAl₂ CuV_{0.8} 相对于 CoCrFeNiAl_{1.25} 具有更低的密度及更稳定的热力学参数(更高的 Ω 值),是一种更优异的合金成分。CoCrFeNiAl₂ CuV_{0.8} 的轻质高温性能相对于 CoCrFeNi 四元合金提高了约 12%,同时还可形成稳定的双相(BCC+FCC)结构。后续研究将针对上述优化成分进行试验验证,进一步优化设计出性能优异的双相高熵合金体系。

表 7 不同体系下最优合金成分的轻质高温性能对比

Tab.7 Comparison of light-weight and high temperature performance of alloy with optimal composition in different systems

合金	γ/(K·kg ⁻¹ ·m ⁻²)
CoCrFeNiAl ₂ CuV _{0.8}	0.254
CoCrFeNiAl _{1.25}	0.253
CoCrFeNiAl ₂ CuMo	0.247
CoCrFeNiAl _{2.3} Cu	0.246
CoCrFeNi	0.227

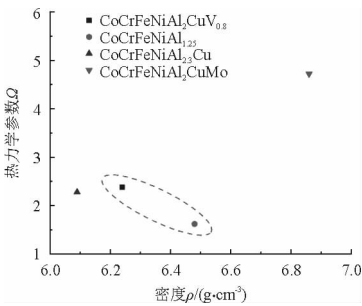


图 6 不同体系下最优合金的成分的热力学参数与密度的对比

Fig.6 Comparison of Ω, ρ of alloy with optimal composition in different systems

3 试验材料与方法

采用设计体系中的最优成分 CoCrFeNiAl₂ CuV_{0.8} 作为实际验证目标成分。试验原材料采用质量分数高于 99.9% 的 Co、Cr、Fe、Ni、Al、Cu、V 金属粉末。熔炼前,先将炉腔抽至高真空后通入高纯氩气,通过熔炼吸氧除去炉腔内的残余氧气,保证了熔炼过程不被污染,再利用真空电弧熔炼制备得到高熵合金锭。由于 Al 的熔点较低,故采用两步电弧熔炼法。首先将 Al、V 利用电弧熔炼制备成 Al-V 预合金,再将其与 Co、Cr、Fe、Ni、Cu 混合后熔炼,得到目标成分合金。每次熔炼过程在完全熔化下保持 3 min,冷却后反复翻面重熔 6 次以保证试样的化学成分均匀性。对于熔炼得到的铸锭进行线切割,得到尺寸为 5 mm×5 mm×10 mm 的试样,利用 400、800、1500、2000 目的砂纸对各个表面进行打

磨抛光。采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对制备的试样进行相同定量分析,测试靶材为铜靶,测试角度范围为 30°~90°,测试电压为 40 kV,测试电流为 30 mA;采用 Quanta 200 型环境扫描电镜对试样组织进行观察;采用 Gleeble3500 热模拟压缩试验机对试样在室温、400、600、800 ℃下的单轴压缩性能进行测试。

4 试验结果与讨论

4.1 试样的显微结构分析

图 7 为 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 高熵合金的 XRD 图谱。可以看出,合金的 FCC 相衍射峰较高,且 Al-Cu 相衍射峰强度较弱,结合后续扫描电镜及能谱分析,可判断此相为 AlCu₃ 相,晶体结构为面心立方结构。

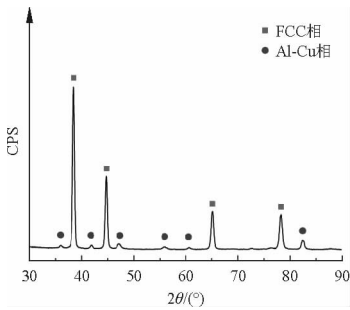
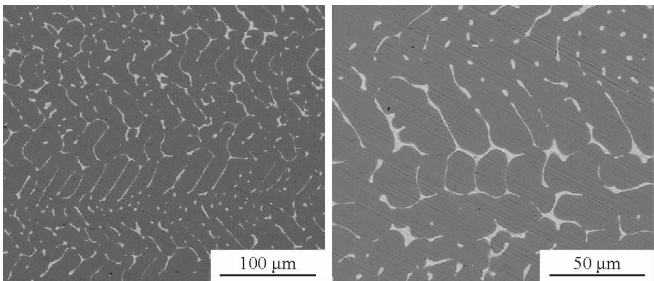


图 7 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 合金的 XRD 图像
Fig.7 XRD patterns of CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} alloy

图 8 为 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 高熵合金的 SEM 形貌。可以看出,合金的显微结构表现出明显的枝晶结构,由深色的枝晶区域(FCC 相)以及白色的枝晶间区域(Al-Cu 相)组成。表 8 为 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 合金枝晶内与枝晶间的化学成分。可以发现,深色枝晶区域的元素成分与合金名义成分相近,但 Cu 含量偏低;白色枝晶间区域主要富含 Al、Cu 两种元素,且两者的摩尔比为1:3,与图 7 的 XRD 分析一致。枝晶间的 Al-Cu 相的析出是由于 Cu 与 Co、Cr、Fe、Ni、V 的混合焓分别为 6、12、13、14 和 5 kJ/mol,均为正值,导致 Cu 在基体中被其他元素排斥,凝固过程中与混合焓为负值(−1 kJ/mol)的 Al 互相结合形成了枝晶间相。



(a) 低倍 (b) 高倍

图 8 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 合金的 SEM 背散射图像

Fig.8 SEM backscattered images of CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} alloy

表 8 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 合金枝晶内与枝晶间的化学成分
Tab.8 Chemical composition of dendrite and inter-dendrite of CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} alloy %

区域	x _B						
	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Cu	V
名义成分	25.7	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	10.3
枝晶内	26.8	13.6	14.2	14.0	12.3	7.8	11.3
枝晶间	21.1	2.4	1.5	2.1	5.8	66.1	1.0

4.2 试样的力学性能

图 9 为在 1×10^{−3} s^{−1} 应变速率下试样在不同温度下的压缩性能。可以看出,合金在室温下具有优异的力学性能,但塑性较差,可能源于枝晶间的 Al-Cu 脆性相析出。随着变形温度升高,试样的屈服强度及峰值应力不断降低,但热塑性变形能力有所提高。表 9 为不同温度下的屈服强度、塑性变形量。可以看出,合金具有较好的高温强度及变形能力,但枝晶间的 Al-Cu 相具有较差的热稳定性,使材料的高温强度及塑性变形能力受到了一定影响,有待后续优化改善。CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 合金相比于传统的 CoCrFeNi 四元高熵合金而言,由于固溶强化以及析出强化作用,室温及高温强度得到很大提升,其中室温屈服强度从四元的 446 MPa 提高到了 1 858 MPa,提高了 317%,且在 800 ℃下屈服强度仍然高达 453 MPa^[19]。

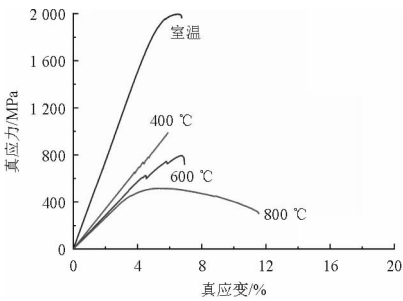


图 9 不同温度下 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 合金的压缩性能
Fig.9 Compressive properties of CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} alloy at different temperatures

表 9 CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} 合金的屈服强度与塑性变形量
Tab.9 Yield strength and plastic strain of CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8} alloy

温度/℃	屈服强度/MPa	塑性变形量/%
23	1 858	1.5
400	989	—
600	612	2.2
800	453	7.7

5 结 论

(1)CoCrFeNiAl_x 体系中 Al 含量的不断增加显著降低了合金密度,促进相结构由 FCC 向 BCC 转变,并且在热力学参数与拓扑结构参数上始终满足固溶体形成条件,有利于提高合金的轻质高温性能。

(2)CoCrFeNiCuAl_x 体系中 Cu 的加入可提高固溶体相稳定性,促进 BCC 相向(BCC+FCC)相结构转变,但不利于合金的轻质高温性能。

(3)随着 V 含量的增加,CoCrFeNiCuAl₂V_x ($x \leq 1$)体系始终满足固溶体形成参数,合金相结构从(BCC+FCC)相向 BCC 相转变,合金轻质高温性能不断得到提高。

(4)随着 Mo 含量的增加($x \leq 1$),CoCrFeNiCuAl₂Mo_x 体系始终保持(BCC+FCC)双相结构,合金轻质高温性能不断得到提高。

(5)基于添加 Al、Cu、V、Mo 体系最优成分的设计参数计算,优化出一种兼具低密度及(BCC+FCC)双相结构的新型高熵合金成分——CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8}。CoCrFeNiAl₂CuV_{0.8}具有(FCC+AlCu₃)的双相结构,与预期的(FCC+BCC)双相结构稍有出入,但是展示出优异的室温及高温强度。

参 考 文 献

[1] 孙驰驰,张艳,张静,等.CoCrFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能研究进展[J].特种铸造及有色合金,2020,40(5):557-562.

[2] HSU C Y, JUANCC, WANG W R, et al. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys[J]. Materials Science & Engineering, 2011, A528(10-11):3581-3588.

[3] 刘亮,齐锦刚,王冰,等.CoCrFeNiV_x 高熵合金的组织与力学性能[J].特种铸造及有色合金,2015,35(11):1130-1133.

[4] BEKE D L, ERDELYI G. On the diffusion in high-entropy alloys[J]. Materials Letters, 2016, 164(2):111-113.

[5] 赵丹,罗永春.CoCrFeMnNiCu_x 高熵合金的微观组织及力学性能[J].特种铸造及有色合金,2017,37(11):1225-1228.

[6] SCHUH B, MENDEZ M, VÖLKER B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia, 2015, 96:258-268.

[7] MIRACLE DB, SENKOV ON. A critical review of high entropy al-

loys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122:448-511.

[8] YONG Z A, TITZ A, ZHI T B, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61:1-93.

[9] YEH J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. JOM, 2013, 65(12):1759-1771.

[10] MIRACLE D B, SENKOV O N, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19:698-706.

[11] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A375:213-218.

[12] TUNG C C, YEH J W, SHUN T T. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system[J]. Materials Letters, 2007, 61(1):1-5.

[13] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6):534-538.

[14] 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.

[15] WANG Z, HUANG Y, YANG Y, et al. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys[J]. Scripta Materialia, 2015, 94:28-31.

[16] TROPAREVSKY M C, MORRIS J R, KENT P, et al. Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys[J]. Physical Review, 2015, X5(1):011041.

[17] 张杨,艾云龙,陈卫华,等.基于相结构的高熵合金设计[J].特种铸造及有色合金,2021,41(1):37-42.

[18] SHENG G, NG C, JIAN L, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10):103505.

[19] LIU J P, GUO X X, LIN Q Y, et al. Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures[J]. Science China Materials, 2019, 62:853-863.

(编辑:刘晨辉)

广东鸿图等完成的“新能源汽车轻量化结构件精密成型关键技术研发与应用”项目通过科技成果鉴定

近日,广东省机械工程学会在肇庆市组织并主持召开了由广东鸿图科技股份有限公司、广东鸿图南通压铸有限公司、广东鸿图武汉压铸有限公司、华中科技大学、广东省科学院新材料研究所、华南理工大学、暨南大学、广州市型腔模具制造有限公司等8家单位共同完成的“新能源汽车轻量化结构件精密成型关键技术研发与应用”项目的科技成果鉴定会。

该项目研制了高强韧压铸铝合金材料,开发了并联多通道高真空压铸、压铸模具温度精确控制、压铸工艺仿真优化及结构件高质量连接等技术,并应用于新能源汽车轻量化结构件的压铸成形,有效改善了高速高压充型紊流卷气与模温不均衡等问题,显著提高了压铸铝合金及其压铸结构件的抗拉强度、屈服强度和伸长率。该项目成功地提升了结构件的生产成品率和生产效率,大幅降低了生产成本。

(摘自压铸周刊)