

多主元高熵合金的凝固组织及晶粒细化进展

应泽辰 高 妞 谢伦杰 程 奎 马县能 杨 力 樊自田 刘鑫旺
(华中科技大学材料科学与工程学院,材料成形与模具技术国家重点实验室)

摘 要 多主元高熵合金将成分设计范围延伸到多元相图纵深区域,其没有明确的溶剂和溶质区别,因此此类合金具有更加复杂的成分、独特的原子结构和高混合熵,表现出很多不同于传统固溶体的独特性能。这些独特特征也决定了多主元高熵合金的凝固行为区别于传统合金,尤其是溶质再分配、凝固组织形成和晶粒细化方法等方面。从多主元高熵合金的成分角度出发,主要综述了典型多主元高熵合金体系的凝固组织特征、成分偏析和晶粒细化方法,并对多主元高熵合金凝固行为和组织调控的研究进行了展望。

关键词 多主元高熵合金;凝固组织;成分偏析;晶粒细化

中图分类号 TG146.1 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.08.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Progress in Solidification Microstructures and Grain Refinement of
Multi-principal-element High-entropy Alloys

Ying Zechen, Gao Niu, Xie Lunjie, Cheng Kui, Ma Xianneng, Yang Li, Fan Zitian, Liu Xinwang
(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology,
School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology)

Abstract: Multi-principal-element high-entropy alloy extends the composition design to the deep regions of the multicomponent phase diagram, which has no clear difference between solvent and solute. Therefore, these alloys have a more complex composition, unique atom structure and high mixing entropy and manifest lots of distinctive properties, determining that the solidification behavior of the multi-principal element high entropy alloy is different from that of the traditional alloy, especially in aspects of solute redistribution, solidification microstructure formation and grain refinement methods. Based on the complex compositions of multi-principal-element high entropy alloys, the solidification structure, composition segregation and methods of grain refinement of some typical systems were mainly reviewed, and the future research on solidification behaviors and microstructure control was prospected.

Key Words: Multi-principal-element High-entropy Alloy, Solidification Microstructure, Composition Segregation, Grain Refinement

多主元高熵合金开启了合金设计的新时代。CANTOR B 等^[1]首先提出了多组元合金的概念,利用铜模喷铸法制备了等摩尔比 CrMnFeCoNi 合金,然而该合金仅形成单相面心立方(FCC)结构。同年,YEH J W 等^[2]从热力学角度出发,发现此类合金具有远高于传统固溶体的混合熵,因此定义为多主元高熵合金;并利用靶材溅射法制备了单相 CuCoNiCrAlFeTiV 和 Cu_{0.5}CoNiCrAl 合金薄膜。由此,拉开了多主元高熵合金研究的序幕。随后,其他研究者还提出了不同的概念,如复杂成分合金^[3]、复杂高浓度合金^[4,5]、多基元合

金、三元和四元合金也被称为中熵合金。总体来说,多主元体现了此类合金独特的成分特征。

铸造是制备多主元高熵合金的主要方法,调控凝固过程也是此类合金获得亚稳结构和特殊组织特征的有效手段。如最早提出的 CrMnFeCoNi 等合金均采用快速凝固获得单相结构^[1]。调控凝固速率,从生长动力学角度抑制相生长,可获得纳米尺度的微观组织^[2]。另外,从工程应用角度出发,铸造是制备复杂结构件的重要技术手段,具有高可靠性、成本低的独特优势,尤其适用于难以变形加工的难熔高熵合金体系。已提出的难

收稿日期:2021-04-05;修改稿收到日期:2021-04-29
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971099)
第一作者简介:应泽辰,男,2000 年出生,学士,武汉(430074),E-mail: yingzechen506@sina.com
通信作者:刘鑫旺,男,1982 年出生,教授,武汉(430074),E-mail: liuxw@hust.edu.cn
引用格式:应泽辰,高妞,谢伦杰,等. 多主元高熵合金的凝固组织及晶粒细化进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(8): 944-951.
YING Z C, GAO N, XIE L J, et al. Solidification microstructures and grain refinement of multi-principal-element high-entropy alloys[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(8): 944-951.

熔高熵合金普遍具有较低的室温塑性和很高的变形抗力,如 VNbTaMoW、TiZrHfNbMo 等合金^[6, 7]。由于抗氧化能力不足,热加工的温度受限,同时也难以成形非常复杂的结构件,因此铸造是制备此类合金复杂构件的较好手段之一。

多主元高熵合金早期的研究主要聚焦于合金体系的开发,利用其成分设计空间大的典型特点,致力于开发性能优异的合金体系,设计的合金涵盖了面心立方(FCC)、体心立方(BCC)和密排六方(HCP)结构^[8]。随后,研究者对这些体系进行了深入研究,包括微观变形机制、强化化方法、相变机理等。随着研究的深入,与铸造相关的合金设计和凝固行为也被发现。为了满足未来对铸造合金的需求,LU Y P 等^[9, 10]设计了 AlCoCrFeNi_{2.1}等共晶多主元高熵合金成分体系,不仅具有优异的铸造性能,而且在很宽的温度范围(-196~700 ℃)均表现出优异的综合力学性能。进而,凝固行为和凝固组织调控也引起了关注。定向凝固技术被用于制备柱状晶、单晶和揭示凝固组织演变规律^[11~15]。快速凝固也被用于获得超饱和固溶体、细小等轴晶和耐蚀性优异的涂层^[16~18]。针对普通条件的铸造,提出了多种促进柱状晶-等轴晶转变(CET)和细化晶粒的方法,可将粗大的柱状晶细化为细小的等轴晶,显著提高了铸造合金的力学性能^[19~21]。尽管多主元高熵合金提出来仅有十多年时间,但已从基础研究过渡到面向实用化的铸造技术,从铸造合金设计、凝固机理揭示和凝固组织细化等方面取得了大量成果,极大提高了多主元高熵合金在重要领域的应用前景,如航空航天发动机用耐热合金、装甲防护和破甲自锐材料、深空探测用低温结构材料等典型工业领域。因此,本课题综述了典型多主元高熵合金的凝固组织特征和晶粒细化的研究工作,并对未来铸造多主元合金的发展进行了展望。

1 高熵多主元合金的凝固组织

自从多主元高熵合金的概念提出之后,研究者首先聚焦于单相合金体系的开发。单相结构的多主元合金也被称为第一代多主元合金。目前已报道了大量不同成分的合金体系,根据其晶体结构的区别,可分成 FCC、BCC 和 HCP 结构。这 3 种结构的合金体系的凝固组织和凝固行为表现出某些相似的特征,同时由于其成分的巨大差异,也存在一定的区别。

1.1 FCC 多主元合金的凝固组织

具有 FCC 结构的金属材料由于滑移系多、Peierls-Nabarro (P-N)力低,因此塑性和韧性优异^[22],利用各种强化机制提高强度的空间大,因此在多主元合金的研究范围内,FCC 多主元合金是研究最为广泛的体系。具有最大混合熵的等摩尔比合金是首先关注的对象,其中 CrMnFeCoNi 高熵合金是最早提出的合金体系,其四元和三元等摩尔比子系中有 8 种中熵合金同样具有单相 FCC 结构^[23]。CrMnFeCoNi 及其部分子系是目前研究最为广泛和深入的多主元合金。随后,研究者将成分设计扩展到非等摩尔比合金,代表性的合金成分有 Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀多主元合金,该合金兼具 TWIP 和 TRIP 效应,表现出突出的强度和塑性匹配关系^[24]。

在常规的凝固条件下,这些合金的凝固组织均较为粗大,存在显著的枝晶偏析。GLUDOVATZ B 等^[25]利用电弧熔炼了 CrMnFeCoNi 多主元合金的小试样(10 g),在快速冷却条件下凝固组织仍为粗大的柱状晶,见图 1。由于 Mn 的存在,合金中析出了大量的氧化物颗粒。进一步,LAURENT-BROCQ M 等^[26]详细研究了 CrMnFeCoNi 在不同凝固条件下的组织变化,在相对较慢的凝固速率条件(铜模吸铸)下,形成典型的枝晶组

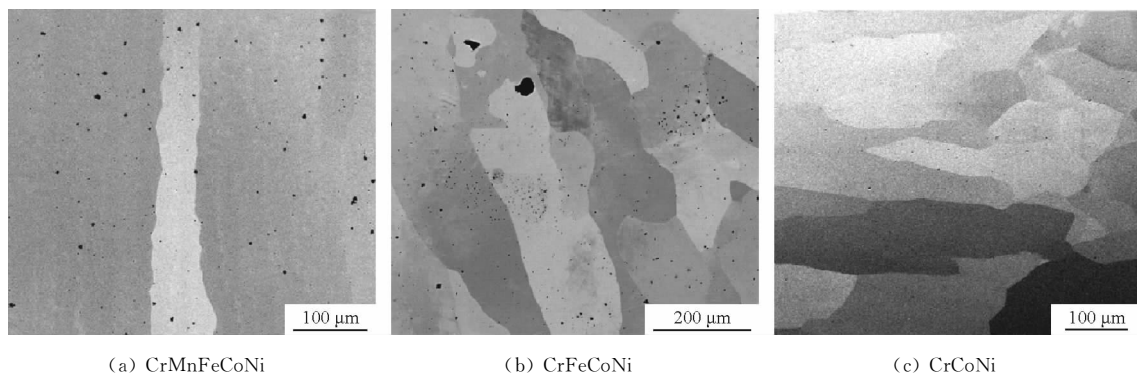


图 1 3 种典型的具有单相 FCC 结构的多主元合金的凝固组织

Fig.1 Solidification microstructure of typical multi-principal component alloys with single-phase FCC structure

织;Ni 和 Mn 元素偏析于枝晶之间,而其他元素富集在枝晶干。但采用双辊铸轧快速凝固之后,元素的偏析几近消失。LIU X W 等^[19, 20]研究了 CrFeCoNi 和 CrCo-

Ni 多主元合金的凝固组织,同样形成粗大的柱状晶,但与 CrMnFeCoNi 合金不同的是,高熔点的 Cr 偏析于枝晶之间。TSAU C H 等^[27]利用电弧熔炼制备了 CrFe-

CoNi 和 FeCoNi 多主元合金,证实了 CrFeCoNi 合金的粗大柱状晶形态,并发现 FeCoNi 合金形成等轴晶,但并未指明观察的位置和取向。NUTOR R K 等^[28]研究了低成本 Fe₅₀Mn₂₇Ni₁₀Cr₁₃多主元合金的凝固组织,铸态下得到粗大的柱状晶,而水淬之后得到细小均匀的等轴晶组织。王晓博等^[29]设计了一种新型 Al₅Co_{22.5}Cu₂₅Mn_{22.5}Ni₂₅高熵合金,为单相 FCC 结构,铸态组织为典型的发达树枝晶,但在 1 000 ℃ 均匀化处理 24 h 后,树枝晶转变为等轴晶。

1.2 BCC 多主元合金的凝固组织

BCC 结构的多主元高熵合金常被称为难熔高熵合金(RHEA),因该类合金中以 V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 等难熔元素为主元。由于组成元素具有高熔点和 BCC 结构,因此难熔高熵合金往往形成 BCC 结构,并且熔点高、热稳定性好。研究者更多地关注难熔高熵合金的高温性能和室温韧性,期望开发出高温性能优异的体系,以取代传统的高温合金。从热加工角度来说,热端构件普遍结构复杂,铸造是制备此类构件的主要技术手段。因此,难熔高熵合金的凝固行为和凝固组织形成机理是研究的重点。

典型的难熔高熵合金体系有等摩尔比 NbMo-TaW、VNbMoTaW、TiZrHfNbTa 等合金。NbMo-TaW 和 VNbMoTaW 为单相 BCC 结构,且在 1 400 ℃

以下均能保持稳定的相结构,这主要是由于其组成元素均为 BCC 结构。电弧熔炼冷却后,这两种合金都形成粗大的晶粒,NbMoTaW 合金的平均晶粒直径约为 200 μm,而 VNbMoTaW 的平均晶粒直径约为 80 μm,见图 2a 和图 2b。EDS 结果表明,两种合金的组织均为发达的树枝晶,枝晶间富集 Mo、V 和 Nb,而枝晶干富集其他元素^[6]。但这两种合金室温塑性差,最大压缩变形量仅为 1.5%,并且密度很高,分别为 13.75 和 12.36 g/cm³。COUZINIÉ J P 等^[30]进而提出了 TiZrHfNbTa 合金,密度约为 9.94 g/cm³,并且表现出一定的室温延展性。该合金是完全无序的 BCC 相,凝固组织与冷却速率有关,冷却速率较慢的区域形成树枝晶,Ta 和 Nb 富集在枝晶内,Ti,Zr 和 Hf 富集在枝晶间;冷却速率较快的区域不形成树枝晶,元素均匀分布。进一步,SHEIKH S 等^[31]提出了预测难熔高熵合金本征韧性的 VEC 判据,提出了非等摩尔比的 Ti_{1.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Zr 合金,具有优异的拉伸塑性,其凝固组织为典型的树枝晶,见图 2c。WONG K K 等^[32]研究了 3 种单相 BCC 结构的非等摩尔比难熔高熵合金,分别是 Ti₅₀Zr₂₅Nb₁₅Mo₁₀、Ti₅₈Zr₂₃Nb₁₂Mo₇和 Ti₆₅Zr₂₀Nb₁₀Mo₅,经过电弧熔炼后,都呈现出典型的树枝晶形态。AN Z B 等^[33]设计了 HfNbTaTiV 合金,利用电弧熔炼制备了纽扣锭,凝固后形成树枝晶组织,枝晶中富集高熔点的 Nb 和 Ta,枝晶间则富集低熔点的 Hf、Ti 和 V。

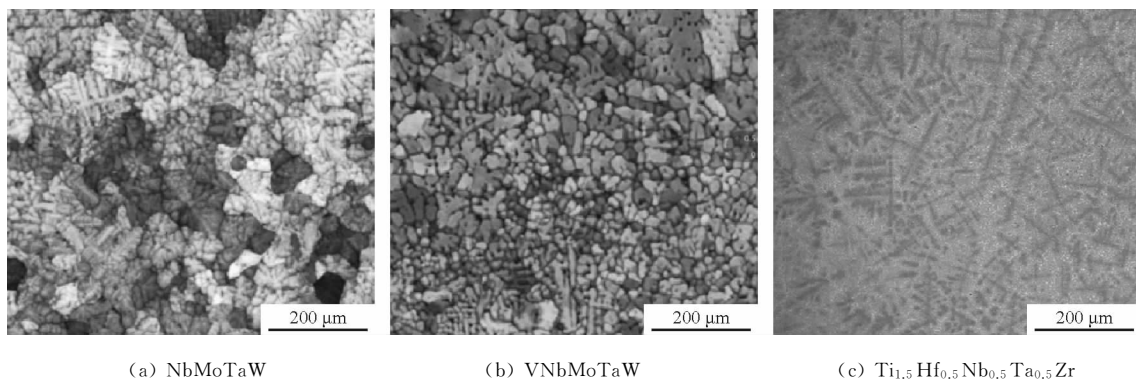


图 2 3 种典型的 BCC 结构的难熔高熵合金的凝固组织

Fig.2 Solidification microstructure of typical refractory high entropy alloys with BCC structure

1.3 HCP 多主元合金的凝固组织

除了 FCC 和 BCC 结构的多主元合金之外,还探索了 HCP 结构的多主元合金体系。目前已提出了若干种具有代表性的体系,但 HCP 结构的多主元合金由于含有较多的稀土元素和活性元素,成本高、活性大、熔铸要求高。GAO M C 等^[34]提出了多种具有 HCP 结构的多主元合金,电弧熔炼后证实 CoFeReRu 合金中仅存在 HCP 单相,具有树枝晶组织,Re 和 Ru 富集在枝晶干,而 Co 和 Fe 富集在枝晶间。UPOROV S 等^[35]研究

了 ScTiZrHf 合金的微观结构及其热稳定性。该合金为 HCP 单相合金,具有典型的树枝晶组织。SOLER R 等^[36]对 YGdTbDyHo 进行了研究,其晶粒呈细长状,晶粒内部成分均匀,而晶界上析出富 Y 的不连续的针状夹杂物,晶粒内部还均匀分布约 10 nm 的氧化物颗粒。NAGASE T 等^[37]开发了一种双相 HCP 结构的 TiZrHfYLa_{0.2}合金,凝固组织为树枝晶形貌,枝晶臂富集 Ti、Zr、Hf 元素,枝晶间富集 Y、La 元素,基体中析出富含 Ti、Zr、La 的颗粒和富含 Y、La 的颗粒。

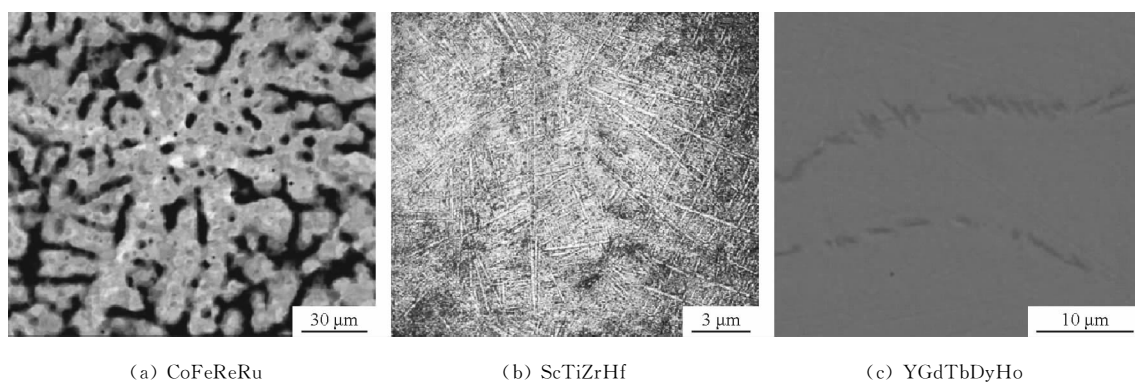


图 3 3 种典型的 HCP 结构的多主元合金的凝固组织

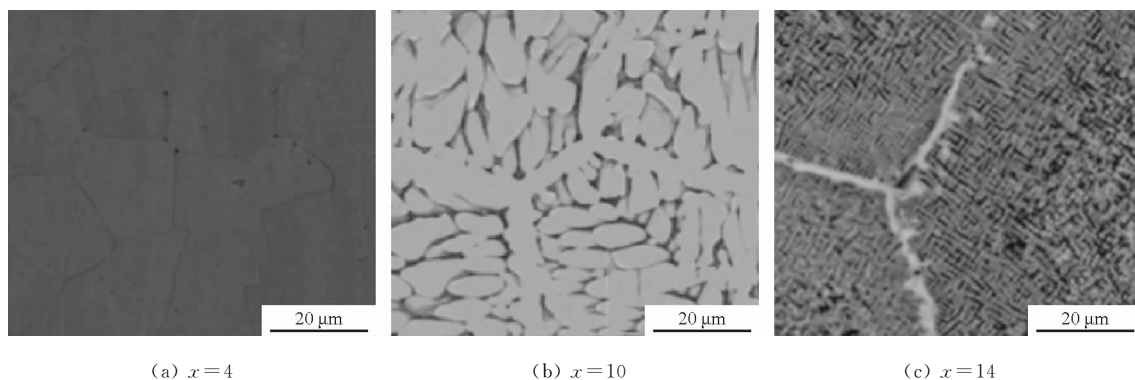
Fig.3 Solidification microstructure of typical multi-principal component alloys with HCP structure

1.4 多相结构多主元合金的凝固组织

单相结构的多主元合金一般表现出较低的强度,因此常利用各种强化机制提高合金的强度。其中,第二相强化具有显著的强化效果,因此,大量的工作聚焦于多相设计,通过添加合金元素,诱导析出第二相,并利用热处理对第二相进行调控,以形成细小弥散的颗粒。尤其以 Al 元素的合金化研究最为广泛,这是因为 FCC 结构的多主元合金中添加 Al,通常可析出 BCC 强化相,而在 BCC 结构的多主元合金中添加 Al,不仅可析出强化相,还能提高抗氧化性。利用多主元合金成分设计空间大的独特优势,已设计出多种具有优异性能的多元体系。

单相 FCC 结构的多主元合金延展性优异,为进一

步进行多相设计,提高强度提供了较大的空间。HE J Y 等^[38]在 CrMnFeCoNi 合金中添加了 Al,利用电弧熔炼和滴铸的方法制备了铸锭。随着 Al 含量增加,发现晶体结构从最初单相 FCC 结构转变为 FCC&BCC 的双相结构,再转变为单相 BCC 结构。Al 含量很低时凝固组织接近等轴晶形态;随着 Al 含量增加,等轴晶被树枝晶所取代,并且 BCC 相扩展到枝晶间区域;Al 含量进一步增加,FCC 相从枝晶演变为魏氏体板条,BCC 相则存在于板条间,见图 4。WANG W R 等^[39]和 HU Q 等^[40]分别在 CrFeCoNi 和 CrCoNi 中熵合金中添加 Al 元素,发现了类似的凝固组织和相结构演化规律;不同的是,在 CrFeCoNiAl_x 合金中板条状组织取代了原先的树枝晶,在 CrCoNiAl_{0.4} 合金中,则是在晶界上出现了板条状组织。

图 4 CrMnFeCoNiAl_x 高熵合金的凝固组织Fig.4 Solidification microstructure of CrMnFeConiAl_x high entropy alloy

Cu 元素也是 FCC 结构多主元合金的主要合金化元素,这可能是因为 Cu 元素同样是 FCC 结构金属,有利于保持合金的 FCC 相结构。但由于 Cu 元素独特的电子结构,含 Cu 的多主元合金的凝固组织普遍表现出树枝晶特征和显著的成分偏析。任波等^[41]利用电弧熔炼制备了由 FCC、BCC 和 HCP 三相组成的 Cr_xCuFe₂Mo_{0.5}Nb_{0.5}Ni₂高熵合金,凝固组织呈树枝晶形态,Nb 和 Mo 元素富集在 HCP 和 BCC 枝晶区域,Cu 元素富集

在 FCC 区域,其余元素分布较为均匀。随着 Cr 含量增加,树枝晶尺寸减小,枝晶间区域扩大。XU Z J 等^[42]制备了 CoCrFeNiCu₄合金的铸锭,得到了双相 FCC 结构的树枝晶组织,两相分别富集 Cu 和 Co、Cr、Fe、Ni 元素。ZHU C Y 等^[43]发现 MnFeCoCuNi_x的凝固结构也呈现出典型的树枝晶,枝晶为富集 Fe 和 Co 的 FCC1 相,枝晶间为富集 Cu 和 Mn 的 FCC2 相。

早期提出的几种单相 BCC 结构的难熔高熵合金,

由于包含高密度的合金元素,缺乏抗氧化性元素,因此密度高,抗氧化性差。合金化是解决这些问题的基本途径,尤其添加 Al 元素,不仅可降低密度,还能提高抗氧化性。但同时,由于 Al 元素与合金组元之间往往具有较大的相互作用能,不可避免地形成第二相,同时也会影响合金的凝固组织。许金亮等^[44]设计了混合强化型 NbTiZrCr_x 高熵合金,发现其由 BCC 相和部分 Cr₂M (M=Nb, Ti, Zr) 型 Laves 相金属间化合物组成,呈现树枝晶结构,第二相不连续分布于枝晶。Cr 含量增加

时, Laves 相增多。姚昆达等^[45]制备了 Al_{0.8}CrFe₂Ni_x 高熵合金,在 Ni 含量较少($x=0.5$)时,合金相组成为 BCC 和 B2 混合相,观察到树枝晶和少量胞状晶结构; Ni 含量增加到 $x=1.25$ 时,合金转变为单相 BCC 的树枝晶结构。薛彦均等^[46]在 FeMoCrVTi 合金中加入 Si 元素,发现合金相结构从原先的 BCC 转变为 Laves 相,不含 Si 时合金为典型的树枝状结构,随着 Si 的加入,在枝晶间形成细小棒状 Laves 相,枝晶边缘出现少量黑色富 Ti 相,见图 5。

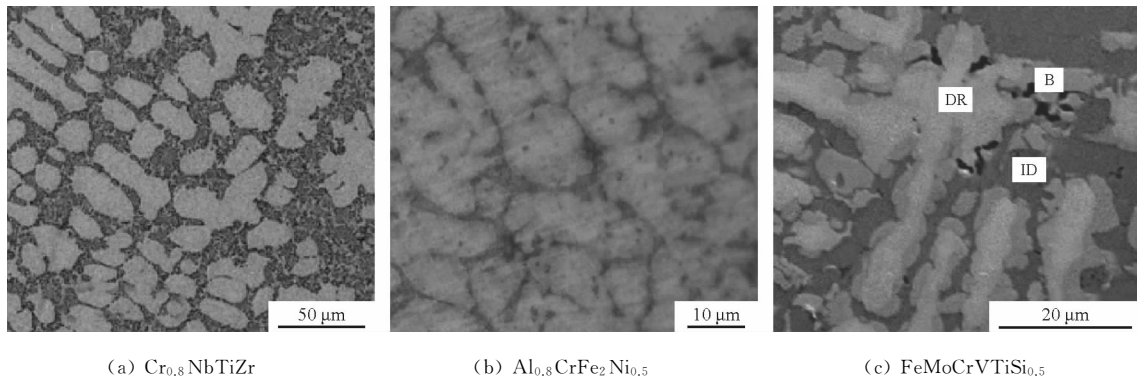


图 5 双相结构的难熔高熵合金的凝固组织

Fig.5 Solidification microstructure of refractory high entropy alloy with duplex structure

1.5 共晶多主元合金的凝固组织

共晶合金具有优异的流动性和充型性,可用于制备结构复杂的铸件,因此是工业用铸造合金的主要体系。自从多主元高熵合金提出以后,研究者也开始关注共晶高熵合金的开发。LU Y P 等^[10]首先提出了共晶高熵合金的设计思想,并设计了 AlCoCrFeNi_{2.1} 体系共晶高熵合金,该体系具有均匀且细小的片状共晶组织,相结构由 FCC 和 B2 相组成,在较宽的温度范围内具有优异的强度和延展性。JIN X 等^[47]设计了低成本的无 Co 共晶高熵合金 CrFeNi_(3-x)Al_x,随着铝含量的增加,合金从亚共晶组织转变为过共晶组织。其中, CrFeNi_{2.2}Al_{0.8} 合金为共晶高熵合金,由 FCC 相和 B2 相组成,并观察到大量直径约为 100 nm 的沉淀颗粒嵌入两相之

中;此外,在两相的界面上还观察到一些直径约为 400 nm 的颗粒。HE F 等^[48]设计的 CoCrFeNiNb_x 伪二元共晶合金体系,是由 FCC 和 Laves 相组成的层状结构。共晶两相中的 Co, Cr, Fe 和 Ni 元素的摩尔分数几乎相等,而 Nb 元素却存在明显的偏析。JIANG H 等^[49]研究了 Mo 和 W 元素对 Co₂Ni₂VMo_xW_x 合金凝固组织的影响,发现在 $x=0.8$ 时形成由 FCC 和 Co₇Mo₆ 型 μ 相组成的完全共晶组织。随着 x 增加,形成富 W 的初生 BCC 相+第二相+共晶组织; x 进一步增大,形成初生 BCC 相和共晶组织。ROGAL Ł 等^[50]设计的 NbSc-TiZr 共晶多主元合金,凝固组织由 HCP 和 BCC 两相的片状晶团组成,片层中富 Sc 和 Zr,片层间富 Ti 和 Nb,见图 6。

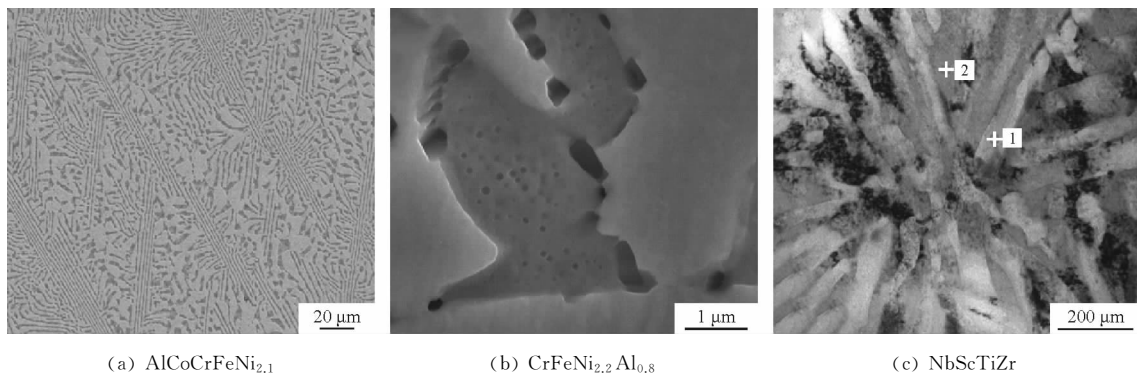


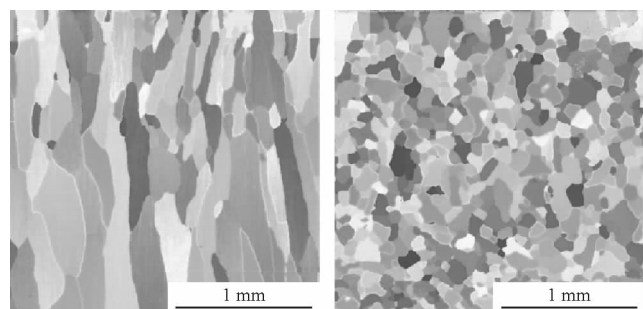
图 6 3 种典型的共晶高熵合金的凝固组织

Fig.6 Solidification microstructure of typical eutectic high entropy alloys

2 多主元高熵合金凝固组织细化

在传统金属材料中,屈服强度(σ_y)和平均晶粒尺寸(d)满足 Hall-Petch 关系,即: $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$,其中 σ_0 为晶格摩擦力, k 为 Hall-Petch 系数。随着晶粒尺寸的减小,由于位错运动面临更大的阻力,从而使金属材料的屈服强度得到提高。多主元合金尽管具有更加复杂的晶体结构,但已证明 Hall-Petch 关系的适用性^[51]。晶粒细化同样是强化多主元合金的有效手段。对于铸造合金来说,晶粒细化还有助于消除粗大柱状晶的各向异性,改善凝固组织中的铸造缺陷。合理利用不同晶粒细化方法的特性还可以产生其他多种强化效应,如利用溶质元素的细晶方法还可以产生固溶强化作用,利用异质形核还可以产生第二相强化的效果。

溶质作用是多主元合金晶粒细化的主要手段,这是因为添加合金化元素的溶质作用具有普适性,尤其适用于以真空熔铸为主要制备手段的多主元合金。溶质细晶主要利用了溶质促进固液界面前成分过冷的作用,抑制晶体生长,从而起到不同程度的细晶效果。LIU X W 等^[19]研究表明,C 对 CrFeCoNi 高熵合金凝固组织具有显著的细化效果。当 C 含量大于 2% 时,粗大的柱状晶完全转变成等轴晶。晶粒细化和碳化物析出产生了显著的强化效果,伸长率仅有少量损失。LIU X W 等^[20]进一步研究了溶质交互作用对凝固组织的影响,在 CrCoNi 多主元合金中添加了 0.4% 的 Ti 和 C,粗大的柱状晶完全转变为等轴晶组织,见图 7。细晶作用归因于 Ti 和 C 之间较强的亲和力,在固液界面前沿形成偏析导致成分过冷。熊梅等^[52]研究了 Cr 含量对 FeNiMnCuCr_x 高熵合金凝固组织的影响。发现不含 Cr 时,组织为粗大的树枝晶,尺寸一般大于 10 μm ; Cr 含量增加后,逐渐向等轴晶转变,尺寸大部分达到 5 μm 。MA S G 等^[53]发现 Nb 可以细化 AlSiCrFeNiNb_x 高熵合金的凝固组织。当 Nb 含量从 0.1% ~ 0.5% 变



(a) CrCoNi (b) (CrCoNi)_{99.2}Ti_{0.4}C_{0.4}

图 7 CrCoNi 和 (CrCoNi)_{99.2}Ti_{0.4}C_{0.4} 多主元合金的凝固组织

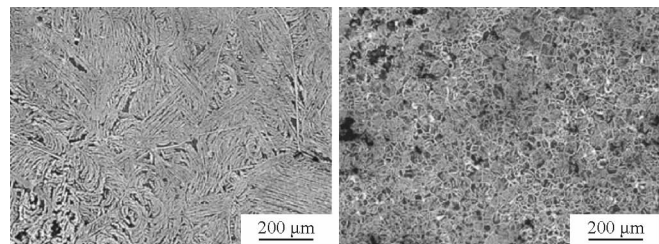
Fig.7 Solidification microstructure of CrCoNi and

(CrCoNi)_{99.2}Ti_{0.4}C_{0.4} multi-principal component alloys

化时,合金的一次枝晶臂平均间距从 15~25 μm 降低到 5~10 μm ,起到了细化组织的效果。XU Q 等^[54]在 NbMoTiVSi_{0.2} 难熔高熵合金中添加了 0.5% 的 La,合金的平均晶粒尺寸由初始的 180 μm 降低到 20 μm 。La 通过降低界面的表面张力和形核功,提高了形核率;同时,La 还有效抑制了晶体的生长和晶界的移动,从而起到细化晶粒的效果。

异质形核可以显著降低形核功和临界形核过冷度,因此具有显著的细化凝固组织的作用。LI B 等^[55]利用选择性激光熔融(SLM)和激光扫描重熔策略(RLSS),并添加了 TiN 颗粒,显著细化了 CrMnFeCoNi 高熵合金的凝固组织,90% 晶粒的平均尺寸小于 3.5 μm ,80% 晶粒的平均尺寸小于 2 μm ,甚至比热机械加工后的晶粒尺寸更为细小,如 OTTO F 等^[22]采用冷轧-800 $^{\circ}\text{C}$ /1 h 退火后得到了 4.4 μm 的等轴晶。TiN 颗粒作为纳米级异质形核核心,促进凝固过程中的大量形核,加上 SLM 过程的快速凝固,从而获得极为细小的晶粒。进一步使用 RLSS 技术后,90% 以上晶粒的平均尺寸小于 2 μm ,这是由于重熔使得纳米 TiN 颗粒在基体中分布更均匀。使用 SLM 和 RLSS 的试样,相比于单独使用 SLM 制备的试样,强度和伸长率均有所提高。

利用快速凝固细化晶粒同样具有显著的效果,但一般仅适用于尺寸较小的铸件。SRIVASTAVA V C 等^[56]研究了 AlCoCr_{0.75}Cu_{0.5}FeNi 高熵合金喷射成形技术。发现不同粒径的喷射粉末凝固后都形成了树枝晶,但小尺寸粉末的凝固组织具有更细小的微观结构。相比于普通铸造的粗大晶粒尺寸(600~1 000 μm),经喷射成形的试样平均晶粒尺寸为 25~30 μm ,获得了显著的细化效果。



(a) 普通铸造 (b) 喷射成形

图 8 普通铸造和喷射成形的 AlCoCr_{0.75}Cu_{0.5}FeNi 高熵合金的凝固组织

Fig.8 Solidification microstructure of AlCoCr_{0.75}Cu_{0.5}FeNi manufactured by conventional casting and jet molding

3 多主元高熵合金凝固行为的研究展望

多主元高熵合金的提出和发展,在金属材料的发展历程中是一个重要的突破。一方面,拓展了合金设计的成分范围,为设计具有更加优异性能的新合金提供了更

多可能;另一方面,丰富了金属材料研究的基础问题,这些问题包括相变热力学、成分扩散动力学、微观变形机制等。但是目前对于多主元高熵合金凝固组织形成的研究方面还存在诸多问题,面临重大的挑战,应从以下3个方面进行研究。

(1)凝固行为 多主元高熵合金的凝固行为决定了其凝固组织的形成特征。多主元合金独特的晶体结构势必对其凝固行为产生重要影响。高熵合金具有长程化学无序、短程有序的晶体结构特征,以及严重的晶格畸变,这些特征对于凝固行为,尤其固液界面的微观结构演化都会有重要作用。只有将化学无序、晶格畸变、凝固界面结构、成分偏析等因素定量化关联,才能揭示多主元合金的独特凝固行为。

(2)晶粒细化方法 多主元合金作为一种合金设计理念,展现出新型高性能合金设计的巨大优势,已开发出诸如共晶高熵合金、难熔高熵合金等多种有潜在应用价值的体系,但细化凝固组织仍然是其铸造合金必须研究的课题。尽管已有少量晶粒细化相关的研究报道,但针对不同合金体系,提出更多的实用化细晶方法,尤其有效的孕育剂和变质剂,并揭示晶粒细化机理,将对此类合金的实际应用会产生重要的推动作用。

(3)特殊凝固组织的调控 定向柱晶和单晶是尖端铸件的重要组成部分,具有微纳米尺度的微观组织同样具有独特的性能特征。目前虽然有一些多主元合金定向凝固和单晶制备的研究报道,但研究的广度和深度仍有欠缺。系统研究典型体系的特殊凝固组织调控方法,获得组织、相界面和溶质偏析可控的组织结构,有助于促进多主元合金在特殊行业的率先应用。

参 考 文 献

- [1] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 375-377: 213-218.
- [2] 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]. *Adv. Eng. Mater.*, 2004, 6(5): 299-303.
- [3] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VÖLKER B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. *Acta Mater.*, 2015, 96: 258-268.
- [4] SENKOV O N, GORSSE S, MIRACLE D B. High temperature strength of refractory complex concentrated alloys[J]. *Acta Mater.*, 2019, 175: 394-405.
- [5] GORSSE S, MIRACLE D B, SENKOV O N. Mapping the world of complex concentrated alloys[J]. *Acta Mater.*, 2017, 135: 177-187.
- [6] SENKOVO N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅ Mo₂₅ Ta₂₅ W₂₅ and V₂₀ Nb₂₀ Mo₂₀ Ta₂₀ W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallic*, 2011, 19(5): 698-706.

- [7] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy[J]. *Mater. Design*, 2015, 81: 87-94.
- [8] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 61: 1-93.
- [9] LU Y P, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6 200-6 200.
- [10] LU Y P, GAO X Z, LI J, et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range[J]. *Acta Mater.*, 2017, 124: 143-150.
- [11] LIU G, LIU L, LIU X W, et al. Microstructure and mechanical properties of Al_{0.7}CoCrFeNi high-entropy-alloy prepared by directional solidification[J]. *Intermetallics*, 2018, 93: 93-100.
- [12] MA S G, ZHANG S F, GAO M C, et al. A successful synthesis of the CoCrFeNiAl_{0.3} single-crystal, high-entropy alloy by Bridgman solidification[J]. *JOM*, 2013, 65(12): 1 751-1 758.
- [13] MA S G, ZHANG S F, QIAO J W, et al. Superior high tensile elongation of a single-crystal CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy by Bridgman solidification[J]. *Intermetallics*, 2014, 54: 104-109.
- [14] WANG L, YAO C L, SHEN J, et al. Microstructures and room temperature tensile properties of as-cast and directionally solidified AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [J]. *Intermetallics*, 2020, 118: 106 681.
- [15] ZHENG H T, CHEN R R, QIN G, et al. Phase separation of Al-CoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy during directional solidification and their effect on tensile properties[J]. *Intermetallics*, 2019, 113: 106 569-106 580.
- [16] CHEN C, ZHANG H, FAN Y Z, et al. Improvement of corrosion resistance and magnetic properties of FeCoNiAl_{0.2} Si_{0.2} high entropy alloy via rapid-solidification [J]. *Intermetallics*, 2020, 122: 106 778-106 790.
- [17] QIU X W. Microstructure, hardness and corrosion resistance of Al₂CoCrCuFeNiTi_x high-entropy alloy coatings prepared by rapid solidification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 359-364.
- [18] ZHANG H, HE Y Z, PAN Y. Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0.5} high-entropy alloy by martensite strengthening[J]. *Scripta Mater.*, 2013, 69(4): 342-345.
- [19] LIU X W, LIU L, LIU G, et al. The role of carbon in grain refinement of cast CrFeCoNi high-entropy alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2018, A49(6): 2 151-2 160.
- [20] LIU X W, LAPLANCHE G, KOSTKA A, et al. Columnar to equiaxed transition and grain refinement of cast CrCoNi medium-entropy alloy by microalloying with titanium and carbon[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1 068-1 076.
- [21] QIN G, XUE W T, CHEN R R, et al. Grain refinement and FCC phase formation in AlCoCrFeNi high entropy alloys by the addition of carbon[J]. *Materialia*, 2019(6): 100 259-100 265.
- [22] OTTO F, DLOUHÝ A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Acta Mater.*, 2013, 61(15): 5 743-5 755.

- [23] WU Z, BEI H, OTTO F, et al. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys[J]. Intermetallics, 2014, 46: 131-140.
- [24] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. Nature, 2016, 534: 227-230.
- [25] GLUDOVATZ B, GEORGE E P, RITCHIE R O. Processing, microstructure and mechanical properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. JOM, 2015, 67(10): 2 262-2 270.
- [26] LAURENT-BROCQ M, AKHATOVA A, PERRIÈRE L, et al. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy[J]. Acta Mater., 2015, 88: 355-365.
- [27] TSAU C H, LIN S X, FANG C H. Microstructures and corrosion behaviors of FeCoNi and CrFeCoNi equimolar alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 186: 534-540.
- [28] NUTOR R K, AZEEMULLAH M, CAO Q P, et al. Microstructure and properties of a Co-free Fe₅₀Mn₂₇Ni₁₀Cr₁₃ high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 391 834-391 840.
- [29] 王晓博,高巍,要玉宏.高熵合金 Al₅Co_{22.5}Cu₂₅Mn_{22.5}Ni₂₅ 微观组织与力学性能研究[J].西安工业大学学报, 2017, 37(2): 145-150.
- [30] COUZINIÉ J P, DIRRAS G, PERRIÈRE L, et al. Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy[J]. Materials Letters, 2014, 126: 285-287.
- [31] SHEIKH S, SHAFEIE S, HU Q, et al. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(16): 164 902-159 150.
- [32] WONG K K, HSU H C, WU S C, et al. Structure and properties of Ti-rich Ti-Zr-Nb-Mo medium-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159 137.
- [33] AN Z B, MAO S C, LIU Y N, et al. A novel HfNbTaTiV high-entropy alloy of superior mechanical properties designed on the principle of maximum lattice distortion[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 79: 109-117.
- [34] GAO M C, ZHANG B, GUO S M, et al. High-entropy alloys in hexagonal close-packed structure[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2015, A47(7): 3 322-3 332.
- [35] UPOROV S, ESTEMIROVA S K, BYKOV V A, et al. A single-phase ScTiZrHf high-entropy alloy with thermally stable hexagonal close-packed structure[J]. Intermetallics, 2020, 122: 106 802.
- [36] SOLER R, EVIRGEN A, YAO M, et al. Microstructural and mechanical characterization of an equiatomic YGdTbdyHo high entropy alloy with hexagonal close-packed structure[J]. Acta Mater., 2018, 156: 86-96.
- [37] NAGASE T, TODAI M, NAKANO T. Development of Ti-Zr-Hf-Y-La high-entropy alloys with dual hexagonal-close-packed structure[J]. Scripta Materialia, 2020, 186: 242-246.
- [38] HE J Y, LIU W H, WANG H, et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system[J]. Acta Mater., 2014, 62: 105-111.
- [39] WANG W R, WANG W L, YEH J W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589: 143-152.
- [40] HU Q, LIU F C, FAN Q L, et al. Effect of Al on microstructure and mechanical properties of cast CrCoNi medium-entropy alloy[J]. China Foundry, 2018, 15(4): 253-262.
- [41] 任波,郭鹏,赵瑞锋. Cr_xCuFe₂Mo_{0.5}Nb_{0.5}Ni₂高熵合金的微观组织与力学性能[J].特种铸造及有色合金, 2014, 34(6): 565-569.
- [42] XU Z J, LI Z T, TONG Y, et al. Microstructural and mechanical behavior of a CoCrFeNiCu₄ non-equiatomic high entropy alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60: 35-43.
- [43] ZHU C Y, WU H, ZHU H G, et al. Mechanical properties and fracture mechanism of as-cast MnFeCoCuNi high-entropy alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(1): 222-231.
- [44] 许金亮,汪涛,张陕南.铸态 Cr_xNbTiZr 高熵合金的组织与性能研究[J].稀有金属与硬质合金, 2020, 48(4): 53-58.
- [45] 姚昆达,刘亮,商剑. Al_{0.8}CrFe₂Ni_x 高熵合金的组织与力学性能[J].特种铸造及有色合金, 2020, 40(8): 880-883.
- [46] 薛彦均,尉文超,王毛球. Si 对 FeMoCrVTiSi_x 高熵合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(1): 112-116.
- [47] JIN X, BI J, ZHANG L, et al. A new CrFeNi₂Al eutectic high entropy alloy system with excellent mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 655-661.
- [48] HE F, WANG Z J, CHENG P, et al. Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNb_x [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656: 284-289.
- [49] JIANG H, ZHANG H Z, HUANG T D, et al. Microstructures and mechanical properties of Co₂Mo_xNi₂VW_x eutectic high entropy alloys[J]. Materials & Design, 2016, 109: 539-546.
- [50] ROGAL Ł, MORGIEL J, ŚWIAŁTEK Z, et al. Microstructure and mechanical properties of the new Nb₂₅Sc₂₅Ti₂₅Zr₂₅ eutectic high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2016, A651: 590-597.
- [51] LIU W H, WU Y, HE J Y, et al. Grain growth and the Hall-Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy[J]. Scripta Mater., 2013, 68(7): 526-529.
- [52] 熊梅,甘章华,戴义.铬含量对 FeNiMnCuCr_x 系高熵合金微观结构和电化学性能的影响[J].腐蚀与防护, 2017, 38(3): 172-175.
- [53] MA S G, ZHANG Y. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2012, A532: 480-486.
- [54] XU Q, CHEN D Z, WANG C R, et al. Effects of La on microstructure and mechanical properties of NbMoTiVSi_{0.2} refractory high entropy alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(2): 512-520.
- [55] LI B, ZHANG L, YANG B. Grain refinement and localized amorphization of additively manufactured high-entropy alloy matrix composites reinforced by nano ceramic particles via selective-laser-melting/remelting[J]. Composites Communications, 2020, 19: 56-60.
- [56] SRIVASTAVA V C, MANDAL G K, CIFTCI N, et al. Processing of high-entropy AlCoCr_{0.75}Cu_{0.5}FeNi alloy by spray forming[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(12): 5 906-5 920.

(编辑:刘晨辉)