

Cr 含量对 FeCr_xNiMnCu_{0.5} 系高熵合金的组织及性能影响

王晓军^{1,2} 周 旭^{1,2} 王 强^{1,2} 迟志康^{1,2}

(1.兰州理工大学材料科学与工程学院;2.兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室)

摘 要 采用 WK-II 型非自耗真空电弧熔炼炉制备 FeCr_xNiMnCu_{0.5} ($x=0.75, 1.0, 1.25$) 高熵合金,研究了 Cr 含量对高熵合金的组织结构、力学性能及腐蚀性能的影响。结果表明,该体系高熵合金铸态组织为树枝晶,随着 Cr 含量增加,合金由单一的 FCC 相转变为 FCC 和 BCC 混合物相,硬度和压缩屈服强度不断增大,FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 合金的显微硬度(HV_{0.5})、压缩屈服强度和抗压强度分别达到 249.5、963.2 MPa、1 214.3 MPa。在 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中,FeCr_{0.75}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的自腐蚀电位为-0.232 V,腐蚀电流密度为 2.600×10^{-6} A/cm²,表明其耐腐蚀性能较好。

关键词 FeCr_xNiMnCu_{0.5} 高熵合金;组织结构;力学性能;腐蚀性能

中图分类号 TG139;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.08.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effects of Cr Content on Microstructure and Properties of FeCr_xNiMnCu_{0.5} High Entropy Alloy

Wang Xiaojun^{1,2}, Zhou Xu^{1,2}, Wang Qiang^{1,2}, Chi Zhikang^{1,2}

(1.College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Science and Technology;
2.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Science and Technology)

Abstract: FeCr_xNiMnCu_{0.5} ($x=0.75, 1.0, 1.25$) high entropy alloy was prepared by WK-II non-consumptive vacuum arc melting furnace. The effects of Cr content on the microstructure, mechanical properties and corrosion properties of FeCr_xNiMnCu_{0.5} high entropy alloy were investigated. The results indicate that the as-cast structure of high entropy alloy is dendritic, and the alloy is transformed from single FCC phase to mixture of FCC and BCC phase with Cr content increase, where the hardness and compressive yield strength of the alloy are increased continuously. The microhardness, compressive yield strength and compressive strength of FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} alloy reach 249.5 HV_{0.5}, 963.2 MPa and 1 214.3 MPa, respectively. In 1mol/L H₂SO₄ solution, the self-corrosion potential of FeCr_{0.75}NiMnCu_{0.5} alloy is the most positive, which is -0.232 V, and the corrosion current density is the least, which is 2.600×10^{-6} A/cm², indicating the desirable corrosion resistance.

Key Words: FeCr_xNiMnCu_{0.5} High Entropy Alloy, Structure, Mechanical Properties, Corrosion Performance

高熵合金是以多种元素作为合金的主要元素,具有 4 个核心效应,即高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应及鸡尾酒效应。在高熵合金中,多种组成元素的存在不但没有形成弱化材料的脆性金属间化合物,反而更容易获得简单的固溶体结构^[1]。高熵合金多种元素协同作用使其在硬度^[2]、强度^[3-5]、耐磨性^[6-8]、耐腐蚀性^[9-14]、热稳定性^[15]、电磁性能^[16]等多方面均表现出优异的性能。

Fe、Cr、Ni、Mn、Cu 都属于过渡族元素,且原子半径相近,容易形成简单固溶体结构。从 Ni-Mn、Ni-Cu 和 Mn-Cu 二元合金相图看,Ni、 γ -Mn 和 Cu 在高温时

完全互溶,形成面心立方固溶体,Fe 在高温下为面心立方结构,可以与以上三组元互溶,Cr 是典型的 BCC 形成元素^[17]和不锈钢、耐热钢的主要添加元素,在提高合金耐蚀性能方面发挥着重要作用。REN B 等^[18]研究了 CuCr₂Fe₂Mn₂Ni₂ 合金和 Cu₂CrFe₂Mn₂Ni₂ 合金的腐蚀行为,发现低的 Cu 含量和较低的元素偏析程度是 Cu-Cr₂Fe₂Mn₂Ni₂ 合金耐蚀性更好的主要原因。熊梅等^[19]研究了 Cr 含量对 FeCr_xNiMnCu 系高熵合金电化学性能的影响,得到了 FeCr_xNiMnCu 系高熵合金在 3.5% 的 NaCl 溶液的极化曲线,发现在 $x=1$ 时,合金的腐蚀电流密度最低,为 7.8167×10^{-7} A/cm²。白莉等^[20]制

收稿日期:2023-04-06;修改稿收到日期:2023-05-20
第一作者简介:王晓军,男,1970 年出生,副教授,兰州(730050),E-mail:nico_wangxiaojun@126.com
引用格式:王晓军,周旭,王强,等. Cr 含量对 FeCr_xNiMnCu_{0.5} 系高熵合金的组织及性能影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(8):1 089-1 094.
WANG X J, ZHOU X, WANG Q, et al. Effects of Cr content on microstructure and properties of FeCr_xNiMnCu_{0.5} high entropy alloy[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(8):1 089-1 094.

备了 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{22}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{18}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金,发现相比于 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{22}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{18}$ 高熵合金的硬度(HV)提高到 149,而屈服强度和抗拉强度分别提高到 330 MPa 和 518 MPa。YANG H O 等^[21]研究了 CoCrFeNi 高熵合金在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能,发现 Ni、Cr 等易钝化元素能提高合金的耐蚀性。李建存等^[22]通过真空电弧熔炼炉制备了 $\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Mo}_{0.2}$ ($x=0,0.1,0.2$) 高熵合金,并测试了在 10% 的 HNO_3 溶液中的动电位极化曲线,发现加入少量 Cu 的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Mo}_{0.2}$ 高熵合金具有最好的耐腐蚀性能。基于前期工作,本研究制备了低 Cu 的 $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ 五元高熵合金,研究了 Cr 含量对高熵合金的组织结构、力学性能及腐蚀性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料与方法

使用质量分数 $\geq 99.9\%$ 的 Fe、Cr、Ni、Mn、Cu 块为原料,在配样前用砂纸打磨去除掉表面的氧化层,再用超声波酒精清洗,最后真空烘干,合金成分见表 1。采用 WK-II 型非自耗真空电弧熔炼炉熔炼 $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ 高熵合金,合金铸锭质量为 60 g。使用真空电弧熔炼炉前,用蘸酒精的棉花擦拭炉内坩埚、电极棒以及炉内四周。按熔点从低到高的顺序将金属放于铜坩埚中,从而在减少低沸点原料挥发的前提下保证高熔点金属的完全熔化,以得到成分均匀的高熵合金。抽真空将炉内气压降至 5×10^{-3} Pa 后,充入体积分数 $\geq 99.999\%$ 的氩气后进行引弧,将弧对准坩埚中的高纯 Ti 块进行试熔炼,当钛块表面光亮且无颜色变化时开始熔炼合金,每次熔炼后将合金锭翻转,反复熔炼 5~6 次以保证合金化学成分的均匀性。

表 1 $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ 高熵合金的名义化学成分
Tab.1 Nominal chemical composition of $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ high entropy alloy %

合金	x_B				
	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu
$\text{FeCr}_{0.75}\text{NiMnCu}_{0.5}$	23.53	17.65	23.53	23.53	11.76
$\text{FeCr}_{1.00}\text{NiMnCu}_{0.5}$	22.22	22.22	22.22	22.22	11.11
$\text{FeCr}_{1.25}\text{NiMnCu}_{0.5}$	21.05	26.32	21.05	21.05	10.53

使用 DK7725 型电火花线数控切割机将合金铸锭切成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 及 $\phi 5\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的试样。通过 WDW-100 型万能力学试验机对 $\phi 5\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 尺寸试样进行室温压缩试验,压缩速率为 0.5 mm/min。通过 D/max 型 X 射线衍射仪对试样的晶体结构进行测试,测试参数为: $\text{CuK}\alpha$ 射线,管电流为 30 mA,阳极靶电压为 40 kV,波长 λ 为 0.154 nm,扫描角度范围 2θ 为 $10^\circ\sim 100^\circ$,扫描速率为 $10(^\circ)/\text{min}$ 。采

用 QUANTA450 型扫描电镜对合金试样的组织特征、成分分布及电化学腐蚀后的表面形貌进行观察分析。采用 W1103D37HVT-1000A 维氏硬度计测量合金的硬度,加载载荷为 5 N,加载时间为 15 s,每个样等距离取 9 个点测试,并取平均值。使用 CHI600E 电化学工作站室温下测试高熵合金的动电位极化曲线,采取三电极体系,使用 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液作为腐蚀介质,试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。通过焊 Sn 将抛光至无可见划痕的试样与铜导线相连,使用环氧树脂密封,留出 1 cm^2 的待测面积。开路电位(OCP)在 1 800 s 时达到稳定,测试频率为 0.01~100 kHz,振幅电位幅值为 10 mV,扫描电位区间为 $-1\sim 1\text{ V}(\text{vs SCE})$ 。

2 试验结果与分析

2.1 组织与结构

图 1 为不同 Cr 含量铸态的 $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ ($x=0.75,1.0,1.25$) 高熵合金的 X 射线图谱。可以看出,当 $x=0.75$ 或 1.00 时,合金为单一的 FCC 相,没有 BCC 相产生。当 $x=1.25$ 时,出现了(110)衍射峰,说明少量的 FCC 相转变为 BCC 相,这与 Cr 为典型的 BCC 形成元素的规律一致, $\text{FeCr}_{1.25}\text{NiMnCu}_{0.5}$ 高熵合金为 FCC 和 BCC 混合物相,但仍以 FCC 相为主。

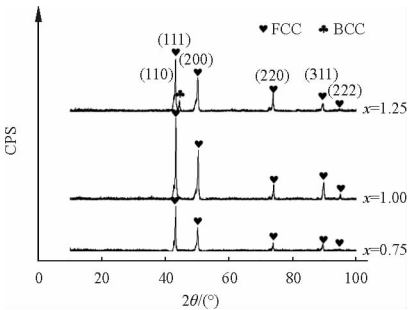


图 1 $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ ($x=0.75,1.00,1.25$) 合金的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ ($x=0.75,1.00,1.25$) alloy

图 2 为经王水腐蚀的 $\text{FeCr}_x\text{NiMnCu}_{0.5}$ 高熵合金的 SEM 图。表 2 为不同区域的元素含量。结合图 2 和表 2 可知,点 1、4、7 处为树枝晶区域(DR),Cu、Mn 含量较低,而 Fe、Cr 含量较高。点 2、5、8 处为枝晶间区域(ID),Fe、Cr 含量较低,而 Cu、Mn 含量较高。点 3、6、9 为腐蚀坑区域,元素分布与枝晶间区域分布相似,Mn、Cu 含量高而 Fe、Cr 含量低是其发生点蚀的原因。除了 Mn 由于沸点低熔炼时挥发导致含量略低,其他 4 种元素的面扫结果与设计成分相近,说明反复的熔炼使得合金成分比较均匀。

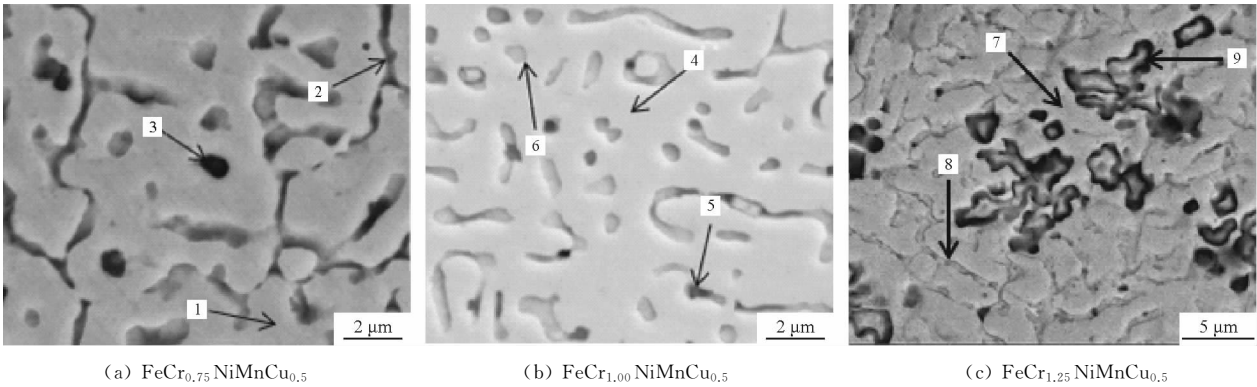


图 2 FeCr_xNiMnCu_{0.5} 经王水腐蚀后的 SEM 图

Fig.2 SEM images of FeCr_xNiMnCu_{0.5} after aqua regia corrosion

表 2 FeCr_xNiMnCu_{0.5} 高熵合金在王水腐蚀后的 EDS 结果

Tab.2 EDS results of FeCr _x NiMnCu _{0.5} high entropy alloy after aqua regia corrosion							%
合金	位置	检测区	w _B				
			Fe	Cr	Ni	Mn	Cu
FeCr _{0.75} NiMnCu _{0.5}	1	DR	26.8	20.5	24.7	20.3	7.8
	2	ID	24.2	17.6	24.7	22.8	10.7
	3	点蚀处	22.8	18.2	20.7	22.9	15.4
		面扫结果	25.6	18.9	23.9	20.9	10.7
FeCr _{1.00} NiMnCu _{0.5}	4	DR	24.3	25.4	24.7	18.5	7.1
	5	ID	19.9	21.5	20.8	20.4	17.4
	6	点蚀处	20.2	21.3	22.9	20.4	15.0
		面扫结果	23.9	24.4	23.1	18.1	10.5
FeCr _{1.25} NiMnCu _{0.5}	7	DR	27.7	32.4	18.8	15.8	5.2
	8	ID	17.3	19.6	20.4	23.8	18.9
	9	点蚀处	11.4	16.8	18.8	25.9	27.0
		面扫结果	22.6	26.0	20.2	19.9	11.2

注:DR 为树粒晶区域;ID 为枝晶间区域

根据表 2 可知, FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金雪花状区域(如 9 点)为 Cu、Mn 富集区。Cu 在合金的枝晶间富集,原因在于 Cu 与 Fe、Cr 的混合焓都比较大,其中 Cu 与 Fe 和 Cr 的混合焓达到 +13 kJ/mol 和 +12 kJ/mol,导致其在枝晶中受到 Fe、Cr 的排斥,此外,Cu 与其他元素的结合力较小,导致枝晶间出现 Cu 富集。由于 Cu 在合金组织的枝晶间偏析严重,富 Cu 区和贫 Cu 区形成了明显的电势差,形成了活跃的原电池,构成电偶腐蚀,加剧了合金的腐蚀。这说明在该体系高熵合金中过多的 Cu 不利于合金的腐蚀性能。

2.2 力学性能

图 3 为不同 Cr 含量铸态 FeCr_xNiMnCu_{0.5} 高熵合金的硬度。可以看出,合金的硬度随着 Cr 含量的增加而增大。当 x 从 0.75 增至 1.00 时,高熵合金的硬度(HV_{0.5})从 215.2 增加至 223.3。原因在于 Cr 是已知的硬度最高的金属之一,Cr 在合金中的占比增加使得合金的硬度提高。当 x 从 1.00 增至 1.25 时,高熵合金的硬度(HV_{0.5})从 223.3 增加到 249.5,这一方面是因为 Cr 含量的占比增大,另一方面在于 FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金产生了硬脆的 BCC 相,BCC 相固溶了大量的 Cr

原子,有利于合金的硬度提高。

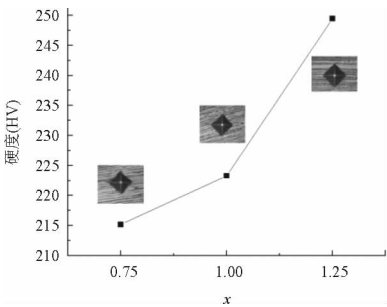


图 3 FeCr_xNiMnCu_{0.5} 高熵合金的硬度

Fig.3 Vickers hardness of FeCr_xNiMnCu_{0.5} high entropy alloy

图 4 为 3 种高熵合金的压缩应力-应变曲线图。可以看出,当 $x=0.75、1.00、1.25$ 时,高熵合金的压缩屈服强度分别为 308.1、404.5 及 963.2 MPa。FeCr_{0.75}NiMnCu_{0.5} 和 FeCr_{1.00}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的塑性极好,在形变量大于 70% 时仍未被压断,而 FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金在压缩率达到 44.2% 时发生断裂,抗压强度为 1 214.3 MPa。FeCr_{1.0}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的屈服强度相比于 FeCr_{0.75}NiMnCu_{0.5} 高熵合金从 308.1 MPa 提高到 404.5 MPa,是因为其 Cr 含量更多导致晶粒更加细小,晶粒越细则晶界越多,位错运动越困难,即“细晶强化”效应使其强度得到了小幅提升。FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的屈服强度相较于前两种合金有较大幅度提升,但塑性有所下降。原因在于塑性变形实质是滑移面上的位错沿着滑移方向进行滑移,其中滑移面是晶体中的密排面,而滑移方向是密排方向。滑移系由晶体中的一个滑移面及该面上一个滑移方向组成,在滑移系相同时,滑移方向越多,滑移可能性越大。FCC 和 BCC 结构都有 12 个滑移系,但 FCC 晶体结构一个滑移面有 3 个滑移方向,多于 BCC 晶体结构的 2 个,并且 FCC 结构的原子密排程度高于 BCC 结构,更容易发生塑性变形,因此一般情况下 FCC 结构的塑性更好而强度较差。在多主元高熵合金体系里,具有单一 FCC 晶体结构的合金通常表现出较好的塑性及较

低的强度。而 BCC 晶体结构的存在会使得强度提升，但塑性会变差，当 $x=1.25$ 时，合金为 FCC+BCC 相，产生的硬脆 BCC 相使得合金的屈服强度相对于 $x=1.00$ 时得到了较大幅度提升，但塑性下降，在压缩过程中发生断裂。

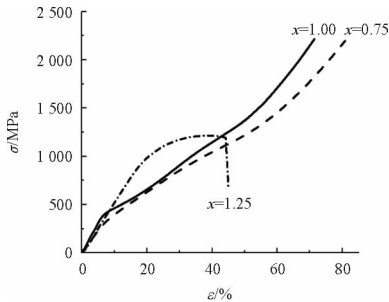


图 4 FeCr_x NiMnCu_{0.5} 高熵合金的
压缩应力-应变曲线

Fig.4 Compressive stress-strain curves of FeCr_x NiMnCu_{0.5} high entropy alloy

2.3 腐蚀性能

室温下 FeCr_x NiMnCu_{0.5} ($x=0.75, 1.00, 1.25$) 高熵合金在 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的动电位极化曲线见图 5，测得的腐蚀性能参数见表 3。自腐蚀电位 E_{corr} 越负，材料的腐蚀倾向越大，越容易发生腐蚀。腐蚀电流密度 J_{corr} 越小，代表其腐蚀速率越小，耐腐蚀性能越好。FeCr_{0.75} NiMnCu_{0.5} 高熵合金有最正的自腐蚀电位和最小的腐蚀电流密度，分别为 -0.232 V 、 $2.600 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ ；FeCr_{1.25} NiMnCu_{0.5} 高熵合金有着最负的自腐蚀电位和最大的腐蚀电流密度，分别为 -0.362 V 、 $4.573 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 。

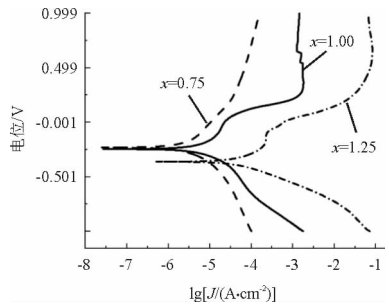


图 5 高熵合金在 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of high entropy alloy in
1 mol/L H₂SO₄ solution

表 3 铸态 FeCr_x NiMnCu_{0.5} 高熵合金在 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液
中的极化曲线参数

合金	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
FeCr _{0.75} NiMnCu _{0.5}	-0.232	2.600×10^{-6}
FeCr _{1.00} NiMnCu _{0.5}	-0.246	5.932×10^{-6}
FeCr _{1.25} NiMnCu _{0.5}	-0.362	4.573×10^{-5}

Cr 易于在氧化、酸性介质中钝化，形成钝化膜，可以有效提高合金的耐腐蚀性能。因此 Cr 含量的增加通常会提高合金的耐蚀性，而此处却相反，随着 Cr 含量的增加，极化曲线右移，耐蚀性变差。图 6 为 FeCr_x NiMnCu_{0.5} 高熵合金在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中极化后的腐蚀形貌。由图 6a 和图 6d 可知，FeCr_{0.75} NiMnCu_{0.5} 高熵合金的钝化膜最为致密，仅产生少量的腐蚀坑，受到的腐蚀程度最小，腐蚀性能最好；FeCr_{1.00} NiMnCu_{0.5} 高熵合金的钝化膜较为致密，合金的腐蚀坑数相较于 FeCr_{0.75} NiMnCu_{0.5} 高熵合金稍有增加，存在较多的点蚀，见图 6b 和图 6e；由于 FeCr_{1.25} NiMnCu_{0.5} 高熵合金形成了复杂的 FCC 和 BCC 的混合相，Cu、Mn 等元素偏析严重。FeCr_{1.25} NiMnCu_{0.5} 高熵合金的钝化膜受到了破坏，存在较多裂纹，合金整体受到大范围较严重的腐蚀，耐腐蚀性能大幅下降。FeCr_{1.00} NiMnCu_{0.5} 高熵合金的耐蚀性略差于 FeCr_{0.75} NiMnCu_{0.5} 高熵合金

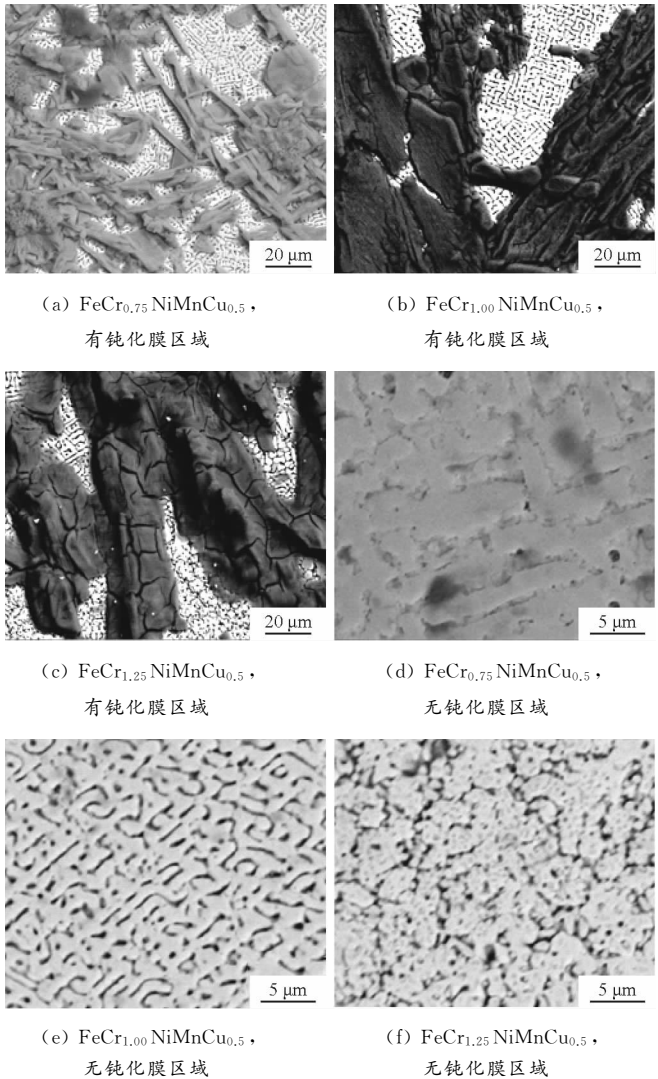


图 6 FeCr_x NiMnCu_{0.5} 高熵合金在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中
极化后的腐蚀形貌
Fig.6 Corrosion morphologies of FeCr_x NiMnCu_{0.5}
high entropy alloy polarized in 1 mol/L H₂SO₄ solution

是因为 Cr 含量增加造成了 Cu、Cr 元素偏析更严重。FeCr_{1.00}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的树枝晶与枝晶间区域的 Cu 含量差距相对于 FeCr_{0.75}NiMnCu_{0.5} 高熵合金要大很多,见表 2,形成了明显的富 Cu 区和贫 Cu 区,电位差效应使得 FeCr_{1.00}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的耐蚀性有所下降。FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金中 FCC+BCC 混合组织导致晶界组织更加复杂,增加了高能量晶界面积,加大了原电池腐蚀作用,再加上更高的 Cr 含量使得 Cu、Cr 元素偏析更加严重,使得 FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的耐蚀性能相比于前两种合金的耐蚀性下降。

3 结 论

(1) FeCr_xNiMnCu_{0.5} 系高熵合金铸态组织为树枝晶,当 x 为 0.75、1.00 时,合金为单一的 FCC 相;当 x 为 1.25 时,合金为 FCC 和 BCC 混合物相,有大量的 Cu、Mn 偏聚成雪花状。

(2) 随着 Cr 含量增加,FeCr_xNiMnCu_{0.5} 系高熵合金的硬度逐渐增大。由于产生了硬脆 BCC 相,FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的硬度相对于 FeCr_{1.00}NiMnCu_{0.5} 高熵合金有较大的提升。单一 FCC 相的 FeCr_{0.75}NiMnCu_{0.5} 和 FeCr_{1.00}NiMnCu_{0.5} 高熵合金具有极好的塑性,在压缩率达到 70% 的情况下仍不被压断,压缩屈服强度分别为 308.1、404.5 MPa。而 FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金在压缩率达到 44.2% 发生断裂,屈服强度为 963.2 MPa,抗压强度为 1 214.3 MPa。

(3) 在 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中,FeCr_{0.75}NiMnCu_{0.5} 和 FeCr_{1.00}NiMnCu_{0.5} 高熵合金与 FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金相比具有更正的自腐蚀电位和更小的腐蚀电流密度,说明其耐蚀性更好,原因在于 FCC 和 BCC 的混合物相造成了复杂的晶界组织,加大了原电池腐蚀作用,使 FeCr_{1.25}NiMnCu_{0.5} 高熵合金的耐蚀性能较差。

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, 5(6): 299-303.
- [2] 叶喜葱,徐张洋,王童,等. Si 含量对 AlCrNiTiSi_x 高熵合金微观组织和硬度的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40(12): 1 323-1 327.
- [3] BHATTACHARJEE T, WANI I S, SHEIKH S, et al. Simultaneous strength-ductility enhancement of a nano-lamellar AlCoCrFe-Ni_{2.1} eutectic high entropy alloy by cryo-rolling and annealing[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 3 276.
- [4] LIU W H, YANG T, LIU C T. Precipitation hardening in CoCrFe-Ni-based high entropy alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*,

- 2017, 210: 2-11.
- [5] 谭雅琴,王晓明,朱胜,等. 高熵合金强韧化的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(5): 5 120-5 126.
- [6] JONES M R, NATION B L, WELLINGTON-JOHNSON J A, et al. Evidence of inverse hall-petch behavior and low friction and wear in high entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 10 151.
- [7] 马明星,王志新,周家臣,等. Ti 掺杂对 CoCrCuFeMn 高熵合金组织结构和耐磨性的影响[J]. *机械工程学报*, 2020, 56(10): 110-116.
- [8] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, et al. Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(16): 6 308-6 317.
- [9] 蒋爱云,任波,陈冲,等. Nb 含量对 Cu_{0.3}Cr₂Fe₂Ni₃Mn₂Nb_x 高熵合金微观组织和性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2022, 42(8): 930-935.
- [10] CHOU Y L, YE H J W, SHIH H C. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x in aqueous environments [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(8): 2 571-2 581.
- [11] ZIOMEK M, RODRIGUEZ A. High Entropy Alloys-aqueous Corrosion[M]. Amsterdam Nethe Hands; Elsevier, 2021.
- [12] QI W, WANG W R, YANG X, et al. Effect of Zr on phase separation, mechanical and corrosion behavior of heterogeneous CoCrFeNiZr_x high-entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 109: 76-85.
- [13] QIU X W, ZHANG Y P, HE L, et al. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 549: 195-199.
- [14] 王权,吴长军,徐雪薇,等. 退火处理对 Co_xCrFeMnNi_{2-x} 高熵合金显微组织和耐蚀性的影响[J]. *材料导报*, 2022, 36(11): 143-149.
- [15] 农智升,李宏宇,王继杰. AlCrFeNiTi 高熵合金热稳定性的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(1): 191-196.
- [16] ZHANG C, YUAN J, WANG X, et al. Crystal structure, Curie temperature and electro magnetic absorption properties in Fe_xCo₃₀Ni_{60-x}Si₅Al₅($x=30, 35, 40, 45$) high entropy alloys[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(10): 106 104.
- [17] JIN X, LIANG Y X, BI J, et al. Non-monotonic variation of structural and tensile properties with Cr content in AlCoCr_xFeNi₂ high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 798: 243-248.
- [18] REN B, LIU Z X, LI D M, et al. Corrosion behavior of CuCrFeNiMn high entropy alloy system in 1 M sulfuric acid solution[J]. *Materials & Corrosion*, 2015, 63(9): 828-834.
- [19] 熊梅,甘章华,戴义,等. Cr 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.
- [20] 白莉,王宇哲,杨小光,等. Cr 元素对 FeMnNiCr 高熵合金微观组织与性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2020, 49(22): 53-56.
- [21] YANG H O, SHANG X L, WANG L L, et al. Effect of constituent elements on the corrosion resistance of single-phase CoCrFeNi high-entropy alloys in NaCl solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(6): 905-910.

Zn 对 WE43 镁合金凝固组织和力学性能的影响

刘武平 陈乐平 周 全 袁源平 刘曜熙
(南昌航空大学航空制造工程学院)

摘 要 以 WE43 镁合金为研究对象,采用 SEM、XRD、EDS 及拉伸试验等手段,研究了 0~1.6% (质量分数,下同)的 Zn 含量对合金凝固组织和力学性能的影响。结果表明,随着 Zn 含量增加,合金的晶粒尺寸先减小后增大,在 Zn 含量为 1.2% 时达到最小值,为 52.8 μm ,相比未添加 Zn 时的 64.3 μm 减小了 17.8%。Zn 的加入使得合金中产生了 Mg_{12}YZn (LPSO)相,且随着 Zn 含量增加,LPSO 相的数量不断增加。合金的抗拉强度、显微硬度(HV)和伸长率均随着 Zn 含量的增加先提高后降低,在 Zn 含量为 1.2% 时,分别为 191.67 MPa、92.53 和 7.7%,对比未添加 Zn 时,分别提高了 20.6%、14.2% 和 102.6%。

关键词 WE43 镁合金;Zn 合金化;凝固组织;力学性能
中图分类号 TG146.22;TG244.3 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.08.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Zn on Solidification Microstructure and Mechanical Properties of WE43 Magnesium Alloy

Liu Wuping, Chen Leping, Zhou Quan, Yuan Yuanping, Liu Yaoxi

(School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University)

Abstract: The effects of 0~1.6% Zn content on the solidification microstructure and mechanical properties of WE43 magnesium alloy were investigated by means of SEM, XRD, EDS and universal tensile testing machine. The results show that with the increase of Zn content, the grain size of the alloy is decreased firstly and then increased, and reaches the minimum value of 52.8 μm with the Zn content of 1.2%, which is decreased by 17.8% compared with that of ones without Zn. The addition of Zn can result in the formation of Mg_{12}YZn (LPSO) phase, and the amount of LPSO is increased with the increase of Zn content. The tensile strength, elongation and microhardness of the alloy are firstly increased and then decreased with the increase of Zn content, and reach the peak values of 191.67 MPa, 92.53 HV and 7.7%, respectively, with the Zn content of 1.2%, which is increased by 20.6%, 14.2% and 102.6%, respectively, compared with those of ones without Zn.

Key Words: WE43 Magnesium Alloy, Zn Alloying, Solidification Structure, Mechanical Properties

航空航天领域的飞速发展对轻量化的需求越来越迫切,而镁合金具有密度小、比刚度和比强度高、铸造性能好等特点^[1-3],因此在航空航天领域有着广泛的应用。稀土镁合金能够很好地改善常规镁合金强度低、塑性差等问题,如 WE43 合金,具有较好的高温力学性能,是典型轻质耐热镁合金之一^[4]。但 WE43 合金铸态组织较为粗大,其性能已无法满足产品日益提高的需求。因此,找到一种有效的强化方法来改善 WE43 合金的组织以提升其力学性能十分必要。细晶强化是一种常用

的强化方法,目前镁合金常用的晶粒细化方法主要有合金化法、机械搅拌法、外加物理场等,其中合金化法具有操作简单、成本低、强化效果显著等特点,得到广泛应用^[5]。添加 Zn 可以降低合金的堆垛层错能,阻碍位错的滑移,从而提升合金的力学性能。此外,Zn 加入到 Mg-RE 合金中会形成长周期堆垛有序结构(Long Period Stacking Ordered, LPSO)相^[6-9],对合金的力学性能有益,能同时提高强度、塑性及弹性模量^[10-12]。史浩鹏等^[13]研究发现,铸态 $\text{Mg-10Gd-3Sm-}x\text{Zn-0.5Zr}$ 合金

收稿日期:2023-02-12;修改稿收到日期:2023-04-12

基金项目:江西省科技重点研发计划资助项目(20212BBE53018);南昌航空大学研究生创新专项资金资助项目(YC2022-20)

第一作者简介:刘武平,男,2000 年出生,硕士研究生,南昌(330063),E-mail:1697048098@qq.com

通信作者:陈乐平,男,1964 年出生,教授,南昌(330063),E-mail:jnnclp@163.com

引用格式:刘武平,陈乐平,周全,等. Zn 对 WE43 镁合金凝固组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(8):1 094-1 098.

LIU W P, CHEN L P, ZHOU Q, et al. Effects of Zn on solidification microstructure and mechanical properties of WE43 magnesium alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(8):1 094-1 098.

[22] 李建存,刘忠侠,陈亚东,等. $\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Mo}_{0.2}$ 高熵合金的组织 and 耐蚀性能[J]. 特种铸造及有色合金,2018,38(6): 666-669.