

Ni 对 CoCrCuFeMn 高熵合金微观组织和性能的影响

邵亚云 郭富强
(郑州工业应用技术学院基础教学部)

摘 要 采用真空热压烧结工艺制备了 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 两种高熵合金,对其微观组织、力学性能和在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀性能进行了研究。结果表明,两种合金均由富 Cr-Co-Mn-Fe 的 FCC1 主相、富 Cu-Mn 的 FCC2 次要相和少量富 Cr-Fe 的 σ 相组成。CoCrCuFeMnNi 合金的屈服强度、断裂强度和硬度(HV)分别为(1 121±14) MPa、(1 936±17) MPa 和 400±5,与 CoCrCuFeMn 合金相比,分别增加了 18.6%、9.9% 和 15.3%,断裂应变为(25.3±1.0)%,较 CoCrCuFeMn 合金下降了 9.3%。两种合金的断裂形式主要为准解理断裂。在 3.5% 的 NaCl 溶液中,CoCrCuFeMnNi 合金的腐蚀电位、腐蚀电流密度和平均腐蚀速率分别为-74.1 mV、 5.48×10^{-5} A/cm² 和 0.059 mm/a,表现出较好的耐腐蚀性能,这主要归因于 Ni 的加入使合金中富 Cu 的 FCC2 相含量降低,各元素分布趋于均匀,偏析现象减弱,降低了原电池腐蚀程度,从而改善了合金的耐蚀性能。

关键词 高熵合金;真空热压烧结;微观组织;力学性能;耐蚀性能

中图分类号 TG441.7;TG139 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.07.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Ni on Microstructure and Properties of CoCrCuFeMn High-Entropy Alloys

Shao Yayun, Guo Fuqiang

(Department of Preliminary Teaching, Zhengzhou University of Industrial Technology)

Abstract: CoCrCuFeMn and CoCrCuFeMnNi high entropy alloys were prepared by vacuum hot pressing sintering process, and the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of alloys in 3.5% NaCl solution were investigated. The results indicate that both alloys are composed of (Cr, Co, Mn, Fe)-rich FCC1 primary phase, (Cu,Mn)-rich FCC2 secondary phase, and a small amount of (Cr,Fe)-rich σ phase. The yield strength, fracture strength and microhardness of CoCrCuFeMnNi alloy are (1 121±14) MPa, (1 936±17) MPa and (400±5) HV, which are increased by 18.6%, 9.9% and 15.3%, respectively, while the fracture strain is (25.3±1.0)%, which is decreased by 9.3% compared with CoCrCuFeMn alloy. The fracture mode of alloys is dominated by quasi cleavage fracture. In 3.5% NaCl solution, the corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (J_{corr}) and average corrosion rate (V_{corr}) of CoCrCuFeMnNi alloy are -74.1 mV, 5.48×10^{-5} A/cm², and 0.059 mm/a, respectively, showing desirable corrosion resistance, which is mainly attributed to the fact that the addition of Ni reduces the content of Cu-rich FCC2 phase in the alloy, and the distribution of elements tends to be uniform as well as weakening the segregation phenomenon, so the corrosion degree of galvanic cell is reduced, thus improving the corrosion resistance of the alloy.

Key Words: High-entropy Alloy, Hot Pressing Sintering, Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Resistance

高熵合金是现代金属材料领域的三大突破之一^[1-2],已引起材料研究者的广泛关注。与传统合金不同,这种合金的元素种类大于 5,元素占比较为均衡,一般在 5%~35% (摩尔分数) 之间,或者混合熵大于 1.5 R(R 为摩尔气体常数)^[3]。高熵合金具备许多有别于传统合金的微观结构和性质,如简单的固溶体组织、

较高的强度、较好的低温塑性、良好的耐蚀性和抗氧化性能,以及良好的物理性能和高温性能等^[3-10]。Al、Co、Cu、Mn、Fe、Cr、Ni 是高熵合金中最常使用的合金化元素,它们在不同合金体系和不同腐蚀介质中的影响也不尽相同。LEE C P 等发现^[11],Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} 高熵合金的耐酸蚀性能随 Al 含量增加而降低。SHI Y

收稿日期:2022-10-17;修改稿收到日期:2022-11-17
基金项目:河南省本科高等学校“十四五”规划教材建设项目(教高[2020]469号)
第一作者简介:邵亚云,女,1988 年出生,讲师,郑州(451150),E-mail: ly_syy@126.com
通信作者:郭富强,男,1982 年出生,副教授,郑州(451150),E-mail: 002792@zzuit.edu.cn
引用格式:邵亚云,郭富强. Ni 对 CoCrCuFeMn 高熵合金微观组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(7):888-894.
SHAO Y Y, GUO F Q. Effects of Ni on microstructure and properties of CoCrCuFeMn high-entropy alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(7):888-894.

等^[12]发现 Al 含量的增加使 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金中富 Al-Ni 和贫 Cr 相的体积分数增加,导致合金更易受到 Cl^- 的侵蚀,从而降低了合金的耐盐蚀性能。ZHAO R F 等^[13]和 QIU X W 等^[14]发现,Co 元素有益于改善 $\text{Co}_x\text{CrCuFeMnNi}$ 高熵合金或 $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$ 高熵合金涂层的耐蚀性能。REN B 等^[15]发现适量 Cu 可改善合金的耐酸蚀性能,但含量较高时合金中形成富 Cu 枝晶间相区,增加电偶腐蚀倾向,从而降低合金的耐蚀性。TORBATI-SARRAF H 等^[16]发现含 Mn 合金呈现出显著的环境敏感性,由于 Mn 在 Ni 基体中的加入导致缺陷形成,降低了空位迁移能,提高了空位在基体中的扩散速率,导致 CoCrFeNi 合金的耐蚀性变差。HSU K M 等^[17]发现 Mn 含量增加导致含 Mn 氧化物和硫化物增加,从而降低钝化膜中的 Cr_2O_3 含量,引起 FeCrNiCoMn_x 合金腐蚀性能降低。FAN Q K 等^[18]研究了高 Fe 含量对 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层耐蚀性能的影响,发现 Fe 含量增加,物相结构由 BCC 转变为 BCC+FCC,微观组织形貌由等轴晶转变为枝晶,引起原电池腐蚀和耐蚀性能的恶化。YAN X L 等^[19]发现,Cr 促进 BCC/ B_2 相的形成,并显著改善 $\text{Al}_{0.3}\text{Cr}_x\text{FeCo-Ni}$ 高熵合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的孔蚀抗力。YANG S H 等^[20]发现 Cr 含量增加可以降低 $\text{AlCr}_x\text{FeNi}_2\text{Cu}_{1.6}$ 合金中 Al 元素的偏聚,抑制了相界的腐蚀速率,从而显著改善合金的耐蚀性能。

OH S M 等^[21]采用真空电弧熔炼工艺制备了 CoCrCuFeNi、CoCrFeMnNi 和 CoCrCuFeMn 3 种合金,其中 CoCrCuFeMn 合金由两种 FCC 相和富 Cr-Fe 的 σ 相组成,其压缩屈服应力最高,约为 805 MPa,但断裂应变较小,约为 30%。OTTO F 等^[22]发现 CoCr-CuFeMn 呈现明显的相分离现象,即 FCC 相分离为 FCC1 和 FCC2 两种固溶体相。DERIMOW N 等^[23]发现 CoCrCuFeMn 合金物相结构是由两种 FCC+ B_2 混合相组成,且存在明显的液相分离现象。马明星等^[24]发现 CoCrCuFeMn 合金由 FCC1 主相和 FCC2 次要相组成,硬度(HV)为 220,加入 Ti 后,物相结构转变为 BCC 主相和 HCP 相,硬度提高约 2 倍。Ni 是提高奥氏体不锈钢耐许多介质穿晶型应力腐蚀的重要元素,然而,Co、Ni 资源的匮乏严重影响耐蚀合金的发展和应用。因此,在合金中通过增加 Ni 来降低 Co 含量,并维持其他性能以开发新型耐蚀合金具有十分重要的现实意义。Ni 元素可显著改善高熵合金的耐蚀性能。QIU X W 等^[25]和 WU C L 等^[26]研究表明,随着 Ni 含量增加, $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ 和 FeCoCrAlCuNi_x 合金的耐蚀性能均呈先增加后减小的趋势,但未对合金的耐蚀机理进行深入讨论。此外,上述高熵合金大多采用铸造或

激光熔覆方法制备,铸造合金和涂层往往存在热胀冷缩引起的空隙等结构缺陷和成分偏析,易于发生点蚀或选择性腐蚀,导致合金耐腐蚀性降低。粉末冶金(包括真空热压烧结和等离子烧结)是较为成熟的合金制备工艺,具有近净成形和抑制成分偏析等特点,因而已被广泛应用于高熵合金的制备^[27-31]。本研究采用真空热压烧结工艺制备了 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 两种高熵合金,并对其微观组织、力学性能和 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀行为进行研究,旨在为高强耐蚀合金的研发提供参考。

1 试验材料和方法

采用 ZT-25-20YVHP 真空热压烧结炉制备 CoCr-CuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金。试验原材料为颗粒尺寸小于 75 μm 的高熵合金粉末,其制备工艺可参考文献[32-33],热压烧结过程中,真空度为 1×10^{-3} Pa,加热速率为 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 950 $^\circ\text{C}$,烧结压力为 50 MPa,保温时间为 2 h。随炉冷却后,获得尺寸为 $\phi 12.5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的试样。经线切割后,分别加工成显微组织分析、力学性能和腐蚀性能测试所需试样。

高熵合金的物相和微观组织分别采用 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Quanta 250 型扫描电镜(SEM)进行分析。采用 Cu-K α 进行 X 射线测量,波长为 0.154 056 nm,管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描角度范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$,扫描步长为 0.02° 。高熵合金的成分采用 SEM 系统自带的电子能谱分析仪(EDAX)进行分析。采用 HVS-50 型硬度计测试高熵合金的硬度,载荷为 98 N,保持时间为 20 s;采用 MTS810 型万能试验机进行力学性能测试,压缩试样尺寸为 $\phi 3 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm}$,加载速率为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,每种合金均取 4 个试样测试,并取平均值。采用 CS2350 多通道电化学工作站的三电极系统,在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中测试高熵合金的腐蚀性能。动电位极化试验的参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为高熵合金试样,裸露面积为 1.0 cm^2 ,辅助电极为 Pt 片。扫描速率为 1 mV/s。测试前将试样在腐蚀液中静置 20 min 以达到稳定的开路电位。电化学阻抗试验时的频率范围为 $1 \times 10^5 \sim 0.01 \text{ Hz}$,激励信号幅值为 5 mV 的正弦波,采用 Zview 软件对电化学阻抗数据进行拟合,建立适当的等效电路图,并获得相应电化阻抗参数。

2 试验结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合

金的 XRD 图谱。可以看出,两种合金均由 FCC1 主相、FCC2 次要相和少量 σ 相组成。根据图 1 的 XRD 结果,可以通过以下公式计算出两种高熵合金中 FCC1 主相的晶格参数(α)、晶粒尺寸(d)、晶格应变(ϵ)、位错密度(ρ)及柏格斯矢量(b)。

$$\alpha = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{1}$$

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2}$$

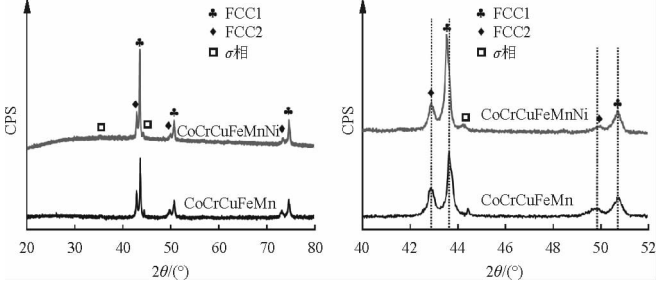
$$\epsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \tag{3}$$

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\epsilon}{db} \tag{4}$$

$$b = \frac{\sqrt{2}\alpha}{2} \tag{5}$$

式中, λ 为 X 射线波长,0.154 06 nm; K 取 0.89, β 和 θ 分别为实测谱线的半高宽和对应峰位的衍射角度; h 、 k 和 l 为米勒指数;CoCrCuFeMn 合金的晶格常数、晶粒尺寸、晶格畸变和位错密度分别为 0.354 8 nm、15.67 nm、0.57 %、 $5.13 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 。CoCrCuFeMnNi 合

金的晶格常数、晶粒尺寸、晶格应变和位错密分别为 0.361 0 nm、15.62 nm、0.59 %、 $5.16 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 。Ni 的加入进一步增大了 CoCrCuFeMnNi 合金中元素的固溶作用,造成更大的晶格畸变,并导致晶格常数和位错密度略微增大。



(a) XRD 图 (b) 40°~52°的放大图
图 1 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of CoCrCuFeMn and CoCrCuFeMnNi high entropy alloys

2.2 SEM 分析

图 2 和图 3 分别为 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金的 SEM 二次电子像和面扫描照片。表 1 为两种合金 SEM 照片中 A、B 和 σ 及 A'、B' 和 σ 相

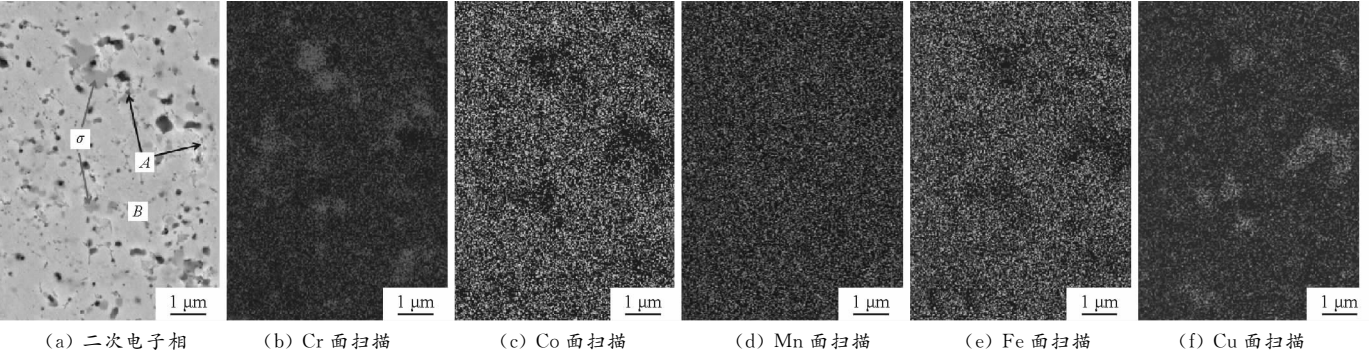


图 2 CoCrCuFeMn 高熵合金的二次电子相及其面扫描照片
Fig.2 Secondary electron phase and surface scanning images of CoCrCuFeMn high entropy alloy

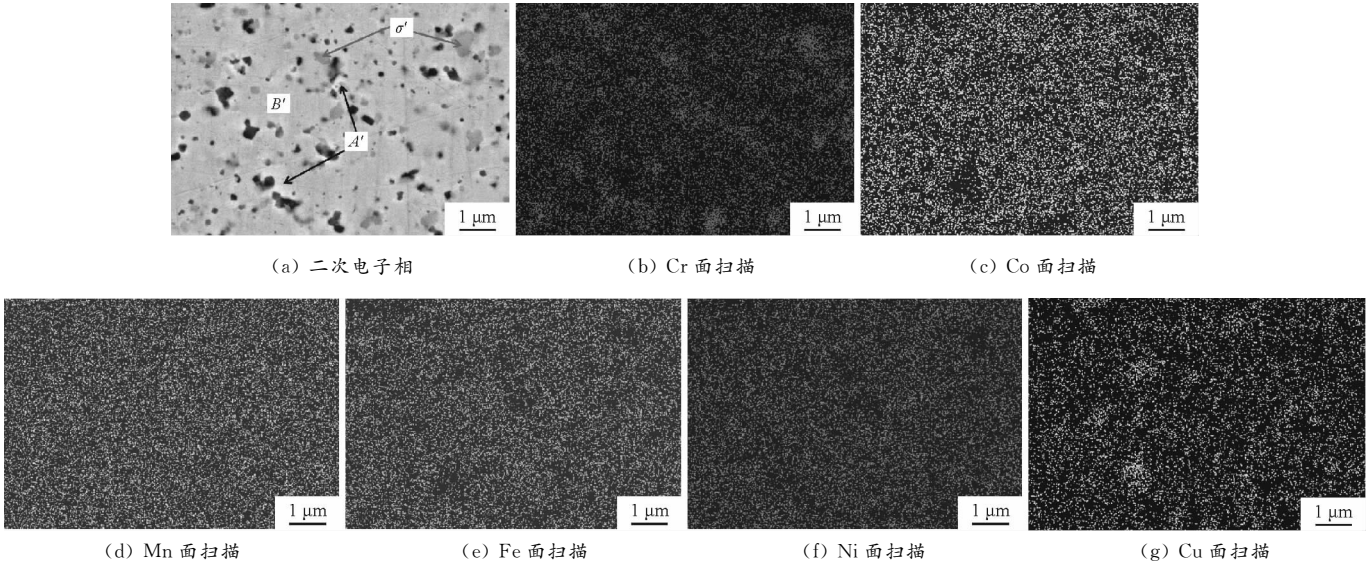


图 3 CoCrCuFeMnNi 高熵合金的二次电子相及其面扫描照片
Fig.3 Secondary electron phase and surface scanning images of CoCrCuFeMnNi high entropy alloy

区的 EDS 结果。可以看出,两种合金的微观形貌主要分为 3 个区域,即浅白色岛状 A、A'相区、灰色 B、B'相区和深灰色 σ 、 σ' 相区。结合图 1 可知,灰色 B 相区为 FCC1 主相,浅白色岛状 A 相区为 FCC2 次要相,深灰色 σ 相区是少量 σ 相。面扫描结果表明 Cr 和 Cu 元素在两种合金中均有偏析现象,但 CoCrCuFeMnNi 合金的偏析程度较轻。结合 SEM 的面扫描照片和表 1 的 EDS 结果,可以看出 FCC1 相区的主要元素成分为 Cr-Co-Mn-Fe,FCC2 相区的主要元素成分为 Cu-Mn, σ 相区的主要元素成分为 Cr-Fe。

表 1 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金的 EDS

点扫描分析结果

Tab.1 EDS results of CoCrCuFeMn and CoCrCuFeMnNi

high entropy alloys %

合金	区域	w_B					
		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
CoCrCuFeMn	A	5.9	16.6	7.2	11.9	-	58.0
	B	35.2	19.5	20.8	20	-	4.5
	σ	69.6	9.8	14	5.4	-	1.2
CoCrCuFeMnNi	A'	6.0	13.2	9.9	9.7	12.2	48.0
	B'	24.5	15.8	16.0	16.9	18.0	5.1
	σ'	47.2	11.5	11.1	9.9	13.4	6.8

研究表明,Co_xCrCuFeMnNi 和 CoCr_xCuFeMnNi 合金体系机械合金化后均形成 FCC 或 FCC+BCC 结构的亚稳态过饱和固溶体,800 ℃时效处理或 950 ℃热压烧结后,FCC 相转变为 FCC1 和 FCC2 相,BCC 相转变为金属间化合物 ρ 相^[29,32-33]。CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金粉末热压烧结后也发生类似的物相结构转变。热压烧结过程中,CoCrCuFeMnNi_x 高熵合金的物相演变与元素分布主要受 3 个因素的影响:混合焓、晶体结构和原子尺寸差。表 2 为 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金中各组元元素间的混合焓。可以看出,Cu 与其他元素之间拥有较高的正混合焓,化学混合性较差。因此,烧结过程中 Cu 元素倾向于从初始的 FCC 相中沉淀出来形成富 Cu 的 FCC2 相。另外由于 Co-Ni、Fe-Ni 之间的混合焓分别为 0、-2 kJ/mol,并且 Co 在 442 ℃以上晶体结构转变为 FCC 结构,Fe 在 912 ℃以上同样也转变为 FCC 结构,所以 Co-Fe-Ni 容易相互溶解形成 FCC 相。由于 Cr-Cu 之间的混合焓为 12 kJ/mol,Cr-Ni、Cr-Co、Cr-Fe 之间的混合焓分别为 -7、-4、-1 kJ/mol,所以 Cr 可以溶解于 Co-Fe-Ni 中,再加上 FCC 相结构的 Mn 元素,便形成了富 Cr-Fe-Co-Ni-Mn 的 FCC1 相。然而,此过程中 Cr 并未完全溶解,剩余的 Cr 将转变为 σ 相。类似的现象在 CoCrFeNiMnV_x^[34]、Al_{0.3}CrFe_{1.5}Mn-Ni_{1.5}^[35] 合金中也有发现。此外,Cr-Fe 相图表明,当温度高于 770 ℃时,原有的相结构将转变为 σ 相(Cr-Fe)。

ZHANG H 等^[36]研究了 Ni 对不锈钢的影响,发现 σ 相的化学成分为 (Cr,Fe)₇C₃。故 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金中的 σ 相应为富 Cr-Fe 相。Ni 含量的增加导致富 Cu 的 FCC 相减少,这可能是因为 Cu-Ni 之间的混合焓小于 Cu 与其他元素之间的混合焓,导致 Cu-Ni 表现出更强的亲和力,因此 Ni 含量超高,其溶解的 Cu 元素也就越多,因而元素偏析现象相应减弱。

表 2 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金中

各组元元素间的混合焓^[37]

Tab.2 Mixing enthalpies between each element in CoCrCuFeMn

and CoCrCuFeMnNi high entropy alloys kJ/mol

元素	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
Co	0	-4	6	-1	-5	0
Cr	-	0	12	-1	2	-7
Cu	-	-	0	13	4	4
Fe	-	-	-	0	0	-2
Mn	-	-	-	-	0	-8
Ni	-	-	-	-	-	0

2.3 力学性能

图 4 和表 3 分别为 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金的室温压缩应力-应变曲线和力学性能。可以看出,CoCrCuFeMnNi 合金的屈服强度、断裂强度和硬度分别比 CoCrCuFeMn 合金增加了 18.6%、9.9% 和 15.3%,而断裂应变下降了 9.3%。图 5 为 CoCrCuFeMnNi 合金压缩断口的 SEM 照片。从图 5a 中可观察到舌状花样的微观形貌,存在短而弯曲的撕裂棱;从图 5b 中可观察到河流花样的微观形貌,点状裂纹源位于解理断面中部。两种合金的断裂应变相差不大,二者的断裂形式应为介于解理断裂和韧窝断裂之间的准解理断裂。上述结果表明,CoCrCuFeMnNi 合金的

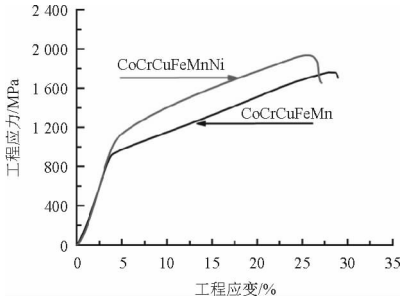


图 4 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金的室温压缩应力-应变曲线

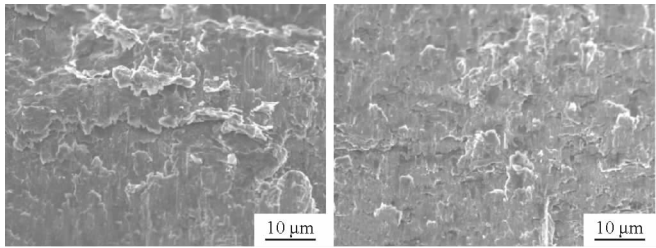
Fig.4 Compressive stress-strain curves of CoCrCuFeMn and CoCrCuFeMnNi high entropy alloys at room temperature

表 3 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金的室温力学性能

Tab.3 Mechanical properties of CoCrCuFeMn and

CoCrCuFeMnNi high entropy alloys at room temperature

合金	屈服强度/ MPa	断裂强度/ MPa	断裂应变/ %	硬度 (HV)
CoCrCuFeMn	945±12	1 762±16	27.9±1.1	347±5
CoCrCuFeMnNi	1 121±14	1 936±17	25.3±1.0	400±5



(a) 舌状花样 (b) 河流花样
图 5 CoCrCuFeMnNi 合金压缩断口的微观形貌
Fig.5 Compressive fracture microstructures of CoCrCuFeMnNi alloy

强度高于 CoCrCuFeMn 合金,这可能归因于两种因素:首先,Ni 的加入使得富 Cu 的 FCC2 相减少,富 Cr 的 FCC1 相增加,FCC1 相的硬度要高于富 Cu 的 FCC2 相的硬度,因此前者强度高于后者。其次,Ni 的加入,不但自身会引起固溶强化作用,而且其会溶解更多的 Cu,降低富 Cu 的 FCC2 相的含量,使得固溶强化效应增强。

2.4 动电位极化曲线分析

图 6 和表 4 分别为 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线和相应的电化学参数。由下式计算两种高熵合金的平均腐蚀速率(v)和等效质量(E_w)结果见表 4。

$$v_{\text{corr}} = \frac{3.27 \times 10^{-3} J_{\text{corr}} \cdot E_w}{\rho_m} \tag{6}$$

$$E_w = \frac{1}{\sum (\frac{f_i n_i}{\alpha_i})} \tag{7}$$

式中, J_{corr} 为腐蚀电流密度, A/cm^2 ; ρ_m 为试样的密度; f_i 、 n_i 和 α_i 分别为合金元素的质量分数、交换电子数和相对原子质量。从图 6 可以看出,两种合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线都有一定的钝化区域,CoCrCuFeMnNi 合金具有更高的腐蚀电位(E_{corr})和更小的腐蚀电流密度(J_{corr})。从表 4 可以看出,CoCrCuFeMn 合金的 E_{corr} 、 J_{corr} 和 v_{corr} 分别为 -107 mV 、 $1.11 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $1.179 \text{ mm}/\text{a}$,而 CoCrCuFeMnNi 合

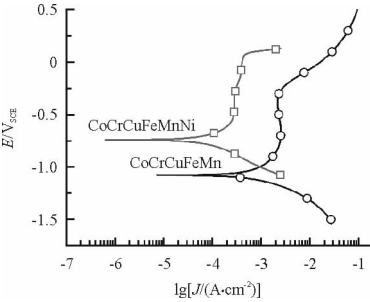


图 6 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of CoCrCuFeMn and CoCrCuFeMnNi high entropy alloys in 3.5% NaCl solution

表 4 CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 高熵合金相应的电化学参数
Tab.4 Corresponding electrochemical parameters of CoCrCuFeMn and CoCrCuFeMnNi high entropy alloys

合金	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_w	$v_{\text{corr}}/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
CoCrCuFeMn	-107	1.11×10^{-3}	25.59	1.179
CoCrCuFeMnNi	-74.1	5.48×10^{-5}	26.15	0.059

金的 E_{corr} 、 J_{corr} 和 v_{corr} 分别为 -74.1 mV 、 $5.48 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $0.059 \text{ mm}/\text{a}$ 。比较而言,前者的平均腐蚀速率约为后者的 19 倍,显然含 Ni 的 CoCrCuFeMn-Ni 高熵合金表现出更好的耐腐蚀性能。高熵合金的耐蚀性能主要与其耐蚀元素种类和含量、元素分布和物相结构有关。耐蚀性元素 Ni 的加入,使合金表面含 Cr 和 Ni 的钝化膜钝层层叠加,相互依附,不仅使得钝化层厚度增加,而且减少了钝化层上的缺陷,使钝化层更加致密,有效阻止了腐蚀介质中 Cl^- 的进一步侵蚀。另一方面,Ni 的加入使合金中富 Cu 的 FCC2 相含量降低,各元素分布趋于均匀,偏析现象减弱,因而合金中原电池腐蚀程度相应减弱,从而改善了合金的耐蚀性能。

3 结 论

(1) CoCrCuFeMn 和 CoCrCuFeMnNi 合金均由 FCC1 主相、FCC2 次要相和少量 σ 相组成。FCC1 相区的主要元素成分为 Cr-Co-Mn-Fe,FCC2 相区的主要成分为 Cu-Mn, σ 相区的主要成分为 Cr-Fe。Ni 的加入降低了合金化的偏析程度和 FCC2 相的含量。

(2) CoCrCuFeMnNi 合金的屈服强度、断裂强度、断裂应变和硬度 (HV) 分别为 $(1\ 121 \pm 14) \text{ MPa}$ 、 $(1\ 936 \pm 17) \text{ MPa}$ 、 $(25.3 \pm 1.0)\%$ 和 400 ± 5 ,与 CoCrCuFeMn 合金相比,屈服强度、断裂强度和硬度分别比前者增加了 18.6%、9.9% 和 15.3%,而断裂应变仅下降了 9.3%,因而前者具有更好的力学性能,这归因于 Ni 的加入增强了固溶强化效果。两种合金的断裂形式均主要为准解理断裂。

(3) 在 3.5% 的 NaCl 溶液中,CoCrCuFeMnNi 合金的腐蚀电位、腐蚀电流密度和腐蚀速率分别为 -74.1 mV 、 $5.48 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $0.059 \text{ mm}/\text{a}$ 。该合金的平均腐蚀速率约为 CoCrCuFeMn 合金的 1/19,表现出较好的耐腐蚀性能,这主要归因于 Ni 的加入使合金中富 Cu 的 FCC2 相含量降低,各元素分布趋于均匀,偏析现象减弱,降低了原电池腐蚀程度,从而改善了合金的耐蚀性能。

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] RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails[J]. *Current Science*, 2003, 85(10): 1 404-1 406.
 - [3] 焦文娜, 卢一平, 曹志强, 等. 共晶高熵合金的研究进展及展望[J]. *特种铸造及有色合金*, 2022, 42(3): 265-274.
 - [4] KUMARI P, GUPTA A K, MISHRA R K, et al. A comprehensive review: Recent progress on magnetic high entropy alloys and oxides[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, 554: 169 142.
 - [5] 徐流杰, 宗乐, 罗春阳, 等. 难熔高熵合金的强韧化途径与调控机理[J]. *金属学报*, 2022, 58(3): 257-271.
 - [6] LI W D, XIE D, LI D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 118: 100 777.
 - [7] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
 - [8] 李肖逸, 高绪杰, 史程程, 等. 共晶高熵合金研究进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2021, 41(1): 32-37.
 - [9] SHI P J, LI R G, LI Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys[J]. *Science*, 2021, 373(6557): 912-918.
 - [10] LEE C, KIM G, CHOU Y, et al. Temperature dependence of elastic and plastic deformation behavior of a refractory high-entropy alloy[J]. *Science Advances*, 2020, 6(37): 4 748.
 - [11] LEE C P, CHANG C C, CHEN Y Y, et al. Effect of the aluminum content of $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(7): 2 053-2 060.
 - [12] SHI Y, COLLINS L, FENG R, et al. Homogenization of $\text{Al}_x\text{-CoCrFeNi}$ high-entropy alloys with improved corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 120-131.
 - [13] ZHAO R F, REN B, CAI B, et al. Corrosion behavior of $\text{Co}_x\text{Cr-CuFeMnNi}$ high-entropy alloys prepared by hot pressing sintered in 3.5% NaCl solution[J]. *Results in Physics*, 2019, 15: 102 667.
 - [14] QIU X W, Corrosion behavior of $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$ high-entropy alloy coating in alkaline solution and salt solution[J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 1 737-1 741.
 - [15] REN B, LIU Z X, LI D M, et al. Corrosion behavior of CuCrFeNiMn high entropy alloy system in 1M sulfuric acid solution[J]. *Materials and Corrosion*, 2012, 63(9): 828-834.
 - [16] TORBATI-SARRAF H, SHABANI M, JABLONSKI P D, et al. The influence of incorporation of Mn on the pitting corrosion performance of CrFeCoNi high entropy alloy at different temperatures[J]. *Materials & Design*, 2019, 184: 108 170.
 - [17] HSU K M, CHEN S H, LIN C S. Microstructure and corrosion behavior of FeCrNiCoMn_x ($x=1.0, 0.6, 0.3, 0$) high entropy alloys in 0.5 M H_2SO_4 [J]. *Corrosion Science*, 2021, 190: 109 694.
 - [18] FAN Q K, CHEN C, FAN C L, et al. Effect of high Fe content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of Al-CoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by gas tungsten arc cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 418: 127 242.
 - [19] YAN X L, GUO H, YANG W, et al. $\text{Al}_{0.3}\text{Cr}_x\text{FeCoNi}$ high-entropy alloys with high corrosion resistance and good mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 158 436.
 - [20] YANG S H, YU W W, LIU T, et al. Effect of Cr content on corrosion behavior of $\text{AlCr}_x\text{FeNi}_2\text{Cu}_{1.6}$ high entropy alloys[J]. *Materials Research Express*, 2019(6): 765 017.
 - [21] OH S M, HONG S I. Microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi , CrCuFeMnNi , CoCr-CuFeMn alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 120-125.
 - [22] OTTO F, YANG Y, BEI H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the stability of equiatomic high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(7): 2 628-2 638.
 - [23] DERIMOW N, ABBASCHIAN R. Solidification microstructures and calculated mixing enthalpies in CoCrCu containing alloys[J]. *Materials Today Communications*, 2018, 15(1): 1-10.
 - [24] 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.
 - [25] QIU X W, LIU C G. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{CrFeCo-CuTiNi}_x$ high-entropy alloys prepared by laser cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 553: 216-220.
 - [26] WU C L, ZHANG S, ZHANG C H, et al. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi_x high-entropy alloy on copper substrate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 315: 368-376.
 - [27] 赵瑞锋, 任波, 陈海军, 等. $\text{Co}_x\text{CrCuFeMnNi}$ 高熵合金的高温氧化性能[J]. *特种铸造及有色合金*, 2021, 41(9): 1 063-1 068.
 - [28] YANG D N, LIU Y, HAN T Y, et al. High thermal stability and oxidation behavior of FeCrNiAl -based medium-entropy alloys prepared by powder metallurgy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 918: 165 562.
 - [29] REN B, ZHAO R F, JIANG A Y, et al. Microstructure and oxidation behavior of $\text{CoCr}_x\text{CuFeMnNi}$ high-entropy alloys fabricated by vacuum hot-pressing sintering[J]. *Micron*, 2022, 158: 103 291.
 - [30] FU Z Q, CHEN W P, XIAO H Q, et al. Fabrication and properties of nanocrystalline $\text{Co}_{0.5}\text{FeNiCrTi}_{0.5}$ high entropy alloy by MA-SPS technique[J]. *Materials & Design*, 2013, 44: 535-539.
 - [31] 张一村, 刘忠侠, 谭欣荣. 烧结温度对 $\text{AlTiVZr}_{0.2}\text{B}_{0.2}$ 高熵合金组织和性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2019, 39(7): 781-784.
 - [32] ZHAO R F, REN B, ZHANG G P, et al. Effect of Co content on the phase transition and magnetic properties of $\text{Co}_x\text{CrCuFeMnNi}$ high-entropy alloy powders[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 468: 14-24.
 - [33] ZHAO R F, REN B, ZHANG G P, et al. $\text{CoCr}_x\text{CuFeMnNi}$ high-entropy alloy powders with superior soft magnetic properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 491: 165 574.
 - [34] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, et al. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 628: 170-185.
 - [35] CHEN S T, TANG W Y, KUO Y F, et al. Microstructure and properties of age-hardenable $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2010, A527: 5 818-5 825.

W 和 Cr 微合金化高 Nb-TiAl 合金组织演变及性能

宫子琪¹ 胡晓丽¹ 孙伟¹ 王丽¹ 耿可屏¹ 陈子勇²

(1.天津中德应用技术大学机械工程学院;2.北京工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 采用真空感应悬浮熔炼法制备了 W 和 Cr 微合金化高 Nb-TiAl 合金材料,利用光学显微镜、扫描电镜和 MTS810 万能试验机等手段研究了合金的铸态组织及室温拉伸性能,并分析了其凝固相变路径和偏析的形成原因。结果表明,W 和 Cr 扩大了 Ti_{46.55}Al₄₅Nb₈W_{0.2}Cr_{0.25} 合金的 β 相区,减小了 α 相区,合金晶粒尺寸为 $(230\pm10)\mu\text{m}$ 。合金的凝固路径为 $L\rightarrow\beta+L'\rightarrow\beta+L'+\alpha_\beta\rightarrow\beta+\alpha\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\alpha_2+\gamma+B_2$,室温组织以 γ 和 α_2 相为主,同时含有少量残余的 $\beta(B_2)$ 相,主要分布在晶界或层片内部。合金室温铸态抗拉强度约为 600 MPa,伸长率为 0.44%,断裂方式为穿晶解理脆性断裂与沿晶脆性断裂的混合断裂模式。

关键词 高铌 TiAl 合金;悬浮熔炼;W 和 Cr;组织转变

中图分类号 TG132.3⁺3 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.07.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure Evolution and Properties of W and Cr Microalloying High Nb-TiAl Alloy

Gong Ziqi¹, Hu Xiaoli¹, Sun Wei¹, Wang Li¹, Geng Keping¹, Chen Ziyong²

(1.School of Mechanical Engineering, Tianjin Sino-German University of Applied Technology;
2. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology)

Abstract: W and Cr microalloying high Nb-TiAl alloy was prepared by vacuum induction suspension melting. The as-cast microstructure and tensile properties of the alloy at room temperature were investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy and MTS810 universal testing machine, and solidification phase transition path as well as forming mechanism of segregation were analyzed. The results indicate that the W and Cr can enlarge the β -phase region and decrease the α -phase region of Ti_{46.55}Al₄₅Nb₈W_{0.2}Cr_{0.25} alloy, where the grain size is $(230\pm10)\mu\text{m}$. The solidification path is $L\rightarrow\beta+L'\rightarrow\beta+L'+\alpha_\beta\rightarrow\beta+\alpha\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\alpha_2+\gamma+B_2$, and microstructure is dominated by γ and α_2 phase, accompanied with a small amount of residual $\beta(B_2)$ phase, which are mainly distributed at the grain boundary or internal layer. The tensile strength and elongation of as-cast alloy at room temperature is 600 MPa and 0.44%, respectively. The fracture mode is a mixture characteristics of trans-granular cleavage fracture and intergranular brittle fracture.

Key Words: High Nb-TiAl Alloy, Suspension Melting, W and Cr, Microstructure Evolution

γ -TiAl 基合金具有低密度、高熔点、优异的比模量、抗氧化、抗蠕变以及抗燃烧等特性,是很有应用前景的轻型高温结构材料之一^[1-4]。 γ -TiAl 合金凝固过程中,在经历 $L+\beta\rightarrow\alpha$ 包晶反应后, α 晶体优先沿 β 相的 c 轴生长,形成明显的柱状晶组织^[5-6],导致铸件组织粗大,偏析严重,不仅降低材料的力学性能,还使得各向异

性明显,加工成形性差^[7-8]。 β 相凝固 γ -TiAl 合金的出现很好地解决了上述问题^[9]。通过向 γ -TiAl 合金中引入 β 相稳定元素,使得合金的凝固路径改变为 $L\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$,合金凝固时避开了包晶转变区, α 相从 β 相中析出,在理论上会出现 12 种变体,形成片层团尺寸减小的凝固组织,有利于减少偏析与织构^[10-11]。

收稿日期:2022-07-19;**修改稿收到日期:**2022-10-25
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51301005);天津市科技局资助项目(20YDTPJC00420);天津市教委科研计划资助项目(2019KJ139);天津市科技计划资助项目(21YDTPJC00620)
第一作者简介:宫子琪,男,1987 年出生,副教授,天津(300350),E-mail: ziqigong@163.com
引用格式:宫子琪,胡晓丽,孙伟,等. W 和 Cr 微合金化高 Nb-TiAl 合金组织演变及性能[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(7):894-897.
GONG Z Q, HU X L, SUN W, et al. Microstructure evolution and properties of W and Cr microalloying high Nb-TiAl alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(7):894-897.

[36] ZHANG H, ZHANG C H, WANG Q, et al. Effect of Ni content on stainless steel fabricated by laser melting deposition[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 101: 363-371.
[37] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2 817-2 829.

(编辑:刘晨辉)