

Al 含量对 FeNiCoCrVAl 高熵合金组织和力学性能的影响^①

尹 荣, 章立钢

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 通过 XRD、SEM、EBSD 和单轴拉伸测试, 对不同 Al 含量(原子分数, %) $Fe_{46-x}Ni_{20}Co_{20}Cr_{10}V_4Al_x$ ($x = 5, 8, 12, 15$) 高熵合金的相结构、显微组织和力学性能进行了系统研究。结果表明, 随着 Al 含量增加, $Fe_{46-x}Ni_{20}Co_{20}Cr_{10}V_4Al_x$ 高熵合金相结构由 FCC 单相转变为 FCC+BCC 双相结构, 且强度随之增加, 而塑性降低。其中, $Fe_{34}Ni_{20}Co_{20}Cr_{10}V_4Al_{12}$ 高熵合金在 900 °C 退火处理后, 具有极好的强塑性匹配, 其屈服强度、抗拉强度和断裂延伸率分别为 593 MPa、1 009 MPa 和 32.13%。Al 含量 5% 时, 铸态和退火态高熵合金均为单一 FCC 相; Al 含量 8%、12% 和 15% 时, 高熵合金为 FCC+BCC 双相结构, 退火处理促进了 BCC 相的析出, 随着退火温度升高, BCC 相占比增加。

关键词: 高熵合金; FeNiCoCrV; Al 含量; 显微组织; 力学性能; 强塑性匹配

中图分类号: TB302

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.036

文章编号: 0253-6099(2024)03-0170-06

Effect of Al Content on Microstructure and Mechanical Properties of FeNiCoCrVAl High-Entropy Alloys

YIN Rong, ZHANG Ligang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The phase structure, microstructure and mechanical properties of $Fe_{46-x}Ni_{20}Co_{20}Cr_{10}V_4Al_x$ ($x = 5, 8, 12, 15$) high-entropy alloys with different Al contents (atom fraction, %) were systematically investigated by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electron backscatter diffraction (EBSD) and performing uniaxial tensile test. The results show that with the increase of Al content, the phase structure of $Fe_{46-x}Ni_{20}Co_{20}Cr_{10}V_4Al_x$ high-entropy alloys transforms from single-phase structure of face-centered cubic (FCC) to dual-phase structure of FCC and body-centered cubic (BCC). Also, the strength increases and ductility decreases. The $Fe_{34}Ni_{20}Co_{20}Cr_{10}V_4Al_{12}$ high-entropy alloy annealed at 900 °C exhibits an excellent strength-ductility balance, with yield strength, tensile strength and elongation to failure at 593 MPa, 1 009 MPa and 32.13%, respectively. With Al content of 5%, the as-cast and annealed high-entropy alloys remain single FCC phase. However, with Al content of 8%, 12% and 15%, the high-entropy alloys all become FCC-BCC phase. The annealing treatment promotes the precipitation of BCC phase, and the proportion of BCC phase increases with increasing annealing temperature.

Key words: high-entropy alloys; FeNiCoCrV; Al content; microstructure; mechanical properties; strength-ductility balance

2004 年, Cantor^[1] 和 Yeh 等人^[2] 首次提出了高熵合金的概念, 为合金设计提供了一种新的理念。近年来, 高熵合金的概念进一步发展, 已不再局限于传统的近等原子比的合金设计原则, 非等原子比高熵合金这一概念也被提出^[3], 极大地拓展了高熵合金的发展思路。其中, Fe-Ni-Co-Cr 系高熵合金是研究极为广泛的

经典体系。向高熵合金中添加元素及成分调节, 可以调控合金的相组成, 从而改善合金力学性能, 其中研究最多的是添加 Al 元素^[4-8]。Fe、Ni、Co、Cr 处于同一周期, 它们原子半径相近; 而 Al 原子相较于这 4 种元素具有更大的原子半径, 因此, 向 Fe-Ni-Co-Cr 高熵合金中添加 Al 元素, 将会导致严重晶格畸变, 高熵合金的

① 收稿日期: 2023-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(51871248)

作者简介: 尹 荣(1999—), 女, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为高熵合金的微观组织和力学性能。E-mail: yinrong9999@163.com

通信作者: 章立钢(1982—), 男, 浙江上虞人, 博士, 教授, 主要从事相图计算与材料设计工作。E-mail: ligangzhang@csu.edu.cn

相结构及性能会发生改变。基于此,本文以 Fe-Ni-Co-Cr 体系为基础,采用真空电弧熔炼技术制备了不同 Al 含量 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ ($x = 5, 8, 12, 15$, 原子分数, %) 高熵合金试样,并对其相结构、显微组织和力学性能进行了表征分析,研究 Al 含量和退火温度对该体系高熵合金显微组织和力学性能的影响规律,以期制备具有良好综合力学性能的高熵合金提供参考。

1 实 验

采用高纯度 (>99.99%) 的 Fe、Ni、Co、Cr、V 和 Al 颗粒为原料,在充满高纯氩气的非自耗真空电弧炉中制备 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ ($x = 5, 8, 12, 15$) 高熵合金试样,将不同成分的合金样品分别记为 A5、A8、A12 和 A15。将获得的铸态高熵合金在 1 000 °C 均匀化处理 10 h,随后水淬。之后再加热至 1 000 °C 进行热轧,轧制变形量为 60%。根据文献[9-10],将热轧态样品在 700 °C、800 °C 和 900 °C 退火 1 h,随后进行水淬。实验涉及的热处理都在真空管式炉中进行,并在水中淬火。

表 1 给出了详细的处理工艺和相应的试样名称。

表 1 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ ($x = 5, 8, 12, 15$) 高熵合金试样处理过程及相应试样名称

热处理工艺	相应试样名称
铸态	A5-cast, A8-cast, A12-cast, A15-cast
均匀化+热轧+700 °C 退火 1 h	A5-700, A8-700, A12-700, A15-700
均匀化+热轧+800 °C 退火 1 h	A5-800, A8-800, A12-800, A15-800
均匀化+热轧+900 °C 退火 1 h	A5-900, A8-900, A12-900, A15-900

使用 D/Max 2500VB X 射线衍射分析仪 (XRD) 分析高熵合金试样物相结构,扫描范围 $20^\circ \sim 100^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 。使用搭载电子背散射衍射仪 (EBSD) 和能谱 (EDS) 的 MIRA3 XMU 扫描电子显微镜 (SEM) 表征试样显微结构、断口形貌和化学成分。EBSD 表征在工作电压 20 kV、样品倾斜度 70° 情况下进行,使用 FCC 铁和 BCC 铬作为基础晶体结构,并使用 ATEX 软件^[11]对 EBSD 结果进行分析。使用电火花线切割从块状样品中切割出尺寸为 $16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的狗骨形拉伸试样。使用 Inteston3369 万能力学试验机进行室温单轴拉伸测试,应变速率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 合金的相组成

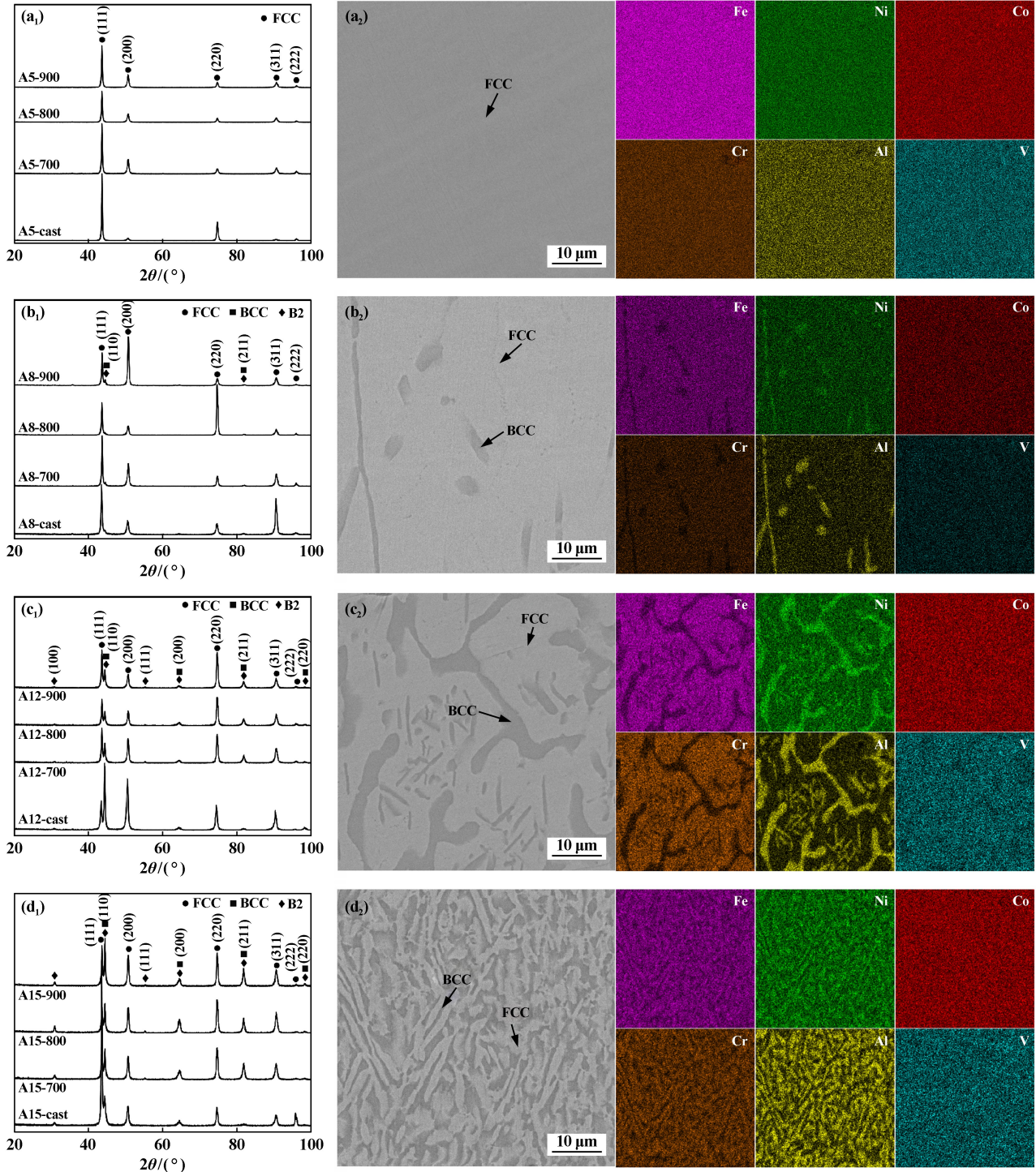
图 1 为 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ ($x = 5, 8, 12, 15$) 高熵合金的 XRD 图谱和 700 °C 退火态试样的 EDS 谱图。由

图 1 可以看出,Al 含量 5% 时,XRD 图谱中仅出现了 FCC 相的衍射峰,表明高熵合金为 FCC 单相。相应的 EDS 谱图中,各元素均匀分布,不存在元素偏析。Al 含量 8% 时,可以观察到有 BCC 相的衍射峰出现,在衍射角 2θ 为 44.4° 和 81.8° 处的衍射峰分别对应于 BCC 相的 (110) 和 (211) 晶面。随着 Al 含量增加,BCC 相衍射峰增多,A12 和 A15 高熵合金具有一致的衍射峰。其中,对应于衍射角 $2\theta = 30.8^\circ$ 的 (100) 晶面超衍射峰的出现证明有序 B2 相的存在。因此,高熵合金的 BCC 相由有序 BCC(B2) 相和无序 BCC 相组成。根据图 1 中的 XRD 图谱可知,热轧和退火处理均未导致高熵合金相结构发生变化,均与铸态高熵合金的相结构相一致。说明各成分高熵合金的相结构均具有高温稳定性。

Al 含量 8% 时,高熵合金中出现 BCC 相,且随着 Al 含量增加,BCC 相在高熵合金中的占比不断提高。其中 EDS 谱图表明,随着 Al 含量增加,高熵合金各相的富集情况并未发生变化。在 FCC 相中富集 Fe 和 Cr 元素,在 BCC 相中富集 Al 和 Ni 元素,而 Co 和 V 元素在 FCC 和 BCC 相中分布比较均匀。该结果表明,随着 Al 含量增加,FeNiCoCrVAl 高熵合金的相组成由 FCC 单相转变为 FCC+BCC 双相结构。

2.2 合金的微观结构

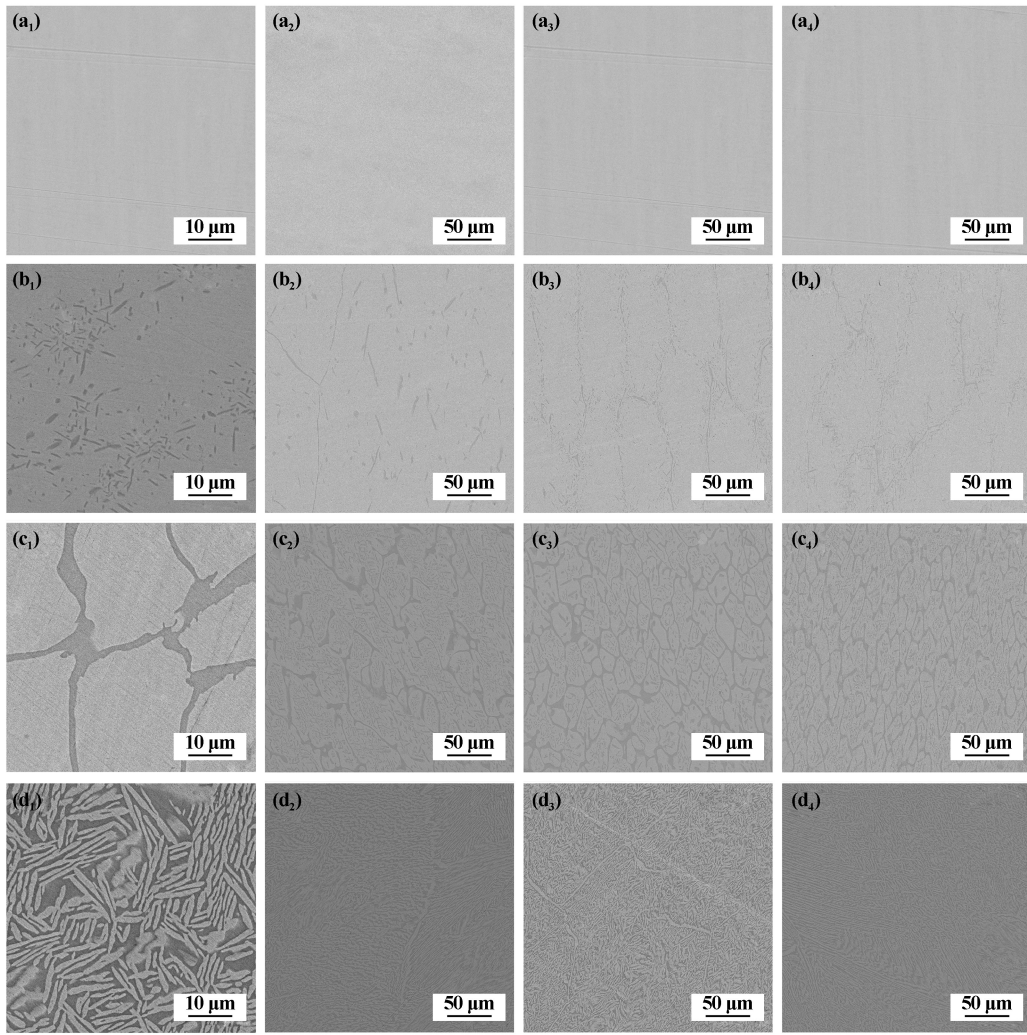
图 2 为铸态和退火态 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ ($x = 5, 8, 12, 15$) 高熵合金的微观组织图像。从图 2 可以观察到,A5 高熵合金的表面形貌并没有发生太大变化,说明热轧和退火处理并未对 A5 试样组织形貌产生明显影响。A5 高熵合金的铸态和退火态试样的显微组织均为浅灰色,并未显示出明显的组织特征。结合图 1(a₁) 综合分析可知,浅灰色组织为 FCC 相,即 A5 高熵合金始终为单一的 FCC 相结构。由图 2 并结合图 1 的 XRD 图谱分析可知,A8、A12 和 A15 试样均为 FCC+BCC 双相结构,组织形貌呈现典型的树枝晶形貌。其中浅灰色的枝晶区域为 FCC 相,深灰色的枝晶间区域为 BCC 相。在 FeNiCoCr 基高熵合金中,Al 元素的添加起到促进 BCC 相形成的作用。因此,随着 Al 含量增加,BCC 相所占面积明显增加。其中,A8 和 A12 铸态试样,经过高温退火处理,FCC 相中析出大量细长棒状的 BCC 相,表明 A8 和 A12 铸态高熵合金的 FCC 相是过饱和固溶体,高温热处理过程发生过饱和相脱溶分解,形成细小均匀分布的短棒状 BCC 相^[12]。A15 试样的微观组织与 A8 和 A12 试样有所不同,铸态和退火态的组织形貌明显细化,整体上为细小的树枝晶结构,BCC 相均匀分布在 FCC 相基体上。



(a₁) A5 试样 XRD 图谱; (a₂) A5 试样 EDS 谱图; (b₁) A8 试样 XRD 图谱; (b₂) A8 试样 EDS 谱图;
 (c₁) A12 试样 XRD 图谱; (c₂) A12 试样 EDS 图谱; (d₁) A15 试样 XRD 图谱; (d₂) A15 试样 EDS 谱图
 图 1 Fe_{46-x}Ni₂₀Co₂₀Cr₁₀V₄Al_x 高熵合金铸态和退火态试样 XRD 图谱和 700 °C 退火态 EDS 谱图

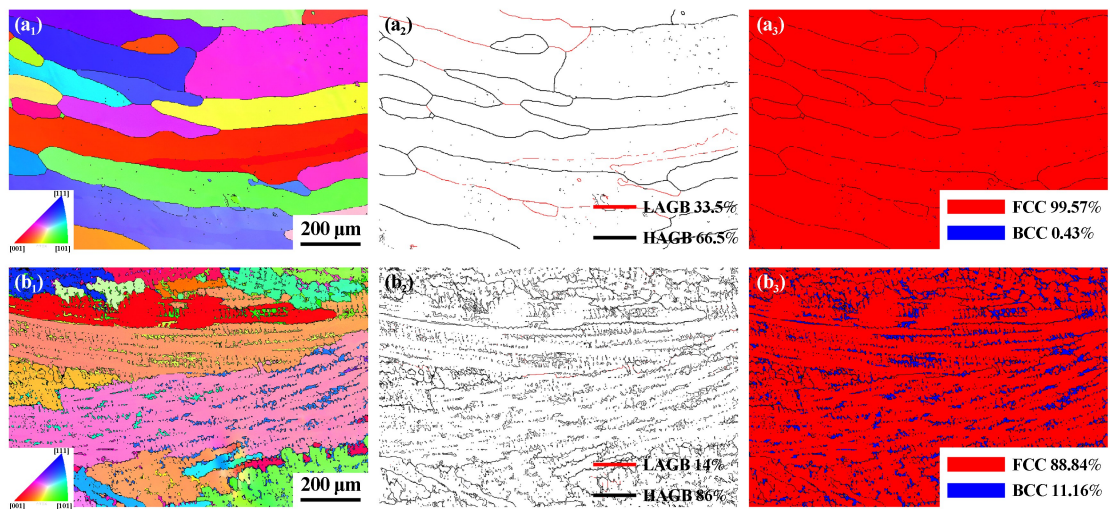
图 3 为 A8 和 A12 铸态高熵合金试样的 EBSD 图。反极图 (IPF 图) 中不同颜色代表不同的晶粒取向; 晶界图 (GB 图) 中红线代表低角度晶界 (LAGBs, $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$), 黑线代表高角度晶界 (HAGBs, $\theta \geq 15^\circ$); 相分布图中红色代表 FCC 相, 蓝色代表 BCC 相。从图 3 可以

观察到, A8 铸态试样为 FCC+BCC 双相结构, 在细长 FCC 晶粒的晶界上分布着细小的 BCC 相晶粒。与其他元素相比, Al 原子半径明显更大, 因此, Al 原子的加入会引起严重的晶格畸变, 从而导致相结构发生变化。而 Al 和 Ni 之间的混合焓较低, 因此, Al 和 Ni 之间具有



(a₁) A5-cast; (a₂) A5-700; (a₃) A5-800; (a₄) A5-900; (b₁) A8-cast; (b₂) A8-700; (b₃) A8-800; (b₄) A8-900;
(c₁) A12-cast; (c₂) A12-700; (c₃) A12-800; (c₄) A12-900; (d₁) A15-cast; (d₂) A15-700; (d₃) A15-800; (d₄) A15-900

图2 Fe_{46-x}Ni₂₀Co₂₀Cr₁₀V₄Al_x 高熵合金铸态和退火态试样 SEM 图像



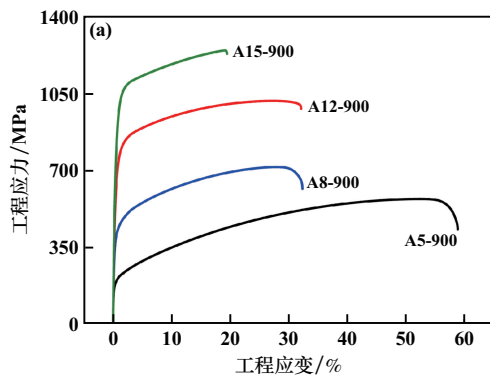
(a₁) A8-cast, IPF; (a₂) A8-cast, GB 图; (a₃) A8-cast, 相分布图;
(b₁) A12-cast, IPF; (b₂) A12-cast, GB 图; (b₃) A12-cast, 相分布图

图3 Fe_{46-x}Ni₂₀Co₂₀Cr₁₀V₄Al_x 高熵合金铸态试样 EBSD 图

较高的结合力,容易形成层错能低的富集 Al-Ni 的 BCC 相^[13]。A8 铸态高熵合金中 FCC 相占 99.57%, BCC 相占 0.43%。随着 Al 含量增加,A12 高熵合金中 BCC 相的占比也随之增加到 11.16%;BCC 相沿着 FCC 相的晶界分布或分布在 FCC 基体内部。BCC 作为硬脆相,在拉伸过程中更难变形从而容易达到应力集中,起到提升强度的作用。

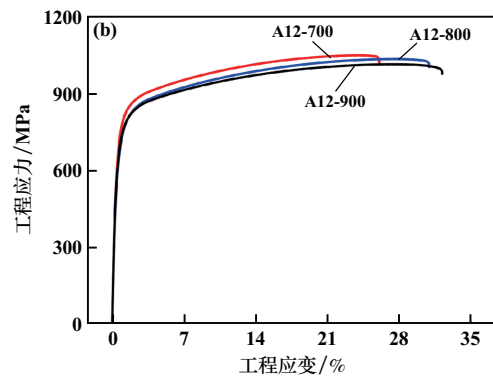
2.3 金的力学性能

图 4(a)为 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ ($x=5, 8, 12, 15$) 高熵合金在 900 °C 下退火处理 1 h 后试样的工程应力-应变曲线。由图 4(a)可知,A5-900 试样具有极好的塑性,断裂延伸率为 59.25%,但是其强度较低,屈服强度仅为 173 MPa。这可以归因于 A5 高熵合金试样



为 FCC 单相结构,具有 FCC 结构金属典型的低强度高塑性的特征。在同一退火温度下,随着 Al 含量增加,高熵合金屈服强度和抗拉强度显著提高,而延伸率下降。Al 含量从 8%增加到 12%时,其屈服强度显著提高,而延伸率仅略微降低。因此,A12 高熵合金具有相对更好的强塑性匹配。

图 4(b)为 A12 高熵合金在 700、800、900 °C 下退火处理 1 h 试样的工程应力-应变曲线。由图 4(b)可知,退火温度的变化对 A12 高熵合金试样的强度和塑性影响较小。结合图 2 综合分析可知,退火温度的变化对 A12 高熵合金的组织形貌影响较小,A12-800 和 A12-900 试样的组织形貌十分相似,因此两者的强度和塑性仅发生微小变化。



(a) A5-900、A8-900、A12-900 和 A15-900 试样的工程应力应变曲线; (b) A12-700、A12-800 和 A12-900 试样的工程应力-应变曲线

图 4 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ 高熵合金力学性能

$\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ 高熵合金的屈服强度、抗拉强度和断裂延伸率见表 2。随着退火温度从 700 °C 升高到 900 °C,A12 试样的屈服强度从 623 MPa 降低到 593 MPa,延伸率从 26%增加到 32.13%。因此,A12-900 试样具有更好的强塑性匹配。

表 2 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ 高熵合金的屈服强度、抗拉强度和断裂延伸率

合金名称	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	断裂延伸率/%
A5-900	173±2	565±5	59.25±0.52
A8-900	371±6	711±3	32.33±0.27
A12-700	623±11	1 045±12	26±0.18
A12-800	595±5	1 029±9	30.88±0.21
A12-900	593±4	1 009±11	32.13±0.39
A15-900	878±7	1 240±16	19.38±0.26

图 5 为 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ ($x=5, 8, 12, 15$) 高熵合金在 900 °C 下退火处理 1 h 后试样的断口形貌图。从图 5 可以观察到,A5 试样的断口形貌主要由不同大小和深浅的韧窝构成,表明其断裂方式为韧性断

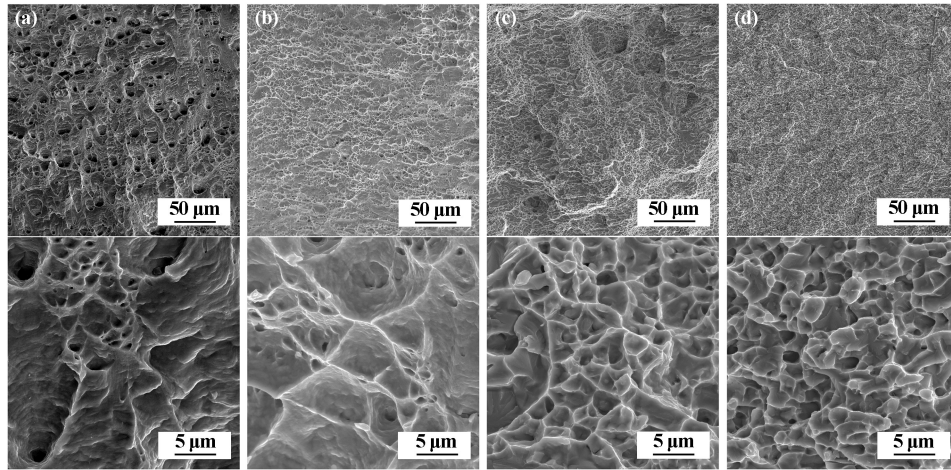
裂。A8 和 A12 试样的断口形貌较为相似,在断口处可以观察到准解理面和韧窝的存在,因此其断裂机制为脆韧混合断裂。A15 试样的断口表面可以观察到少量韧窝存在,以及类似“河流状花样”的形貌存在。因此,A15 高熵合金试样的断裂机制也为脆韧混合断裂机制。

3 结 论

1) 在 $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ 高熵合金中,Al 元素的加入促进了 BCC 相的形成;随着 Al 含量增加,高熵合金相组成由 FCC 单相转变为 FCC+BCC 的双相结构。

2) 退火处理并未对 A5 高熵合金组织形貌产生明显影响,始终为单一的 FCC 相。FCC+BCC 双相固溶体结构的 A8、A12 和 A15 高熵合金,退火处理促进了 BCC 相的析出,随着退火温度升高,BCC 相占比增加。

3) 在同一退火温度下,随着 Al 含量增加, $\text{Fe}_{46-x}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{V}_4\text{Al}_x$ 高熵合金强度增加,塑性下降。退火态高熵合金的强度随退火温度升高而降低,而塑性随之增加。A12-900 高熵合金试样具有极好的强塑性



(a) A5-900; (b) A8-900; (c) A12-900; (d) A15-900

图5 Fe_{46-x}Ni₂₀Co₂₀Cr₁₀V₄Al_x 高熵合金的拉伸断口形貌

匹配,其屈服强度、抗拉强度和断裂延伸率分别为 593 MPa、1 009 MPa 和 32.13%。

参考文献:

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P K, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004,375:213-218.
- [2] Yeh 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.
- [3] Pradeep K G, Tasan C C, Yao M, et al. Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015,648:183-192.
- [4] YANG T, XIA S, LIU S, et al. Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi High-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015,648:15-22.
- [5] 张 雪,崔洪芝,王明亮,等. Al 含量对 Al_xCoCrFeNi 系高熵合金组织和耐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2018,39(12):29-36.
- [6] LI M, Gazquez J, Borisevich A, et al. Evaluation of microstructure and mechanical property variations in Al_xCoCrFeNi high entropy alloys produced by a high-throughput laser deposition method[J]. *Intermetallics*, 2018,95:110-118.
- [7] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, et al. Microstructure and mechan-

ical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009,488(1):57-64.

- [8] 毛炜乾,刘贵仲,郭景杰,等. Al_xCoCrFeNi₂Ti_y 高熵合金高温氧化行为的研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2015,43(5):44-48.
- [9] WU S W, XU L, MA X D, et al. Effect of annealing temperatures on microstructure and deformation behavior of Al_{0.1}CrFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021,805:140523.
- [10] Shaysultanov D G, Stepanov N D, Salishchev G A, et al. Effect of heat treatment on the structure and hardness of high-entropy alloys CoCrFeNiMnV_x(x = 0.25, 0.5, 0.75, 1)[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2017,118:579-590.
- [11] Beausir B, Fundenberger J J. Analysis tools for electron and X-ray diffraction[Z]. ATEX-software, www.atex-software.eu, Université de Lorraine - Metz, 2017.
- [12] 曹雷刚,王 帆,侯鹏宇,等. 高温热处理对 Al_xCoCrFeNi(0.5 ≤ x ≤ 0.8)高熵合金微观组织及力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2024,52(1):249-258.
- [13] Takeuchi A, Inoue A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys[J]. *Materials Transactions, JIM*, 2000,41(11):1372-1378.

引用本文: 尹 荣,章立钢. Al 含量对 FeNiCoCrVAl 高熵合金组织和力学性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(3):170-175.

(上接第 169 页)

- [8] Matter E A, Kozhukharov S, Machkova M, et al. Electrochemical studies on the corrosion inhibition of AA2024 aluminium alloy by rare earth ammonium nitrates in 3.5% NaCl solutions[J]. *Materials and Corrosion*, 2013,64(5):408-414.
- [9] XIE S K, AI Y P, XIA X, et al. Effects of Ce Addition on the Mobility and Hot Tearing Tendency of Al-4.5Cu Alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2011,146-147:481-484.
- [10] 王 建. Cr,Sc 对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的组织与性能的影响[D]. 郑州:郑州大学, 2015.
- [11] 宋 旻,陈康华,黄兰萍. Al-Cu-Mg-(Ag)合金中时效析出相的析

出及生长动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2006(8):1313-1319.

- [12] Grushko B, Przepiórzynski B, Pavlyuchkov D. On the constitution of the high-Al region of the Al-Cr alloy system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008,454(1-2):214-220.
- [13] Raghavan V. Al-Cr-Mn (Aluminum-Chromium-Manganese)[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008,29(2):171-172.

引用本文: 唐 漫,刘志义,柏 松,等. 铬含量对 Al-Cu-Mg-Ag 合金微观组织和热暴露性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(3):166-169.