

文章编号: 1673-5196(2020)05-0001-06

MoCrFeMnNi 高熵合金退火后的组织和性能

喇培清, 王 娇, 肖海波, 郑月红, 杨理洁, 盛 捷

(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, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 高熵合金因具有高强度、耐腐蚀、耐高温氧化等优异的性能而备受关注. 采用铝热反应法制备 MoCrFeMnNi 高熵合金, 用 XRD、SEM、EDS、显微硬度和压缩实验研究了铸态及 700 °C/12 h、800 °C/6 h、1 000 °C/3 h 退火后合金的组织和性能变化. 结果表明: 铝热法制备的 MoCrFeMnNi 高熵合金为典型的枝晶形貌, 晶体结构主要由 BCC 相、FCC 相以及少量的 σ 相构成, 其中枝晶区域为 BCC 结构, 富含 Mo 和 Cr 元素; 枝晶间区域为 FCC 结构, 富含 Ni 元素. 随着退火温度的上升, 枝晶间逐渐析出纳米级 σ 相, 使得合金硬度上升, 在 800 °C/6 h 退火处理后达到 667 HV, 抗压强度达到 1 050 MPa; 1 000 °C/3 h 退火后, σ 相团聚成球状和针状并在高温下部分溶解, σ 相的减少使得合金硬度下降, 抗压强度与铸态时相当, 塑性显著提升.

关键词: 铝热法; 高熵合金; 退火; 组织

中图分类号: TG146 **文献标志码:** A

Microstructure and properties of annealed MoCrFeMnNi high entropy alloys

LA Pei-qing, WANG Jiao, XIAO Hai-bo, ZHENG Yue-hong, YANG Li-jie, SHENG Jie

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: High entropy alloys have attracted extensive attention due to their high strength, corrosion resistance and high temperature oxidation resistance. In our research, a high-entropy alloy MoCrFeMnNi was prepared by aluminothermic reaction method. Microstructures and properties of 700 °C/12 h, 800 °C/6 h, 1 000 °C/3 h annealed alloys were investigated respectively by XRD, SEM, EDS, microhardness test and compression experiment. The results show that the high entropy alloy MoCrFeMnNi prepared by the aluminothermic method has typical dendritic morphology, and the crystal structure is mainly composed of BCC phase, FCC phase and a small amount of dispersion phase. The dendritic region is BCC structure, rich in Mo and Cr elements. The interdendritic region is FCC structure, rich in Ni element. With the increase of annealing temperature, the nanoscale σ phase is gradually precipitated between dendrites, leading to the increase of alloy hardness, which may reach up to 667 HV and 1 050 MPa after annealing at 800 °C/6 h. After annealing at 1 000 °C/3 h, the σ phase agglomerates into a spherical and acicular shape and is partially dissolved at high temperature. With decrease of σ phase, the hardness of the alloy decreases, the compressive strength is equal to that of as-cast state, and the plasticity of the alloy is significantly improved.

Key words: aluminothermic reaction; high entropy alloy; annealing; microstructure

2004 年英国科学家 Cantor^[1] 以及台湾学者叶均蔚^[2] 提出了高熵合金的概念. 与传统合金通过添加一种或两种微量元素不同, 高熵合金提出了多主元合金的概念, 即主要元素数目 $n \geq 5$, 且其中每种主

要元素的原子分数为 5%~35% 的合金, 元素按照等原子比或接近等原子比合金化^[3]. 研究表明, 多主元高熵合金由于其较高的熵值和原子不易扩散的特性, 凝固后不仅不会形成数目众多的金属化合物, 反而形成简单的体心立方(BCC)或面心立方(FCC)结构甚至非晶质, 所得相数远远低于平衡相率所预测的相数^[4-6]. 由于高熵合金具有许多传统合金不具备的优异特性, 可以通过适当的合金成分分配比设计, 获

收稿日期: 2019-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(51561020)

作者简介: 喇培清(1971-), 男, 甘肃临夏人, 博士, 教授.

得高硬度、高加工硬化、抗高温蠕变、耐高温氧化、耐腐蚀和电磁等特性组合,具有很大的应用潜力^[7-9]。

目前研究者制备高熵合金常用的方法是真空电弧熔炼法, Wang 等^[10]用该方法制得了 TiZr-Nb-TaMo 合金,且压缩屈服强度可达 1 390 MPa,具有良好的力学性能和优异的抗点蚀性能。Chen 等^[11]研究了一种新型难熔 AlNbTiZr 高熵合金,真空电弧熔炼后合金呈单相有序的 BCC 结构,而在 1 473 K/5 h 均匀化处理后,会引入第二相 Zr₅Al₃,使屈服强度、极限抗压强度和断裂应变分别提高 70、308 MPa 和 9.2%。He 等^[12]研究了铝的合金化对 FeCoNiCrMn_{100-x}Al_x (x = 0~20%) 高熵合金的组织及其拉伸性能影响,随着铝含量的增加,晶体结构由单一的 FCC 转变为具有 BCC 和 FCC 的混合相结构,合金表现为强度急剧增加但延展性降低的复合材料。Hsu 等^[13]制得了 AlCoCrFeMoNi 高熵合金,发现 Mo 可以提高 AlCoCrFeMoNi 高熵合金的抗压强度和硬度,但是降低了材料的塑性。He 等^[14]在 Ni₂CrFeMo_x 系合金研究中发现随着 Mo 的增加 σ 相出现,热处理后 Mo 的平衡稳定性降低但合金硬度明显增加。研究表明 Mo 可以提高合金的强度、耐热性、耐蚀性,但是含量过多影响其塑性和抗氧化性^[15]。由于现有文献报道较多的是向高熵合金中添加 Al 的研究,对于含 Mo 高熵合金的研究较少,且真空电弧熔炼法制备工艺复杂,合金成分需多次熔炼才能使成分均匀且耗能比较大。本文旨在探索用铝热法制备 MoCrFeMnNi 高熵合金,该方法由于具有低成本、流程短、产品质量高、杂质含量低等优点^[16]。但由于铝热反应法制备出来的合金处于不稳定的高能态,通过退火处理可以消除合金的残余应力、偏析和缺陷,从而使材料的组织和性能更加均匀。Stepanov 等^[17]研究了 CoCrFeNiMnCr_x (x = 0, 0.1, 0.175, 0.25) 高熵合金在 600、800、1 000、1 200 °C 不同退火温度下合金结构和硬度的变化,发现 Cr 显著降低了 CoCrFeNiMn 合金中碳的溶解,且合金在 800 °C 退火后合金性能最好,硬度从 205 HV 增加到 240 HV。因此本文将合金进行了 700、800、1 000 °C/3 h 的退火处理,研究退火温度对合金组织和性能变化的影响。

1 实验材料与方法

实验采用铝热反应法在厚度为 10 mm 的铜坩埚上制备等原子比高熵合金 MoCrFeMnNi。合金制备均采用纯度不低于 99% 的 Cr、Ni、Fe₂O₃、Mn、Mo、Al 粉作为原料,其物理性质见表 1。首先根据铝

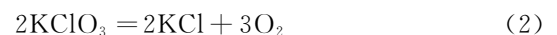
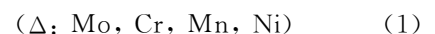
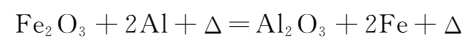
热反应的化学反应式(1)进行计算称重,为了使金属粉末充分熔化,在总放热量的基础上添加质量分数 2% 的 KClO₃ 辅助发热,如反应(2)所示;接着将粉体混合后倒入球磨罐中,按球料比为 1:2 与 Al₂O₃ 球磨珠混合后放入 QM-BP 行星式球磨机中球磨 8 h,转速为 150 r/min;最后将反应物料置于模具中,用压力机在 45 MPa 下压制直径为 80 mm,高度为 15 mm 的柱状坯料。

表 1 反应物料的物理性质

Tab. 1 Physical properties of the raw powders

元素	原子半径/ μm	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
Mo	0.140	10.22	2 617
Cr	0.127	7.19	1 857
Fe	0.127	7.86	1 538
Mn	0.132	7.44	1 244
Ni	0.124	8.908	1 453

进一步的铝热反应是在燃烧合成反应釜内进行;首先将饼状坯料置于釜内铜坩埚中,把 2 g 片状引燃剂放在坯料上;然后将反应釜密封并开始加热,充入 2 MPa 氩气吹扫反应釜,以排除其中的空气,当反应釜内温度升至 120 °C 时再次排气,接着通入 5 MPa 氩气作为反应时的保护气体,继续升高反应釜温度至约 270 °C 时,引燃剂开始反应并放出大量的热,从而引发引燃剂附近的反应物料发生铝热反应和 KClO₃ 分解反应,进而以燃烧波形式蔓延穿过整个坯料,产物在反应热量的作用下熔化。该反应在数十秒内完成,产物在氩气保护下随炉冷却至室温后取出,最后将铸件进行 700、800、1 000 °C/3 h 的退火处理。



将铸态和退火后的合金切成 10 mm × 10 mm × 3 mm 的块体,用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪进行物相分析;用 Mef3 型光学金相显微镜观察合金的金相组织;用 JSM-6700F 型扫描电镜进行微观形貌和成分分析;用 MH-5-VM 型显微维氏硬度计进行硬度测试。在微机控制万能材料试验机进行室温压缩测试,实验压缩速率为 0.05 mm/min。

2 结果与讨论

图 1 是 MoCrFeMnNi 高熵合金在 700、800、1 000 °C/3 h 条件下退火后的 XRD 图。可以看出,铝热法制备的合金的晶体结构主要由 BCC 相, FCC 相以及少量的 σ 相构成。退火之后,在 2θ 为 37° 和 68° 左右的 σ 相衍射峰强度随着退火温度的升高而

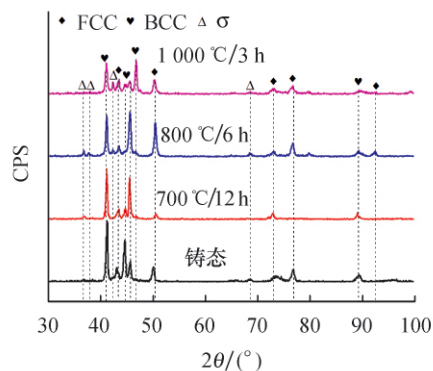


图 1 铸态及退火后 MoCrFeMnNi 高熵合金的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-cast and annealed MoCrFeMn-Ni high entropy alloys

增加,在 800 °C 时达到最高,且此时在 42°左右有新的 σ 相衍射峰生成.继续升高退火温度至 1 000 °C,衍射峰明显降低,体积分数大幅下降,这可能是由于高温溶解了部分 σ 相,除此之外,还出现了新的 BCC 相衍射峰.可以看到,退火之后的衍射峰位置出现了些许偏移,这可能是由于 σ 相的增加造成了轻微的晶格畸变.

图 2 是铸态及 700 °C/12 h、800 °C/6 h、1 000 °C/3 h 退火后 MoCrFeMnNi 高熵合金的金相图像.可以看出,铸态和退火态合金的形貌均为典型的树枝晶,黑色区域为枝晶区,白色区域为枝晶间区.随着退火温度的升高,枝晶慢慢长大,枝晶臂由黑色慢慢变淡成灰色,在 1 000 °C/3 h 退火后变为浅灰色.进一步的 SEM 分析(图 3),白色区域为枝晶区,黑色区域为枝晶间区.枝晶区尺寸大约为 30

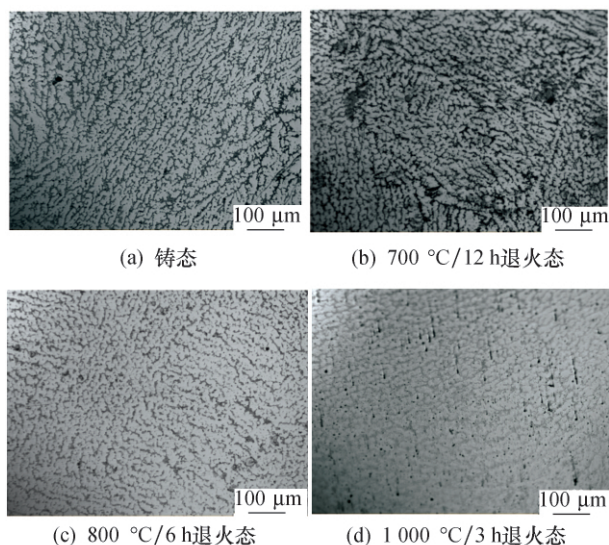


图 2 MoCrFeMnNi 高熵合金的金相组织

Fig. 2 Metallographic structures of MoCrFeMnNi high entropy alloys

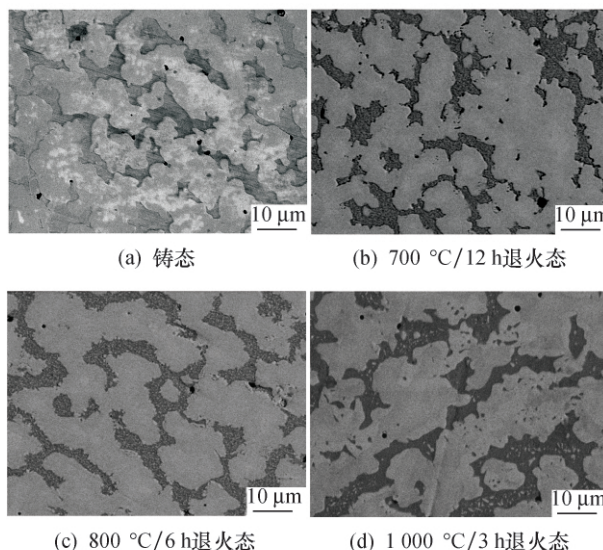


图 3 MoCrFeMnNi 高熵合金的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of MoCrFeMnNi high entropy alloys

~50 μm,枝晶间区域约为 10 μm.在 700 °C/12 h、800 °C/6 h 退火后枝晶间区域析出了白色纳米级析出相,1 000 °C/3 h 退火后析出相明显减少,且团聚长大成球状和针状,结合 XRD 图像,析出相为 σ 相.可以看到,铸态组织表面有很多黑色的孔洞,而在退火处理后孔洞数量明显减少.采用 EDS 对各个状态下的组织化学成分(at.%)进行了分析(见表 2).可以看到,在铸态和退火态合金中,Mn 含量都远低于设计值,这是由于 Mn 元素的熔点和沸点相对于其他四种元素低,而铝热反应和 KClO₃ 分解反应同时放热,反应温度相对较高(3 000 K),部分 Mn 会在高温下挥发.无论铸态还是退火态,枝晶区富含 Mo 和 Cr,Cr 元素增加了 σ 相形成的热力学驱动力,Mo 元素可以促进 σ 相的形成^[18];而枝晶间区富含 Ni,该元素对 σ 相的形成有重要的影响^[19-21].

图 4 为铸态及 800 °C/6 h 退火后 MoCrFeMn-

表 2 MoCrFeMnNi 高熵合金的 EDS 分析结果

Tab. 2 EDS results of MoCrFeMnNi high entropy alloys (at.%)

条件	组织	a(Mo)	a(Cr)	a(Fe)	a(Mn)	a(Ni)
设计值		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
铸态	枝晶	28.6	17.2	23.6	6.1	24.4
	枝晶间	9.4	12.4	22.7	11.1	44.4
700 °C/12 h	枝晶	36.2	20.7	22.5	6.8	13.8
	枝晶间	12.6	14.8	25.3	14.4	32.9
800 °C/6 h	枝晶	37.2	19.0	21.9	6.7	15.3
	枝晶间	12.8	15.0	24.8	13.6	33.9
1 000 °C/3 h	枝晶	37.8	19.7	20.6	6.6	15.3
	枝晶间	7.8	15.1	26.3	14.1	36.7

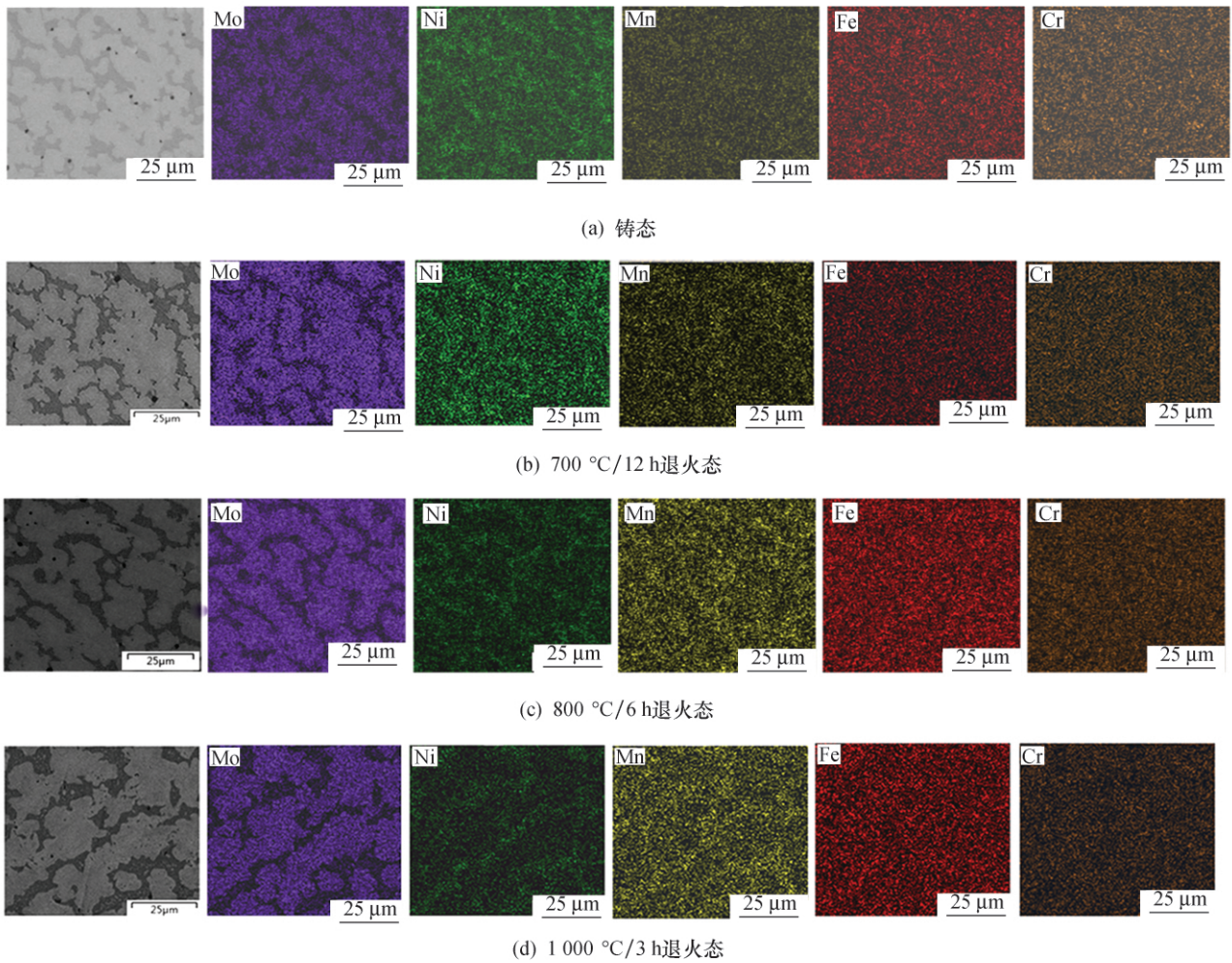


图 4 MoCrFeMnNi 高熵合金中各元素面分布

Fig. 4 Element mapping of MoCrFeMnNi high entropy alloys

Ni 高熵合金中各元素的面分布图. 可以看到 Mo、Cr 元素主要分布在枝晶区; Ni、Mn 元素分布在枝晶间区; Fe 元素大致均匀分布, 与 EDS 结果相符.

表 3 为 MoCrFeMnNi 高熵合金铸态及 700、800、1 000 °C/3 h 退火态的硬度值. 可以看到, 合金经过退火后硬度值有明显的提升, 从铸态的 550 HV 升高至 700 °C 退火态的 646 HV, 提升了 21%. 随着退火温度进一步提高, 800 °C 退火后合金的硬度达到峰值 667 HV. 而继续升高温度至 1 000 °C 时, 合金的硬度却下降至 548 HV, 与铸态相当. 图 5 为铸态、800、1 000 °C/3 h 退火后 MoCrFeMnNi

表 3 MoCrFeMnNi 高熵合金硬度值

Tab. 3 Hardness values of MoCrFeMnNi high entropy alloy

试样	硬度/HV
铸态	550
700 °C/3 h	646
800 °C/6 h	667
1 000 °C/3 h	548

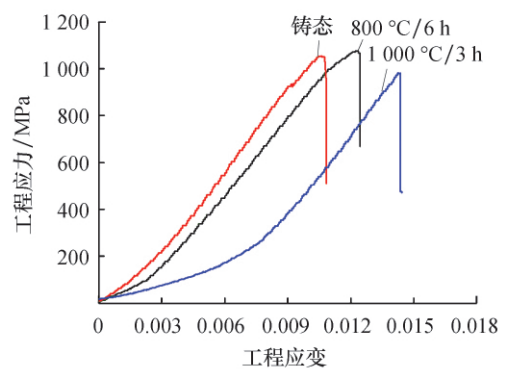


图 5 铸态和退火后 MoCrFeMnNi 高熵合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Compressive stress-strain curves of as-cast and annealed MoCrFeMnNi high entropy alloys

高熵合金的室温压缩应力-应变曲线. 由图可知, 该合金的压缩曲线没有明显的颈缩现象, 故其断裂方式为脆断. 可以明显看出, 在退火后, 合金的抗压强

度有所提升,由铸态时的 1 036 MPa 升高至 800 °C 退火态的 1 050 MPa,而在 1 000 °C 退火态时合金的抗压强度下降至 974 MPa,由 XRD、SEM 结果可知,在退火温度升高到 800 °C 时, σ 相析出明显,而在 1 000 °C 时 σ 相团聚长大成球状和针状且在高温下部分减少,故 σ 相的析出明显提升了合金的硬度和抗压强度.退火对合金的塑性是有积极作用,可以看到退火之后合金塑性有了提升,1 000 °C 时塑性达到铸态时的 1.5 倍.

铝热反应在散热比较好的铜坩埚内进行,合金熔体冷却速度快,使得固液扩散速度有差异,先结晶和后结晶区域成分不同,发生晶内偏析,呈树枝状.而熔体凝固不是在瞬间进行的,先凝固的熔体结晶时体积发生收缩,炉内温度流失较快,铜坩埚导热性能良好,结晶部分得不到熔体后续补充而形成缩孔.形成的缩孔在后续退火处理过程中,由于温度升高发生再结晶现象使得组织均匀化,缩孔减少. MoCrFeMnNi 高熵合金中元素种类较多,且原子半径存在差异,就 Mo 而言,其原子半径大于其他元素,使体系产生严重的晶格畸变能,导致合金内部内应力增大,内应力与位错之间发生交互作用,阻碍了位错的滑移,产生了固溶强化作用.此外合金中 σ 相的存在使位错产生塞积和缠结,进一步提高了铸态合金的硬度和强度,使其硬度达到 550 MPa,抗压强度达到 1 036 MPa.在退火之后,枝晶间发生脱溶分解,在枝晶间区域形成纳米级析出相 σ 相,产生了析出强化现象,析出相对位错起到钉扎作用,阻碍位错运动,故而进一步提高了合金的强度,但是随着退火温度的升高,枝晶不断长大,几乎抵消了第二相析出的强化作用,且温度升高了部分纳米级析出相,因此退火后其抗压强度虽有提高,但是变化不是很明显,从铸态提高了 25 MPa,达到 1 050 MPa,但是由于析出相的减少使得合金的塑性有了很大改善.由于 σ 相是催化裂化相,它的产生会影响合金的力学性能,使得合金的变形能力很差,容易出现裂纹导致应力集中导致塑性降低^[2].且合金枝晶区域和枝晶间区域成分和结构大不相同,易在界面处产生裂纹,合金的主相为富 Mo 的 BCC 相,合金内部晶格畸变严重,应变能高,裂纹在产生之后迅速扩展,合金就容易发生脆断.

3 结论

通过铝热反应法成功制备出了 MoCrFeMnNi 高熵合金,并对铸态以及 700、800、1 000 °C/3 h 退火后合金的相组成、微观组织以及压缩性能进行了

分析,结论如下:

1) MoCrFeMnNi 高熵合金的相组成比较复杂,由 BCC 和 FCC 相以及少量的 σ 相组成,其中 BCC 相是主要相.合金形貌为典型的树枝晶,枝晶区域为 BCC 结构,富含 Mo 和 Cr;枝晶间区域为 FCC 结构,富含 Ni.

2) 退火后 MoCrFeMnNi 高熵合金的强度、硬度、塑性得到了明显的改善.800 °C/6 h 退火后抗压强度和硬度达到最高,分别为 1 050 MPa,667 HV;1 000 °C/3 h 退火后抗压强度下降至 974 MPa,硬度与铸态时相当,塑性显著提升.

3) σ 相的析出和溶解是合金强化和塑性提升的主要原因.800 °C/6 h 时 σ 相的析出最多,此时合金硬度和强度最高;1 000 °C/3 h 时 σ 相团聚长大和减少使得合金强度、硬度下降,塑性显著提升.

参考文献:

- [1] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Material Science and Engineering A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [2] YE J W, CHEN S K, LIN S, *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] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys [J]. *China Mater*, 2018, 61(1): 2-22.
- [4] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys (HEAs) and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [5] LI Z, TASAN C C, PRADEEP K G, *et al.* A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: grain size and phase fraction effects on deformation behavior [J]. *Acta Mater*, 2017, 131: 323-335.
- [6] LI D Y, ZHANG Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures [J]. *Intermetallics*, 2016, 70: 24-28.
- [7] LIN Y C, CHO Y H. Elucidating the microstructural and tribological characteristics of NiCrAlCoCu and NiCrAlCoMo multi-component alloy clad layers synthesized in situ [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(12): 1694-1701.
- [8] HUANG P K, YEH J W, SHUN T T, *et al.* Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(1/2): 74-78.
- [9] CHEN T K, WONG M S, SHUN T T, *et al.* Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 188-189: 193-200.
- [10] WANG S P, XU J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechani-

- cal properties [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2017, 73: 80-89.
- [11] CHEN W, TANG Q H, WANG H, *et al.* Microstructure and mechanical properties of a novel refractory AlNbTiZr high-entropy alloy [J]. *Materials Science and Technology*, 2018, 34(11): 1-7.
- [12] 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 Materialia*, 2014, 62: 105-113.
- [13] HSU C Y, WANG W R, TANG W Y, *et al.* Microstructure and mechanical properties of new AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12(1/2): 44-49.
- [14] HE F, WANG Z, ZHU M, *et al.* The phase stability of Ni₂CrFeMo_x multi-principal-component alloys with medium configurational entropy [J]. *Materials and Design*, 2015, 85: 1-6.
- [15] 孙 娅, 吴长军, 刘 亚, 等. 合金元素对 CoCrFeNi 基高熵合金相组成和力学性能影响的研究现状 [J]. *材料导报*, 2019, 33(4): 1169-1173.
- [16] LA P Q, LU X F, SHEN D, *et al.* Study on high grade vanadium-aluminium alloy prepared by aluminothermic reaction [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2012, 30(5): 371-375.
- [17] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, TIKHONOVSKY M A, *et al.* Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 687: 59-71.
- [18] DUPREZ L, DE COOMAN B C, AKDUT N. Deformation behaviour of duplex stainless steel during industrial hot rolling [J]. *Steel Research*, 2002, 73(12): 531-538.
- [19] HSU C Y, JUAN C C, 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 and Engineering A*, 2011, 528(10/11): 3581-3588.
- [20] PRAVEEN S, MURTY B S, KOTTADA R S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 534: 83-89.
- [21] CHEN Y L, HU Y H, HSIEH C A, *et al.* Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1/2): 768-775.
- [22] 吴朋慧. AlCoCrCuFeMoNi 系多元高熵合金的微结构与性能相关性研究 [D]. 镇江: 江苏科技大学, 2016.
- [23] 赵红艳. 高熵固溶体合金的相组成和力学性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [24] ZHU J M, MENG J L, LIANG J L. Microstructure and mechanical properties of multi-principal component Al-CoCrFeNiCu_x alloy [J]. *Rare Metals*, 2016, 35(5): 385-389.