

文章编号: 1673-5196(2019)04-0001-05

# 退火温度对铝热法制备的 TiCrFeMnNi 高熵合金组织与硬度的影响

喇培清, 杨理洁, 肖海波, 盛捷, 李正宁, 石玉

(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:** 采用铝热法制备 TiCrFeMnNi 高熵合金, 通过 XRD、SEM、EPMA 和硬度测试研究了铸态以及 700、800、1 000 °C 退火后其组织和性能的变化。结果表明: 铝热法制得的 TiCrFeMnNi 高熵合金为树枝晶结构, 相组成包括体心立方相、面心立方相和  $\sigma$  相。铸态 TiCrFeMnNi 高熵合金的硬度可达 615 HV。与铸态相比, 随着退火温度的升高,  $\sigma$  析出相不断溶解, 1 000 °C 退火后几乎完全溶解, 硬度先明显上升后略有下降, 分别为 810、767、778 HV。

**关键词:** 高熵合金; 铝热法; 退火温度; 组织; 硬度

中图分类号: TG139; TG132 文献标志码: A

## Effect of annealing temperature on microstructure and hardness of high-entropy alloy TiCrFeMnNi prepared with aluminothermic method

LA Pei-qing, YANG Li-jie, XIAO Hai-bo, SHENG Jie, LI Zheng-ning, SHI Yu

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

**Abstract:** Aluminothermic method was used to prepare high-entropy alloy TiCrFeMnNi and the change of its microstructure and properties under condition of as-cast and 700 °C, 800 °C and 1 000 °C annealing were studied by means of XRD, SEM, EPMA and hardness test. The result indicated that high-entropy alloy TiCrFeMnNi prepared with aluminothermic method would be of dendrite structure and its phase composition would include body-centered cubic phase, face-centered cubic phase and  $\sigma$  phase. The as-cast high-entropy alloy TiCrFeMnNi would have a hardness of 615 HV. As the annealing temperature increased, the  $\sigma$  precipitate phase dissolve continuously. Compared with the as-cast condition, the  $\sigma$  precipitation phase dissolves continuously as the annealing temperature increases. After annealing at 1 000 °C, it almost completely dissolves. The hardness first increases slightly and then decreases slightly. After annealing, it is 810, 767, 778 HV, respectively.

**Key words:** high-entropy alloy; aluminothermic method; annealing temperature; microstructure; hardness

高熵合金作为一个新的合金领域,自台湾的叶均蔚教授率先提出了高熵合金的概念以来,高熵合金受到了广泛的研究,并取得了许多重要的成果<sup>[1-3]</sup>。大量研究表明,由于元素组成不同,其铸态高熵合金组织的硬度变化为 500~900 HV<sup>[4-5]</sup>。目前,高熵合金已被应用于多个领域,如高速切削刀具、油压气压杆、钢管及辊压筒的硬面等<sup>[6]</sup>。应用最早也最成熟的块体高熵合金制备方法是电弧熔炼法,也有

许多学者尝试采用其他方法来制备高熵合金<sup>[6,7]</sup>。广西大学李安敏等<sup>[8]</sup>采用真空电弧炉熔炼铸造法制备的一系列 Al-Cr-Cu-Fe-Ni 高熵合金,合金硬度最高可达 651 HV。杨上金等<sup>[9]</sup>采用水冷铜坩埚真空感应悬浮熔炼制备了 Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi 高熵合金,发现 Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi 高熵合金相结构简单,在铸态下由 2 种不同成分的 FCC 相组成,铸态合金的硬度为 255 HV<sub>0.5</sub>。与其他方法相比,铝热法生产设备简单,占地面积小,生产规模可根据任务确定,能源消耗少,产品品种较多,生产周期短,成本低廉<sup>[10-12]</sup>。本课题组董鹏等<sup>[13]</sup>已采用铝热法制备了 Cr-

收稿日期: 2018-09-06

作者简介: 喇培清(1971-),男,甘肃临夏人,研究员,博导。

CuFeMnSiAl<sub>x</sub> 高熵合金, 当  $x = 0.25$  时合金硬度可达 597 HV. 因此, 采用铝热法制备高熵合金具有良好的实验基础和应用前景. 本文在前期研究的基础上, 尝试采用铝热法制备 TiCrFeMnNi 高熵合金, 并将铸态合金在不同温度下进行退火处理, 对铸态和不同退火温度下该系合金的组织结构以及硬度变化进行研究.

### 1 实验材料与方法

原材料为纯度高于 99% 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al、Ti、Cr、Mn、Ni 粉末, 表 1 是合金中各元素的原子特征, 按等摩尔比配制合金, 用铝热法熔铸 TiCrFeMnNi 高熵合金, 图 1 为铝热法的设备简图. 整个制备过程使用 Al 还原 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所释放出的化学反应热作为主要热源, 为了增加反应釜内的温度, 让金属粉末得到充分的熔化, 在反应总量的基础上添加 2% 的氯酸钾作为发热剂. 由于所用原料为粉末, 为使反应发生更加充分, 将配好的原料在 QM-BP 行星式球磨机中球磨 8 h, 所用球磨珠为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球, 球料比为 1 : 2, 球磨速率为 180 r/min. 称取 300 g 混合均匀的反应物料置于模具中, 用压力机以 45 MPa 的压力压实后, 放入坩埚并在反应釜中进行加热, 图 1 和图 2 分别为实验所用的反应釜和 TiCrFeMnNi 高熵合金形成过程示意图. 方程式(1、2)分别为铝热反应和氯酸钾分解反应的反应方程式:

表 1 TiCrFeMnNi 高熵合金中各元素的原子特征

Tab. 1 Atomic features of elements of high-entropy alloy TiCrFeMnNi

元素	熔点/°C	原子半径/nm	电负性
Ti	3 827	0.146	2.16
Cr	2 672	0.127	1.66
Fe	3 023	0.127	1.83
Mn	1 962	0.132	1.55
Ni	2 732	0.135	1.91

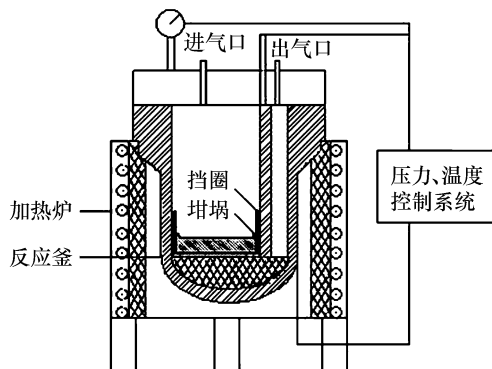


图 1 实验设备简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

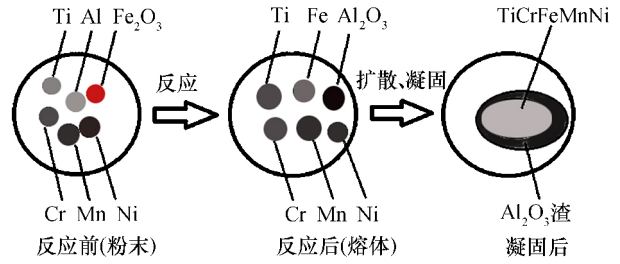
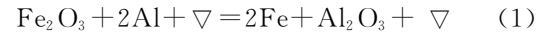


图 2 TiCrFeMnNi 高熵合金形成示意图

Fig. 2 Schematic diagram of formation of high-entropy alloy TiCrFeMnNi



$\nabla$  —— Ti、Cr、Mn、Ni



当反应釜内达到一定温度时铝热反应和氯酸钾分解反应同时发生, 产生大量的热, 金属粉末迅速熔化后混合扩散, 形成成分相对均匀的熔体. 反应发生时釜内气压升至 10 MPa, 熔体内的氯酸钾分解反应放出的氧气被挤出, KCl 挥发. 液态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 KCl 由于密度比较小, 且与合金熔体互不相溶, 上升到合金熔体的上部和四周. 在氩气保护下熔体随炉冷却凝固后取出, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 KCl 渣包裹在高熵合金的外部, 可用锤子将其敲碎, 取出形状不规则的块状 TiCrFeMnNi 高熵合金, 尺寸约为 120 mm × 100 mm. 由于直接与炉渣接触, 导致合金表面并不平整且没有金属光泽, 当使用磨床将表面打磨平整后合金呈现出银白色金属光泽.

将铸态 TiCrFeMnNi 高熵合金分别在 700、800、1 000 °C 的条件下进行退火处理(上海天页实验电炉厂生产的 SX-4-10 箱式电阻炉). 退火结束后, 样品随炉冷却至室温. 将抛光后的试样利用 D/MAX-2400 型 X 光衍射分析仪进行衍射分析, 扫描角度为 20°~120°. 将试样在王水中腐蚀处理 90 s, 利用 Quanta450FE 型场发射扫描电镜对样品的微观组织进行观察; 利用 EPMA-1600 电子探针对各元素的分布进行分析; 利用 AztecX-Max80/Nordly-Max 能谱分析仪对样品中不同区域各元素含量进行分析. 硬度测试在 HBRVU-187.5 型布洛维氏光学硬度计上测定, 载荷为 294 N, 加载时间为 12 s. 分别在试样表面选取 5 个点进行硬度测试, 除去最大值和最小值, 取剩余 3 个值的平均值, 从而获得材料的硬度值.

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 实验结果

图 3 是 TiCrFeMnNi 高熵合金铸态以及 700、

800、1 000 °C 退火后样品的 XRD 图. 从图中可知, 铝热法制备的 TiCrFeMnNi 高熵合金的相组成比较复杂, 有 BCC 相、FCC 相和  $\sigma$  相. 其中,  $\sigma$  相的结构类似于二元中间相 CoCr 的体心四方结构, 从实际角度来看,  $\sigma$  相因为具有更多种类溶质原子可以增加晶格畸变从而增强合金硬度<sup>[14]</sup>. 随着退火温度的增加  $\sigma$  相衍射峰的强度先增加后减小, 而 BCC 相和 FCC 相基本没有变化. 当退火温度达到 1 000 °C 时相组成发生了很大变化,  $\sigma$  相和 BCC 相的衍射强度明显减小, 体积分数大幅下降, 出现新的 FCC 相衍射峰.

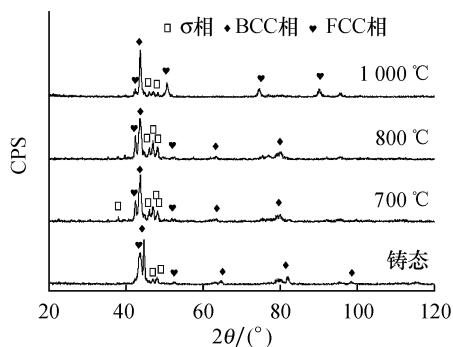


图 3 铸态和退火态 TiCrFeMnNi 高熵合金样品 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of as-cast and annealed high-entropy alloy TiCrFeMnNi specimens

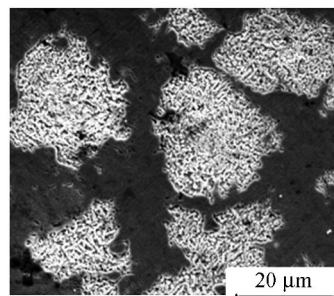
图 4 是 TiCrFeMnNi 高熵合金铸态以及 700、800、1 000 °C 退火条件下的 SEM 图. 由图 4 可知, 铝热法制备的 TiCrFeMnNi 高熵合金铸态和退火态时均为枝晶形貌, 铸态时枝晶间区域分布着大量白色条状析出相. 在 700 °C 退火时合金内原子重新发生扩散, 部分析出相由条状溶解为点状, 分布相较铸态也更为均匀. 800 °C 退火处理后析出相继续溶解, 条状和点状的析出相零星分布在枝晶间区域. 在 1 000 °C 退火后, 枝晶间区域的析出相几乎完全溶解.

表 2 为铸态和退火态 TiCrFeMnNi 高熵合金硬度值, 从表中可以看出铸态时 TiCrFeMnNi 高熵合金的硬度值最低, 为 615 HV, 退火后与铸态相比合金的硬度有很大提升. 在 700 °C 退火态下硬度达到最大值 810 HV, 在随后的 800 °C 和 1 000 °C 退火后硬度有所下降, 分别为 767 HV 和 778 HV.

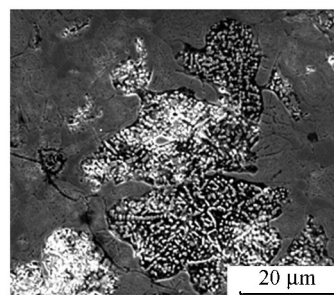
表 2 铸态和退火态 TiCrFeMnNi 样品的硬度值

Tab. 2 Hardness values of as-cast and annealed TiCrFeMnNi samples

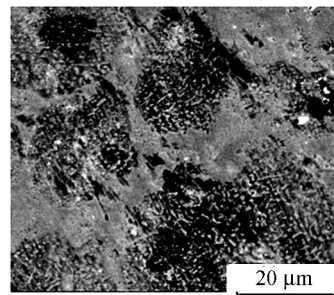
合金样品	铸态	退火态		
		700 °C	800 °C	1 000 °C
硬度/HV	615	810	767	778



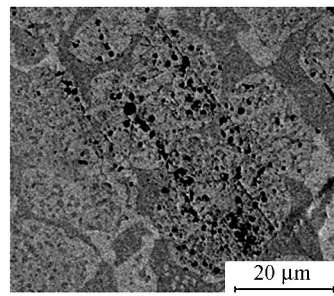
(a) 铸态



(b) 700 °C 退火态



(c) 800 °C 退火态



(d) 1 000 °C 退火态

图 4 TiCrFeMnNi 高熵合金的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of high-entropy alloy TiCrFeMnNi

图 5 为铸态和不同退火温度下合金的 EPMA 照片, 表 3 是通过 EDS 获得的各样品元素分布表. 结合表 3 和图 5 可以看出, 铸态时枝晶间区域富 Fe 和 Cr, 而枝晶区域富 Ti 和 Ni, 且这些元素在相应区域均匀分布. 当退火温度达 700 °C 时, 枝晶间区域的 Ti、Ni 含量增加, 其他元素含量下降; 当退火温度上升至 800 °C 时, 各元素分布相比铸态时略有浮动, 但总体变化不大; 但当退火温度达到 1 000 °C 时, 各元素在 2 个区域内的分布基本均匀, 合金中的成分偏析基本消失.

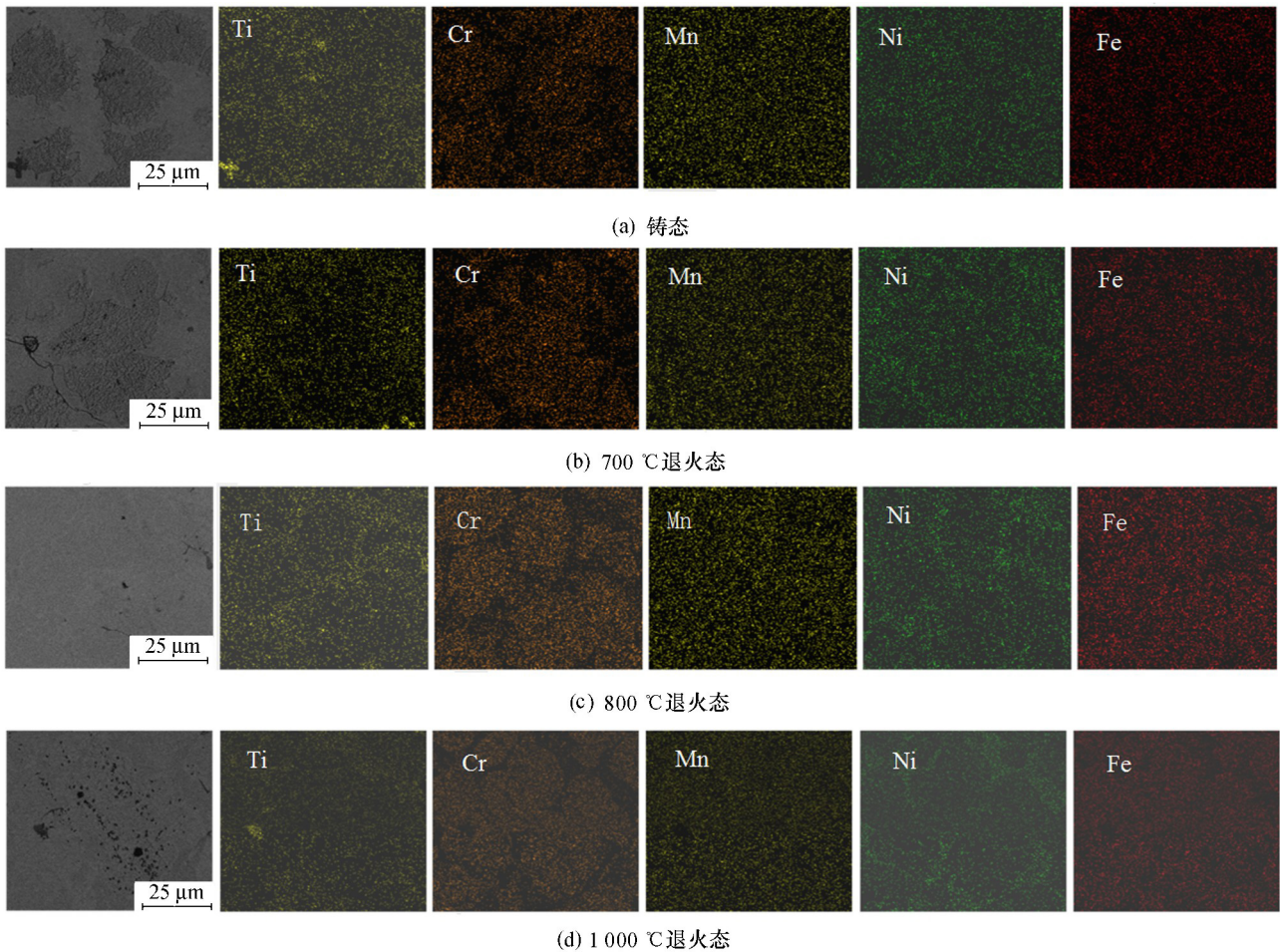


图 5 铸态和退火态 TiCrFeMnNi 高熵合金样品的 EPMA 照片

Fig. 5 EPMA images of as-cast and annealed high-entropy alloy TiCrFeMnNi samples

表 3 TiCrFeMnNi 高熵合金铸态及退火态各区域的化学成分

Tab. 3 Chemical composition of as-cast and annealed high-entropy alloy TiCrFeMnNi at its different regions %

	铸态		退火态					
	枝晶态	枝晶	700 °C		800 °C		1 000 °C	
			枝晶态	枝晶	枝晶态	枝晶	枝晶态	枝晶
Ti	5.1	13.5	8.3	13.7	5.0	12.7	5.9	8.9
Cr	28.7	12.4	21.8	8.6	29.3	12.6	27.9	21.4
Fe	24.8	18.7	20.8	17.1	25.7	15.8	28.4	31.2
Mn	19.2	23.1	19.9	21.7	21.1	23.2	18.7	19.9
Ni	22.2	32.3	29.1	38.9	18.8	35.7	18.9	18.6

## 2.2 讨论

铝热法制备 TiCrFeMnNi 高熵合金是依据需要的化学成分,将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末与 Al 粉以及其他合金元素粉末称取并混合均匀,利用 Al 的强还原性将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原为单质 Fe. 再利用铝热反应和氯酸钾分解反应中放出的热量将其他合金粉末熔化并与反应得到的 Fe 合成高熵合金. 反应后熔体直接沉积在铜基材上,铜材料具有较大的导热系数使合金熔体快速冷却,高的冷却速度导致合金获得了较大的过冷度,因而在凝固过程中具有较小的临界晶核尺

寸,同时高形核率和低的原子扩散速度保证了最终凝固后的组织在具有较小尺寸的同时处于亚稳态. 因此合金内部原子排列混乱,体系能量高,高温时容易发生相变. 就 TiCrFeMnNi 高熵合金本身而言, Ti 的原子尺寸(见表 1)比其他元素大,导致合金中产生了较大的晶格畸变能,而合金在反应釜中长时间处于高温条件下,因此会发生固溶强化效应,晶格畸变程度进一步加剧,使合金内部产生很多应力场,应力场与位错产生交互作用,导致位错运动更加困难. 此外,合金中 σ 相的产生使位错产生阻塞和缠



结,进一步阻碍了位错的运动,使铸态合金获得高的硬度.根据吉布斯自由能理论,退火时高能状态会向低能状态转变,一些能量体系高的相会向能量体系低的相转变,形成能量体系低的稳定结构<sup>[15]</sup>. $\sigma$ 相的原子排列密度高,处于高能量状态,在退火过程中会发生相变,使合金体系趋于稳定结构. TiCrFeMnNi 高熵合金在 700 °C 和 800 °C 退火时,原子获得能量发生再次扩散.但由于此时原子得到的能量有限,而合金晶格扭曲比较严重,很多原子仍无法越过势垒,使合金中还存在着大量析出相,且  $\sigma$  析出相发生溶解后尺寸变小分布更加均匀.这些都导致了合金在 700 °C 和 800 °C 下退火后硬度的大幅度增长.但 800 °C 下退火后析出相比 700 °C 时减少,合金的硬度也略有下降.随着退火温度继续增加,由于 Fe 和 Cr 的电负性比其他元素要高,凝固过程中很容易被其他原子排斥<sup>[16]</sup>,这表明富 Ti 和 Ni 的枝晶区域在凝固过程中首先形成,并将更多的 Fe 和 Cr 元素排挤至液相中,之后,富 Fe 和 Cr 的枝晶间区域形成并包裹在枝晶外部.其次,随着退火温度的升高两区域的各元素分布逐渐趋于均匀,在 1 000 °C 退火后原子获得足够的能量进行有效扩散, $\sigma$  相大幅减少,两区域各元素的分布逐渐趋于均匀状态,从表 2 和图 5 中也可看出此时两区域的成分非常接近.此时,合金硬度应有所下降,但由于整个合金体系在该条件下处于一个更加稳定且均匀的状态,合金硬度相比 800 °C 下的退火态略有上升,基本保持一致,但相比铸态时提升了 26%.采用铝热法制备的铸态 TiCrFeMnNi 高熵合金具有较高的硬度,在 1 000 °C 退火处理后硬度提高的同时组织变得更加均匀稳定,具有一定的高温应用价值.结合实验室前期的工作也说明铝热法可以制备多种性能优越的高熵合金,为高熵合金的制备提供了新的方法.

### 3 结论

1) 通过铝热反应制备出的铸态 TiCrFeMnNi 高熵合金是树枝晶组织.枝晶区域富 Ti 和 Ni,枝晶间区域富 Fe 和 Cr,且枝晶间区域分布着大量条状析出相. TiCrFeMnNi 高熵合金铸态时相组成比较复杂,有 BCC 相、FCC 相、 $\sigma$  相. 700 °C 和 800 °C 退火后, $\sigma$  相溶解尺寸变小分布更加均匀,1 000 °C 退火后, $\sigma$  相几乎完全消失.

2) 采用铝热法制备出硬度达到 615 HV 的高硬度 TiCrFeMnNi 高熵合金,而且在后续的退火处理后合金硬度大幅上升,可以达到 810 HV.

### 参考文献:

- [1] YE H J W, LIN S J, CHIN T S, *et al.* Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2004, 35(8): 2533-2536.
- [2] TONG C J, CHEN Y L, YE H J W, *et al.* Microstructure characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2005, 36(4): 881-893.
- [3] CHEN Y X, ZHU S, WANG X M, *et al.* Progress in preparation and research of high entropy alloys [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(11): 129-138.
- [4] WU W, NI S, LIU Y, *et al.* Effects of cold rolling and subsequent annealing on the microstructure of a HfNbTaTiZr high-entropy alloy [J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(24): 3815-3823.
- [5] TONG C J, CHEN Y L, YE H J W. Mechanical performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2005, 36(5): 1263-1271.
- [6] 杨晓宁, 邓伟林, 黄晓波, 等. 高熵合金制备方法进展 [J]. *热加工工艺*, 2014(22): 30-33.
- [7] 陈永星, 朱 胜, 王晓明, 等. 高熵合金制备及研究进展 [J]. *材料工程*, 2017, 45(11): 129-138.
- [8] 李安敏, 张喜燕. Cr 对 Al-Cr-Cu-Fe-Ni 高熵合金组织与硬度的影响 [J]. *有色金属工程*, 2009, 61(4): 18-20.
- [9] 杨上金, 吴 波, 刘灯笼, 等. 热处理对 Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi 高熵合金显微组织与硬度的影响 [J]. *金属热处理*, 2015, 40(11): 126-131.
- [10] LA P, WEI F, HU S, *et al.* White cast iron with a nano-eutectic microstructure and high tensile strength and considerable ductility prepared by an aluminothermic reaction casting [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2013, 561(3): 317-320.
- [11] LA P, LI Z, LI C, *et al.* Effect of substrates on microstructure and mechanical properties of nano-eutectic 1080 steel produced by aluminothermic reaction [J]. *Materials Characterization*, 2014, 92(6): 84-90.
- [12] WEI F, LA P, MA F, *et al.* Enhanced intergranular corrosion resistance and tensile strength in 304 stainless steel with dispersed nanocrystallines in microcrystalline austenite [J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(12): 1691-1701.
- [13] 董 鹏, 喇培清, 王小翠, 等. 不同底材上制备的 CrCuFeMn-SiAl<sub>x</sub> 高熵合金的组成和性能 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2016, 36(4): 429-434.
- [14] HSU C Y, WANG W R, TANG W Y, *et al.* Microstructure and mechanical properties of new AlCo<sub>x</sub>CrFeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12(1/2): 44-49.
- [15] 胡庚祥. 材料科学基础 [M]. 3 版. 上海: 上海交通大学出版社, 2010.
- [16] JIANG L, JIANG H, LU Y P, *et al.* Effect of annealing time on the microstructure and mechanical properties of the Al-CrFeNi<sub>2</sub>Ti<sub>0.5</sub> high entropy alloys [J]. *Materials Science Forum*, 2015, 816: 319-323.