

AlCoCrNiSi_x 高熵合金微观组织结构与力学性能

Microstructure and Mechanical Performance of AlCoCrNiSi_x High-entropy Alloys

刘恕骞, 黄维刚

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065)

LIU Shu-qian, HUANG Wei-gang

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

摘要: 通过 XRD, SEM, EDS 分析和显微硬度测试, 系统研究了 Si 含量对 AlCoCrNiSi_x 高熵合金铸态组织的相结构变化、微观组织形貌特征和力学性能。结果表明: 随 Si 含量的增加, 合金相结构由单一的 bcc1 固溶体结构逐步转化为 bcc1 + bcc2 结构共存, 其中 bcc1 为 AlNi 基的固溶体, bcc2 为 CrSi 固溶体。随 Si 含量的增加, 合金的铸态组织由枝晶形态向胞状形态转变。微观组织中 Al, Ni 主要存在于枝晶内, Si 则偏析于枝晶间。Si 具有显著提高合金硬度的作用, 硬度最大值达到 HV991。

关键词: 高熵合金; 微观组织; 相结构; 力学性能

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)01-0005-04

Abstract: The effects of Si contents on the variation of phase structure, microstructure characteristic and mechanical properties of AlCoCrNiSi_x high-entropy alloys were characterized respectively by using of XRD, SEM, EDS and microhardness testing. The results reveal that alloys phase structure is transformed from the single bcc1 phase structure to the mixed bcc1 + bcc2 phase structure with the increase of Si contents. The bcc1 is an AlNi solid solution structure and the bcc2 is CrSi solid solution structure. The as-cast microstructure of alloys has a change from the dendritic crystal morphology to the cellular crystal morphology with the Si content increasing. Al and Ni elements mainly exist in the dendritic crystal and Si element segregates in the interdendritic region within the as-cast microstructure. The Si element plays an important role in the increasing hardness of the AlCoCrNiSi_x alloy significantly, the highest microhardness is up to HV991.

Key words: high-entropy alloy; microstructure; phase structure; mechanical property

多主元高熵合金设计理念由台湾清华大学叶均蔚教授于 1995 年提出, 此种合金设计理念的提出, 打破了传统合金单一主元的设计思想, 开启了一个新的合金设计领域^[1]。根据 Boltzmann 假设, 由 n 种等量元素组成的固溶体时的摩尔熵变 $\Delta S_{\text{conf}} = R \ln(n)$, R 为普适气体常数, 由 Boltzmann 定律可知, 随着元素种类 n 的增加, 其混合熵增大^[2]。为了充分发挥多组元高混乱度的效应, 一般定义高熵合金的组成元素 $n > 5$, 其中每种元素原子分数至少大于 5%, 但不超过 35%, 其 $\Delta S_{\text{conf}} > 1.61R$ 。

传统合金的发展经验普遍认为, 合金的组成元素越多, 越容易形成金属间化合物和复杂相。然而过多的金属间化合物和复杂相会导致合金性能的恶化。根

据研究表明, 多主元高熵合金不但不会形成大量的金属间化合物和复杂相, 反而以简单固溶体形式组成甚至形成非晶^[3-5], 因此高熵合金呈现出很多传统合金不具备的优良特性, 例如高硬度、高加工硬化、抗高温软化、耐腐蚀、耐高温氧化等优异特性, 可应用于耐高温材料, 化工、舰船耐腐蚀性材料, 飞机涡轮叶片、高温炉的耐热材料, 具有很大的应用前景^[6]。现已有大量文献研究了金属元素在高熵合金中的影响^[7], 而对非金属元素的影响原因研究较少。在传统合金材料中, 添加适当含量小原子半径的 C 和 Si 元素可以改变合金的结构和性能, 因此本工作制备了 AlCoCrNiSi_x 系列高熵合金, 研究 Si 元素对高熵合金的微观组织结构和力学性能的影响, 了解 Si 元素对高熵合金的影响原

因,探索非金属元素对该高熵合金结构与性能的影响规律。

1 实验方法

原料采用质量分数大于 99.9% 的 Al, Co, Cr, Ni, Si, 制备 AlCoCrNiSi_x ($x=0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) 系列高熵合金, 按照摩尔比的方式进行配料, 其中 x 表示 Si 元素的摩尔比。采用 WS-4 型非自耗真空熔炼炉熔炼合金, 熔炼时炉内真空为 2.0×10^{-3} MPa, 同时通入 Ar 气保护, 坩埚采用水冷铜坩埚, 合金熔炼 4 次, 保证各元素混合均匀。用 DX-2000 型 X 射线衍射仪对合金的相结构进行分析, 靶材选用 Cu 靶, 扫描速率为 $0.06(^{\circ})/\text{s}$; 采用金相砂纸对试样进行研磨、抛光, 再用王水浸蚀; 采用 HITACHS-3400N 型扫描电镜、能谱分析仪对合金的微区进行成分分析; 对试样进行抛光后, 采用 MVC-1000A1 型显微硬度计测量显微硬度,

负荷选用 5N, 加载时间 10s, 测量 5 个点求平均值。

2 实验结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

图 1(a) 为 AlCoCrNiSi_x ($x=0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) 高熵合金 XRD 分析结果。可知 AlCoCrNiSi_x 高熵合金铸态组织均由简单结构的固溶体相组成, 未出现复杂金属间化合物。按照传统的合金理论应生成大量的金属间化合物, 由于多主元的因素提高合金系统的混合熵, 抑制了金属间化合物的形成, 促使合金形成简单结构的固溶体。当 $x=0.2, 0.5$ 时 AlCoCrNiSi_x 高熵合金由单一的 bcc1 体心立方结构组成; 当 $x=0.8, 1.0$ 时出现了另一种不同晶格常数的 bcc2 体心立方结构, 此时 AlCoCrNiSi_x 高熵合金由 bcc1 和 bcc2 两相构成。通过 $x=0.2$ 时 XRD 图谱中 (110) 晶面对应衍射峰的位置, 由公式^[8]:

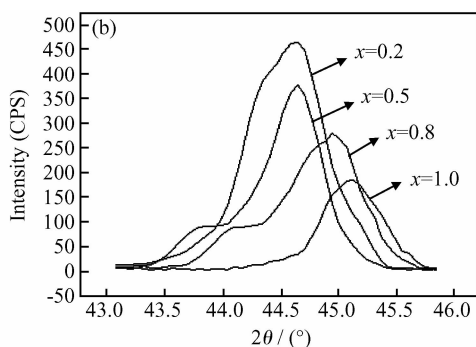
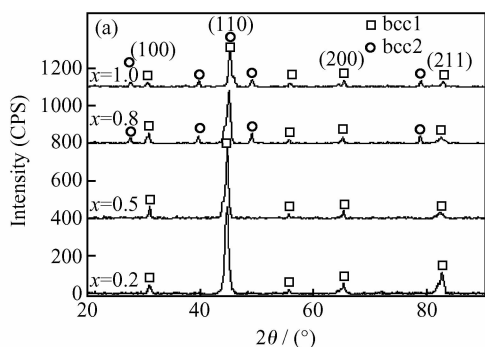


图 1 铸态 AlCoCrNiSi_x ($x=0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) 高熵合金的 X 射线衍射图谱

(a) $2\theta=20\sim90^{\circ}$; (b) $2\theta=43\sim46^{\circ}$

Fig. 1 XRD patterns of as-cast AlCoCrNiSi_x ($x=0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) high-entropy alloys

(a) $2\theta=20\sim90^{\circ}$; (b) $2\theta=43\sim46^{\circ}$

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (1)$$

式中: θ 为衍射角度; λ 为波长; a 为晶格常数; h, k, l 为晶面指数。可计算出 bcc1 的晶格常数 $a=0.289\text{nm}$, AlNi 相的晶格常数为 0.288nm , 由于其他原子固溶到其晶体点阵结构中, 从而使晶格常数变大。由此可以得知, 其主要组成相 bcc1 是以 AlNi 相为基的固溶体结构。与此同时对 $x=1.0$ 时的 X 射线衍射图谱进行计算, 可以得出 bcc2 的晶格常数 $a=0.463\text{nm}$, 为 CrSi 固溶体结构。从而可以得出, 随着 Si 含量的增大, 促使高熵合金由单相体心立方结构逐渐转变为两相体心立方结构。

图 1(b) 为 AlCoCrNiSi_x 高熵合金 X 射线衍射图谱中衍射峰的放大图。当 Si 含量从 $x=0.2\sim1.0$ 不

断变化时, 衍射峰的强度逐渐减弱, 最高峰的位置向右发生偏移。这是由于 Si 含量的增加, 导致 Si 元素在晶体结构中的固溶程度逐渐增加, 加剧了晶格畸变, 使得漫反射效应增强, 从而降低了衍射峰的强度。而 Si 元素原子半径较小, 与其他元素的置换能力较强, 当 Si 元素不断与晶体结构中其他原子发生置换后, 晶格常数不断减小, 引起衍射峰的位置发生右移^[9]。

2.2 SEM 形貌特征及能谱分析

图 2 为铸态 AlCoCrNiSi_x ($x=0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) 高熵合金显微形貌。从图 2 中合金的组织形态可以发现, 当 Si 含量较低时, 组织形态为较发达的树枝晶(见图 2(a)); 当 Si 含量达到 0.5 时, 由胞状的等轴枝晶组成(见图 2(b))。因为在凝固的过程中, Si 元素与其他合金元素的溶解度较差, 发生凝固时被排斥到界面前

的溶液中,随着 Si 含量的增大,液固前沿溶质浓度增高,熔点降低,过冷度逐渐减小,其晶粒生长速率变慢,使枝晶的生长受阻,从而呈现出各个方向生长比较均

匀的等轴枝晶。可以看出 Si 元素对高熵合金的枝晶长大有一定的阻碍作用,抑制树枝晶的形成,使合金形成胞状的等轴枝晶形态^[10]。

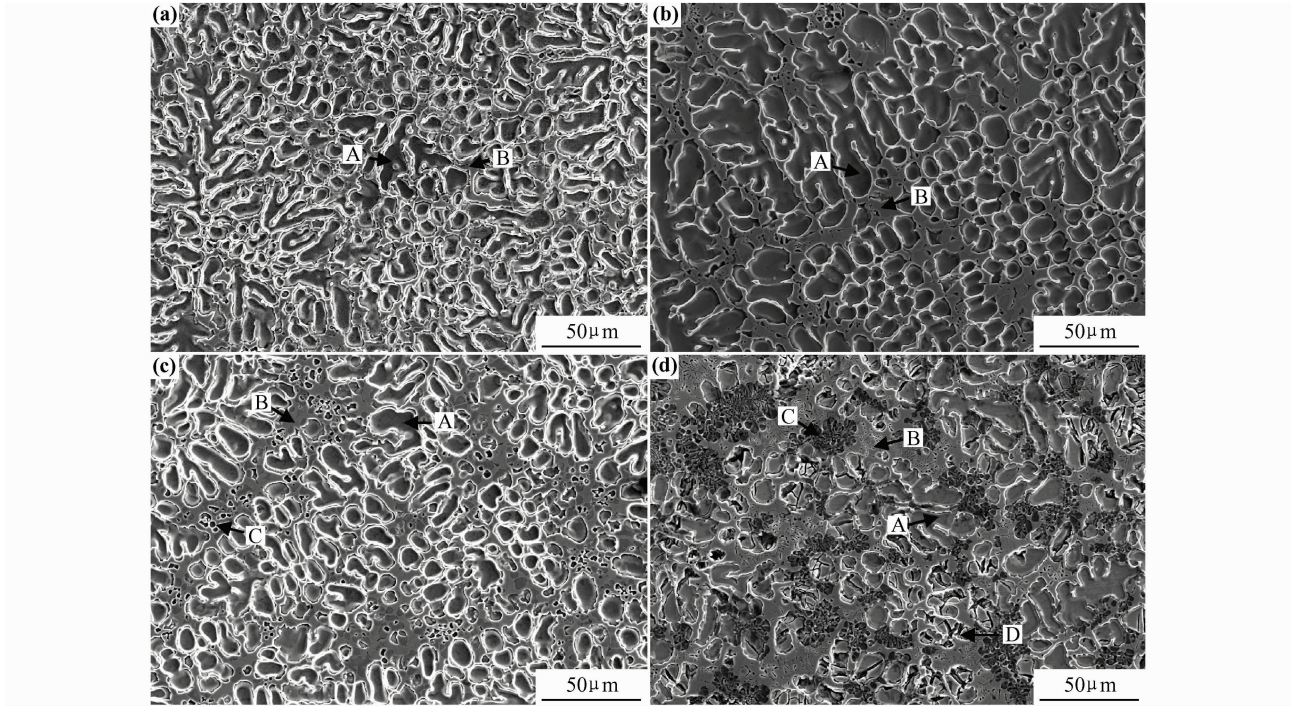


图 2 铸态 AlCoCrNiSi_x 高熵合金 SEM 显微组织
(a) $x=0.2$; (b) $x=0.5$; (c) $x=0.8$; (d) $x=1.0$

Fig. 2 SEM images of the as-cast AlCoCrNiSi_x high-entropy alloys
(a) $x=0.2$; (b) $x=0.5$; (c) $x=0.8$; (d) $x=1.0$

表 1 为不同成分 AlCoCrNiSi_x 高熵合金不同区域内(如图 2 所标注的 A,B,C 所示)的能谱测试结果。从表 1 可以看出 A 区中 Al 含量较 B 区中偏高,Cr,Si 含量较 B 区中偏低,而 Ni 含量均与名义成分比较接近。随着 Si 含量的增加,Cr 元素主要在 C 区中的富集程度较高。这种元素在不同区域的再分配是由于 Si-Al, Al-Cr 和 Si-Cr 的混合焓分别为 $-2,-6,-20\text{kJ/mol}$ ^[9,11],则 Si 更倾向于同 Cr 混合,形成 CrSi 固溶体。而富 Al 的 A 区就贫 Si 和 Cr。结合 X 射线衍射结果,可以表明 A,B 区均为以 AlNi 相为基的固溶体结构,C 区为 CrSi 固溶体。其中 A 区中 AlNi 固溶体富 Al 程度较高,B 区中 Al 含量较低。当 Si 含量 $x=0.2,0.5$ 时,合金体由单一的体心立方 bcc1 结构组成(见图 2(a),(b))。当 Si 含量 $x=0.8,1.0$ 时,在合金的枝晶间部位析出了 bcc2 相(见图 2(c),(d)),此时合金体由 bcc1 和 bcc2 两相组成,与上述 X 射线衍射结果完全一致。

根据 EDS 的分析结果和合金的 SEM 形貌分析,可以得知 AlCoCrNiSi_x 高熵合金的凝固过程如下:当

表 1 铸态 AlCoCrNiSi_x ($x=0.2,0.5,0.8,1.0$)
高熵合金不同区域的组成成分

Table 1 Compositions of different microstructure areas in as-cast AlCoCrNiSi_x ($x=0.2,0.5,0.8,1.0$) high-entropy alloys

x	Region in fig. 2	Atom fraction/ %				
		Al	Co	Cr	Ni	Si
0.2	Nominal	23.80	23.80	23.80	23.80	4.80
	A	28.76	25.03	7.16	33.50	5.55
	B	4.50	25.76	20.34	20.00	29.40
0.5	Nominal	22.22	22.22	22.22	22.22	11.12
	A	35.51	21.15	9.56	26.87	6.91
	B	3.02	25.33	34.85	19.88	16.92
0.8	Nominal	20.83	20.83	20.83	20.83	16.68
	A	38.04	21.03	6.59	26.49	7.85
	B	4.83	26.80	17.71	20.64	30.02
	C	2.66	8.29	65.82	5.73	17.50
1.0	Nominal	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	A	37.21	21.32	5.02	26.60	9.85
	B	2.75	23.59	23.37	17.82	32.47
	C	6.34	15.13	37.79	12.51	28.23

合金冷却到液相线时,首先析出 bcc1 固溶体并以枝晶方式生长;随着温度不断降低,枝晶快速长大,同时

Si, Cr 元素在液固界面不断聚集, 随着凝固的继续进行, 枝晶间富集大量的 Cr, Si 元素, 由于 Si 与 Cr 的结合能力较强, 促使不断从中析出 bcc2。随着温度的继续降低, 剩余的液相在枝晶间逐渐凝固, 直到整个凝固过程的结束^[12]。

2.3 不同 Si 含量对 AlCoCrNiSi_x 高熵合金显微硬度的影响

表 2 为不同 Si 含量的 AlCoCrNiSi_x 高熵合金的显微硬度。从表 2 可以看出 AlCoCrNiSi_x 系高熵合金的硬度值很高, 都在 HV800 以上。Si 含量从 0.2~1.0 变化过程中的硬度值逐渐增大, 相应合金的脆性增加, 塑性降低。可以看出 Si 元素的加入对高熵合金硬度的提高具有很大的影响。由于 Si 元素的添加使 AlCoCrNiSi_x 高熵合金形成体心立方结构相, 体心立方结构比面心立方结构具有更高的硬度, 而且 Si 在整个体系中引起强烈的晶格畸变, 产生固溶强化作用, 使得硬度大幅提高^[13]。但是当 Si 含量达到 1.0 时, 枝晶内出现了大量的微裂纹(见图 2(d)中 D 处), 从能谱的分析结果可以看出(见表 1), 枝晶内(见表 1A 区)的 Si 含量逐渐升高, 可以看出 Si 元素在枝晶内的固溶程度逐渐增大, 而在富 Al 的 AlNi 固溶体中由于 Si 原子半径与 Al 原子半径相差较大, 当 Si 原子在枝晶内的固溶程度增大时, 引起强烈的晶格畸变, 达到一定的程度时致使枝晶开裂出现明显的裂纹, 引起合金脆性增大, 塑性降低。

表 2 不同 Si 含量的 AlCoCrNiSi_x 高熵合金的显微硬度

Table 2 Microhardness of AlCoCrNiSi_x high-entropy alloys at different Si contents

Sample	AlCoCrNiSi _{0.2}	AlCoCrNiSi _{0.5}	AlCoCrNiSi _{0.8}	AlCoCrNiSi
Average	802	873	954	991
(HV0.5)				

3 结论

(1) 随着 Si 含量的增加, AlCoCrNiSi_x 系列高熵合金由单一的体心立方 bcc1 (AlNi) 固溶体结构转变为 bcc1 (AlNi) + bcc2 (CrSi) 固溶体结构共存, 未出现其他相结构。

(2) 随 Si 含量的增加, 合金的铸态组织由枝晶形态向胞状的等轴枝晶形态转变; Al, Ni 元素主要存在于枝晶内, Si 元素则在枝晶间偏析较为严重。

(3) Si 的添加对提高合金的硬度具有显著的作用。

随 Si 含量的增大, 合金的硬度值逐渐提高, 硬度值最高可达到 HV991, 但使合金的脆性增加, 塑性降低。

参考文献

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal element[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [3] YE H J W, CHEN S K, GAN J Y, et al. Formation of simple crystal structures in solid-solution alloys with multi-principal metallic elements[J]. Metall Mater Trans A, 2004, A35(8): 2533-2536.
- [4] TONG C J, CHEN S K, YE H J W, et al. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multi-principal elements[J]. Metall Mater Trans, 2005, A36(4): 881-893.
- [5] HUANG P K, YE H 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.
- [6] 刘源, 陈敏, 李言祥, 等. Al_xCoCrCuFeNi 多主元高熵合金的微观结构和力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(9): 1602-1606.
- [7] 梁秀兵, 魏敏, 程江波, 等. 高熵合金新材料的研究进展[J]. 材料工程, 2009, (12): 75-80.
- [8] 毛卫民. 材料的晶体结构原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [9] ZHU J M, FU H M, ZHANG H F, et al. Synthesis and properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiSi_x alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2010, A527(27-28): 7210-7214.
- [10] 杨富民, 姜文辉, 孙晓峰, 等. Si 对 K40S 合金凝固过程及显微组织的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 2000, 22(5): 380-383.
- [11] LI C, LI C J, ZHAO M, et al. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, A475(1-2): 752-757.
- [12] 潘晓林, 孙文儒, 李战, 等. 铸态 GH742 合金的凝固特点及枝晶偏析[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 55-60.
- [13] JIEN-WEI YE H, SHOU-YI CHANG, YU-DER HONG, et al. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(1): 41-46.

收稿日期: 2011-01-19; 修订日期: 2011-10-28

作者简介: 刘恕骞(1987—), 男, 硕士, 研究方向: 高熵合金结构与性能的研究, 联系地址: 四川省成都市一环路南一段 24 号四川大学材料科学与工程学院(610065), E-mail: lsq198764@126.com

通讯作者: 黄维刚(1956—), 男, 教授, 主要从事材料结构与性能方面的研究工作, 联系地址: 四川省成都市一环路南一段 24 号四川大学材料科学与工程学院(610065), E-mail: huangwg56@163.com