

CrFeCoNiCu 多主元高熵合金的相分析

Phase Analysis of CrFeCoNiCu High Entropy Alloy

任明星¹, 李邦盛^{1,2}

(1 哈尔滨工业大学 微纳米技术研究中心, 哈尔滨 150001;

2 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

REN Ming-xing¹, LI Bang-sheng^{1,2}

(1 Micro/Nano Technology Research Center, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 利用高分辨 SEM 与 TEM 观察显微组织, 同时结合相图分析, 提出了 CrFeCoNiCu 多主元高熵合金相的鉴定方法, 结果表明: 显微组织为枝晶和枝晶间组织, 枝晶间存在大量纳米析出相。主要组成相包括枝晶内的 Fe, Cr, Ni, Co 的 FCC 固溶体相, 枝晶间非晶相和 Cu, Ni 的 FCC 固溶体相。相图分析表明, 合金材料在 1400℃ 和 1100℃ 左右发生的两次相变, 形成了 CrFeCoNiCu 高熵合金的组织结构。

关键词: 高熵合金; 显微组织; 相

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)01-0009-04

Abstract: The identification of phase for CrFeCoNiCu high entropy alloy was performed by the analysis for phase diagram and observation for microstructure using high resolution SEM and TEM. The results show that the microstructure consists of simple dendrite and interdendritic structures containing nanoprecipitates. The constituent phases include the FCC solid solution phase of Fe, Cr, Ni, Co in the dendrites, the amorphous phase and FCC solid solution phase of Cu and Ni in the interdendrites. The phase diagram analysis shows that two phase transformations exist at the temperatures of 1400℃ and 1100℃, and microstructure of CrFeCoNiCu high-entropy alloy is formed.

Key words: high entropy alloy; microstructure; phase

传统合金通过添加各种微量合金元素, 产生固溶强化与析出强化等作用, 来改善合金的显微组织和力学性能。但是, 在传统合金系中添加合金元素的数量和种类过多时, 则会超出合金元素在该合金系中主元元素中的固溶极限, 导致析出数量众多、尺寸较大的脆性金属间化合物, 成为裂纹的发源地, 从而严重劣化合金的显微组织和力学性能。

叶均蔚^[1,2] 打破了传统合金单一主元的设计模式, 提出多主元合金的概念, 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。因此在多主元合金中没有一种组元在数量上会超过 50% 以上, 成为唯一的主要元素。合金的性质是多种元素集体性能的体现。现有的研究表明^[3,4]: 多主元合金凝固后不仅不会形成数目众多的金属间化合物, 反而会形成简单的体心立方或面心立方相, 原因初步认定是由于多主元合金具有高的混合熵, 从而抑制了金属间化合物的出现。因此, 也将多主元合金命名为

多主元高熵合金, 高熵合金设计理念的提出, 开辟了广阔的全新合金体系。高熵合金具有优异的特性, 可以通过适当的合金成分设计, 获得高硬度、抗高温蠕变、耐高温氧化、耐腐蚀和电磁等特性组合^[5-7]。目前, 高熵合金已经取得的一些应用^[8,9], 如高熵合金钻头, 高熵合金涂层的涡轮, 高熵合金高尔夫球头和高熵合金微机电元件等。鉴于高熵合金具有的学术与经济价值, S. Ranganathan^[10] 将多主元高熵合金、大块金属玻璃和橡胶金属视为最近几十年来合金化理论的三大突破。

目前, 国内的多家公司对高熵合金展开研究^[11,12], 但分析仍未跳出叶均蔚首次发表高熵合金论文时的框架, 仍局限于组织观察与性能测试, 或添加新元素开发合金种类, 并未对合金相组成规律和相鉴定方法进行深入分析。本工作选定最少主元数, 五元 CrFeCoNiCu 多主元高熵合金作为研究体系, 结合组织观察与相图分析, 探讨高熵合金的相组成标定及形

成规律,为后续开展各种多主元成分高熵合金的研究提供理论支持。

1 实验材料及方法

合金采用纯度不低于 99.9%(质量分数)的高纯 Co,Cr,Cu,Fe,Ni 作为原料,各元素等摩尔比配制(即 5 种元素的含量都为 20%,原子分数,下同),纯金属按熔点高低由上而下置于熔炼炉的水冷铜模(如图 1 所示周围的 4 个为熔炼用,中心槽为熔炼和吸铸用)的样品槽内,对样品室抽真空,在氩气气压为 2×10^{-2} Pa 下保护熔炼,反复熔炼 4 次(为了防止成分偏析),得到合金锭。然后将合金锭再次熔化,并通过铜模吸铸装置制备出 $\phi10$ mm 的圆柱试样。

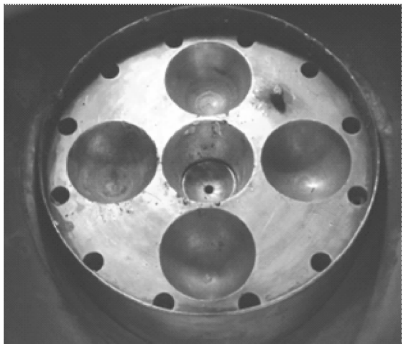


图 1 Wk 型非自耗真空熔炼炉水冷铜模熔炼池
Fig. 1 Water cool copper mold of Wk-type non-consumable vacuum arc melting furnace

采用 D/max-rB 型衍射仪、FEI Sirion Scanning Electron Microscope 高分辨扫描电镜、Philip-CM12 透射电子显微镜以及 H-9000NAR 高分辨率透射电子显微镜对合金进行相鉴定和组织结构、形貌观察分析。

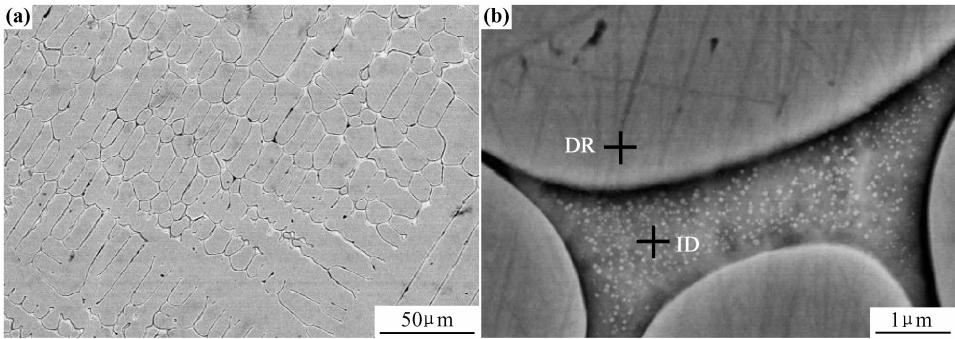


图 3 CrFeCoNiCu 合金的 SEM 形貌 (a)低倍组织;(b)高倍组织
Fig. 3 SEM microstructure of CrFeCoNiCu alloy
(a)low-magnified image;(b)high-magnified image

2 实验结果

2.1 CrFeCoNiCu 合金的 XRD 分析

图 2 给出铸态合金的 X 射线衍射图谱。由图 2 可见,与前述文献[11]相同,CrFeCoNiCu 合金也为简单的 FCC 固溶体结构,但仔细观察会发现,在合金中存在两种不同的面心立方结构相 FCC1 和 FCC2,经计算它们的晶格常数分别为 0.3607,0.3578nm。虽然,针对于衍射峰的位置可以近似地标定出相组成,但由于高熵合金成分的复杂性,在合金熔铸及凝固时,固溶置换、元素脱溶等现象在各主元之间交互发生,所以不能凭借 XRD 衍射结果简单地标定出高熵合金的相组成,还需借助显微结构分析结果综合评定。

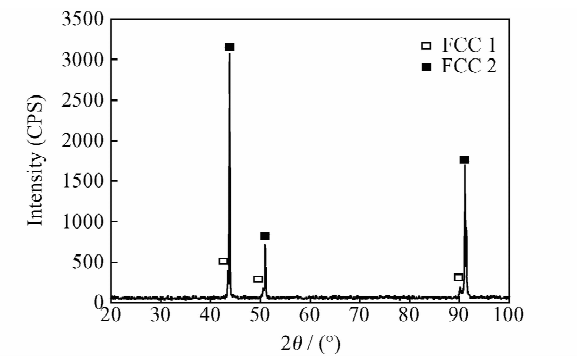


图 2 铸态 CrFeCoNiCu 合金的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD pattern of as-cast CrFeCoNiCu alloys

2.2 CrFeCoNiCu 合金的显微组织与相组成

图 3 是 CrFeCoNiCu 合金的铸态显微组织,可以看出 CrFeCoNiCu 合金为典型树枝晶组织。将枝晶间的组织放大,如图 3 (b)所示,在枝晶间析出大量纳米级颗粒。表 1 给出了铸态 CrFeCoNiCu 合金枝晶干和枝晶间的选点能谱(EDS)分析结果,由表 1 可知枝晶内,Cr,Fe,Co,Ni 元素含量相当,在 22%左右;Cu 元素

表 1 CrFeCoNiCu 合金的 EDS 分析结果(原子分数/%)
Table 1 The EDS results of CrFeCoNiCu alloy(atom fraction/%)

Element	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
DR	21.36	19.45	25.88	22.35	10.72
ID	4.39	4.71	5.79	12.93	71.61

较少仅为 10%左右,大部分的 Cu 元素在枝晶间富集,达到 71.61%,这是因为 Cr,Fe,Co,Ni 等元素间的互溶性很好,而 Cu 元素与其他金属元素间的互溶性较差,凝固过程中,作为溶质元素被排斥到枝晶间形成富 Cu 相。Ni 在枝晶间的含量略高于 Cr,Fe,Co,这是由于 Cu 和 Ni 之间具有无限固溶度。纳米颗粒存在的原因是由于元素种类多,凝固组织极易过饱和,元素扩散困难造成的。由此,可以初步判断,合金中的两种 FCC 结构相应分别对应于枝晶干和枝晶间组织。由于枝晶间组织比较复杂,还存在大量的纳米析出,所以进一步利用 TEM 分析。

图 4 为 CrFeNiCoCu 合金枝晶间区域选区电子衍射的 TEM 照片,结果表明枝晶间为一套面心立方结构的斑点,如图 4(b)所示。由于枝晶间可以观察到纳米析出相,所以枝晶间的组织结构需进一步分析。

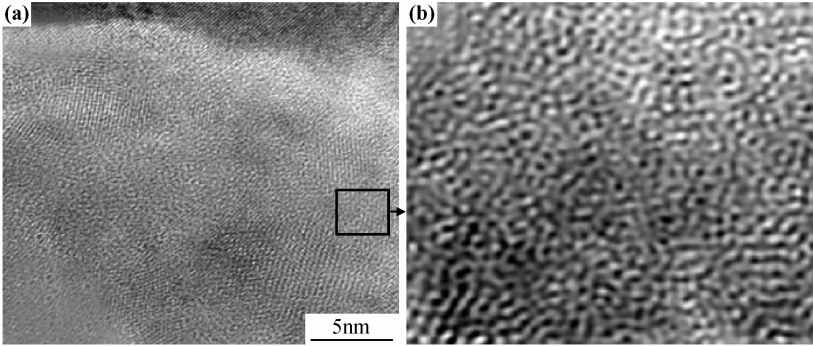


图 5 CrFeNiCoCu 枝晶间的 HRTEM 分析 (a)晶格的条状组织;(b)傅里叶变换图
Fig. 5 Interdendrite HRTEM images of CrFeNiCoCu alloy (a)stripe image of lattice;(b)IFFT image

经过上述观察与分析,可以得到 CrFeNiCoCu 的相组成为:枝晶内为主要含有 Fe,Cr,Ni,Co 的 FCC 固溶体相,枝晶间为非晶相和 Cu,Ni 的 FCC 固溶体相。由于 XRD 衍射峰的强度与相的相对含量对应,可知枝晶间纳米 FCC 析出相对应于 XRD 衍射图(图 2)中的 FCC1 相,枝晶的 FCC 固溶体相对应于 FCC2 相。

虽然 CrFeNiCoCu 合金没有形成 Cr,Fe,Ni,Co 和 Cu 5 种元素的单相固溶体,但是由组织分析可知枝晶区的体积分数明显大于枝晶间区域,即主要含有 Cr,Fe,Ni,Co 的 FCC 固溶体相的体积分数高,所以仍可将 CrFeNiCoCu 合金归类为固溶体型合金。

图 5 为 CrFeNiCoCu 合金枝晶间富铜区域的高分辨透射电镜照片。可以看出枝晶间区域存在几个纳米尺度的晶化区和一些无序区域。对无序区域作逆傅里叶变换得到图 5(b),可以明显看出此无序区域为非晶态,所以枝晶间的组织为非晶基体上镶嵌着几个纳米尺度的晶化区。进而可知选区电子衍射的一套面心立方结构斑点来源于尺寸为几个纳米的晶化区。

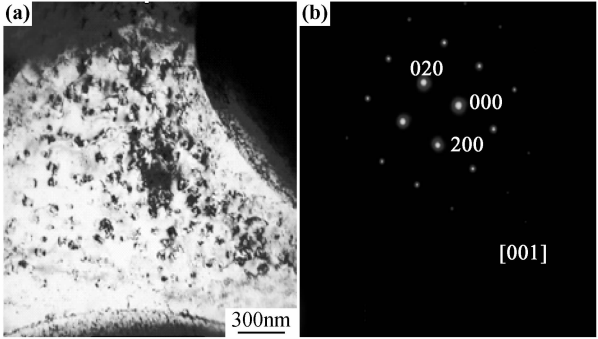


图 4 CrFeNiCoCu 合金枝晶间的 TEM 形貌和衍射结果
(a)TEM 组织;(b)枝晶间电子衍射
Fig. 4 The TEM image and SAED of CrFeNiCoCu alloy in the interdendrite
(a)TEM morphology;(b)SAED of the interdendrite

3 相形成过程分析

图 6 为 CrFeCoNiCu 合金的加热 DSC 曲线,由图 6 可知 CrFeCoNiCu 合金的熔点为 1383℃。在 1100℃左右有吸热峰出现。由于该峰温度接近于 Cu 的熔点,所以此峰可能是晶间富 Cu 区熔化峰。

利用相图,可以了解材料的成分、相组成与温度的变化关系,预测材料的组织与性能,并进行新材料的设计。目前,只有部分三元系有相图可以借鉴,其他多元合金系均无成熟的相图^[13]。所以在分析多元合金相变时,一种方法是将性质相近的元素归为一类,构造伪三元相图,一种方法是简化成分,去除部分对合金相组

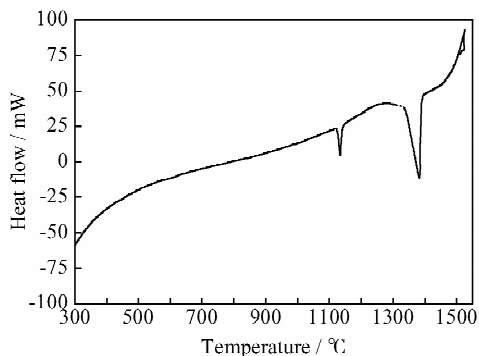
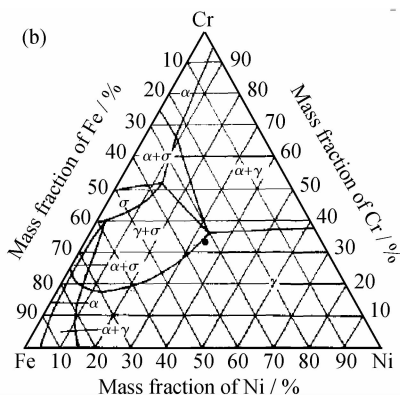
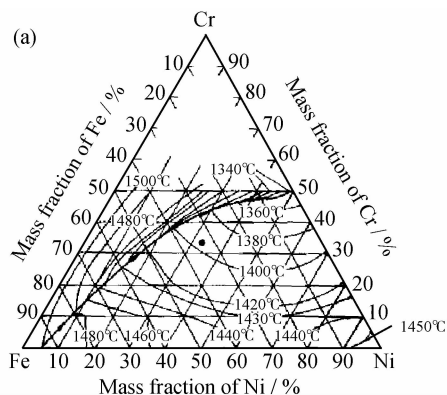


图6 CrFeNiCoCu合金的加热DSC曲线

Fig. 6 DSC curve of CrFeNiCoCu alloys

图7 Cr-Fe-Ni三元合金的液相面投影图和固相面投影图^[13]

(a)液相线投影;(b)650℃等温截面

Fig. 7 Projections of the Cr-Fe-Ni ternary phase diagram^[13]

(a)liquidus projection;(b)isothermal section diagram at 650℃

γ 相;随后液相沿液相面行进,固相沿固相面行进,开始凝固的温度约为1413℃,凝固结束的温度约为1383℃。从650℃等温截面图(图7(b))可以看出,等摩尔比成分点落在 γ 单相区,所以合金凝固后的组织为 γ 单相合金。CrFeNiCoCu合金由液态形成FCC固溶体,可见Co加入以后对合金的相组成影响较小,而Cu元素为难互溶元素,其在凝固过程中,被排斥到枝晶间,不影响富Cr,Fe,Ni,Co的 γ 相的形成。

综上所述,CrFeNiCoCu合金的相变过程如下:当温度降至1400℃左右,CrFeNiCoCu发生的相变为



式中: γ 为主要含有Fe,Co,Ni,Cr元素的面心立方结构的固溶体; L' 为富Cu的合金液。

当温度降至1100℃左右发生的反应为 L' 的凝固:



式中 γ' 为面心立方结构富Cu相。

CrFeNiCoCu合金相的另一个特点是Cu元素大量富集在枝晶间。Cu与Co,Cr,Fe,Ni的混合焓分别

成影响较小的合金元素,用已有的三元合金相图来分析。Cu与其他元素的互溶性差,富集在枝晶间,在多主元合金中形成枝晶间FCC相,Co元素以互溶元素存在,对相组成的影响较小,因此在简化合金时,去除了Cu,Co元素。以Cr-Fe-Ni三元合金相图来作为CrFeNiCoCu合金相变过程的参考,图7为Cr-Fe-Ni三元合金的液相面投影图和固相面投影图。

对于等摩尔比的Cr,Fe,Ni合金,平衡凝固过程液相和固相成分变化的路径是确定的。由图7可以看出等摩尔比的Cr,Fe,Ni合金没有落在特殊的点和线上,所以合金首先发生单相凝固,形成FCC固溶体,即

是+6,+12,+13,+4kJ/mol,均为正值,并且数值较大,Cu与Co,Cr,Fe,Ni之间的混合焓不够平衡它们之间如此大的混合焓,使得这4种元素阻碍Cu存在于枝晶中,以至于Cu不能与其他元素很好地互溶;而且Cu自身与其他元素的结合能力也很差,从而导致在凝固时偏析于枝晶间。

4 结论

(1)经高分辨扫描电镜与透射电镜的分析,确定了CrFeNiCoCu多主元高熵合金铸态的相组成:枝晶区含有Fe,Cr,Ni,Co的FCC固溶体相,枝晶间为非晶相和Cu,Ni的FCC固溶体相。

(2)CrFeNiCoCu合金没有形成Cr,Fe,Ni,Co和Cu 5种元素的单相固溶体,但是由于枝晶区的体积分数明显大于枝晶间区域,所以仍将CrFeNiCoCu合金归类为固溶体型合金。

(3)相图分析表明,CrFeNiCoCu合金在凝固过程

(下转第24页)