

再结晶温度对 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金组织及性能的影响

李珂¹, 张艳¹, 许波², 王媛媛¹, 陈景润¹, 陆彦地², 张静¹

(1. 江苏科技大学 冶金与材料工程学院, 江苏张家港 215600; 2. 江苏科技大学 苏州理工学院, 江苏张家港 215600)

摘要: 将 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金均匀化、室温冷轧后, 研究再结晶温度对其组织和性能的影响。结果表明: 轧制态的合金相结构为FCC+HCP两相结构, 900 °C以下回复再结晶处理后, 仍保留大量HCP相, 随着再结晶温度的升高, HCP相逐渐减少, 部分晶粒开始发生回复再结晶, 强度降低; 当温度达到900 °C时, 已经发生完全回复再结晶, HCP相消失, 生成细小多边形等轴晶粒, 塑性大幅提升。采用600 °C中温回复再结晶可以获得异质组织结构, 从而实现 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金良好强韧性匹配。

关键词: 高熵合金; 相变; 再结晶; 显微组织; 力学性能

高熵合金因其独特的高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应, 成为近年来材料科学发展新的热点和方向之一^[1-3]。高熵合金在硬度、抗压强度、韧性、热稳定性等方面具有显著优于常规金属材料的特质, 在耐高温合金、耐腐蚀合金、耐辐照合金、耐低温合金、太阳能热能利用器件等方面有重要应用前景^[4-7]。其中五元等比面心立方CoCrFeMnNi高熵合金在室温以及低温条件下具有优异的塑性, 293 K条件下, CoCrFeMnNi伸长率可达80%, 液氮温度条件(77 K)下也不会发生脆性转变, 伸长率可达70%, 15 K时伸长率仍保持60%左右^[8]。因此CoCrFeMnNi高熵合金在工程结构材料, 特别是低温领域具有重要的工程应用前景。但目前CoCrFeMnNi高熵合金的强度较低, 尤其是室温强度。大晶粒尺寸的CoCrFeMnNi(约155 μm)合金屈服强度只有125 MPa^[8], 严重限制了其工程应用。因此实现CoCrFeMnNi高熵合金强韧化是其可以作为关键材料选择和支撑亟需解决的问题。由于CoCrFeMnNi高熵合金的相结构具有过饱和固溶体的特征, 可以更加充分地利用多种强韧化手段, 如固溶强化、第二相强韧化、细晶强韧化、相变强韧化等^[9-14]。2016年, 德国马普所的Raabe课题组^[15]率先将高锰钢中的相变增韧即TRIP效应引入高熵合金, 通过成分调整首先制备了具有FCC和HCP结构的双相 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金, 在变形过程中FCC相转变成HCP相, 从而得到亚稳态双相高熵合金。但对五元相变高熵合金尤其是轧制变形后再结晶温度对强韧化影响规律的研究较少, 因此本试验以相变 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金为研究对象, 对其进行均匀化以及冷轧处理后, 进行不同温度的回复再结晶, 研究不同温度对高熵合金显微组织和力学性能的影响。

1 试验材料及方法

本试验使用Cr、Mn、Fe、Co、Ni金属颗粒为原材料(高熵合金金属元素纯度均大于99.99%)。采用真空电弧熔炼炉制备 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金, 合金的成分如表1所示。为了保证试样成分均匀, 铸锭进行6次重复熔炼, 随后采用水冷铜模吸铸进行真空吸铸, 获得尺寸为50 mm × 15 mm × 6 mm的铸锭, 再将铸锭进行1 100 °C × 20 h的均匀化处理, 取出后水冷。

作者简介:

李珂(1995-), 女, 硕士, 研究方向为高熵合金。电话: 0512-56731505, E-mail: lk18962254477@163.com

通讯作者:

张艳, 女, 实验师, 硕士。电话: 0512-56731505, E-mail: zhangyan840911@163.com

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

02-0125-05

收稿日期:

2022-04-28 收到初稿,

2022-06-08 收到修订稿。

表1 Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金成分
Table 1 Composition of the Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀ high entropy alloy at.%

Co	Cr	Fe	Mn	Ni
20	10	30	30	10

在经过均匀化处理,对Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金试样表面进行清洗和打磨,再进行轧制塑性变形。第一道次的轧制将试样的厚度从5.3 mm变为2.65 mm,轧制变形量为50%;为了减少第一道次轧制给试样带来的加工硬化,在进行第二道次轧制之前对试样进行900 °C × 10 min的退火处理,第二道次的轧制将试样厚度从2.65 mm轧制变形为1.4 mm,轧制变形量为47%。对轧制后的Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金进行回复再结晶热处理,分别在500、600、700、800、900 °C下保温1 h后水淬。

采用Ultima IV X射线衍射仪对试样进行相结构分析,扫描速度为40°/min,扫描范围为20°~90°;试样打磨、抛光后,用王水进行腐蚀,腐蚀30~45 s后,采用Axio Scope.A1蔡司显微镜对其进行显微组织观察;使用SM-6510LA扫描电镜(配备EDS能谱分析仪)对典型试样进行显微组织观察以及对合金元素分布的检测;采用电子背散射衍射(EBSD)分析探头(TESCAN MIRA3型扫描电镜上配置的)对Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金的显微组织进行测试分析,还可获取晶粒尺寸等信息,测试电压为15 kV,试样倾斜70°。

将样品切割成工字形拉伸试样,标距长度为10 mm,宽度为2 mm,拉伸试样的获取方向与轧制方向相一致,采用Instron 5967型万能试验机进行室温拉伸性能测试,速率为10⁻³ mm · s⁻¹,拉伸方向与轧制方向相一致。

2 试验结果与讨论

2.1 相结构分析

图1为Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金轧制态以及回复再结晶处理工艺后的XRD图。由图1可见,轧制态的Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金由FCC+HCP两相组成,在47°时出现HCP相;对其进行不同温度的回复再结晶时,500~800 °C再结晶处理时,发生HCP相向FCC相的逆转变,大约在52°时出现了新的衍射峰(200)面,随着回复再结晶温度的升高,HCP相衍射峰的峰值逐渐减弱,当回复再结晶温度达到900 °C时,已经完全回复再结晶,HCP相衍射峰消失,约52°时(200)面的衍射峰达到最高值。

高熵合金具有高的晶格畸变和混合熵,会抑制合金形成金属间化合物和其他复杂相,因此CrMnFeCoNi

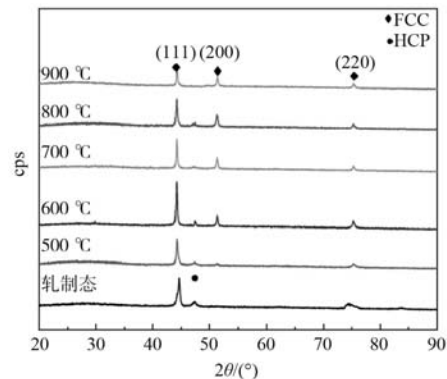


图1 不同回复再结晶温度下Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of the Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀ high entropy alloys at different recovery and recrystallization temperatures

合金为稳定的FCC固溶体结构。有研究表明Mn、Ni或Fe的减少会使得FCC相在环境温度下保持亚稳态,本研究中调整CoCrFeMnNi系高熵合金的原子分数,得到TRIP高熵合金。TRIP现象主要由堆垛层错能量值决定,即正常排列序列中断所携带的能量,通过对FCC结构合金的固有层错能的计算,对相组成进行理论分析。FCC合金固有层错能 γ_1 可以表示为式(1)。

$$\gamma_1 = 2\rho_A \Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}} + 2\sigma^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}} \quad (1)$$

式中: $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$ 为FCC和HCP相的摩尔自由能差; ρ_A 为密排面的平面堆积密度(摩尔/面积); $\sigma^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$ 为FCC-HCP界面能,对于过渡金属,界面能假设为(10 ± 5) mJ/m²。

因此,固有层错能主要由具有相似 ρ_A 合金体系的FCC和HCP相的自由能差决定,TRIP效应不是通过实现最大构型熵的理论实现FCC相的热力学稳定性,而是通过其相不稳定性与相之间的自由能差实现的。通过经验公式(2):

$$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}} = -39.6\text{Cr} - 78.5\text{Fe} - 72.6\text{Mn} + 87.0\text{Co} + 211.2\text{Ni} \quad (2)$$

计算得本研究所选Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金的局部自由能差值为967 J/mol,远低于等原子比CrMnFeCoNi合金的1 927.85 J/mol。根据层错能与马氏体相变之间的联系,即层错能越低,越容易产生马氏体相变,因此在轧制变形条件下,本研究中的Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀合金在变形后容易发生相变,产生TRIP效应。

而变形后的回复再结晶温度则通过影响高熵合金的相组成和显微组织结构进一步影响高熵合金的强韧性。即当前的变形条件下,Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀高熵合金在900 °C回复再结晶以下为双相异质结构,900 °C为单相均质结构。

2.2 显微组织分析

图2为 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金轧制态以及不同回复再结晶工艺之后的微观组织。由图2可见,轧制态的显微组织中出现马氏体组织,结合XRD结果分析,对均匀化处理后的试样进行冷轧,产生的应变可使 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金发生FCC相向HCP相转

变。在对其进行500 °C和600 °C回复再结晶处理时,晶粒没有明显变化,尚未发生回复再结晶;当温度升高至700 °C和800 °C,组织中出现细小晶粒,发生部分回复再结晶;当温度达到900 °C时,组织中出现多边形等轴晶粒,平均晶粒尺寸为20 μm左右,晶粒已经完全回复再结晶。

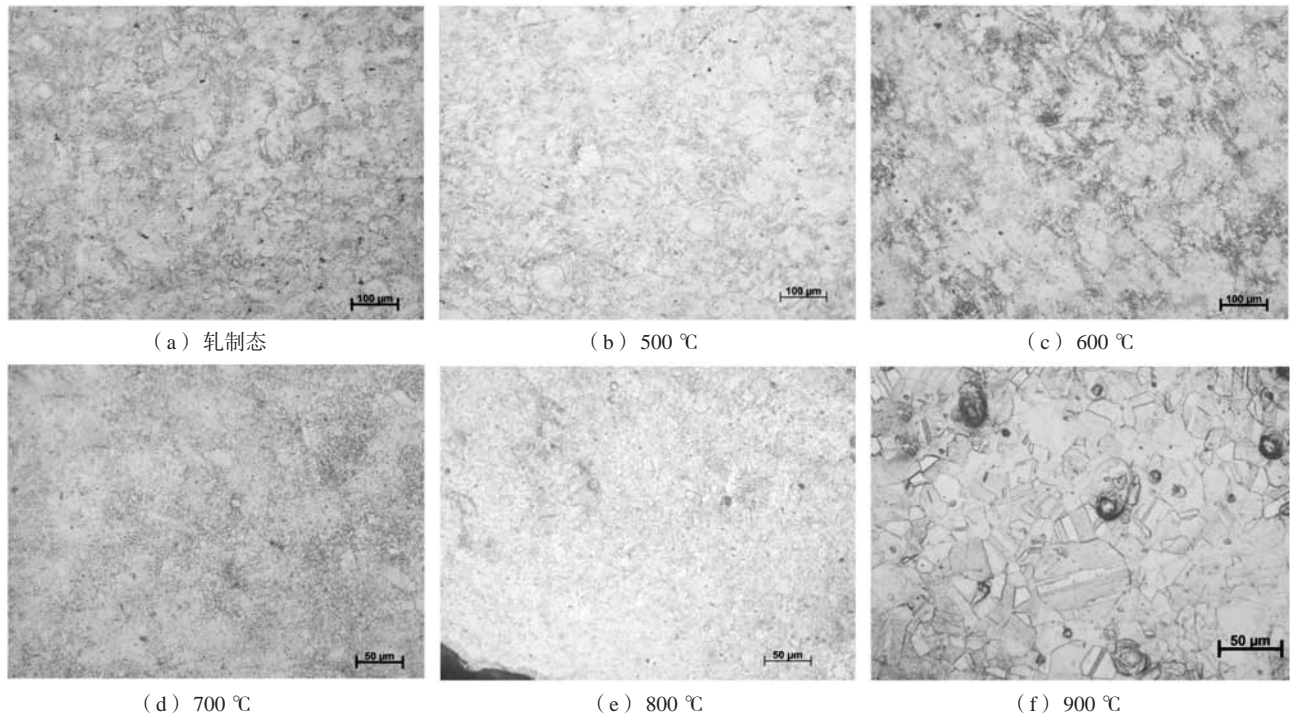


图2 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金轧制态及不同回复再结晶工艺后显微组织

Fig. 2 Microstructures of the $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ high-entropy alloys with rolling state and different recovery recrystallization processes

2.3 拉伸性能分析

图3为不同回复再结晶温度条件下及轧制态合金 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金的室温拉伸应力-应变曲线。由图可见,轧制态时,合金屈服强度为1 331 MPa,抗拉强度为1 452 MPa,伸长率只有2%;随着再结晶温度升高,屈服强度和抗拉强度有所下降,伸长率逐步提升;900 °C时,晶粒发生完全回复再结晶,冷轧带来的加工硬化消失,虽然伸长率增加到了47%,但屈服强度和抗拉强度进一步降低,分别为242 MPa和739 MPa。采用600 °C中温回复再结晶处理后,屈服强度和抗拉强度分别为768 MPa和908 MPa,伸长率约为10%,可以实现 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金强韧性的良好匹配。

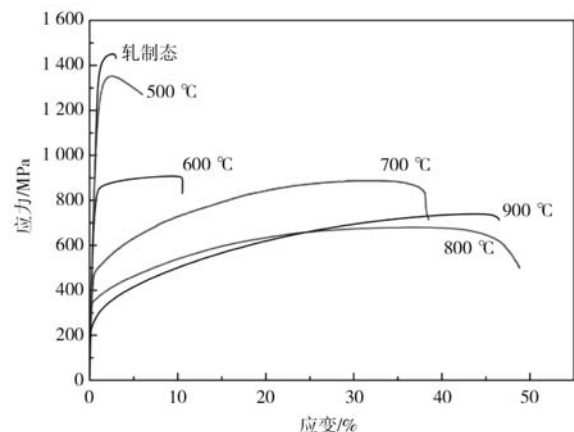


图3 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金应力应变曲线

Fig. 3 Stress strain curves of the $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ high entropy alloys

2.4 EBSD 分析

选取600 °C中温回复再结晶组织对应的 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金进行电子背散射衍射(EBSD)分析,结果如图4所示。图4a相图显示合

金大部分为FCC相,未探测出XRD结果中显示的HCP相。这主要是因为600 °C中温回复再结晶虽然仍有部分未转变HCP相,但其存在位置的表面保留了轧制过程

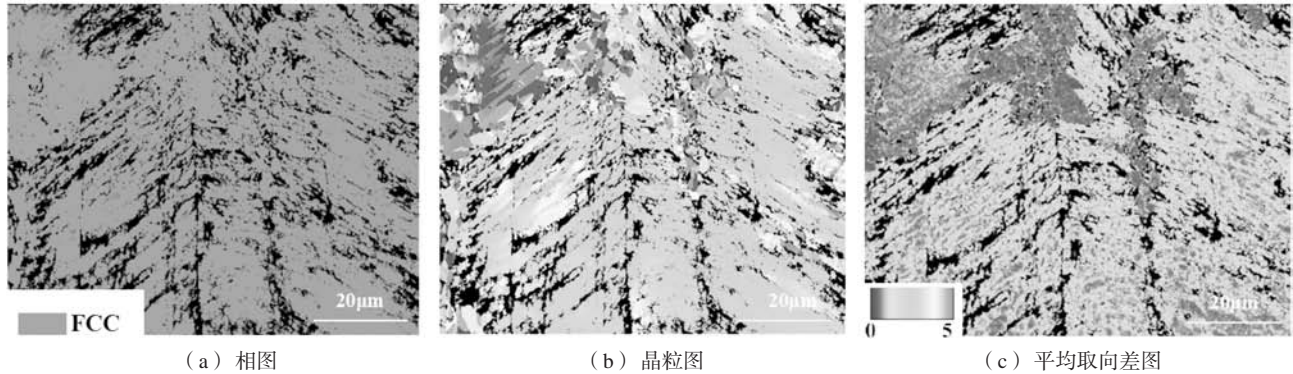


图4 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金典型状态下EBSD分析结果
Fig. 4 EBSD analysis results of the $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ high entropy alloy under typical state

中剪切带的变形表面,超出EBSD探测精度,即对应图4a中的黑色带状区域。图4b晶粒图显示部分区域已经发生了回复再结晶,出现了少量的细小等轴再结晶晶粒。图4c平均取向差图显示回复再结晶区域位错密度较低,而未发生回复再结晶区域位错密度较高,也就是仍保留轧制变形的加工硬化效果。总而言之,600 °C中温回复再结晶 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金形成了细小再结晶FCC等轴晶粒、回复大尺寸FCC晶粒和轧制变形残余HCP组成的异质结构。

金属的强化方法一般有位错强化、第二相强化、细晶强化、固溶强化、相变强化等。综合分析 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金形成的异质显微组织,可以得出其强化机理为:一方面,未回复再结晶HCP相和回复大尺寸FCC晶粒仍保留了高密度的位错,因此在拉伸过程中位错继续运动的阻力增大,变形抗力增加,可以提供额外的加工硬化能力,从而提高了合金的强度,保留一定的塑性^[16-17];另一方面回复再结晶晶粒尺寸细小,晶界数目增多,满足霍尔-佩奇关系,阻碍位错运动^[18],并且大小晶粒分配更加均匀有利于提高合金的加工硬化能力^[19-20],从而提高了合金的强度,

保留较高的塑性。

3 结论

(1) 轧制态的 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金为FCC+HCP两相结构,对其进行不同温度的回复再结晶处理后,晶粒发生回复再结晶,HCP衍射峰越来越弱。当温度达到900 °C时,HCP相消失,为单一的FCC相,此时晶粒发生完全回复再结晶,为完整的多边形等轴晶粒,平均晶粒尺寸约为20 μm。

(2) 随着回复再结晶温度的升高,轧制变形带来的加工硬化消失,屈服强度和抗拉强度随之下降,塑性提高。采用600 °C中温回复再结晶时,可以实现强韧性的良好匹配,屈服强度和抗拉强度分别为768 MPa和908 MPa,伸长率约为10%。

(3) 600 °C中温回复再结晶 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金显微组织为细小再结晶FCC等轴晶粒、回复大尺寸FCC晶粒和轧制变形残余HCP组成的异质结构。其强化机理主要是位错强化和细晶强化。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.
- [2] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. Materials Research Letters, 2014, 2 (3): 107-123.
- [3] 叶均蔚, 陈瑞凯, 刘树均. 高熵合金的发展概况 [J]. 工业材料, 2005, 22 (4): 71-75.
- [4] 李志伟, 张育铨, 郭裕竹, 等. 固体渗铝高熵合金之氧化性研究 [J]. 防蚀工程, 2008, 22 (1): 41-50.
- [5] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [6] OH H S, KIM S J, ODBADRAKH K, et al. Engineering atomic-level complexity in high-entropy and complex concentrated alloys [J]. Nature Communications, 2019, 10: 2090.
- [7] SHI P J, REN W L, ZHENG T X, et al. Enhanced strength-ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae [J]. Nature Communications, 2019, 10: 489.
- [8] 吕昭平, 雷智锋, 黄海龙, 等. 高熵合金的变形行为及强化 [J]. 金属学报, 2018, 54 (11): 1553-1566.
- [9] 鲁一荻, 张骁勇, 侯硕, 等. 高熵合金的发展及工业应用展望 [J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50 (1): 333-341.
- [10] CHOUDHURI D, GWALANI B, GORSSE S, et al. Enhancing strength and strain hardenability via deformation twinning in fcc-based

- high entropy alloys reinforced with intermetallic compounds [J]. *Acta Materialia*, 2019, 165: 420–430.
- [11] GAO X Z, LU Y P, ZHANG B, et al. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2017, 141: 59–66.
- [12] WU S W, WANG G, WANG Q, et al. Enhancement of strength-ductility trade-off in a high-entropy alloy through a heterogeneous structure [J]. *Acta Materialia*, 2019, 165: 444–458.
- [13] 王美华. 大变形及热处理对FeMnCrCoNi高熵合金组织与性能的影响 [D]. 广西: 广西大学, 2018.
- [14] 谢志敏, 饶湖常, 王海燕, 等. 热处理对FeCoCrNiMnCo_{0.1}高熵合金组织结构与力学性能的影响 [J]. *热加工工艺*, 2017, 46 (4): 226–230.
- [15] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. *Nature*, 2016, 534: 227–230.
- [16] BAE J W, MOON J U, JANG M J, et al. Trade-off between tensile property and formability by partial recrystallization of CrMnFeCoNi high-entropy alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 703: 324–330.
- [17] WU S W, WANG G, WANG Q, et al. Enhancement of strength-ductility trade-off in a high-entropy alloy through a heterogeneous structure [J]. *Acta Materialia*, 2019, 165: 444–458.
- [18] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 5743–5755.
- [19] WANG Y M, CHEN M W, ZHOU F H, et al. High tensile ductility in a nanostructured metal [J]. *Nature*, 2002, 419: 912.
- [20] 曹育茵, 王理林, 吴庆峰, 等. 高熵合金的不完全再结晶组织与力学性能 [J]. *金属学报*, 2020, 56 (3): 333–339.

Influence of Recrystallization Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀ High-Entropy Alloy

LI Ke¹, ZHANG Yan¹, XU Bo², WANG Yuan-yuan¹, CHEN Jing-run¹, LU Yan-di², ZHANG Jing¹

(1. Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China; 2. Suzhou Institute of Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)

Abstract:

The microstructure and properties of Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀ high-entropy alloy with non-equiatomic ratio were studied. The Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀ was homogenized and cold rolled at room temperature. The effect of recrystallization temperature on the microstructure and properties of the Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀ alloy was studied. The results are as follows: after homogenization and cold rolling at room temperature, the alloy had FCC + HCP two-phase structure. When annealed at low temperature below 900 °C, a large amount of the HCP phase remained. With the increase of the recrystallization temperature, the HCP phase gradually decreased, some grains began to recover and recrystallize, and the hardness and strength decreased. When the temperature reached 900 °C, it has completely recovered and recrystallized, the HCP phase disappeared, and fine polygonal equiaxed grains were formed, which greatly improved the plasticity. Intermediate-temperature-annealing at 600 °C can induce as-rolled Cr₂₀Mn₁₀Fe₃₀Co₃₀Ni₁₀ high-entropy alloys with the largely enhanced strength-ductility trade-off. Such an enhancement of the strength-ductility trade-off was due to the complex heterogeneous structures.

Key words:

high-entropy alloy; phase transformation recrystallization; microstructure; mechanical properties