

B 含量对 FeCrCoNiMn 高熵合金组织及力学性能的影响

侯丽丽, 梁霄羽, 要玉宏, 陈 建, 刘江南

(西安工业大学, 陕西 西安 710021)

摘 要: 采用真空电弧熔炼炉制备了 FeCrCoNiMnB_x ($x = 0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 高熵合金, 并对其微观组织和力学性能进行测试。结果表明, 未加入 B 元素时, 合金组织为具有单一 fcc 结构的胞状晶。B 含量 $x \geq 0.05$ 时, 组织由 fcc 结构和具有树枝状和纳米颗粒状的 (Cr, Fe)₂B 组成。随 B 含量的增加, 合金的抗拉强度逐渐增加, 硼含量 $x=0.20$ 时, 合金的抗拉强度达到最大值 610 MPa, 但延伸率只有 7%。B 含量 $x=0.10$ 时, 合金的综合力学性能最佳, 抗拉强度为 550 MPa, 延伸率为 20%。故加入适量的 B 元素能提高高熵合金综合力学性能。

关键词: 高熵合金; 显微组织; 拉伸性能; 硬度

中图分类号: TG132

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3203-05

高熵合金是近年发展起来的一种新型金属材料, 这种新型合金是由多原子混合形成的单相固溶体^[1-3]。高熵合金的研究有两大方向, 一种是 Senkov 等^[4,5]研发的以高熔点简单体心立方结构为基的高熵合金, 称为难熔高熵合金; 另一种是以 FeCrCoNiMn 为基的高熵合金^[6,7]。FeCrCoNiMn 高熵合金具有“典型”的 fcc 结构, 其表现出非凡的塑形和断裂韧性。但是研究发现, 这种合金的强度相对较低, 铸态下屈服强度约 200 MPa^[8]。B 元素与 Co、Cr、Fe、Ni 的混合焓分别为 -24、-31、-26 和 -24 kJ/mol, 绝对值很高的负混合焓使元素偏聚形成硼化物, 硼化物的形成会提高合金的强度。另外, B 元素的加入会对材料起到晶粒细化的作用^[9]。本实验以 FeCrCoNiMnB_x 高熵合金为研究对象, 分析不同含量的 B 元素对 FeCrCoNiMn 高熵合金的组织结构和力学性能的影响规律。

1 实 验

采用纯度高于 99.99% 的铁、铬、钴、镍、锰元素和铁硼合金 (硼的质量分数为 5%), 在氩气气氛保护下用真空电弧熔炼炉制备了 FeCrCoNiMnB_x ($x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 高熵合金。为了保证高熵合金成分均匀, 熔炼过程中开启电磁搅拌以充分搅匀溶液, 并反复熔炼 4 次。铸锭在水冷铜模中随炉冷却后取出。用电火花线切割机把铸锭切成 10 mm × 10 mm

× 5 mm 的试样用于 XRD 分析、微观组织观察和维氏硬度测试。采用 6000 型岛津 XRD 分析仪进行相组成分析, 扫描角度为 20°~100°, 扫描速度为 2°/min。采用日本株式会社 (JEOL) 的 JSM-5610 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金的组织形貌, 并用 SEM 附带的能谱仪 (EDS) 测定合金成分。采用 402MVD 型显微硬度计测定硬度。每个试样取 15 次测试结果的平均值, 加载载荷为 1.96 N, 保荷时间为 15 s。合金的室温拉伸试验在 DDL50 型电子万能材料试验机上进行, 拉伸速度为 1 mm/min, 样品尺寸如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 B 含量对高熵合金相结构的影响

图 2 为高熵合金 FeCrCoNiMnB_x 的 XRD 图谱及 (200) 衍射峰放大图。从图 2 可以看到 $x=0.15$ 和

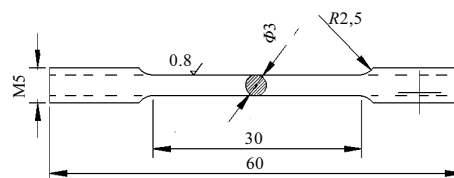


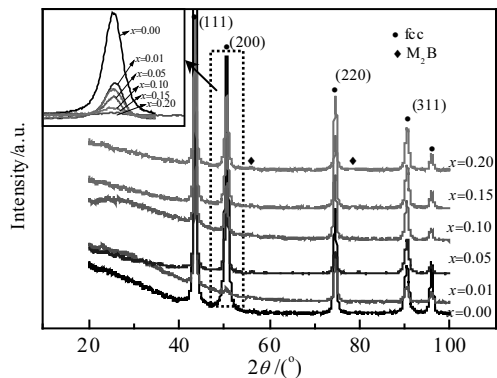
图 1 合金拉伸试样尺寸

Fig.1 Dimensions of tensile specimen

收稿日期: 2017-10-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51571155, 51671150, 51471123)

作者简介: 侯丽丽, 女, 1983 年生, 博士生, 讲师, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, 电话: 029-86173318, E-mail: houlili1983@126.com

图 2 FeCrCoNiMnB_x 高熵合金的 XRD 图谱Fig.2 XRD patterns of FeCrCoNiMnB_x high-entropy alloy

$x=0.20$ 时, 检测到了硼化物的衍射峰, 但其基体仍为 fcc 相。由 (200) 衍射峰的放大图得出, 随 B 含量增加其衍射峰强度逐渐降低。这主要是因为 B 原子固溶到 fcc 相中, 产生晶格畸变, 使漫反射效应增强, 衍射峰强度降低^[10]。与未加入 B 相比, 加入 B 后 fcc(200) 衍射峰向右发生偏移。这是由于 B 原子半径比其它原子的半径小, 与其它原子的置换能力较强, 当 B 原子与晶体结构中其他原子发生置换时, 晶格常数减小, 使得衍射峰的位置向右发生偏移^[11]。

2.2 B 含量对高熵合金显微组织的影响

图 3 为高熵合金低倍和高倍显微组织。表 1 为其 EDS 成分分析结果。表 2 为其二元混合焓。由图 3a 可以看到未加 B 时, 凝固后的组织为胞状晶。 $x=0.01$ 时 (图 3b), 在低倍下没有发现第二相的存在, 说明 B 原子完全固溶到 FeCrCoNiMn 中, 固溶量为 0.17 at%, 如表 1 所示。 $x=0.05$ 时 (图 3c), 树枝状的第二相形成于胞状晶的晶界附近, 且第二相数量逐渐增多。由图 3a、3b、3e、3f 标实线圈的部位可以发现, 未加 B 时, 晶粒约为 200 μm , $x=0.10$ 时晶粒尺寸减小到 40 μm ; $x=0.15$ 时, 晶粒尺寸增大到约 55 μm ; $x=0.20$ 时, 晶粒尺寸减小到 25 μm , 故加入适量的 B 有细化晶粒的作用。

$x=0.05$ 时, 由表 1 得出 Co 和 Ni 富集于 1 区 (图 3c), 促使 fcc 相的形成^[12], Cr、Fe、B 原子富集于 2 区 (图 3c), 由此推断组织中第二相是含 Cr、Fe 元素的硼化物, 并且硼化物中 Cr 的含量较高。这主要是因为 Cr、Fe 与 B 之间具有较大的负混合焓, 分别为 -31、-26 kJ/mol, 如表 2 所示。当负混合焓较大时, 原子之间具有较强的吸引力, 原子结合得更紧密, 原子间距变短, 内能降低, 因而促使 Cr、Fe 与 B 原子在固溶体中偏聚^[12]。所以在图 3c 中, 1 区为 fcc 基体, 2 区

为硼化物即 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 。 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 区域呈树枝状, 这是由于 B 原子的半径比合金其它原子的半径小很多, 而这会使晶格的应变能增加。凝固过程中, B 原子扩散到固液界面的前沿, 降低了应变能, 促使成分过冷的形成, 为形成树枝晶提供了条件^[13]。

由图 3c 中 3 区可见, $x=0.05$ 时有非常少的纳米级颗粒状 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 形成, 纳米级颗粒状 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 形成的主要原因是 B 原子的半径是 0.082 nm, 比其它原子的半径小很多。由于原子差异较大, 晶格扭曲严重, 原子无法达到乱中有序, 会混乱排列成液体, 凝固为固相后, 多元素的扩散和再分配变得相对困难, 阻碍 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 的形核和长大, 有利于纳米级 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 的形成^[14]。 $x=0.10$ 时, 3 区中 B 含量比 $x=0.05$, 0.15, 0.20 时 3 区的 B 含量分别高 8.62 at%、6.52 at%、7.55 at% (如表 1 所示), 说明 $x=0.10$ 时形成的纳米级颗粒状 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 最多, 这与图 3d 所示一致。

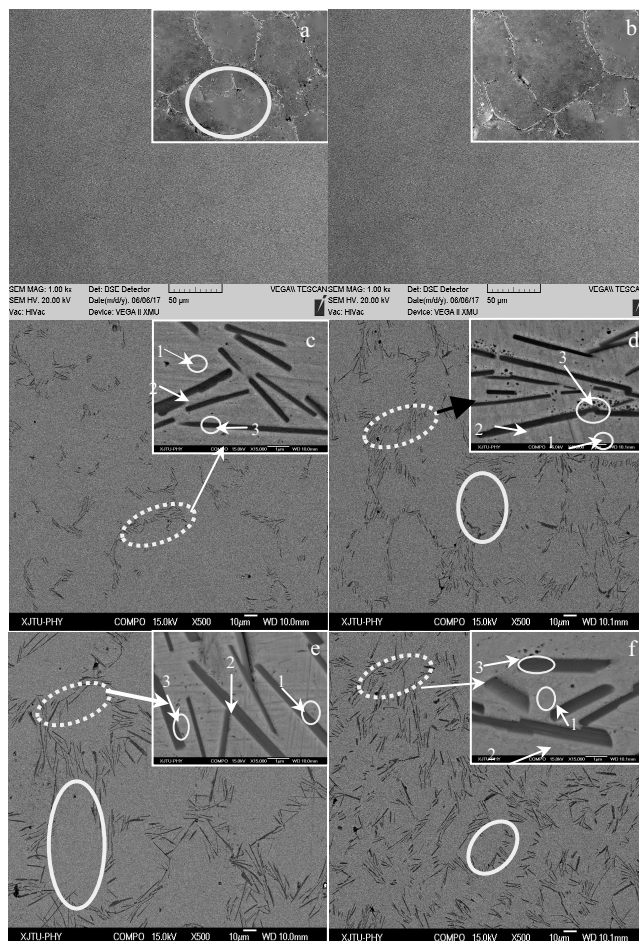
图 3 FeCrCoNiMnB_x 高熵合金的显微组织Fig.3 Microstructures of FeCrCoNiMnB_x high entropy-alloy: (a) $x=0.00$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.05$, (d) $x=0.10$, (e) $x=0.15$, and (f) $x=0.20$

表 1 图 3 中各高熵合金 FeCrCoNiMnB_x ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 各微区 EDS 分析结果

x	Area	Fe	Co	Cr	Ni	Mn	B
0.00	Normal	20	20	20	20	20	0
	1	17.83	20.07	22.38	18.98	20.75	0
0.01	Normal	19.96	19.96	19.96	19.96	19.96	0.1996
	1	18.79	20.76	20.53	18.94	20.81	0.17
0.05	Normal	19.8	19.8	19.8	19.8	19.8	0.99
	1	20.17	21.82	14.52	22.83	18.81	1.85
	2	18.98	17.01	21.73	16.26	15.41	10.61
	3	20.05	17.06	25.34	17.29	17.02	3.24
	Normal	19.6	19.6	19.6	19.6	19.6	1.96
0.10	1	20.02	22.03	12.21	22.34	20.5	2.9
	2	18.82	14.37	22.14	15.83	15.71	13.13
	3	18.23	15.01	23.42	16.26	15.22	11.86
	Normal	19.42	19.42	19.42	19.42	19.42	2.91
0.15	1	20.18	23.14	13.21	23.02	17.31	3.14
	2	17.78	12.23	24.45	12.79	16.81	15.94
	3	20.58	19.32	22.09	16.94	15.73	5.34
	Normal	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25	3.85
0.20	1	20.1	24.1	11.05	23.71	17.14	3.9
	2	12.27	8.34	43.79	4.43	13.35	17.83
	3	20.86	18.97	22.25	16.71	16.9	4.31

表 2 高熵合金二元混合焓

Element	Fe	Co	Cr	Ni	Mn	B
Fe	—	-1	-1	-2	0	-26
Co	—	—	-4	0	-5	-24
Cr	—	—	—	-7	2	-31
Ni	—	—	—	—	-8	-24
Mn	—	—	—	—	—	-32

根据 Zhang 等理论^[15], 由 2 个参数预测高熵合金的相形成规律: 当混合熵-混合焓相互作用 $\Omega \geq 1.1$ 且原子尺寸差 $\delta \leq 6.6\%$ 时, 高熵合金形成简单的固溶体结构, 其具体表达式如下:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (2)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (3)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n (C_i \ln C_i) \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} C_i C_j \quad (5)$$

其中, $\Omega = 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$, C_i, C_j 为合金中某一元素的原子分数, $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 为二元合金混合焓, $(T_m)_i$ 为某一元素的熔点。Zhang 等人^[16]采用原子尺寸差异参数 δ 预测合金的相组成, 但是这个参数不能说明高熵合金溶解度的问题。因此 Wang^[17]等人认为在高熵合金中溶解度的大小是由其组成元素的最大原子半径和最小原子半径的差决定的, 所以提出了一个新的能够反映原子尺寸差对高熵合金固溶度影响的参数 γ :

$$\gamma = \left(1 - \frac{(r_s + r)^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}\right) / \left(1 - \frac{(r_L + r)^2 - \bar{r}^2}{(r_L + \bar{r})^2}\right) \quad (6)$$

其中, $\bar{r}$ 为平均原子半径, r_s, r_L 分别为合金中最大的原子半径值和最小的原子半径值。与 δ 相比, γ 值能很好划分高熵合金中相形成区域。当 $\gamma < 1.175$ 时, 合金将形成固溶相, 而当 $\gamma > 1.175$ 时, 合金将形成包含金属间化合物的多相组织。

由上得出, 当 $\Omega \geq 1.1$ 且 $\gamma < 1.175$ 时会形成单相固溶体^[18]。随硼含量的增加, 高熵合金 FeCrCoNiMnB_x ($x = 0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 Ω 和 γ 的计算值如图 4 所示, $x=0.00$ 和 0.01 时, Ω 和 γ 同时满足 $\Omega \geq 1.1$ 且 $\gamma < 1.175$, 所以 $x=0.01$ 时, B 原子完全固溶到基体中, 如图 3a, 3b 所示, FeCrCoNiMnB_{0.01} 仍是单相固溶体 fcc 结构。随硼含量的继续增加, Ω 不断降低而 γ 逐渐增加。 Ω 仍然满足固溶体形成的标准, 而 γ 却不能满足。这主要是因为 B 原子与其它原子的尺寸差异较大, 即 r_s 与 r_L 差值大, 较大差值会产生严重的晶格畸变, 应变能增加, 固溶体的稳定性降低, 而 (Cr, Fe)₂B 的形成会释放应变能, 增加合金的稳定性。故随硼含量的增加 ($x \geq 0.05$), 高熵合金由 fcc 和 (Cr, Fe)₂B 共同组成, 这与 SEM、XRD、EDS 的测试结果是一致的。

2.3 B 含量对高熵合金力学性能的影响

图 5a 为高熵合金拉伸应力-应变曲线。从图中可以看出, 随 B 含量的增加, 抗拉强度逐渐增大, 延伸率先急剧减小再缓慢增大, 然后又急剧降低。 $x=0.01$ 时, 与未加 B 的合金相比, 抗拉强度增加了 23 MPa, 但是延伸率几乎未变。这是因为 B 原子完全固溶到基体中, 没有形成 (Cr, Fe)₂B (如图 3b 所示), 故 B 起到了固溶强化的作用, 所以强度提高。由于合金仍然由单一的 fcc 相组成, 故延伸率几乎不变。

x 从 0.05 增加到 0.10 时延伸率增加了 4%, 抗拉强度基本保持不变。 x 从 0.10 增加到 0.15 时延伸率降低了 10%, 抗拉强度增加了 20 MPa。 x 从 0.15 增加到 0.20 时延伸率降低了 2.6%, 抗拉强度增加了 36 MPa。

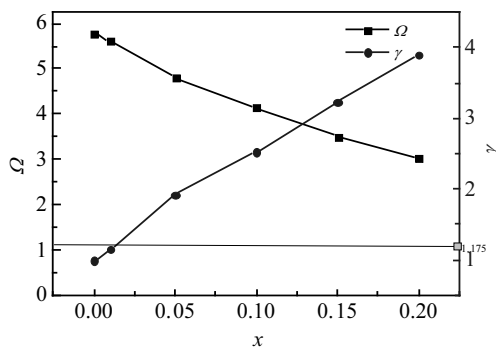


图 4 FeCrCoNiMnB_x ($x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 高熵合金 Ω 和 γ 值

Fig.4 Values of Ω and γ of FeCrCoNiMnB_x high-entropy alloy

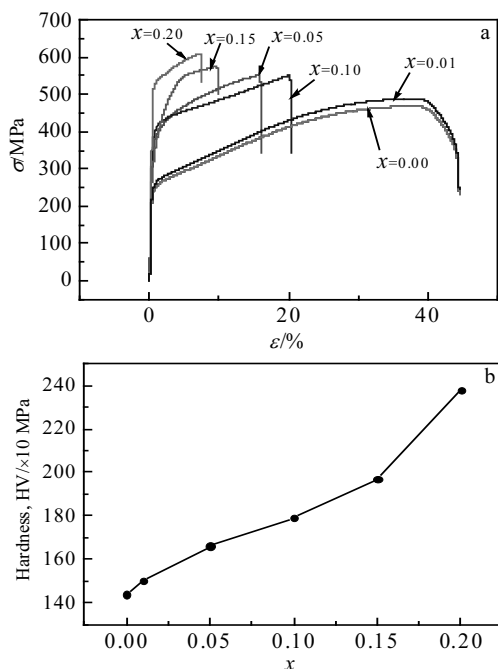


图 5 FeCrCoNiMnB_x ($x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 高熵合金应力-应变曲线和维氏硬度变化

Fig.5 Stress-strain curves (a) and hardness change (b) of high-entropy alloy FeCrCoNiMnB_x ($x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)

x 为 0.20 时抗拉强度达到最大值 610 MPa, 比未加 B 的高熵合金提高了 142 MPa。这主要是因为 x 为 0.20 时形成强度高的硼化物的数量最多, 如图 3f 所示^[19]。

x 为 0.10 时, 与 $x=0.05$ 相比, 高熵合金的抗拉强度基本未变, 但是延伸率从 15.7% 增加到 20%。延伸率增加的主要原因是枝状晶 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 之间析出了较多纳米级颗粒 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$, 如图 3d 中 3 区所示, 含有硼

的金属间化合物属于硬质相, 改变硬质相的形状不仅可以提高强度和硬度还可以增加其塑性。故这些颗粒起到了晶粒细化的作用, 根据 Hall-Petch 理论, 可以推断其综合力学性能较好。所以加入适量的硼元素不仅可以提高强度还可以增加塑性。

图 5b 为高熵合金维氏硬度的变化图。由图可知, 随 B 含量增加, 合金的硬度值逐渐增加。其中 $x \leq 0.15$ 时, 硬度是均匀递增的, 但是 $x=0.20$ 时硬度值增加较多。这是因为, 在 x 为 0.20 时, 高熵合金的硼化物形成量最多, 而硼化物的硬度比较高, Cr_2B 硼化物的 HV 硬度是 20 470 MPa, $(\text{Cr,Fe,Co})_2\text{B}$ 硼化物的 HV 硬度是 9970 MPa^[19], 所以 x 为 0.20 时, 高熵合金 FeCrCoNiMnB_{0.20} 的硬度值增加的最多。

3 结 论

1) B 含量 x 为 0.01 时, B 原子完全固溶到基体中, 合金组织由单一的 fcc 相组成。强度比 FeCrCoNiMn 增加了 23 MPa, 延伸率未变。

2) $x \geq 0.05$ 时, 合金由 fcc 相转变为 fcc+ $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$, 其中 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 由树枝状和纳米级颗粒状组成。

3) x 为 0.10 时, 合金纳米级颗粒状 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 最多, 其延伸率和抗拉强度分别为 20% 和 550 MPa; x 为 0.20 时, 合金的抗拉强度最大, 为 610 MPa, 而延伸率仅 7%。故加入适当含量的 B 可以提高 FeCrCoNiMnB_x 高熵合金的综合力学性能。

参考文献 References

- [1] Chen J, Zhou X Y, Wang W L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 760(5): 15
- [2] Chen J, Yao Z H, Wang X B et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210(1): 136
- [3] Chen J, Niu P Y, Liu Y Z et al. *Materials and Design*[J], 2016, 94(1): 39
- [4] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V et al. *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(9): 4062
- [5] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C et al. *Acta Materialia* [J], 2013, 61(5): 1545
- [6] Liu Yuan(刘 源), Chen Min(陈 敏), Li Yanxiang(李言祥) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [7] Mao Weiqian(毛炜乾), Liu Guizhong(刘贵仲), Guo Jinjie(郭锦杰) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2015, 43(5): 44
- [8] Wang Zhihui(王智慧), Wang Hu(王 虎), He Dingyong(贺定勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(5): 1000

- 料与工程[J], 2015, 44(3): 644
- [9] Chen Guojin (陈国进), Zhang Chong(张冲), Tang Qunhua (唐群华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1418
- [10] Chen Q S, Lu Yiping, Dong Y *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(9): 2958
- [11] Zhang Baosen(张保森), Cheng Jiangbo(程江波), Xu Binshi (徐宾士). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1128
- [12] Liu X, Lei W, Ma L *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(9): 2201
- [13] Li C, Li J C, Zhao M *et al. Materials Science and Technology*[J], 2013, 24(3): 376
- [14] Cai Jianbin(蔡建宾), Wu Yujian(吴宇建), Zhang Dongdong (张冬冬) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2011, 39(4): 37
- [15] Zhang C, Chen G J, Dai P Q *et al. Materials Science and Technology*[J], 2016, 32(16): 1666
- [16] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G *et al. Mrs Communications*[J], 2014, 4(2): 57
- [17] Wang Z, Huang Y, Yang Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 94: 28
- [18] He J Y, Wang H, Huang H L *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 102: 187
- [19] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C *et al. Materials Research Letters*[J], 2015, 3(2): 95

Effect of B Content on Microstructure and Mechanical Properties of FeCrCoNiMn High-Entropy Alloy

Hou Lili, Liang Xiaoyu, Yao Yuhong, Chen Jian, Liu Jiangnan
(Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: High-entropy alloy FeCrCoNiMnB_x ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) was prepared by vacuum arc melting. The microstructure and mechanical properties of FeCrCoNiMnB_x high-entropy alloy were investigated. The results show that the alloy without B addition is composed of cellular crystal with simple fcc structure. When the B content x is more than 0.05, (Cr, Fe)₂B with dendritic and nano granular structures can be observed. With the increase of B content, the tensile strength of the alloy increases gradually. When the B content x is 0.20, the tensile strength of the alloy is 610 MPa, but the elongation is only 7%. Appropriate B addition can improve the comprehensive mechanical properties of high-entropy alloys. When the B content x is 0.10, the tensile strength is 550 MPa, and the elongation is 20%.

Key words: high-entropy alloy; microstructure; tensile properties; hardness

Corresponding author: Chen Jian, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-86173318, E-mail: chenjian@xatu.edu.cn