

退火对液氮轧制 CrCoNi 中熵合金组织与性能的影响

陈今良^{1,2}, 冯中学¹, 易健宏¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

(2. 攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 针对 CrCoNi 中熵合金具有优异的液氮性能, 但其液氮轧制后塑性较差 (<8%) 所带来的难加工问题, 以电弧熔炼铸态 CrCoNi 中熵合金为研究对象, 在液氮 (77 K) 下对 CrCoNi 合金进行 3 道次轧制变形, 总变形量为 50%。随后, 在 650、700、800 °C 下保温 30 min 进行退火。结果表明, CrCoNi 中熵合金经过液氮轧制及随后退火, 未发生物相结构改变。退火后, 变形晶粒发生再结晶而细化, 并产生 $\Sigma 3$ 退火孪晶。随退火温度的升高, 再结晶程度增加, 延伸率提高。通过液氮轧制与中温短时间退火进行性能调控, 可获得强度与韧性匹配的性能, 并提高了热处理工艺效率。

关键词: 液氮轧制; 中熵合金; 组织; 断口形貌; 硬度

中图分类号: TG337

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2182-07

中熵合金 (medium entropy alloys, MEAs) 是基于高熵合金发展而来, 由 3~4 种元素等原子比熔合而成, 与高熵合金类似, 具有独特的“四大效应”^[1-2], 而备受人们关注^[3-5]。以 CrCoNi 为代表的中熵合金的出现及发展, 补充了高熵合金的研究领域, 为高性能材料的开发提供了新的选择和支撑, 特别是拓宽了低温极端材料的研究应用瓶颈。Laplanche 等^[6]发现, CrCoNi 中熵合金比 CrMnFeCoNi 高熵合金更优异强度和塑性。尽管 CrCoNi 合金在低温下具有较大的应用潜力^[7-9], 但如何提升其在低温下的应用及服役性能依然是研究者面临的重要问题^[10-14]。众所周知, CrCoNi 中熵合金因屈服强度不高而严格限制其应用, 而轧制变形是提升材料强度与改善组织均匀性最重要的方法之一, 轧制后, 强度的增加亦会带来塑性下降, 故常采用再结晶退火方式对冷轧变形 CrCoNi 中熵合金进行相应热处理, 得到部分再结晶的异尺寸结构^[15], 以改善材料的韧性。研究发现, CrCoNi 中熵合金经轧制后, 在再结晶温度附近退火可以获得具有较优强度-塑性匹配的异尺寸晶粒, Slone 等^[16]制备的 CrCoNi 中熵合金具有 797 MPa 屈服强度和 19% 均匀伸长率。Wu 等^[17]在 100~700 °C 温度范围内对

CrCoNi 中熵合金退火, 合金表现出优异的抗拉强度和均匀伸长率。宋凌云等^[18]研究了轧制变形后 CrCoNi 中熵合金在 650~900 °C、10~60 min 条件下进行退火, 发现退火参数为 650 °C/20 min 时, 合金具有 987 MPa 屈服强度, 18.6% 均匀伸长率。Praveen 等^[19]对 CrCoNi 中熵合金在温度 600~1000 °C 下, 时间 30、60 min 进行退火, 发现退火参数为 700 °C/60 min 时, 合金得到部分再结晶晶粒, 抗拉强度保持在 847 MPa, 延伸率为 37%。可见, 变形后的 CrCoNi 中熵合金在 600~700 °C、30~60 min 参数进行退火处理, 合金具有最为理想的力学性能。由现有文献可知, 当退火温度过高 (>900 °C) 或保温时间过长 (>60 min) 时, 合金组织容易粗化, 强度下降太快, 当退火温度太低 (<600 °C) 或时间过短 (<10 min) 时, 再结晶不够充分, 延伸率改善不明显, 而当退火温度选择在 600~750 °C, 退火时间选择在 30 min 左右时, 退火对合金的性能调控效果最佳。结合上述分析, 采用 3 道次液氮 (77 K) 轧制后的 CrCoNi 中熵合金, 在 650、700、800 °C 3 种温度, 保温时间为 30 min 下进行再结晶退火, 针对液氮轧制及退火后合金的物相、组织及性能进行检测, 分析了轧制与退火后合金的组织与

收稿日期: 2022-06-15

基金项目: 云南省科技厅面上基金 (908075156031); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目 (2021FTSZ13); 攀枝花学院校级项目 (2021YB009)

作者简介: 陈今良, 男, 1983 年生, 博士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: chenjinliang2011@126.com

性能变化, 为 CrCoNi 中熵合金的变形与高效热处理工艺提供理论支持。

1 实验

采用电弧熔炼技术在高纯氩气的环境下, 将纯 Cr、Co、Ni (99.9%, 质量分数) 金属熔化制得等摩尔比的 CrCoNi 中熵合金铸锭, 为了确保化学成分和微观结构的均匀性, 将铸锭再反复熔炼 4 次, 冷却后得到室温铸锭 (cast)。采用线切割将铸锭分割成 2.0 mm 厚的初始毛坯小块, 轧制前, 试样在液氮 (77 K) 中浸泡 15 min 后, 快速夹持送进轧机, 同时在轧辊上浇淋液氮, 保证轧辊降温, 经过 3 道次轧制后得到最终成品厚度为 1.0 mm, 总变形量为 50%, 轧制后试样标记为 LNTR (liquid nitrogen temperature rolling)。针对变形合金采用 650、700、800 °C 3 种温度, 保温时间为 30 min 进行再结晶退火, 将不同状态的试样进行线切割加工, 待检测。

采用 X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪对合金的物相结构进行分析, 仪器使用 Cu 靶的 $K\alpha$ 射线, 测试电压为 40 kV, 步长为 0.02°, 扫描速度为 6°/min, 扫描角度为 10°~90°。使用型号为 WDW-10E 电子控制万能试验机, 拉伸应变率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 对试样进行室温拉伸试验, 得到工程应力-应变曲线。使用 Gemini SEM 300 型场发射扫描电镜来进行拉伸断口形貌分析。使用 1000#~2000#型号的砂纸细磨, 对试样抛光后使用电解腐蚀的方法进行金相制样, 电解液为 15%硝酸乙醇溶液, 金相腐蚀时间为 50 s, 采用徕卡 DM400 M 型光学显微镜进行金相组织观察。采用牛津 Nordly max3 对合金进行 EBSD 检测。采用 HV-1000STA 显微维氏硬度计对试样进行硬度测试, 试验载荷为 500 g, 加载时间为 15 s, 每个试样测 5 个点, 并以多次测试结果的平均值作为最终硬度值。所有数据曲线采用 Origin 软件作图处理。

2 结果与分析

2.1 物相结构

图 1a 为铸态 (cast)、液氮轧制后 (LNTR)、退火参数分别为 650 °C/30 min、700 °C/30 min、800 °C/30 min 条件下退火后试样 XRD 图谱。可以看出, 铸态、液氮轧制及随后退火后 XRD 图谱均只有 3 个主衍射峰, 经分析可知, 这 3 个峰均属于面心立方结构, 分别对应 (111)、(200) 和 (220) 晶面。液氮轧制后, (200) 晶面峰强度明显减弱, 说明轧制后该晶面晶粒发生了变形, 不再发生择优取向, 经过退火后, (200) 晶面峰强度逐渐恢复, 并增强, 说明经过再结晶退火后, 晶粒又重新发生择优取向。由图 1b

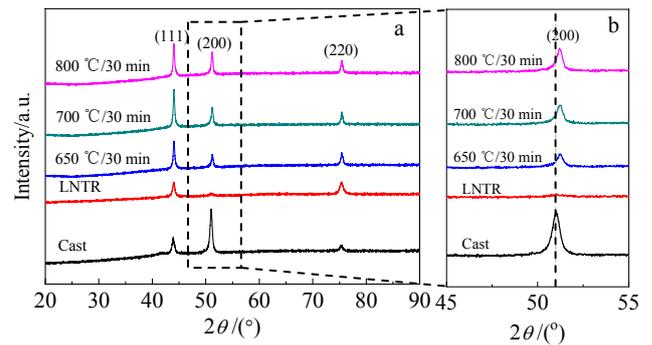


图 1 不同状态下 CrCoNi 中熵合金 XRD 图谱及矩形区域放大图

Fig.1 XRD patterns (a) and enlarged rectangular region (b) of CrCoNi MEAs under different states

可见, 经液氮轧制及再结晶退火后, (200) 晶面对应的衍射峰位发生右偏移, 即衍射角增大, 晶面间距减小, 分析其原因为试样经过液氮轧制后, 晶粒受挤压而细化, 且发生严重的晶格畸变, 导致晶格常数减小。在退火过程中, 首先, 变形晶粒晶界处应力得到消除, 继而发生回复与动态再结晶, 变形晶粒内部应力消除, 畸变效果逐渐消失; 随退火温度的升高, 再结晶程度增加, 晶粒又恢复到变形前水平。综上可知, CrCoNi 中熵合金经过液氮轧制与再结晶退火后, 未发生物相改变, 均为 fcc 单相结构。

2.2 组织结构

图 2 为液氮轧制及不同参数退火后 CrCoNi 中熵合金微观组织。由图可见, 轧制后, 晶粒被拉长, 晶界受挤压而变得模糊, 晶粒平均直径约 200 μm 。合金在 650 °C/30 min 退火后, 如图 2b 所示, 组织中存在再结晶小晶粒和变形大晶粒, 呈不均匀分布, 再结晶首先发生在变形晶粒晶界处及多晶交汇处, 此时的再结晶主要通过晶界凸出方式形核, 随退火温度的升高, 在晶粒内部开始发生再结晶, 此时的再结晶形核方式以亚晶形核进行, 且再结晶数量增多, 如图 2c、2d 所示, 同时发现, 退火后, 组织中出现贯穿整个晶粒的 $\Sigma 3$ 退火孪晶, 如图 2d 中黄色圆圈所示, $\Sigma 3$ 退火孪晶属于生长孪晶, 其形成原因是: 具有较低层错能的面心立方金属退火时, 原子层在晶界角上的堆垛顺序偶然错堆, 从而出现共格生长的退火孪晶^[20]。还可发现, 在退火过程中, 在变形晶粒的缺陷处, 如图 2 中的黑色杂质及孔洞处, 也优先发生再结晶, 原因是在组织缺陷处, 相邻晶粒间畸变能差较大, 晶界迁移驱动力较大, 容易引发再结晶形核。同时, 由图 2 可见, 再结晶发生过程中, 既发生形核, 亦发生晶粒长大,

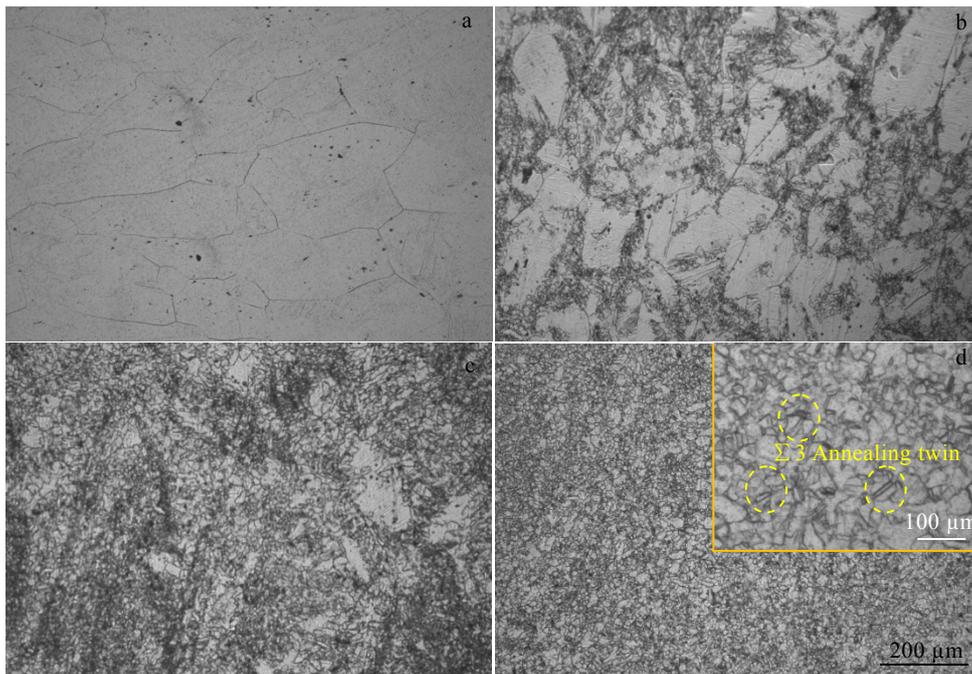


图 2 轧制态及不同退火温度下的 CrCoNi 中熵合金的金相组织

Fig.2 OM microstructures of CrCoNi MEAs rolled (a) and annealed at the temperature of 650 °C (b), 700 °C (c), and 800 °C (d) for 30 min

必然造成再结晶晶粒尺寸不一致, 分布不均匀, 且原有变形晶粒并未完全发生再结晶, 便形成了部分再结晶的异尺寸晶粒分布结构^[16], 由图 2d 可见, 在 800 °C/30 min 再结晶退火后, 变形晶粒几乎都完成了再结晶, 且再结晶晶粒平均尺寸细化到微米级别, 分析其原因是, CrCoNi 中熵合金在液氮温度轧制变形, 产生了纳米孪晶, 纳米孪晶尺寸在纳米级别, 不仅可以提高畸变能, 还能为再结晶晶粒提供形核质点, 从而增加再结晶速率, 即在较短的退火时间内, 便可完成再结晶过程。

图 3 分别为液氮轧制、650 °C/30 min、800 °C/30 min 退火后的 EBSD 照片。由图 3a 反极图 (IPF) 可见, 液氮轧制后, 合金中的变形晶粒粗大。由图 3b 可见, 即内核平均取向差(KAM)图发现, 变形晶粒内的几何必须位错 (GND) 密度高, 在 650 °C/30 min 退火后, 其 IPF 图可见大晶粒为变形晶粒, 小晶粒为再结晶晶粒, 大晶粒内的 GND 较高, 小晶粒的 GND 基本为零, 进一步说明大晶粒为变形后未再结晶晶粒, 小晶粒为再结晶晶粒。当退火参数为 800 °C/30 min 时, 由图 3f 可见, GND 基本为零, 说明变形晶粒几乎全部发生再结晶; 同时, 由孪晶分布图 3g 可发现, 绿色代表孪晶, 退火组织中出现大量均匀分布的退火孪晶, 且为 $\Sigma 3$ 退火孪晶, 这与之前的金相组织特征一致。

2.3 拉伸性能及断口形貌

将轧制及退火态试样切割成标距 $L_0=10$ mm 的非标准试样, 采用应变率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 对试样进行室温拉伸试验, 得到工程应力-应变与加工硬化曲线分别如图 4a、4b 所示。由图 4 可见, 铸态 CrCoNi 中熵合金的抗拉强度仅为 421 MPa, 延伸率约 80%, 经液氮轧制后, 抗拉强度上升到 1312 MPa, 但延伸率不到 8%, 合金经 650 °C/30 min 退火后, 合金的延伸率提升到 40%, 且抗拉强度保持在 973 MPa, 经 800 °C/30 min 退火后, 抗拉强度为 800 MPa, 延伸率进一步提高到 65%。分析其原因, 在液氮条件下, CrCoNi 合金在轧制过程中发生塑性变形, 晶粒被挤压与拉长, 晶粒产生严重的晶格畸变, 产生加工硬化现象, 导致合金强度提高而塑性下降, 即液氮轧制后, 合金的加工硬化率较高, 如图 4b 所示。经过退火后, 合金首先发生回复, 进而发生再结晶, 退火过程消除了变形产生的晶格畸变效应, 消除变形应力, 释放形变储存能, 加工硬化程度明显降低, 即通过液氮轧制与再结晶退火相结合工艺, 能极大地提高 CrCoNi 合金的加工硬化能力, 分析原因有两方面: 一方面, 具有 fcc 结构的 CrCoNi 中熵合金在液氮下层错能较低^[21], 经液氮轧制后, 结构中容易形成层错、纳米孪晶等结构, 而层错和孪晶界能增加位错与畸变的存储量, 提供额外的加工硬化

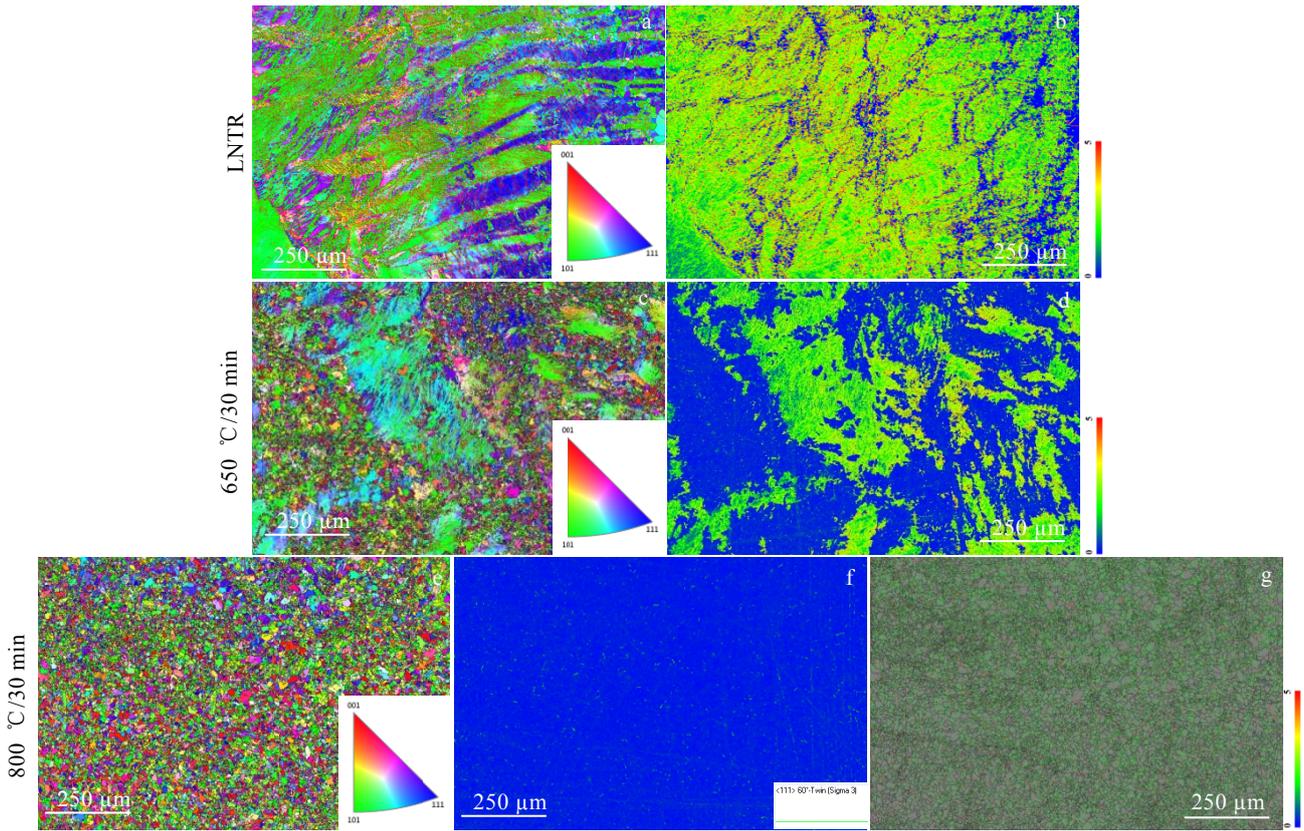


图 3 LNTR、650 °C / 30 min、800 °C / 30 min 退火后 CrCoNi 中熵合金的 EBSD 照片

Fig.3 EBSD images of CrCoNi MEAs in different states: (a, c, e) inverse pole figures; (b, d, f) kernel average misorientations (KAM); (g) distribution of $\Sigma 3$ annealing twins

能力。另一方面，退火后形成的大小异尺寸晶粒，具有较大的应变梯度，有利于提高加工硬化的能力。同时，随退火温度的升高，加工硬化率逐渐降低。从加工硬化率曲线图 4b 中，即液氮轧制后合金加工硬化率曲线放大图可以看出，液氮轧制的加工硬化率曲线分为 3 个阶段：第 1 阶段，加工硬化率随着应变的增加而急剧下降；第 2 阶段，加工硬化率随着应变的增加而上升；第 3 阶段，加工硬化率随着应变的继续增加而降低，最后趋于零，分析 3 个阶段原因：第 1 阶段，属于弹塑性变形阶段，主要由位错滑移主导，此时的滑移或交滑移基本在 $\{111\}$ 面上进行，由于处于塑性变形初期，位错运动的阻力较小，因此，位错可运动很长的距离，甚至到达晶体表面，进行位错增殖，此阶段的加工硬化率很低。第 2 阶段，属于线性硬化阶段，加工硬化率增加有两方面原因：一方面，随变形加剧，导致位错密度增加，位错发生塞积或缠结，滑移变形受阻，即位错强化导致加工硬化率增加；另一方面，CrCoNi 中熵合金低温下层错能较低，孪生变形所需的临界切应力值较小^[22]，滑移受阻后，只能发生孪生变形，过程中产生形变孪晶，引入大量孪晶界。位错运

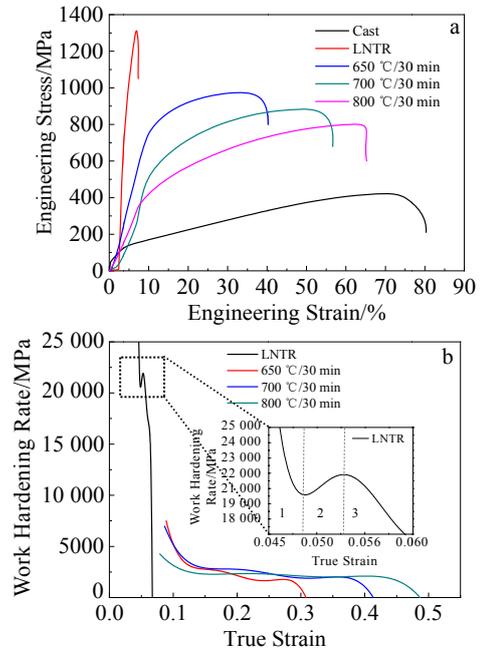


图 4 不同状态下 CrCoNi 中熵合金工程应力-应变曲线与加工硬化率曲线

Fig.4 Engineering stress-strain curves (a) and work hardening rate curves (b) of CrCoNi MEAs in different states

动在孪晶界处进一步受阻，具有动态 Hall-Petch 效应，位错与晶界、孪晶界的交互作用^[23]使得变形更加不易，导致加工硬化率进一步增加。第 3 阶段，属于动态回复硬化阶段，当变形增加到一定程度后，位错与异号螺旋位错发生交滑移绕开阻碍^[24]，并且 2 种位错相遇时会相互抵消，从而使加工硬化率不断降低。综

上所述，液氮轧制后经过 800 °C/30 min 退火后，合金的抗拉强度为 800 MPa，延伸率提升到 65%，合金实现强度与韧性匹配，明显提高了退火工艺效率。

对不同状态的拉伸断口进行 SEM 形貌观察，得到断口形貌及局部放大照片如图 5 所示。由图 5 可见，所有断裂方式均为韧性断裂，断裂面分布明显的韧窝，铸态

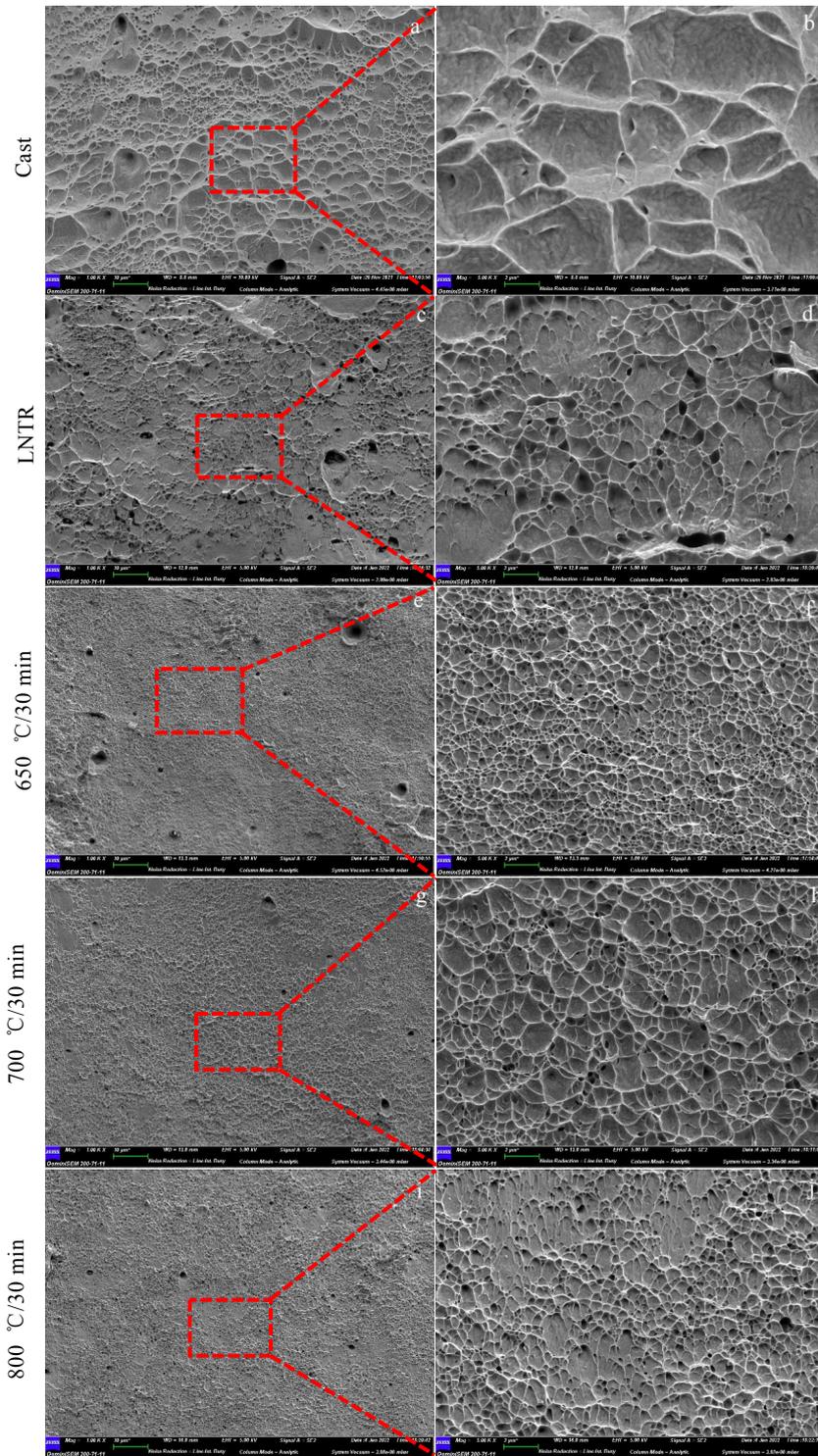


图 5 不同状态下 CrCoNi 中熵合金拉伸断口形貌

Fig.5 Tensile fracture morphologies of CrCoNi MEAs in different states

韧窝尺寸大, 经过液氮轧制后, 韧窝尺寸明显减小, 数量增加。分析其原因: 轧制变形后晶粒被压碎, 晶界数量增加, 经拉伸后, 沿晶界发生断裂, 晶界处便形成韧窝, 但形成韧窝较浅, 故轧制后韧性下降; 经过再结晶退火后, 变形晶粒发生再结晶而细化, 晶粒明显变细、增多, 故韧窝数量大量增加。当退火温度较低时, 韧窝较浅, 随温度增加, 晶粒发生长大, 导致韧窝尺寸变大。不难发现, 随退火温度从 650 °C 升高到 800 °C 时, 晶粒粗化, 细晶强化效果减弱, 导致强度逐渐降低, 而韧窝尺寸增加, 导致延伸率变好, 材料韧性增强。

2.4 硬度

将铸态、液氮轧制态及退火态 CrCoNi 中熵合金进行维氏硬度测试, 得到不同状态下硬度变化曲线如图 6 所示, 由图可见, 铸态合金硬度最低, 硬度值为 1547.52 MPa, 经过液氮轧制后, 合金硬度上升到 4469.29 MPa, 经过 800 °C/30 min 退火后, 硬度下降到 2518.6 MPa。分析其原因: 铸态合金晶粒粗大, 晶界数量少, 不存在加工硬化现象, 其硬度较低; 经过液氮轧制后, 合金产生严重的畸变与加工硬化, 并形成大量的位错与孪晶等缺陷, 造成硬度升高; 当合金退火后, 变形晶粒发生回复与再结晶而软化, 释放应变后的畸变能, 加工硬化消失, 故硬度下降。与铸态合金不同的是, 再结晶退火后, 晶粒数量增加, 晶界数量增多, 晶粒细化, 具有细晶强化效应, 故退火后合金的硬度要高于铸态合金。

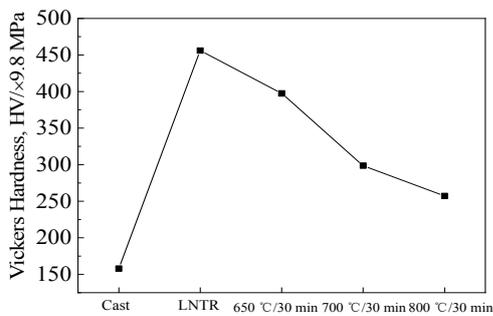


图 6 不同状态 CrCoNi 合金维氏硬度变化曲线

Fig.6 Vickers hardness curves of CrCoNi MEAs in different states

3 结论

1) CrCoNi 中熵合金经液氮 (77 K) 轧制, 随后进行再结晶退火, 合金均无新的物相生成, 未改变 fcc 物相结构, 退火组织中出现 $\Sigma 3$ 退火孪晶。

2) 液氮轧制后的 CrCoNi 中熵合金, 经过 800 °C /30 min 退火后, 基本完成了再结晶过程, 且合金的抗

拉强度为 800 MPa, 延伸率为 65%, 硬度(HV)为 2518.6 MPa, 可见, 通过液氮轧制与中温短时间退火进行性能调控, 可获得强度与韧性匹配的性能, 并提高了热处理工艺效率。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004(6): 299
- [2] Bernd G, Anton H, Kell V S T *et al. Nature Communications*[J], 2016, 17(5): 10
- [3] Miao J, Slone C. E, Smith T M *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 132(15): 35
- [4] Yuan S Q, Gan B, Qian L *et al. Scripta Materialia*[J], 2021, 203: 114117
- [5] Melnick A B, Soolshenko V K. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 694(89): 223
- [6] Laplanche G, Kostka A, Reinhart C *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 128(36): 292
- [7] Zhao Y L, Yang T, Tong Y *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 138(13): 77
- [8] Chang Haitao(畅海涛), Li Wangpeng(李万鹏), Yang Tao(杨涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3274
- [9] Chang Haitao(畅海涛), Huo Xiaofeng(霍晓峰), Li Wanpeng(李万鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3633
- [10] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(15): 1153
- [11] Sun S, Zai W, Chen Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2022, 839: 142 802
- [12] Ding L, Hilhorst A, Idrissi H *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 234: 118 049
- [13] Lv Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智峰), Huang Hailong(黄海龙) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(11): 1553
- [14] Wu Z, Bei H, Otto F *et al. Intermetallics*[J], 2014, 46(6): 131
- [15] Zheng X Y, Xie W B, Zeng L F *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2021, 821: 141 610
- [16] Slone C E, Miao J, George E P *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 165: 496
- [17] Wu Z, Bei H, Pharr G M *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 81: 428
- [18] Song Lingyun(宋凌云), Wang Yanfei(王艳飞), Wang Mingsai(王明赛) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2020, 40(4): 62
- [19] Praveen S, Peuman A R, Jae W B *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106 578

- [20] Shi Xiaohui(石晓辉), Cao Zuhan(曹祖涵), Fan Zhiyuan(范智渊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2536
- [21] He H Y, Naeem M, Zhang F *et al. Nano Letters*[J], 2021, 21(3): 1419
- [22] Heczko M, Mazánová V, Slone C E *et al. Scripta Materialia*[J], 2021, 202: 113 985
- [23] Jiang K, Gan B, Li J G *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2021, 816: 141 298
- [24] Wu Y Z, Zhang C Y, Liu J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2022, 32: 1559

Effects of Annealing on Microstructure and Properties of CrCoNi Medium Entropy Alloy After Liquid Nitrogen Temperature Rolling

Chen Jinliang^{1,2}, Feng Zhongxue¹, Yi Jianhong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Institute of Vanadium and Titanium of Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The medium entropy alloy of CrCoNi has excellent low temperature properties, but its plasticity is poor (<8%) after liquid nitrogen temperature rolling. In this research, arc-melted cast CrCoNi entropy alloy was rolled under liquid nitrogen at 77 K. The total deformation of CrCoNi alloy was 50% after three passes rolling. Then, annealing was carried out at 650, 700 and 800 °C for 30 min. The results show that after rolling and annealing, phase structure of CrCoNi medium entropy alloy does not change. After annealing, the deformed grains become finer and $\Sigma 3$ annealing twins occur. With the increase in annealing temperature, the number of recrystallized grains increases and the elongation increases. It can be concluded that through the cold rolling and medium temperature annealing in a short time to control the properties the strength and toughness can be matched. And the efficiency of heat treatment process is improved.

Key words: liquid nitrogen temperature rolling; medium entropy alloy; microstructure; fracture morphology; hardness

Corresponding author: Yi Jianhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: yijianhong@kmust.edu.cn