2018年1月 January 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.01.16

准静态拉伸过程中 CoCrFeMnNi 高熵合金显微组织的演变



蔡小勇¹,唐群华²,戴品强^{1,3,4}

(1. 福州大学 材料科学与工程学院,福州 350116;
2. 莆田学院 机电工程学院,莆田 351100;
3. 福建工程学院 材料科学与工程学院,福州 350118;
4. 福建工程学院 福建省新材料制备与成形技术重点实验室,福州 350118)

摘 要:采用电子背散射衍射技术,研究室温下 CoCrFeMnNi 高熵合金在准静态单向拉伸(应变速率为1×10⁻¹ s⁻¹) 过程中显微组织的演变。结果表明:合金的变形机制主要是位错的滑移,同时伴随着少量的孪生。当应变约为0.81% 时,合金开始出现新的 Σ3 孪晶界。晶向(001)附近的拉伸轴向(001)方向转动,形成弱的(001)//RD 丝织构,符合 Toylor 模型,晶粒拉伸轴向(001)--(111)连线转动,符合 Sachs 模型。晶粒尺寸显著影响晶粒的转动速率,小尺寸 晶粒转动最快,大尺寸晶粒次之,中等尺寸晶粒转动最慢。晶粒 Schmid 因子越大,晶粒的转动越快。

关键词: 高熵合金; 背散射电子衍射; 微观组织; 准静态拉伸; 晶粒转动 文章编号: 1004-0609(2018)-01-0135-07 中图分类号: TG115

文献标志码:A

多主元高熵合金由 5 种或 5 种以上主元按照等原 子比或近等原子比设计的一类新型合金。由于高熵效 应,高熵合金倾向于形成简单固溶体结构,而不出现 复杂的金属间化合物^[1]。传统的合金设计理念认为, 合金组成元素越多,越容易形成脆性金属间化合物等 复杂相,造成合金分析和应用困难。因此,高熵合金 理论的提出,被认为合金化理论的重大突破之一^[2]。 与传统合金相比,高熵合金具有高硬度、高耐磨性、 优异的高温强度和良好的低温韧性等优越性能^[3-7]。

近年来,CoCrFeMnNi 高熵合金由于具有简单晶体结构和优异的力学性能,吸引了材料研究学者的广泛关注^[8-14]。例如,CANTOR 等^[15]首次报道了CoCrFeMnNi 合金,发现这种合金由单一的面心立方结构(fcc)固溶体相组成,且具有良好的热力学稳定性和优秀的延展性;STEPANOV等^[16]发现 80%轧制后CoCrFeMnNi 合金在77和293K的抗拉强度可分别高达1500和1200 MPa;HE等^[17]发现CoCrFeMnNi 合金在1023~1123 K的实验环境中,高应变速率下的变形机制主要是位错攀移,低应变速率下的变形机制主要是位错滑移;OTTO等^[6]发现CoCrFeMnNi 合金在77K时,拉伸过程中产生纳米孪晶,合金变形机制由室温下位错滑移变成位错滑移和孪生,合金抗拉强度

增加。目前,关于 CoCrFeMnNi 合金的研究主要集中 不同实验条件下的力学性能分析,而对于合金变形过 程中微观组织的研究较少涉及。因此,本文作者采用 电子背散射衍射(EBSD)技术,对 CoCrFeMnNi 合金在 准静态拉伸过程中微观组织的演变进行研究。

1 实验

选用纯度大于 99.9%的 Co、Cr、Fe、Mn 和 Ni 金属原料,通过真空悬浮感应熔炼法制备等原子比 CoCrFeMnNi 合金。从铸锭中切割出 15 mm×20 mm×40 mm 的试样块,在室温下对试样块进行压下 量为 90%的轧制,随后进行 800 ℃、1 h 的再结晶退 火。从退火试样中沿着轧制方向切割出如图 1 所示拉 伸试样,标距长 10 mm,厚 1 mm,宽 2 mm。以拉伸 试样本身建立参考坐标系,轧制方向为 RD,横向为 TD,法向为 ND。对拉伸试样的 ND×RD 面进行电化 学抛光,获得光滑且无表面应力的区域。

准静态拉伸指应变速率为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ 的拉伸。 室温下准静态拉伸试验采用 Instron1185 型万能拉伸 试验机,应变速率为 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在拉伸应变约为

收稿日期: 2016-10-12; 修订日期: 2017-04-17

基金项目: 福建省高校产学合作项目(2014H6005)

通信作者: 戴品强, 教授, 博士; 电话: 0591-22863456; E-mail: pqdai@126.com



图1 拉伸样品尺寸

Fig. 1 Dimensions of tensile samples (Unit: mm)

0.81%、4.10%、6.32%和12.01%时,这些应变均属于 同一样品上拉伸所得,采用 FEI Zeiss supra55 场发射 扫描电镜配置的 EBSD 系统对抛光区域进行测量,步 长为 0.3μm,并采用 Channel5.0 软件进行分析。采用 中心点平均取向差(Kernal Average Misorientation, KAM)法对 EBSD 数据进行重构。重构出来的 KAM 图 可直接反映晶粒内各个位置的应变(位错)分布。

2 结果与分析

2.1 变形机制

图 2 所示为试样不同拉伸应变量下组织的 KAM 分布图(含 Σ3 孪晶界分布)。由图 2(a)可以看出,拉伸 前试样存在大量 Σ3 孪晶界,这主要是由于 CoCrFeMnNi 合金具有较低的堆垛层错能,退火后易

生成孪晶^[6]。由图 2(a)、(b)和(c)左下角白色箭头指示 可以看出: 拉伸前, 该区域没有 Σ3 孪晶界; 当应变 为 0.81%时,开始出现 Σ3 孪晶界,即出现变形孪晶; 在应变达到 4.10%时,Σ3 孪晶界贯穿晶粒。同时,箭 头指示出现 Σ3 孪晶界的区域,在拉伸变形前有大量 位错堆积,且堆积形状与孪晶相似,均为条状。现有 的孪晶形成理论中,认为退火孪晶是在一条迁移的晶 界后面,由于生长原因,肖克利不全位错环在连续的 (111)面上形核,然后由于不全位错之间互相排斥使层 错长大形成了退火孪晶^[18]。因此,图 2(a)中箭头指示 晶粒上的条状堆积位错可能为退火过程中残留的肖克 利不全位错,后续拉伸变形可促进肖克利不全位错叠 加,从而造成的形变孪晶,见图 2(b)和 2(c)箭头指示 位置。此外,本文作者课题组的前期实验表明, CoCrFeMnNi 高熵合金在应变速率为 1×10⁻³ s⁻¹时, 合金是通过滑移而非孪生方式协调其拉伸变形[19]。综 上所述可知,条状堆积的位错和高的应变速率(1×10⁻¹ s⁻¹)是促进该合金形变孪晶生成的原因之一。如图 2 所示,在应变量为 0~6.32%时,随着拉伸应变量的增 加, 晶粒内位错通过滑移在晶界附近堆积, 晶粒内部位 错减少。这表明 CoCrFeMnNi 合金在准静态下拉伸变 形的机制主要是位错的滑移,同时伴随着少量的孪生。

2.2 晶粒取向变化

图 3 所示为试样在不同拉伸应变量下取向成像图 (OIM)和基于 RD 方向的反极图。其中,图 3(a)、(c)、



图 2 不同拉伸应变量下样品的 KAM 分布图(含 Σ3 晶界分布)

Fig. 2 KAM images of samples (including Σ 3 twinning boundary) at different tensile strains: (a) ε =0; (b) ε =0.81%; (c) ε =4.10%; (d) ε =6.32%; (e) ε =12.01%

(e)、(g)和(i)为 OIM 图,以彩色表征晶粒取向;图 3(b)、 (d)、(f)、(h)和(j)为反极图。如图 3(b)所示,拉伸变形前,晶粒与轧向平行的晶向的极点主要分布于 RD 反极图的中部,且在(001)-(111)线附近有明显的聚集。比较图 3(d)、(f)、(h)和(j)可以看出,随着拉伸应变量的增加中部的极点向(001)-(111)线聚集,这说明拉伸过程中晶粒的拉伸轴是向(001)-(111)线转动,符合 Sachs 模型。图 2(j)中(001)出现等高线,表明晶向(001) 附近的拉伸轴向(001)方向转动,形成弱的(001)//RD 丝 织构,符合 Taylor 模型。

从图 3(a)、(c)、(e)、(g)和(i)可以看出,随着拉伸 应变量的增加,晶粒沿拉伸方向伸长,成扁平状,且 各个晶粒取向发生不同程度的转动。图 4(a)所示为试 样拉伸前的取向成像图,图 4(b)所示为试样拉伸前的 Schmid 因子(取向因子)成像图。为了研究不同尺寸晶 粒的转动,从图 4(a)中选取 6 个尺寸不同且 Schmid 因子接近的晶粒进行观察,为了排除孪晶对晶粒的影 响,这些晶粒都不含孪晶。

表1和2所示为晶粒1~6在不同拉伸应变量下的 晶体学信息,包括欧拉角、Schmid因子、晶粒尺寸和



Fig. 3 OIM images and inverse pole figures of samples at different tensile strains: OIM image: (a) ε =0; (c) ε =0.81%; (e) ε =4.10%; (g) ε =6.32%; (i) ε =12.01%; Inverse pole figure: (b) ε =0; (d) ε =0.81%; (f) ε =4.10%; (h) ε =6.32%; (j) ε =12.01%

角轴对。其中,中心点欧拉角的获得是基于晶粒在不同拉伸应变量下的中心点取向,即采用晶粒中心点取向,代表晶粒的平均取向。为了研究晶粒 1~6 取向变化,将取向欧拉角变化换算为角轴对(见表 2)。另外,通过软件还能获得如表 2 中各晶粒拉伸前的 *m*_s(Schmid 因子)和晶粒尺寸。从表 2 中可以看出,晶粒 1 的尺寸最大,晶粒 2 和晶粒 3 次之,晶粒 4、5 和 6 尺寸接近,但比晶粒 1~3 小很多,为了方便讨论,将晶粒尺寸在 10 μm 左右的晶粒视为大晶粒(即晶粒 1 为大晶粒);将晶粒尺寸在 6 μm 左右的晶粒视为中等晶粒(即晶粒 2 和 3 为中等晶粒);将晶粒尺寸在 2 μm 左右的晶粒视为中等晶粒(即晶粒 4、5 和 6 为小晶粒)。

比较 Schmid 因子接近的大晶粒、中等晶粒和小 晶粒角轴对,即比较晶粒 1~5,发现当拉伸应变量为 0.81%时,这 3 种晶粒转动无明显规律。当拉伸应变 量为 12.01%时,晶粒转动速率由快到慢依次为小晶 粒、大晶粒、中等晶粒;比较 3 个小晶粒,发现晶粒 6 的 Schmid 因子最小,当应变量为 12.01%时,转动 角度最小。

为了更加直观判断晶粒转动的快慢,选取晶粒1、 2和4来分别表征大晶粒、中等晶粒和小晶粒,获得 晶粒在不同拉伸应变量下的反极图,如图5所示。比

表1 不同拉伸应变量下晶粒中心点的欧拉角

Ta	bl	le	1	Mie	dpoint	Euler	angl	le of	grains	at	diff	erent	tensile	e strai	ns
----	----	----	---	-----	--------	-------	------	-------	--------	----	------	-------	---------	---------	----

较图 5(a)、(b)和(c)可知, 晶粒 1、2 和 4 拉伸轴向 (001)-(111)连线转动, 这与上文所述拉伸轴转动方向 相一致, 此外, 大晶粒 1 和小晶粒 4 的拉伸轴转动明

图 4 拉伸前样品的取向成像图和 Schmid 因子成像图 Fig. 4 Orientation micrographs of sample and Schmid factor of sample before tensile strains

Grain	Midpoint Euler angle/(°)							
No.	Before tensile	0.81%	4.10%	6.32%	12.01%			
1	(22.2,33.9,48.4)	(24.1,33.5,47.6)	(26.1,34.0,47.2)	(29.5,33.4,45.4)	(30.2,34.4,46.1)			
2	(204.1,43.5,69.4)	(204.0,43.8,69.6)	(205.2,43.3,68.5)	(206.4,44.1,67.8)	(203.6,44.0,69.7)			
3	(161.3,45.8,62.3)	(161.6,46.6,61.6)	(158.9,46.7,64.0)	(159.5,47.9,63.2)	(155.0,46.3,66.5)			
4	(349.9,24.2,86.5)	(349.2,23.8,87.5)	(344.5,25.1,3.0)	(340.7,25.6,7.9)	(336.1,28.5,12.2)			
5	(202.7,26.4,73.4)	(202.5,27.4,72.7)	(202.5,27.5,71.1)	(202.0,28.6,70.3)	(197.2,26.3,70.2)			
6	(71.4,32.8,70.5)	(73.1,32.1,68.4)	(69.9,33.6,71.4)	(68.5,33.9,72.5)	(63.4,35.6,75.5)			

表2 不同拉伸应变量下晶粒的晶体学信息

Grain			Angle pair						
No.	m _s	Grain size/µm	0-0.81%	0-4.10%	0-6.32%	0-12.01%			
1	0.49	10.78	1.4°[-3,2,3]	3.0°[-3,-2,3]	5.1°[-1,1,1]	6.3°[-3,-2,3]			
2	0.49	6.50	0.4°[-3,-6,2]	0.8°[-3,1,4]	1.8°[-1,0,0]	0.6°[4,0,-1]			
3	0.45	5.65	1.0°[1,1,-1]	2.0°[-3,0,2]	2.5°[7,0,-1]	4.6°[-2,0,3]			
4	0.48	1.67	0.6°[1,-1,-1]	2.9°[-5,2,-3]	5.2°[3,1,2]	8.2°[-2,1,-1]			
5	0.47	1.74	1.3°[5,1,-4]	2.7°[1,0,-2]	4.3°[-2,1,0]	8.5°[3,0,-1]			
6	0.33	2.36	1.3°[-2,-2,3]	1.2°[-5,-3,2]	2.0°[-3,4,1]	5.5°[2,3,-1]			

图 5 不同拉伸应变量下晶粒 1、2 和 4 的反极图

Fig. 5 Inverse pole figures of grains at different tensile strains: (a) Grain 1; (b) Grain 2; (c) Grain 3

显,中等晶粒 2 的拉伸轴转动较小。根据 Hall-Petch 公式,多晶体材料的强度随晶粒细化而提高。晶粒越 大起始塑变抗力越小,晶粒越大越容易发生变形。但 在塑性变形过程中,由于较大晶粒容易变形,小晶粒 不易变形,在局部区域可能由于小晶粒阻碍大晶粒变 形,大晶粒对小晶粒施加一定的外力,导致小晶粒附 近产生应力集中,促进小晶粒变形,晶粒转动加快。 综上所述,当 Schmid 因子大小相当,小晶粒转动最 快,大晶粒次之,中等晶粒转动最慢;当晶粒尺寸大 小相当且 Schmid 因子相差较大时, Schmid 因子较大 的晶粒转动快, Schmid 因子较小的晶粒转动慢,符合 Schmid 定律。

3 结论

 CoCrFeMnNi 高熵合金在准静态拉伸时,当合 金的应变为 0.81%时,合金开始出现新的 Σ3 孪晶界。
 合金的变形机制主要是位错的滑移,同时,伴随着少量的孪生。

2) 当合金的应变为 0~12.01%时, 晶粒的拉伸轴 主要向(001)-(111)连线转动, 符合 Sachs 模型; 晶向 (001)附近的拉伸轴向(001)方向转动,形成弱的(001)//RD 丝织构,符合 Taylor 模型。

3) 当 Schmid 因子大小相当时,小晶粒转动最快, 大晶粒次之,中等晶粒转动最慢;当晶粒尺寸大小相 当时, Schmid 因子较大的晶粒转动快, Schmid 因子 较小的晶粒转动慢,晶粒转动符合 Schmid 定律。

REFERENCES

- YEH J W, CHEN S K, LIN S J, GAN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299–303.
- [2] 隋艳伟,陈 霄,戚继球,何业增,孙 智. 多主元高熵合金的研究现状与应用展望[J].功能材料,2016,47(5):50-54.
 SUI Yan-wei, CHEN Xiao, WEI Ji-qiu, HE Ye-zeng, SUN Zhi. Research progress of high-entropy alloys with multi-principal elements and its prospective application[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(5): 50-54.
- [3] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, MIRACLE D B. Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25, and V20Nb20Mo20Ta20W20, refractory high entropy alloys[J].

Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.

- [4] GALI A, GEORGE E P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2013, 39(4): 74–78.
- [5] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D, WOODWARD C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 565(5): 51–62.
- [6] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, BEI H, EGGELER G, GEORGE E P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5743–5755.
- [7] KUZNETSOV A V, SHAYSULTANOV D G, STEPANOV N D, SALISHCHEV G A, SENKOV O N. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions[J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 533(1): 107–118.
- [8] MA D, GRABOWSKI B, KÖRMANN F, NEUGEBAUER J, RAABE D. Ab initio, thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one[J]. Acta Materialia, 2015, 100: 90–97.
- [9] WILSON P, FIELD R, KAUFMAN M. The use of diffusion multiples to examine the compositional dependence of phase stability and hardness of the Co-Cr-Fe-Mn-Ni high entropy alloy system[J]. Intermetallics, 2016, 75: 15–24.
- [10] 霍文燚. 06Cr19Ni10 表面氩弧熔覆 CoCrFeMnNi 系高熵合金 涂层研究[D]. 辽宁: 辽宁工程技术大学, 2015.
 HUO Wen-yi. Investigation of CoCrFeMnNi system high-entropy alloy coatings by tungsten inert gas cladding on 06Cr19Nil0 steel[D]. Liaoning: Liaoning Technical University, 2015.
- [11] MA D, YAO M, PRADEEP K G, TASAN C C, SPRINGER H, RAABE D. Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 98: 288–296.
- [12] 刘玉林,罗永春,赵 丹,张国庆,康 龙.高熵合金
 (CoCrFeMnNi)/铜真空扩散连接的界面行为及接头性能研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(2): 84-91.

LIU Yu-lin, LUO Yong-chun, ZHAO Dan, ZHANG Guo-qing, KANG Long. Interfacial behavior and joint performance of high-entropy alloy CoCrFeMnNi and pure cu joints obtained by vacuum diffusion welding[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(2): 84–91.

- [13] OTTO F, HANOLD N L, GEORGE E P. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries[J]. Intermetallics, 2014, 54(18): 39–48.
- [14] 刘玉林,罗永春,石彦彦. 高熵合金 CoCrFeMnNi/不锈钢真 空扩散焊[J]. 电焊机, 2016, 46(12): 122-127.
 LIU Yu-lin, LUO Yong-chun, SHI Yan-yan. Vacuum diffusion welding between CoCrFeMnNi high entropy and stainless steel[J]. Electric Welding Machine, 2016, 46(12): 122-127.
- [15] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375/377(1): 213–218.
- [16] STEPANOV N, TIKHONOVSKY M, YURCHENKO N, ZYABKIN D, KLIMOVA M, ZHEREBTSOV S, SALISHCHEV G. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2015, 59: 8–17.
- [17] HE J Y, ZHU C, ZHOU D Q, LIU W H, NIEH T G, LU Z P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures[J]. Intermetallics, 2014, 55(2): 9–14.
- [18] MAHAJAN S, PANDE C S, IMAM M A, RATH B B. Formation of annealing twins in f.c.c. crystals[J]. Acta Materialia, 1997, 45(6): 2633–2638.
- [19] 唐群华,戴品强. CoCrFeMnNi 高熵合金单向拉伸的组织和取 向演变[J]. 塑性工程学报, 2016, 23(1): 99-103.
 TANG Qun-hua, DAI Pin-qiang. Microstructure and grain orientation evolution of CoCrFeMnNi high-entropy alloy during uniaxial tensile deformation[J].Journal of Plasticity Engineering, 2016, 23(1): 99-103.

Microstructure evolution of CoCrFeMnNi high-entropy alloy during quasi-static tensile

CAI Xiao-yong¹, TANG Qun-hua², DAI Pin-qiang^{1, 3, 4}

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Putian University, Putian 351100, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

4. Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Materials Processing and Application,

Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: The evolution of microstructure of CoCrFeMnNi high-entropy alloy during quasi-static tensile (strain rate $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) were investigated using electron backscatter diffraction technology. The results show that the dominant deformation mechanism is dislocation gliding, which is accompanied with less twinning. The alloy generates new $\Sigma 3$ twin boundaries when the strains is 0.81%. The tensile axes close to $\langle 001 \rangle$ rotate toward $\langle 001 \rangle$ and form a weak $\langle 001 \rangle //\text{RD}$ fiber texture following Toylor model. The tensile axes rotate to the line of $\langle 001 \rangle - \langle 111 \rangle$ following Sachs model, the grain size influences the rotational speed of grains. The rotational speed of small grain is the fastest than big grains and medium grains, and the medium grain is the slowest than other grains. The bigger Schmid factor of grain is, the faster grain rotation is.

Key words: high-entropy alloy; electron backscatter diffraction technology; microstructure; quasi-static tensile; grain rotation

Foundation item: Project(2014H6005) supported by the Major Industry-academy Cooperation of Fujian Province, China Received date: 2016-10-12; Accepted date: 2017-04-17

Corresponding author: DAI Pin-qiang; Tel: +86-591-22863456; E-mail: pqdai@126.com

(编辑 李艳红)