



# 铸态和退火态 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 高熵合金的组织与性能

蒋淑英, 林志峰, 许红明

(中国石油大学(华东) 机电工程学院, 青岛 266580)

**摘要:** 采用真空电弧熔炼法熔炼出  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  高熵合金, 并在 600、800 和 1000 °C 下进行真空退火热处理。利用 X 射线衍射仪(XRD)、光学显微镜(OM)、电子探针(EPMA)、硬度计、万能试验机以及电化学工作站对合金铸态和不同温度退火态的微观组织、硬度、压缩力学性能以及在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性进行研究。组织分析表明: 铸态和退火态的  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金均由富(Cr, Fe)的 FCC、富(Al, Ni, Ti)的 BCC 和  $\sigma$  三相组成, 但退火处理使合金的组织形貌和各相的相对含量发生了改变, 铸态下的粗大白色 FCC 柱状晶转变为细小的 FCC+BCC+ $\sigma$  的混合组织; 随着退火温度的升高, BCC 和  $\sigma$  相含量增加。800 °C 退火态合金成分均匀性最好, 1000 °C 退火态合金由于退火温度过高, 组织粗大, 元素偏析重新加剧。硬度试验和压缩试验结果表明: 合金在铸态和 3 种温度退火态下的硬度都较高, 表现出良好的抗回火软化能力; 800 °C 退火态合金中由于 BCC 和  $\sigma$  相的增加, 其硬度和屈服强度最高, 但塑性最差。1000 °C 退火态合金由于大量  $\sigma$  相的析出以及组织粗大, 其屈服强度、断裂强度和压缩应变率都急剧降低。600 °C 退火态合金具有理想的 FCC、BCC 和  $\sigma$  相的组成含量, 其综合力学性能最好。电化学腐蚀试验表明: 铸态和 3 种温度退火态的合金在 3.5% NaCl 溶液中都表现出良好的耐蚀性, 800 °C 退火态合金由于其成分均匀性最好, 耐蚀性最好。

**关键词:** 高熵合金; 退火; 组织结构; 力学性能; 耐蚀性

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0326-08

中图分类号: TG113

文献标志码: A

传统合金以一种或两种元素为主组元, 而后加入其他少量元素来改善其组织和性能。2004 年, 台湾学者叶均蔚等<sup>[1]</sup>正式提出多主元高熵合金的概念, 所谓多主元高熵合金即合金中主要元素种类大于 5 种但不超过 13 种, 每种元素的摩尔分数在 5%~35% 之间。由于在高熵合金中混合熵占主导地位, 且熵值远高于传统合金的, 所以通常情况下容易形成固溶体, 其组织更容易产生纳米晶体, 甚至于形成非晶体<sup>[2-3]</sup>。因此, 通过成分优化设计可使高熵合金在性能上比传统合金具有更大的优势<sup>[4]</sup>, 例如高硬度、高强度和高韧性<sup>[5-9]</sup>、优良的热稳定性<sup>[10-11]</sup>、耐高温氧化性<sup>[12-17]</sup>、耐磨损性<sup>[18-19]</sup>和耐腐蚀性<sup>[20-22]</sup>, 可以很好地弥补块体非晶合金应用中的室温脆性大和无法高温使用的缺点。

在元素周期表中, Co、Cr、Fe、Ni 同属第四周期过渡族元素, 具有相近的原子半径和电负性, 容易形成简单固溶体结构。Al、Ti 同属轻金属元素, 都具有较大的原子半径, 固溶后可以起到很好的固溶强化效应, 此外, Al 容易使合金表面生成致密的氧化膜, 而

Ti 在海水中有很好的耐蚀性。因此,  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiTi}_y$  系列高熵合金受到了广泛研究<sup>[10-11, 18, 21, 23-25]</sup>。WANG 等<sup>[10]</sup>发现, 在  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  中 Al 含量太高会导致 BCC 和 B2 结构形成, 使合金的延性极大地降低。ZHOU 等<sup>[24]</sup>发现在  $\text{AlCoCrFeNiTi}_x$  中 Ti 含量太高会导致 Laves 相形成, 将使合金的脆性增大。本文作者为了减少  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiTi}_y$  合金中 B2 相和 Laves 相的生成, 获得具有良好力学性能和耐蚀性能的合金, 选择了  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  的合金配方, 用非自耗真空电弧熔炼法制备出  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  高熵合金, 并在不同的退火温度下对其进行真空退火处理, 研究退火温度对合金的组织结构、力学性能和耐蚀性能的影响。

## 1 实验

试验中所用的原料是纯度为 99.9%~99.99% 的 Co、Cr、Fe、Ni、Al、Ti 金属粉末, 按配方精确称量

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016EMM22)

收稿日期: 2018-01-15; 修订日期: 2018-04-20

通信作者: 蒋淑英, 副教授, 博士; 电话: 13854684419; E-mail: jsysyl225@163.com

后充分搅拌均匀, 利用 769YP-40 型粉末压片机加压到 20 MPa 压制成长柱状待熔炼。将试样放入 WK-II 型非自耗真空电弧熔炼炉内, 抽真空至  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa 后通入高纯氩气点弧熔炼, 熔炼电流 130 A, 熔炼时间约 1 min, 熔炼过程中通冷却水冷却。每个试样反复熔炼 5 次, 以使合金内部成分均匀。

熔炼后的试样分为 4 组, 一组为铸态, 其余 3 组分别在 NBD-T 系列管式高温真空烧结炉内进行 600、800 和 1000 °C 真空退火处理, 保温时间为 10 h, 随炉冷却。

采用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)、LJ-JX2030 型金相显微镜和 JXA-8230 型电子探针针对铸态和不同温度退火态的试样的相结构、微观组织形貌和成分分布进行分析, XRD 扫描范围为  $10^\circ \sim 100^\circ$ , 每个试样扫描所需时间为 10 min。

采用 HV-1000A 型维氏硬度计对铸态和不同温度退火态的合金室温硬度进行测试, 载荷为 9.8 N, 负载时间为 15 s, 每个试样取 5 个点测试, 求取平均值。因本次试验样品为钮扣锭, 因此, 采用压缩试验测试合金试样的室温力学性能。在压缩试验中为了防止试样失稳, 试样的宽度和高度的比例应在 1.5~2 之间, 所以将试样切割为  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的长方体。在 WDW-300E 万能试验机上完成室温压缩试验, 加载速率为 0.2 mm/s。

利用 CS310 电化学工作站, 采用三电极体系, 在室温下测试合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。参比电极为甘汞电极, 工作电极是合金试样, 同时采用较大面积的辅助电极(Pt 片制成), 以减少溶液欧姆阻抗对实验结果的干扰。将试样、参比电极、辅助电极连接好导线后, 用保鲜膜将烧杯瓶口与塞子连接处密封, 然后开始进行电化学腐蚀实验, 在开路电位稳定后开始测量极化曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铸态和退火态 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 组织结构分析

图 1 所示为  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金在铸态和 3 种温度退火态的 XRD 谱, 通过 XRD 谱与标准 PDF 数据库对比后发现, 铸态和 3 种温度退火态下的  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金均由 FCC 相、BCC 相和  $\sigma$  相三相组成, FCC 相的衍射峰强度最高, 其次是 BCC 相,  $\sigma$  相衍射峰强度最弱, 说明在铸态和 3 种温度退火态下 FCC 相均为主相。

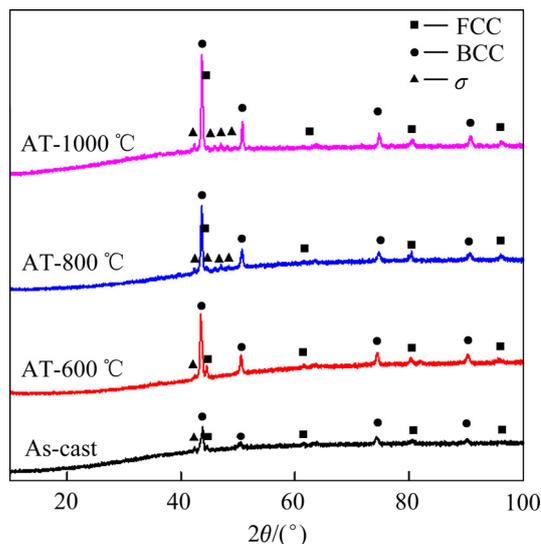


图 1 铸态和退火态  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy (AT: Annealing treatment)

于源等<sup>[26]</sup>、王毅飞等<sup>[27]</sup>在对  $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$  和  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$  高熵合金的研究中也发现了与图 1 具有相同衍射峰分布的  $\sigma$  相, 对比 XRD 标准卡片, 发现  $\sigma$  相与  $\text{Cr}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}$  相衍射峰对应。从图 1 的 XRD 谱可以看出, 随着退火温度的升高, BCC 相和  $\sigma$  相衍射峰的相对强度增加, 尤其是 800 °C 和 1000 °C 退火态下 BCC 相和  $\sigma$  相衍射峰的相对强度增幅明显。这说明在 800 °C 和 1000 °C 退火态合金中 BCC 相和  $\sigma$  相的含量增加明显, 同时 FCC 相的含量减少。随着退火温度的升高, FCC 相衍射峰的相对强度虽然减少, 但绝对强度增加, 这是由于铸态合金在水冷铜坩埚的快速冷凝导致合金产生大量的位错、空位以及过饱和, 晶格畸变严重, 使得漫反射效应增强, 衍射峰强度低, 而合金退火过程为元素扩散提供了足够能量, 使元素之间的扩散和置换加强。随着 BCC 相和  $\sigma$  相的进一步析出, FCC 固溶体过饱和度和缺陷减少, 晶格畸变减轻, 漫反射效应减弱, 从而衍射峰的绝对强度增加。

图 2 和 3 所示分别为铸态和 3 种温度退火态的  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金经王水腐蚀后的光学显微金相照片和电子探针形貌像。可以看出退火处理后合金的组织发生了明显的改变。铸态下合金中大部分区域都是比较规则的白色柱状树枝晶, 而枝晶间区域为短片状灰色相与白色相交替分布的层片状混合组织。此外, 还分布着少量深色颗粒相。结合 XRD 分析结果可以推断, 占据大部分区域的白色柱状晶为 FCC 相, 灰色相为 BCC 相, 少量深色颗粒为  $\sigma$  相。从图 2 可以看出, 合金经退火处理后, 铸态下的粗大白色 FCC 柱状晶

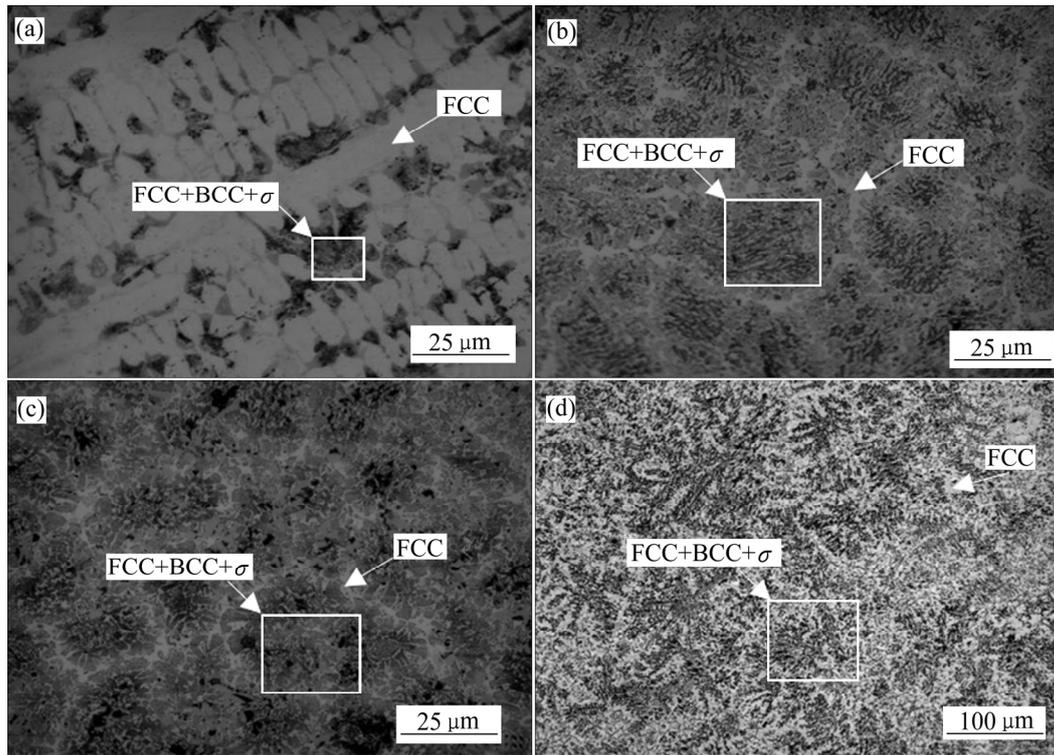


图2  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金在不同状态下的金相照片(王水腐蚀)

Fig. 2 Metallographs of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy (Aqua regia corrosion): (a) As-cast; (b) AT-600 °C; (c) AT-800 °C; (d) AT-1000 °C

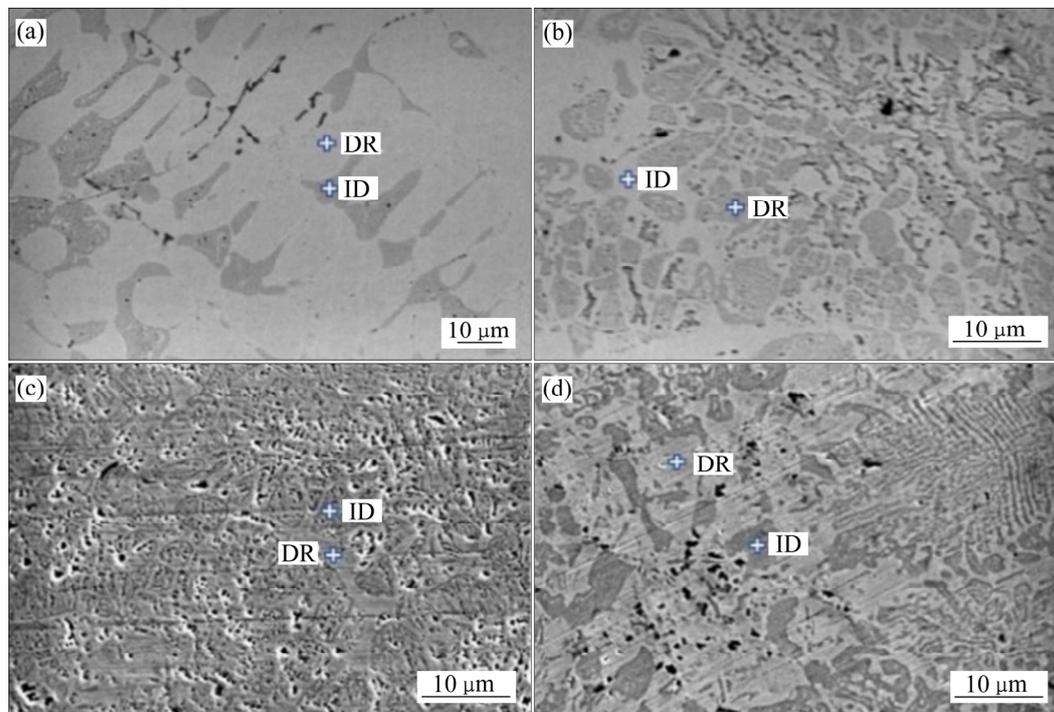


图3 不同状态下的  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金的电子探针形貌像

Fig. 3 Electron probe images of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy: (a) As-cast; (b) AT-600 °C; (c) AT-800 °C; (d) AT-1000 °C

消失,形成了白色基底上密布着短片状灰色 BCC 相和深色颗粒  $\sigma$  相的混合组织。白色相呈两种组织形态,一种呈网状独立分布,另一种在网内与灰色 BCC 相和深色颗粒  $\sigma$  相形成混合组织。退火温度越高,网状独立 FCC 相越少。这说明在 600 °C 及以上的退火过程中,铸态下的白色柱状 FCC 相分解,转变成了 FCC+BCC+ $\sigma$  的混合组织。

在本文中,铸态合金是在水冷铜坩埚中真空熔炼而成,得到的组织相当于淬火组织,白色 FCC 固溶体处于过饱和状态,是非稳定相。随着退火过程的进行,不稳定的过饱和白色 FCC 固溶体相析出灰色 BCC 相和  $\sigma$  相,形成 FCC+BCC+ $\sigma$  的混合组织;退火温度越高,析出转变越充分,独立自由的单相 FCC 越少,此过程与淬火钢在回火过程中的转变很类似。BUTLER 等<sup>[28]</sup>研究了一系列  $Al_x(NiCoCrFe)_{1-x}$  合金在 700 °C 和 1050 °C 下的相平衡和相稳定性,发现  $\sigma$  相在 700 °C 可以稳定存在,但在 1050 °C 下  $\sigma$  相溶解消失。结合 Fe-Cr 相图也发现  $\sigma$  相的最高存在温度为 830 °C。因此,本文中的  $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$  合金在 1000 °C 的退火过程中, $\sigma$  相先发生了溶解,在随后的随炉冷却中又由于固溶体溶解度的降低而析出,因此相比于 800 °C 退火态,1000 °C 退火态中的  $\sigma$  相析出量并没有明显增加。

为了进一步了解铸态和不同温度退火态的  $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$  中各区域的成分分布,利用 EDS 分别在树枝晶晶内(DR)和树枝晶晶间(ID)做了点成分分析,分析位置如图 3 “+” 字所示,分析结果如表 1 所示。

表 1 铸态和退火态  $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$  合金微区成分分布  
Table 1 Component distribution of as-cast and annealed  $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$  alloy

State	Position	Mole fraction/%					
		Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
As-cast	DR	6.29	22.28	24.32	21.06	21.26	4.79
	ID	18.46	20.78	7.31	7.91	28.26	17.32
AT-600 °C	DR	4.55	21.35	22.46	24.26	24.46	7.39
	ID	16.26	21.14	6.64	9.39	26.23	20.34
AT-800 °C	DR	6.51	21.18	20.34	24.08	24.08	6.90
	ID	13.91	20.58	15.75	16.47	21.76	11.52
AT-1000 °C	DR	10.58	21.31	20.56	17.19	21.46	8.91
	ID	17.79	22.02	8.61	10.47	27.40	13.72

从表 1 中可以看出,无论铸态还是退火态合金,Co 元素近乎均匀地分布在枝晶和枝晶间;而 Cr、Fe、Al、Ni、Ti 存在一定的偏聚,Cr、Fe 元素在白色枝晶内含量较高,Al、Ni、Ti 元素在灰色枝晶间处含量较高。比较  $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$  合金中各元素之间的化学混合焓<sup>[29]</sup>(见表 2),由于 Al-Ni、Al-Ti、Ti-Ni 之间的混合焓远负于 Al、Ni、Ti 与 Cr、Fe 之间的混合焓,而元素之间的混合焓负得越多,越容易结合团聚<sup>[30]</sup>。因此,Al、Ni、Ti 易于结合团聚,Al、Ni、Ti 的团聚必然引起 Cr、Fe 被排斥,也就形成了 Cr、Fe 在另一区域的团聚,由此形成 Al、Ni、Ti 和 Cr、Fe 两种偏聚团,从而形成富(Cr, Fe)的 FCC 结构和富(Al, Ni, Ti)的 BCC 结构。分析 Co 与其他元素的混合焓可以看出,虽然 Co 与 Al、Ti 的混合焓要比 Co 与 Cr、Fe 的混合焓负,但 Co 与 Ni 的混合焓为零,不易与 Ni 结合,因此在 Al、Ni、Ti 富集区和 Cr、Fe 富集区 Co 的含量基本接近,分布较为均匀。从整体上看,800 °C 退火态成分均匀性最好,这是因为随着退火温度的升高,原子扩散能力增强,铸态下的过饱和粗大 FCC 固溶体析出分解越充分,成分均匀性也越好。但 1000 °C 高温下由于成分不同的各相发生了聚集长大,因此成分不均匀性再一次加剧。

表 2 不同元素之间的化学混合焓和原子半径<sup>[29]</sup>

Table 2 Atomic radius and mixing enthalpy of element pairs<sup>[29]</sup>

Element	Atomic radius/nm	Enthalpy(kJ·mol <sup>-1</sup> )					
		Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
Al	0.143	-	-19	-10	-11	-22	-30
Co	0.125	-19	-	-4	-1	0	-28
Cr	0.127	-10	-4	-	-1	-7	-7
Fe	0.127	-11	-1	-1	-	-2	-17
Ni	0.125	-22	0	-7	-2	-	-35
Ti	0.145	-30	-28	-7	-17	-35	-

## 2.2 铸态和退火态 $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$ 的力学性能分析

图 4 所示为铸态和 3 种温度退火态下的  $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$  合金的室温硬度柱状图。

从图 4 可以看出,合金在铸态和 3 种温度退火态下都有较高的硬度,硬度值均在 500 HV 以上,说明合金有较强的抗回火软化的能力。合金经 800 °C 退火处理后硬度最大,达到 569 HV。这是由于 800 °C 退火处理后合金中的元素分布比较均匀,组织比较细小,此外析出的  $\sigma$  相较多,在合金中起到析出强化的作用,

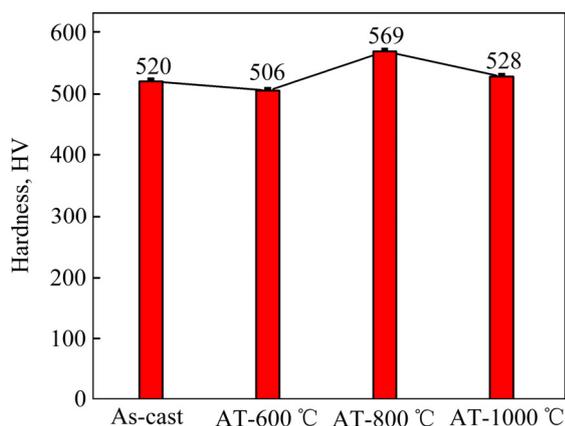


图4 铸态和退火态  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金室温硬度柱状图  
Fig. 4 Room-temperature hardness charts of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy

也是导致合金硬度升高的原因。600 °C 退火处理后硬度最低, 为 506 HV, 这是由于经过 600 °C 退火后, 铸态下的过饱和 FCC 相分解, 饱和度降低, 固溶强化效果减弱; 同时合金中的空位等缺陷减少, 内应力得到释放, 而析出的  $\sigma$  相较少, 析出强化作用弥补不了饱和度降低、缺陷减少等对硬度的降低。因此, 600 °C 退火态的硬度略低于铸态。从图 3 可以看出, 1000 °C 退火态由于退火温度过高, 冷却后得到的室温组织比 800 °C 退火态粗大, 因此其硬度也比 800 °C 退火态低。但 1000 °C 退火温度相对于传统合金已经很高, 保温时间也足够长, 合金的硬度相对于铸态依然略有升高, 这说明  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  具有很好的热稳定性和高温使用性能。

图 5 所示为  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金在铸态和 3 种温度退火态下的室温压缩应力-应变曲线。表 4 列出了其室温压缩屈服强度( $\sigma_y$ )、压缩断裂强度( $\sigma_{\max}$ )和压缩形变率( $\epsilon_p$ )。可以看出, 800 °C 退火态压缩屈服强度最高, 达到 1610 MPa, 与硬度的分布一致, 但塑性最低, 同样也是由于 800 °C 退火处理后合金中的 BCC 和  $\sigma$  相增加, 析出强化效应显著, 因此屈服强度增加, 屈服强度增加的同时也会由于脆性  $\sigma$  相的增加而导致塑性降低。1000 °C 退火态的屈服强度和断裂强度最小, 压缩形变率也很差, 这是因为 1000 °C 退火态由于退火温度过高, 冷却后得到的室温组织粗大, 加之大量脆性  $\sigma$  相的存在, 因此其屈服强度、抗拉强度和压缩形变率都急剧降低。相对于铸态下强度较低的 FCC 过高, 800 °C 和 1000 °C 退火态下脆性较大的  $\sigma$  过高, 600 °C 退火态由于具有较理想的 FCC、BCC 和  $\sigma$  相的组成比例, 使合金具有良好的塑性变形能力和形变硬

化能力, 其综合力学性能最好, 尤其是其压缩断裂强度在 4 种状态中达到最大。

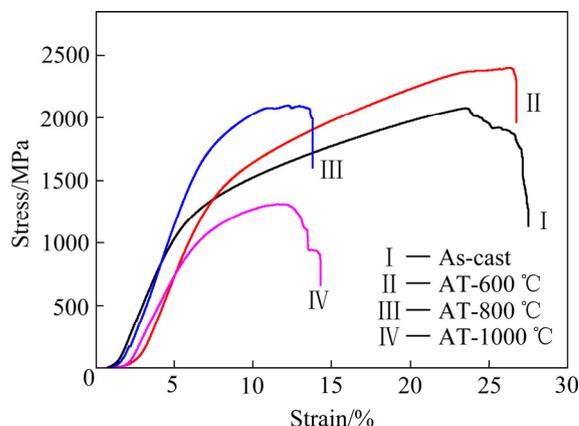


图5 铸态和退火态  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金室温压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Room-temperature compressive stress-strain curves of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy

表3 铸态和退火态  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金室温压缩性能参数  
Table 3 Room-temperature compression performance parameters of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy

State	$\sigma_y$ /MP	$\sigma_{\max}$ /MP	$\epsilon_p$ /%
As-cast	1016	2072	27.5
AT-600 °C	1274	2394	26.7
AT-800 °C	1610	2094	13.8
AT-1000 °C	856	1309	14.3

### 2.3 铸态和退火态 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 的耐蚀性分析

图 6 所示为  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  铸态和 3 种温度退火态在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 通过塔菲尔直线外推与腐蚀电位相交可得到其自腐蚀电位( $\phi_{\text{corr}}$ )和自腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ ), 如表 5 所示。通过曲线可以看到, 无论是铸态还是退火态合金, 在 3.5% NaCl 溶液中均没有出现钝化现象。从表 5 可以看出, 800 °C 退火态合金自腐蚀电位最正, 自腐蚀电流密度最小, 比 600 °C 退火态和 1000 °C 退火态的自腐蚀电流密度小一个数量级。自腐蚀电位越正, 说明自腐蚀倾向越小; 自腐蚀电流密度越小, 说明自腐蚀速率越小。因此在 3.5% NaCl 溶液中 800 °C 退火态合金的自腐蚀倾向和腐蚀速率都最小, 耐蚀性最好。从自腐蚀电流密度的大小可以看出合金的耐蚀性由高到低分别为 800 °C 退火态、铸态、1000 °C 退火态、600 °C 退火态。这是由于水冷铸态下的合金虽然过饱和度大, 晶格畸

变严重, 空位、位错等缺陷较多, 但其组织大多数区域均为单相 FCC 柱状晶, 不容易引起电位差效应, 因此, 有较好的耐蚀性。经过  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火后, 虽然晶体饱和度降低, 晶格畸变减轻, 缺陷减少, 内应力降低, 但单相 FCC 柱状晶转变为了 FCC、BCC 和  $\sigma$  的混合组织, 电位差效应增强, 因此耐蚀性反而降低。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火热处理后, 晶体的饱和度进一步降低, 晶格畸变进一步减轻, 相界处的应变能得到释放, 缺陷进一步减少, 组织细小均匀, 元素偏析降低, 弥补了混合组织带来的电位差效应, 耐蚀性比铸态有所提高。 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火态由于退火温度过高, 室温组织粗大, 导致元素偏析再一次加剧, 因此合金耐蚀性又重新降低。

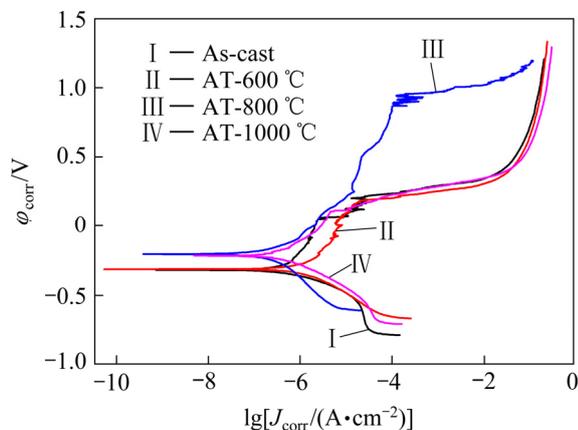


图6 铸态和退火态  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金在  $3.5\%$  NaCl 溶液中的室温极化曲线

Fig. 6 Room-temperature polarization curves of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy in  $3.5\%$  NaCl solution

表4 铸态和退火态  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金在  $3.5\%$  NaCl 溶液中的室温腐蚀参数

Table 4 Room-temperature corrosion parameters of as-cast and annealed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy in  $3.5\%$  NaCl solution

State	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
As-cast	-0.32	$5.32\times 10^{-7}$
AT-600 $^{\circ}\text{C}$	-0.31	$3.07\times 10^{-6}$
AT-800 $^{\circ}\text{C}$	-0.20	$1.57\times 10^{-7}$
AT-1000 $^{\circ}\text{C}$	-0.21	$1.34\times 10^{-6}$

### 3 结论

1)  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金在铸态和退火态下均由富(Cr, Fe)的 FCC、富(Al, Ni, Ti)的 BCC 和  $\sigma$  三相

组成, 但组织形貌和各相的相对含量发生了改变。随着退火过程的进行, 铸态中的粗大白色过饱和 FCC 柱状晶发生分解, 转变为 FCC+BCC+ $\sigma$  的混合组织, 退火温度越高, 析出转变越充分。

2)  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  合金在铸态和  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火态下都有较高的硬度, 表现出了良好的抗回火软化的能力。 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火态具有较理想的 FCC、BCC 和  $\sigma$  相的组成比例, 其综合力学性能最好。

3)  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火热处理后, 晶体的饱和度降低, 晶格畸变减轻, 缺陷减少, 元素分布最均匀, 弥补了混合组织带来的电位差效应, 因此在  $3.5\%$  NaCl 溶液中的耐蚀性最好。

### REFERENCES

- [1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303.
- [2] TONG C J, CHEN Y L, CHEN S K, YEH J W, LIN S J, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Microstructure characterization of  $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$  high-entropy alloy system with multiprincipal elements[J]. *Metall Mater Trans A*, 2005, 36(4): 881–893.
- [3] LI C, LI J, ZHAO M, JIANG Q. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 475(1/2): 752–757.
- [4] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, GAO M C, DAHMEN K A, LIAW P K, LU Z P. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 61(4): 1–93.
- [5] ZHANG K B, FU Z Y, ZHANG J Y, SHI J, WANG W M, WANG H, WANG Y C, ZHANG Q J. Annealing on the structure and properties evolution of the  $\text{CoCrFeNiCuAl}$  high-entropy alloy[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 502(2): 295–299.
- [6] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, MIRACLE D B, WOODWARD C. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 19(5): 698–703.
- [7] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [8] NG C, GUO S, LUAN J, WANG Q, LU J, SHI S, LIU C T. Phase stability and tensile properties of Co-free  $\text{Al}_{0.5}\text{CrCuFeNi}_2$  high-entropy alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 584(1): 530–537.
- [9] OTTO F, DLOUHÝ 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 Mater*, 2013, 61(15): 5743–5755.
- [10] WANG W R, WANG W L, YE H J W. Phases, microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  high-entropy alloys at elevated temperatures[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 589(3): 143–152.
- [11] BUTLER T M, WEAVER M L. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multicomponent high entropy alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 674(7): 229–244.
- [12] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰. Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 AlFeCrCoCu-X 高熵合金组织与高温氧化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(1): 103–110.
- XIE Hong-bo, LIU Gui-zhong, GUO Jing-jie. Effects of Mn, Mo, V, Ti, Zr elements on microstructure and high temperature oxidation performance of AlFeCrCoCu-X high entropy alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(1): 103–110.
- [13] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, MIRACLE D B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis[J]. *Acta Mater*, 2013, 61(5): 1545–1557.
- [14] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, WOODWARD C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system[J]. *Mater Sci Eng A*, 2013, 565(3): 51–62.
- [15] GORR B, AZIM M, CHRIST H J, MUELLER T, SCHLIEPHAKE D, HEILMAIER M. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 624(3): 270–278.
- [16] LILENSTEN L, COUZINIÉ J P, PERRIÈRE L, BOURGON J, EMERY N, GUILLOT I. New structure in refractory high-entropy alloys[J]. *Mater Lett*, 2014, 132(10): 123–125.
- [17] ZOU Y, MAITI S, STEURER W, SPOLENAC R. Size-dependent plasticity in an  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  refractory high-entropy alloy[J]. *Acta Mater*, 2014, 65(2): 85–97.
- [18] YU Y, LIU W M, ZHANG T B, LI J S, WANG J, KOU H C, LI J. Microstructure and tribological properties of AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> high-entropy alloy in hydrogen peroxide solution[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(1): 201–208.
- [19] HUANG P K, YE H J W, SHUN T T, CHEN S K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating[J]. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(1/2): 74–78.
- [20] JI X L, DUAN H, ZHANG H, MA J J. Slurry erosion resistance of laser clad NiCoCrFeAl<sub>3</sub> high-entropy alloy coatings[J]. *Tribol Trans*, 2015, 58(6): 1119–1123.
- [21] 李萍, 庞胜娇, 赵杰, 李廷举. CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金在熔融  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -25%NaCl 中的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(2): 367–374.
- LI Ping, PANG Sheng-jiao, ZHAO Jie, LI Ting-ju. Corrosion behavior of CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> high entropy alloy in molten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -25%NaCl[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(2): 367–374.
- [22] CHEN Y Y, HONG U T, SHIH H C, YE H J W, DUVAL T. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel[J]. *Corros Sci*, 2005, 47(11): 2679–2699.
- [23] LIU Y X, CHENG C Q, SHANG J L, WANG R, LI P, ZHAO J. Oxidation behavior of high-entropy alloys  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0.15, 0.4$ ) in supercritical water and comparison with HR3C steel[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(4): 1341–1351.
- [24] ZHOU Y J, ZHANG Y, WANG Y L, CHEN G L. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with excellent room-temperature mechanical properties[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(18): 260–262.
- [25] LI Bao-yu, PENG Kun, HU Ai-ping, ZHOU Ling-ping, ZHU Jia-jun, LI De-yi. Structure and properties of FeCoNiCrCu<sub>0.5</sub>Al<sub>x</sub> high-entropy alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(3): 735–741.
- [26] 于源, 谢发勤, 张铁邦, 寇宏超, 胡锐, 李金山. AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金的组织控制和腐蚀性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(5): 862–866.
- YU Yuan, XIE Fa-qin, ZHANG Tie-bang, KOU Hong-chao, HU Rui, LI Jin-shan. Microstructure control and corrosion properties of AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> high-entropy alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(5): 862–866.
- [27] 王毅飞, 杨海斌. 凝固过程中 AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金的组织结构演变[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(10): 2459–2462.
- WANG Yi-fei, YANG Hai-yu. Evolution of microstructure of AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> high-entropy alloys in the process of solidification[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(10): 2459–2462.
- [28] BUTLER T M, WEAVER M L. Investigation of the phase stabilities in AlNiCoCrFe high entropy alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 691(1): 119–129.
- [29] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375/377(7): 213–218.
- [30] SINGH S, WANDERKA N, MURTY B S, GLATZEL U, BANHART J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(1): 182–190.

## Microstructure and properties of as-cast and annealed $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ high-entropy alloys

JIANG Shu-ying, LIN Zhi-feng, XU Hong-ming

(College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, China)

**Abstract:**  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  high entropy alloys were prepared by vacuum arc melting and were treated by vacuum annealing at 600, 800 and 1000 °C for 10 h. The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance in the 3.5% NaCl solution of the as-cast and annealed alloys were studied by XRD, OM, EPMA, hardness tester, universal testing machine, and electrochemical workstation. The microstructure analysis shows that the as-cast and three kinds of annealed alloys are all composed of FCC rich (Cr, Fe), BCC rich (Al, Ni, Ti) and  $\sigma$ , but their microstructure morphologies and the relative contents of each phase are different. As the annealing process, the thick white FCC columnar crystals in the as-cast alloy shift to the mixed structures of FCC, BCC and  $\sigma$ , and with the increase of annealing temperature, the contents of the BCC and  $\sigma$  phase increase. The 800 °C-annealed alloy has the best composition uniformity, and the 1000 °C-annealed alloy has the increasing element segregation and the coarse microstructure due to the high annealing temperature. The hardness and compression tests show that all of the as-cast and three kinds of annealed alloys have high hardness, showing good resistance to tempering softening, the 800 °C-annealed alloy has the highest hardness and yield strength but its plasticity is the worst due to the increase of the BCC and  $\sigma$  phase content, the yield strength, fracture strength and compressive deformation rate of the 1000 °C-annealed alloy sharply decrease due to its coarse structure and a large number of  $\sigma$  precipitation, the 600 °C-annealed alloy has the best comprehensive mechanical properties due to the ideal contents of FCC, BCC and  $\sigma$ . The electrochemical corrosion tests show that the as-cast and three kinds of annealed alloys all have good corrosion resistance in 3.5% NaCl solution and the corrosion resistance of the 800 °C-annealed alloy is the best because of its best composition uniformity.

**Key words:** high-entropy alloy; annealing; microstructure; mechanical property; corrosion resistance

**Foundation item:** Project(ZR2016EMM22) supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China

**Received date:** 2018-01-15; **Accepted date:** 2018-04-20

**Corresponding author:** JIANG Shu-ying; Tel: +86-13854684419; E-mail: jsyjsy1225@163.com

(编辑 龙怀中)