



定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的组织与力学性能

徐义库¹, 李聪玲¹, 黄兆皓¹, 陈永楠¹, 朱丽霞²

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064;

2. 中国石油管材研究院, 西安 710077)

摘 要: 采用定向凝固技术制备 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金, 研究不同抽拉速率(5 $\mu\text{m/s}$ 、10 $\mu\text{m/s}$ 、25 $\mu\text{m/s}$)对合金微观组织及力学性能的影响。使用光学显微镜(OM)对其微观组织进行分析, 并用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)确定合金的相组成。结果表明: 在所有的抽拉速率下, 合金的微观组织均为树枝状, 随着凝固过程的进行, 枝晶取向趋于一致。当抽拉速率从 5 $\mu\text{m/s}$ 增加到 25 $\mu\text{m/s}$ 时, 枝晶直径从 469.70 μm 减小到 355.48 μm , 枝晶组织明显细化, 分形维数从 1.5981 增加到 1.6158, 枝晶生长更加规律, 说明抽拉速率的增加使合金获得了细密的枝晶阵列。此外, 在抽拉速率为 25 $\mu\text{m/s}$ 时, 定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金达到了最大压缩应变 11.98% 和最大抗压强度 1440.19 MPa, 证明定向凝固技术能有效地改善 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的力学性能。

关键词: 高熵合金; 定向凝固; 一次枝晶间距; 力学行为

文章编号: 1004-0609(2021)-06-1494-11

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

引文格式: 徐义库, 李聪玲, 黄兆皓, 等. 定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1494–1504. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36593

XU Yi-ku, LI Cong-ling, HUANG Zhao-hao, et al. Microstructure and mechanical properties of CoCrCuFeNiTi_{0.8} high-entropy alloy prepared by directional solidification[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(6): 1494–1504. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36593

众所周知, 二元合金在人类社会已经获得了广泛的应用。这种传统的合金的设计理念是在一种或两种主要元素的基础上, 通过添加其他微量元素来改善其性能。按这一设计理念已成功制备了多个体系的二元合金, 但同样也限制了合金的设计思路。而高熵合金(HEAs)的出现打破了这一限制, 它是由五种或五种以上的摩尔分数相等或接近相等的元素组成。这种具有五种或更多组元组成的高熵合金由 YE 等^[1]提出, 突破了材料设计的传统理念。在传统合金设计中, 若加入的金属元素较多, 会使合金形成许多金属间化合物, 导致材料脆化,

最终影响合金性能。高熵合金中虽然含有较多金属元素, 但由于高熵合金具有四种特殊效应^[2]: 高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应, 使其具有了许多优异的性能。其中高熵效应使合金最终凝固形成固溶体而非金属间化合物^[3], 晶格畸变效应则进一步改善了材料性能, 在迟滞扩散效应的作用下, 有助于高熵合金中纳米相及非晶相的形成, 性能上的鸡尾酒效应, 为设计具有各种优异性能的合金提供了依据。此外, 研究者们制备了多种 HEAs, 并发现其具有许多优异的力学性能, 如较高的硬度和比强度, 良好的延展性和高的断裂韧

基金项目: 中国留学基金委“青年骨干教师出国研修计划”项目(201906565024); 中央高校基础研究基金资助项目(300102318205, 310831161020, 310831163401, 300102319304); 长安大学创新创业培训计划资助项目(202010710143); 陕西省自然科学基金重点资助项目(2019JZ-27); 陕西省自然科学基金基础研究项目(2019JLM-47)

收稿日期: 2020-06-30; **修订日期:** 2020-12-15

通信作者: 徐义库, 副教授, 博士; 电话: 029-82337343; E-mail: xuyiku23@chd.edu.cn

性,良好的抗疲劳性能和抗氧化性能等^[4-6]。

在最初的研究中,HEAs 被定义为由单相固溶体构成的合金。如 2004 年,有报道称 FeCoCrNiMn 合金作为多组分合金形成了单一的 FCC(面心立方)相固溶体^[7],近年来,也有研究发现 CoCrFeMnNiHEA 在塑性变形后仍为单一的 FCC 固溶体^[8]。然而,获得单相固溶体被认为是非常困难的^[9]。同时,由于单相固溶体往往只在一个方面具有良好的性能,很难在塑性和强度之间达到平衡。因此,近年来,许多学者成功制备了许多基于高熵合金的两相或多相合金,如 $(\text{FeCoNiCrMn})_{100-x}\text{Al}_x$ ^[10]、 CoCrFeNiCuAl_x ^[11]、 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ ^[11]等。并通过调节多相 HEAs 中的 HCP(密排六方)/TCP(拓扑密排)/BCC(体心立方)相,有效地改善了 HEAs 的性能。

CoCrCuFeNi 高熵合金是一种由单一的 FCC 相构成的具有高韧性的合金^[12]。为了提高 CoCrCuFeNi 合金的强度,研究人员在基体中加入 Ti 元素或 Al 元素使合金形成第二相。研究表明,当加入少量的 Ti($x=0, 0.5$)时,CoCrCuFeNiTi_x 合金的晶体结构为 FCC 相;当加入多量的 Ti($x=0.8, 1$)时,CoCrCuFeNiTi_x 合金的晶体结构为 FCC+Laves 相。并且随着 Ti 元素的加入,CoCrCuFeNiTi_x 合金的强度增加,但塑性降低^[13]。由此可见,当合金的晶体结构为 FCC+Laves 相时,合金具有良好的强度和塑性结合。因此,本文选择了一种具有两相结构的 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 合金作为研究对象。

值得注意的是,高熵合金的性能不仅取决于其相组成,还取决于其加工工艺。热喷涂(TS)^[14]、等离子熔覆^[15]、粉末冶金^[16]、3D 打印^[17]、定向凝固(DS)等多种技术已被用于制备高熵合金,并且有效地改善了材料多方面的性能。其中采用定向凝固技术制备了许多性能优异的材料^[18-20],例如,航空发动机涡轮叶片采用定向凝固技术制备后,大大提高了材料的力学性能。镍基高温合金 IN738LC 经定向凝固后获得了取向良好的枝晶组织,提高了其拉伸性能^[21]。在 Nb-22Ti-16Si-3Ta-2Hf-7Cr-3Al-0.2Hf 合金上进行定向凝固实验发现,与铸造合金相比,DS 合金具有更高的室温抗压强度和断裂韧性^[22]。而且定向凝固的 NiAl-32Cr-6Mo-3Nb 合金比铸态的 NiAl-32Cr-6Mo 合金具有更高的屈服强度和压缩强

度^[23]。目前,利用定向凝固技术制备高熵合金,不仅成功地制备了单晶高熵合金,还显著地提高了高熵合金的性能^[24-25]。然而,对利用定向凝固技术制备具有 FCC+Laves 两相的高熵合金的研究还很少。

本文作者采用定向凝固技术在不同抽拉速率下制备了 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金,使用光学显微镜(OM)对其微观组织进行了分析,并用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)确定了合金的相组成。此外,根据不同凝固速度下的应力-应变曲线分析了其压缩性能,探讨了定向凝固对两相高熵合金组织和性能的影响。

1 实验

本文的研究对象为 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 合金(名义成分)。使用颗粒状的 Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Ti(纯度>99.9%)为原料,原材料在使用前需要用酒精和丙酮清洗,以去除表面杂质和油脂。通过 KDX-600 电弧炉制备铸锭,熔炼过程需在氩气气氛中进行,以避免原料氧化,为了使合金的成分均匀,铸锭需要进行 5 次重复熔炼。随后采用 ZG-0.025 真空感应炉对铸锭进行重熔,获得 $d 30 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 的母合金。使用电火花线切割机将母合金切割成 $d 7 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 的棒状试样以进行定向凝固实验。定向凝固实验使用的是布里奇曼炉,抽拉速率分别为 5、10 和 25 $\mu\text{m/s}$,温度梯度为 200 K/cm。

使用线切割机切割 DS 样品,以获得实验所需的横截面与纵截面试样。其中,由于横截面试样尺寸较小,使用电钼粉热镶,纵截面试样较长,使用牙托粉冷镶。将镶嵌好的试样先用粒径为 65~212 μm 的 SiC 砂纸打磨,再用 Cr_2O_3 粉末抛光以去除表面划痕。金相试样在观察前需要用王水腐蚀 20 s。本实验使用配备有蔡司镜头的 Axio Scope-A1 型光学显微镜(OM)研究试样的微观组织。使用 Bruker-D8-Advance 型的 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜附带的高分辨拍摄功能来确定相组成,XRD 扫描角为 $20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 8 ($^\circ$)/min。使用 CMT5105 万能力学试验机测定合金的室温压缩性能,加载速率为 1 mm/min,压缩试样为 $d 7 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的圆柱体。

2 结果与讨论

2.1 不同抽拉速率下的合金微观组织演变

图1所示为抽拉速率分别为5、10和25 $\mu\text{m/s}$ 的DS CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金纵截面微观组织。从图1中可以看出,定向凝固合金生长的3个阶段:初始阶段、过渡阶段和稳定阶段。如图1(a)、(b)和(c)所示,初始阶段位于试样底部,可以观察到一些较大的黑色圆形颗粒,这可能是由Cu元素的过腐蚀所形成。随着凝固距离的增加,在过渡阶段可以观察到长大的晶粒。与过渡阶段相比,在不同抽拉速率下的稳定阶段均观察到了清晰的枝晶组织,并呈现出明显的方向性,即沿凝固方向生长,如图1(d)、(e)和(f)所示,随着凝固过程的进行,枝晶的取向趋于一致,说明了定向凝固能够促进晶粒的择优取向。

由图中枝晶的取向可以观察到5 $\mu\text{m/s}$ 下的枝晶取向没有10 $\mu\text{m/s}$ 和25 $\mu\text{m/s}$ 下的枝晶取向统一,并且与5 $\mu\text{m/s}$ 相比,在10 $\mu\text{m/s}$ 和25 $\mu\text{m/s}$ 的稳定阶段,枝晶的取向很快变得统一,说明了较大的抽拉速率可以使过渡阶段变窄,使合金在较短的时间内就能达到稳态生长阶段。

不同抽拉速率下的CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金稳定阶段的横截面微观组织如图2所示。从图2中可以看出,合金的定向凝固组织为枝晶和枝晶间组织。如图2(a)所示,与其余抽拉速率下的定向凝固组织相比,5 $\mu\text{m/s}$ 试样的横截面微观组织呈现明显的疏松分布。随着抽拉速率的增加,枝晶组织分布逐渐紧密,且枝晶间区域明显变窄,在相同放大倍数下,观察到的枝晶数量显著增加。当抽拉速率增加到25 $\mu\text{m/s}$ 时,如图2(e)和(f)所示,随着抽拉速率的增加,枝晶取向趋于一致,枝晶阵列变得更加

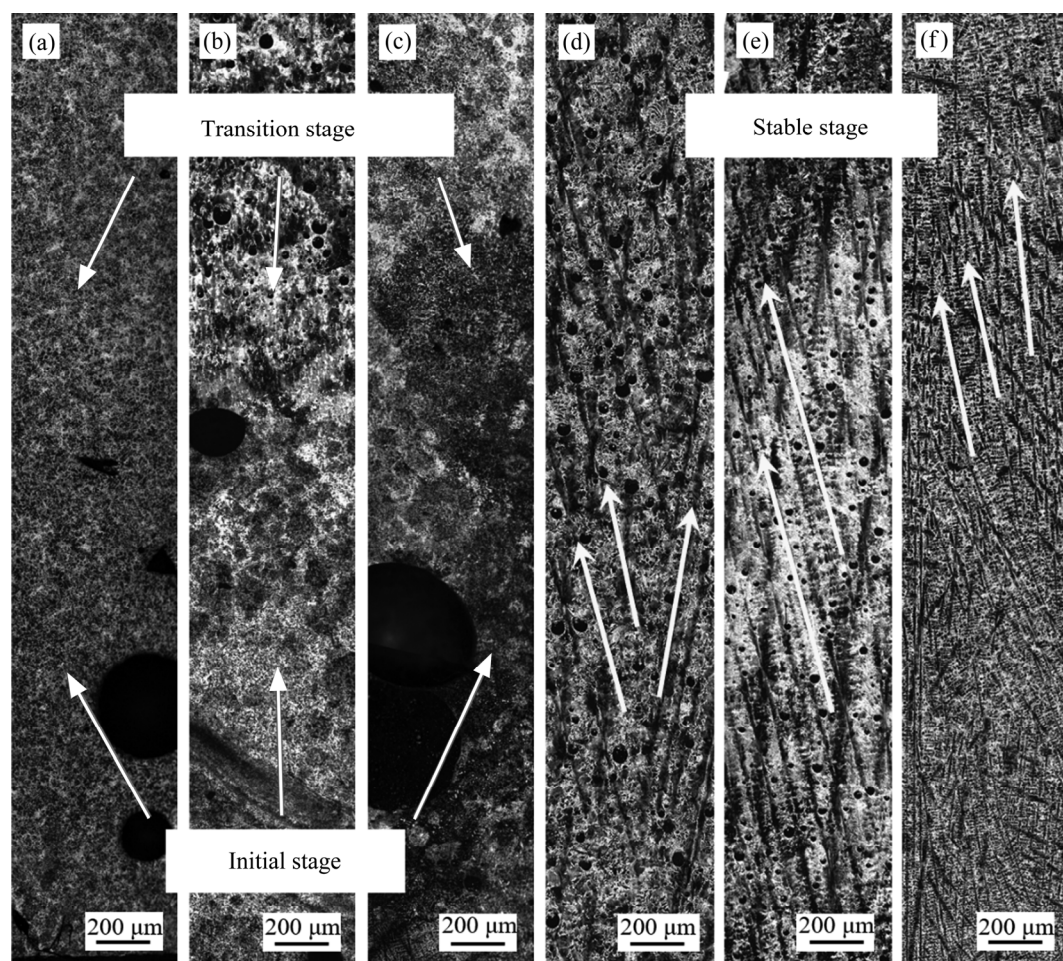


图1 不同抽拉速率下CoCrCuFeNiTi_{0.8}高熵合金纵截面微观组织

Fig. 1 Longitudinal section microstructures of CoCrCuFeNiTi_{0.8} high entropy alloy at different withdrawal rates: (a), (d) 5 $\mu\text{m/s}$; (b), (e) 10 $\mu\text{m/s}$; (c), (f) 25 $\mu\text{m/s}$

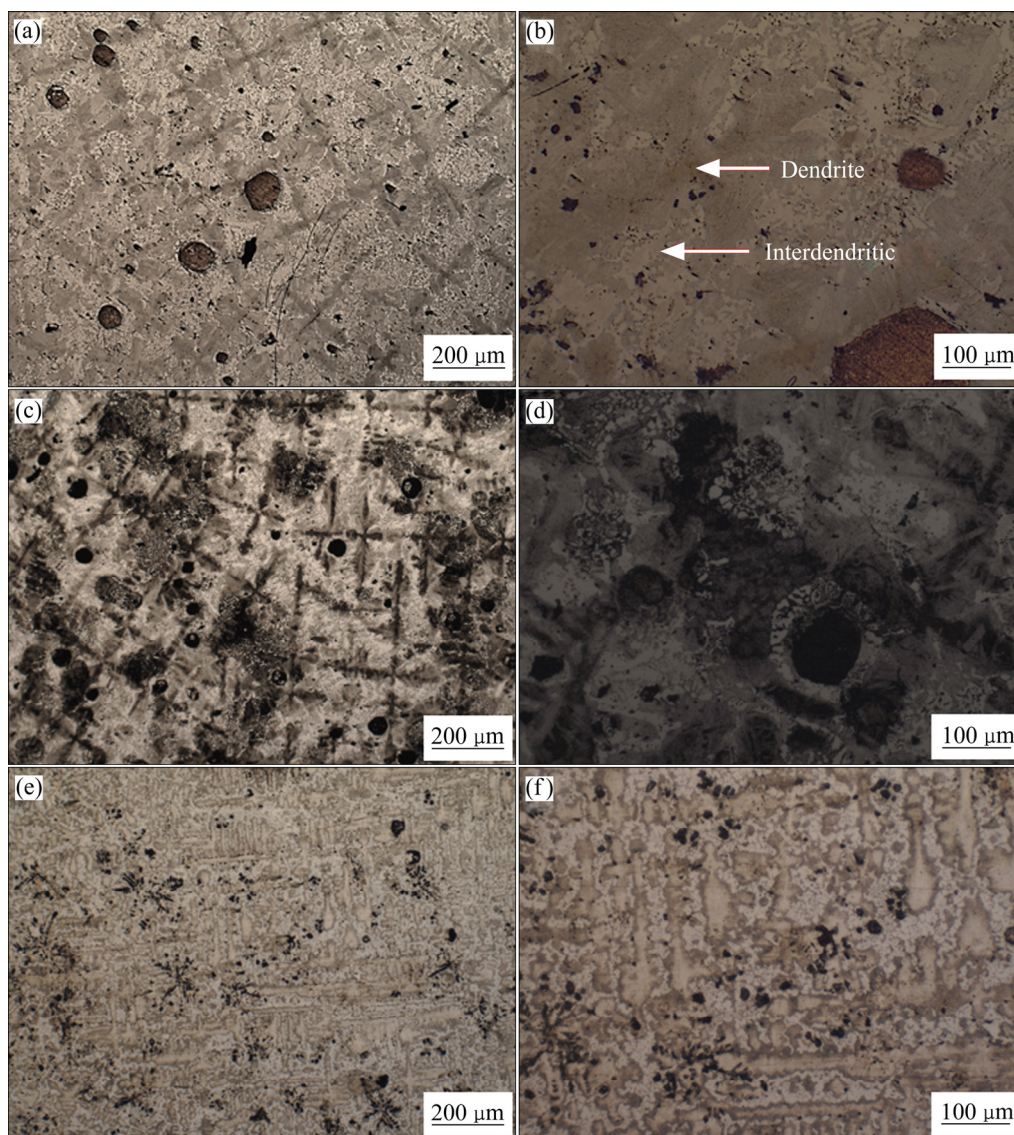


图 2 不同抽拉速率下 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金横截面微观组织

Fig. 2 Cross section microstructures of CoCrCuFeNiTi_{0.8} high entropy alloy at different withdrawal rates: (a), (b) 5 $\mu\text{m/s}$; (c), (d) 10 $\mu\text{m/s}$; (e), (f) 25 $\mu\text{m/s}$

密集, 细化了枝晶组织。结合图 1(d)、(e)和(f)可以很容易地看出, 抽拉速率越大, 枝晶组织越细。表明较大的抽拉速率能够使微观组织变得更细。对比图 2(a)、(c)和(e)可以看到, 在较低的抽拉速率(5 $\mu\text{m/s}$ 、10 $\mu\text{m/s}$)下, 合金横截面稳态组织形貌中, 初生枝晶呈十字状, 且未观察到二次枝晶臂, 而在 25 $\mu\text{m/s}$ 下, 可以看到二次枝晶臂的生长倾向性较大, 表明了较高的抽拉速率会促进二次枝晶臂的生长。从图 2(b)中可以观察到枝晶间为清晰的两相混合组织, 先前的研究表明, FCC 相是直接从液相中析出的^[13], Laves 相是 FCC 发生固态相变产生的。

2.2 不同抽拉速率对组织参数的影响

分形维数是一种几何学概念, 它可以反应复杂形体占有空间的有效性, 描述形状的复杂程度。在本研究中, 因为横截面上枝晶/胞晶是二维平面图形, 所以计算的是二维分形维数。计算方法是在光学显微镜照片中扣出枝晶形状, 使用 MATLAB 做颜色反选, 使图片变成完全的黑白图像, 排除色彩的干扰。后用 MATLAB 中的 Fractal 插件计算分形维数。其计算过程如图 3 所示。其中, 计盒维数法^[26]计算分形维数 D_b 的过程为, 将封闭的方格放置在被测图像上, 计算方格边长 $(1/2)^n$ 和方格数目 M

的关系, 公式如下:

$$D_b = -\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\lg M}{\lg(1/2)^n} \quad (1)$$

对于枝晶/胞晶的直径的计算, 先假设其横截面为圆形, 单个枝晶/胞晶的面积为 a , 再根据下式计算:

$$a = A / N_G \quad (2)$$

式中: A 为特定区域的面积; N_G 为该区域内的枝晶数目(在区域边界上的枝晶算半个)。后根据面积公式计算 d , 即

$$a = \pi(d/2)^2 \quad (3)$$

从图 3(a)中可以看出, 在蓝色圆圈内的枝晶个数为 3 个, 在圆圈边缘的枝晶个数为 8 个。根据上述计算方法, 圆圈边缘的枝晶个数记作半个, 所以圆圈覆盖的总枝晶个数为 7。以此计算得到的枝晶直径(d)为 180.61 μm 。其它抽拉速率下的枝晶直径见表 1。从表中数据可以看出, 随着抽拉速率的增加, 枝晶直径从 5 $\mu\text{m/s}$ 时的 469.70 μm 减小到 25 $\mu\text{m/s}$ 时的 355.48 μm 。枝晶直径明显减小, 单个枝晶被细化。

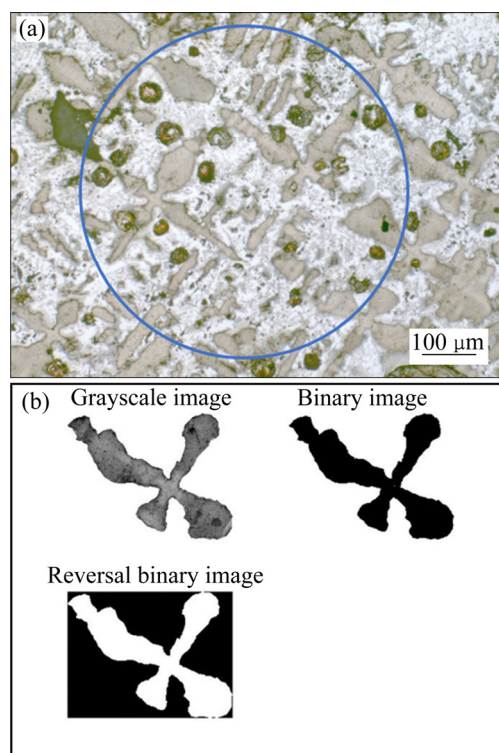


图 3 枝晶尺寸及分形维数计算示意图

Fig. 3 Calculation diagrams of dendrite size and fractal dimension: (a) Calculation diagram; (b) Single dendrite taken from Fig. 3(a)

表 1 不同凝固速度的合金枝晶尺寸及分形维数

Table 1 Dendrite size and fractal dimension of alloy at different withdrawal rates

| Withdrawal rate/($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) | $d/\mu\text{m}$ | Fractal dimension |
|---|-----------------|-------------------|
| 5 | 469.70 | 1.5981 |
| 10 | 442.38 | 1.6001 |
| 25 | 355.48 | 1.6158 |

图 3(b)所示为 10 $\mu\text{m/s}$ 时定向凝固 CoCrFeNiCuTi_{0.8} 高熵合金的单个枝晶, 图中选取的枝晶并没有二次枝晶臂, 但在图 3(a)中仍然可以观察到具有二次枝晶臂的枝晶。因此, 在计算分形维数选取枝晶时, 要将两种枝晶都考虑进去, 以保证计算准确。最终, 计算得到 10 $\mu\text{m/s}$ 时, 枝晶图形的分形维数为 1.6001。其它数据见表 1, 分形维数随着抽拉速率的增加逐渐增加。从 5 $\mu\text{m/s}$ 时的 1.5981 增加到 25 $\mu\text{m/s}$ 时的 1.6158 时。可以看出, 随着抽拉速率的增加, 枝晶表面越来越光滑, 并且更加规律。

定向凝固过程中组织形成的最重要参数是尺度特征。对于定向凝固形成的枝晶阵列, 这个尺度便是一次枝晶臂间距(λ_1)。之前的研究发现, 在低的抽拉速率下(25 $\mu\text{m/s}$), Kurz-Fisher 模型对一次枝晶臂间距的预测与实验结果匹配较好, 其表达式为^[27]

$$\lambda_1 = 4.3 \left(\frac{\Delta T_0 D \Gamma}{k} \right)^{1/4} v^{-1/4} G^{-1/2} \quad (4)$$

式中: ΔT_0 为固液相线温度差, $\Delta T_0 = mC_0(k-1)/k$; G 为固液界面前沿的温度梯度; v 为抽拉速率; D 为溶质元素在液相中的扩散速率; Γ 为溶质元素的 Gibbs-Thompson 系数; m 为液相线斜率; k 为溶质元素的平衡分配系数; c_0 为溶质元素初始的浓度。结果表明, 随着抽拉速率的增加, 一次枝晶臂间距逐渐减小, 与实验结果的趋势一致。

在横截面上测量了一次枝晶臂间距。最小化生成树方法(MST)已经被证明可以精确测量枝晶间距^[28]。MST 是连接所有点形成的未闭合图形, 生成的生成图必须最小化生成树的总路径, 这样生成的图形就可以表示连接所有点的最小总长度。因此, 使用 MST 方法测量 λ_1 , 如图 4 所示, 为不同抽拉速率下的 λ_1 。可见, 随着抽拉速率的增加, λ_1 呈现逐渐减小的趋势。抽拉速率从 5 $\mu\text{m/s}$ 增大到 10 $\mu\text{m/s}$

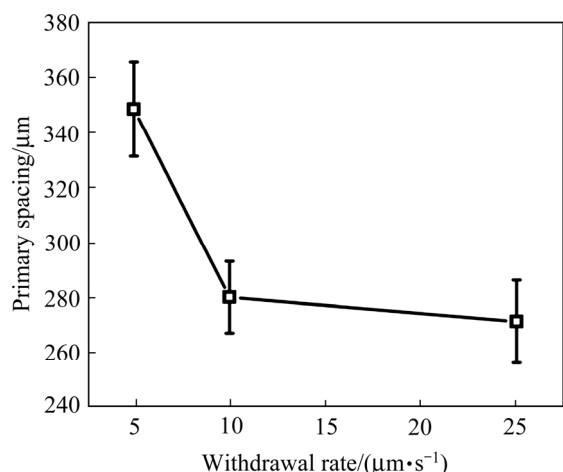


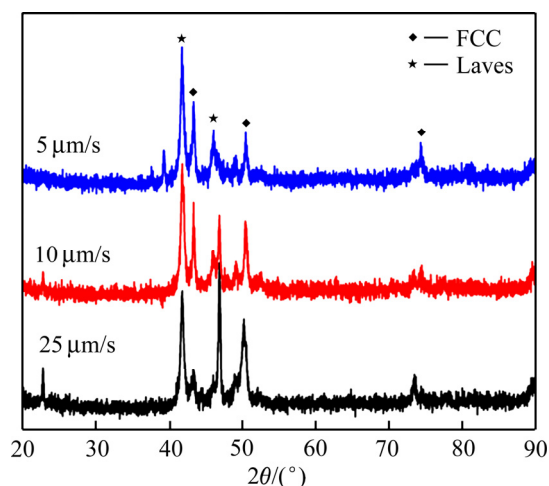
图 4 不同抽拉速率下的一次枝晶臂间距

Fig. 4 Primary dendrite spacing at different withdrawal rates

时, 一次枝晶臂间距减小的幅度较大, 曲线较陡峭; 在抽拉速率从 10 μm/s 增大到 25 μm/s 时, 一次枝晶臂间距减小的幅度较小, 曲线趋于平缓。进一步证实了, 随着抽拉速率的增加, 组织得到细化。

2.3 定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的相组成分析

图 5 所示为定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金在不同抽拉速率下的 XRD 谱。XRD 谱证实了 DS CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金中存在 FCC 相和 Laves 相。其中 FCC 相的晶格参数为 $a=3.579 \text{ \AA}$,

图 5 定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的 XRD 谱Fig. 5 XRD patterns of directional solidification CoCrCuFeNiTi_{0.8} high entropy alloy

Laves 相的晶格参数为 $a=4.765 \text{ \AA}$, $c=7.723 \text{ \AA}$, 且应为 Fe₂Ti 型。另外, 从图 4 中可以看出, 在定向凝固过程中, 不同的抽拉速率下, 组织的组成相没有变化。由于高熵合金的高熵效应, 使得合金仅由 FCC 相和 Laves 相组成。此外, 所有的抽拉速率下, 衍射峰的位置没有发生变化, 表明 FCC 相和 Laves 相结构稳定, 可能是高熵合金的迟滞扩散效应导致的。

图 6 所示为在 25 μm/s 下的定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的 TEM 暗场图像分析, 根据图 6(a)及经傅里叶转变后的衍射斑点可以看出, TEM 暗场图像大致分为两个区域, 分别是晶体结构为 FCC 相的区域 1 和 Laves 相的区域 2, 同时可以看出区域 2 中存在细小的颗粒。根据 EDS 图像可以看出, 除 Cu 元素以外, 其他元素在两区域分布较为均匀。而 Cu 元素主要分布在两区域的界面处, 并在区域 2 中呈圆形的细小颗粒, 这可能是由于 Cu 元素的偏析导致的。区域 1 和区域 2 的 EDS 数据如表 2 所列。图 6(b)和(c)展示了在图 6(a)暗场图像中拍摄的高分辨图像。图 6(b)对应与图 6(a)中的区域 1, 由标定傅里叶转变后得到的电子衍射花样可知, 区域 1 为沿[110]晶带轴的 FCC 相, 高分辨图像中的晶面间距为 0.331 nm。图 6(c)对应于图 6(a)中的区域 2, 衍射花样为沿[001]晶带轴的 Fe₂Ti 型 Laves 相, 高分辨图像的晶面间距为 0.414 nm。根据 TEM 和 XRD 结果, 可以证实定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金由 FCC 和 Laves 相两相组成。

2.4 定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金力学性能分析

图 7 所示为定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} HEAs 在不同抽拉速率下的室温压缩曲线。从图 7 中可以看出, 曲线上没有出现明显的屈服平台, 且在不同的抽拉速率下, 合金的抗压强度均高于 1300 MPa, 压缩应变均大于 9%, 具有较好的强度和塑性。这是 FCC 相和 Laves 相共同作用的结果, FCC 相具有较好的塑性, Laves 相具有较好的强度。在变形过程中, FCC 相先发生变形, 当 FCC 相变形足够大时, Laves 相也发生变形, 然而 Laves 相的变形能力有限, 限制了合金的进一步变形。已有文献[13]指出, 传统铸态 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 合金的抗压强度为

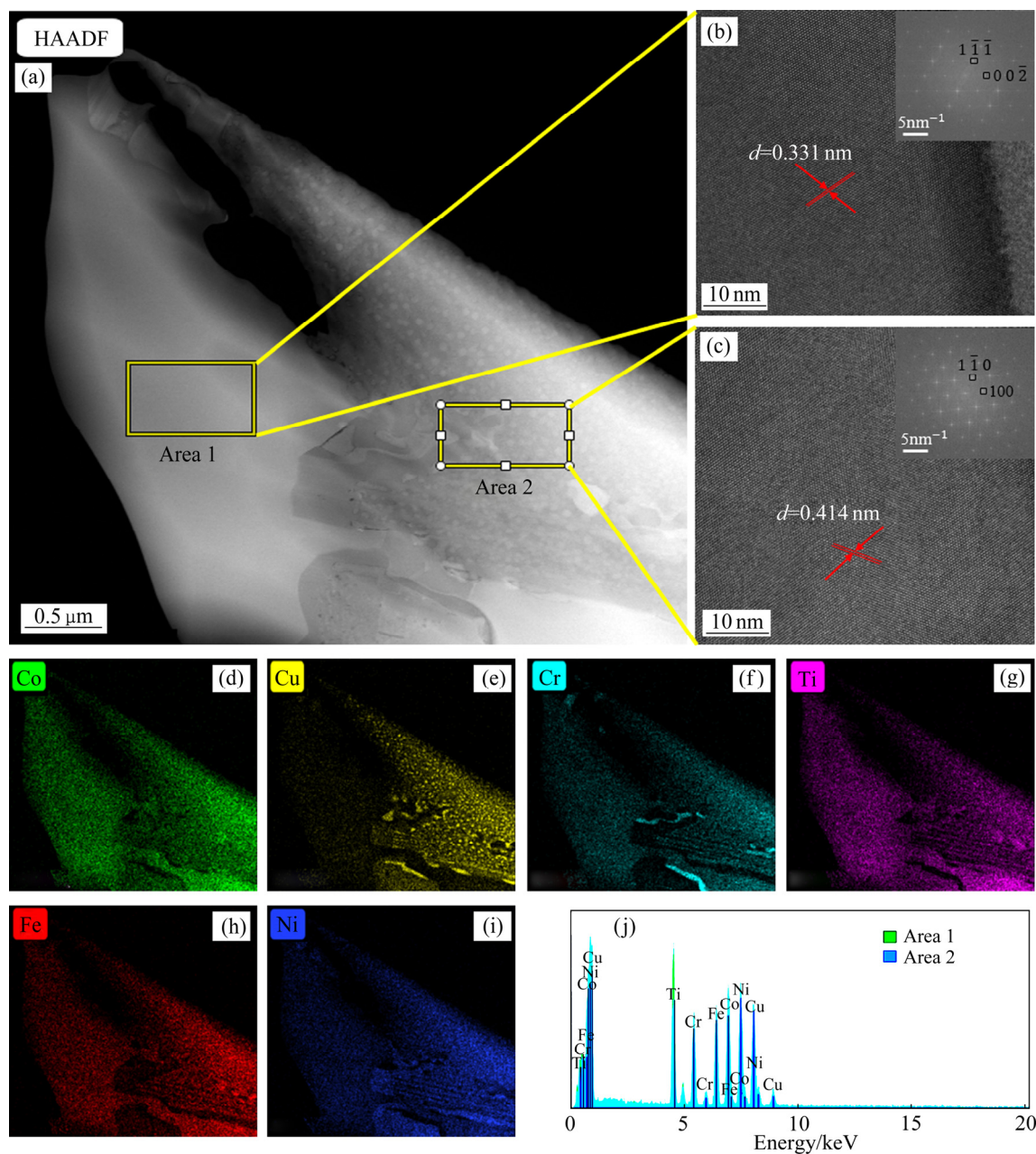


图 6 在 25 $\mu\text{m/s}$ 下定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的 TEM 像分析

Fig. 6 TEM image analysis of directional solidification CoCrCuFeNiTi_{0.8} high entropy alloy at 25 $\mu\text{m/s}$: (a) TEM dark field image and EDS pattern; (b) Diffraction spots after FFT and high-resolution image corresponding to area 1; (c) Diffraction spots after FFT conversion and high-resolution image corresponding to area 2; (d), (e), (f), (g), (h), (i) EDS elemental mapping in Fig. 6(a); (j) EDS spectra based on Fig. 6(a)

1848 MPa, 塑性应变为 2.11%。与之相比,在不同的抽拉速率下进行定向凝固后,可以看到,合金的抗压强度有所下降但仍保持较高水平,而压缩应变显著提高。并且合金的压缩应变随着抽拉速率的增加而增加,在 25 $\mu\text{m/s}$ 时达到了压缩应变的峰值。表明了定向凝固能有效地提高 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 合

金的塑性,最终使合金获得了良好的强度和塑性结合,提高了合金的可加工性,在定向凝固 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金中也报道了类似的结果^[29]。随着抽拉速率的增加,CoCrCuFeNiTi_{0.8} 合金组织被细化,在塑性变形过程中,不仅使易于滑移的晶粒增多,而且使变形均匀地分散在较多的晶粒

表 2 区域 1 与区域 2 的成分组成

| Area | Mole fraction/% | | | | | |
|------|-----------------|-------|------|-------|-------|-------|
| | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Ti |
| 1 | 23.16 | 14.56 | 2.17 | 17.55 | 13.83 | 28.73 |
| 2 | 20.13 | 16.61 | 6.20 | 12.52 | 18.84 | 25.70 |

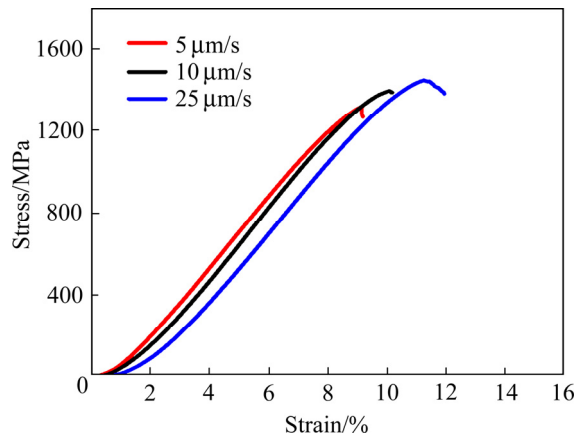


图 7 定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金在不同抽拉速率下的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of directional solidification CoCrCuFeNiTi_{0.8} high entropy alloy at different withdrawal rates

中，提高了其塑性变形能力。而且组织越细，界面越曲折，微裂纹扩展的阻力也就越高。在其它合金的定向凝固研究中，也发现细化的枝晶组织具有较好的压缩性能，包括 Al-Ni^[30]、Cu-Ce^[31]、CoCrFeNiAl_{0.7}^[25]。

先前的研究表明^[22, 29]，通过改变合成工艺来提高 HEAs 的性能是一种非常有效的手段。因此，本实验通过改变抽拉速率来控制 CoCrCuFe-Ni-Ti_{0.8} HEAs 的微观组织，从而实现了合金性能的改善。在本实验中，随着抽拉速率的增加，枝晶的取向趋于统一，枝晶组织也得到了细化，在变形过程中，位错倾向于滑移到枝晶间界面处，因此，枝晶间的界面被认为是位错滑移的障碍，而在细化的枝晶组织中，相同体积内有更多的界面，因而提高了合金的抗压强度和压缩应变，当抽拉速率增加到 25 μm/s 时，合金在室温压缩实验中获得了最大的压缩应变 11.98%与抗压强度 1440.19 MPa，从而实现了合金性能的改善。各抽拉速率下的其他压缩性能

数据如表 3 所列。从表 3 中可以看出，合金的压缩性能受抽拉速率的影响，最大压缩力从 5 μm/s 时的 51.55 kN 增加到了 25 μm/s 时的 56.70 kN，抗压强度从 5 μm/s 时的 1309.51 MPa 增加到了 25 μm/s 时的 1440.19 MPa，合金的压缩应变也随着抽拉速率的增加而增加，从 5 μm/s 时的 9.23%增加到了 25 μm/s 时的 11.98%。通常，Laves 相是六方金属间化合物。Laves 相的滑移系比 FCC 相少，这使其更坚固、更脆。因此，Laves 相可以增强 CoCrCuFeNiTi_{0.8} HEAs，使得 CoCrCuFeNiTi_{0.8} HEAs 具有较高的抗压强度，同样，在 CoCrFeNiNb_x^[32]、Cr_xNbTiZr^[33]高熵合金中，Laves 相也作为第二相强化了合金力学性能。所以，减小初生枝晶间距，优化第二相的形态和分布，可以使合金获得更好的力学性能。

表 3 定向凝固 CoCrCuFeNiTi_{0.8} 高熵合金的室温压缩性能数据

Table 3 Experimental data of room temperature compression of DS CoCrCuFeNiTi_{0.8} high entropy alloy

| Withdrawal rate/ (μm·s ⁻¹) | Maximum compression force/kN | Compressive strength/MPa | Compressive strain/% |
|---|------------------------------|--------------------------|----------------------|
| 25 | 56.70 | 1440.19 | 11.98 |
| 10 | 54.84 | 1389.07 | 10.23 |
| 5 | 51.55 | 1309.51 | 9.23 |

3 结论

1) 定向凝固合金的微观组织为枝晶组织。其中，枝晶由 FCC 相组成，枝晶间是由 FCC 相和 Laves 相组成。

2) 当抽拉速率从 5 μm/s 增加到 25 μm/s 时，枝晶的取向更加统一，一次枝晶臂间距逐渐减小，枝晶组织明显细化。在 25 μm/s 下还观察到了二次枝晶臂。

3) 随着抽拉速率的增加，枝晶直径从 5 μm/s 时的 469.70 μm 减小到 25 μm/s 时的 355.48 μm，枝晶直径明显减小，单个枝晶被细化。分形维数从 5 μm/s 时的 1.5981 增加到 25 μm/s 时的 1.6158，枝晶表面越来越光滑，并且更加规律。

4) 合金的塑性应变由常规铸态的 2.11%提高

到了在 25 $\mu\text{m/s}$ 下定向凝固后的 11.98%，表明定向凝固能有效地改善合金的压缩性能。

REFERENCES

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303.
- [2] ZHANG Li-sheng, MA Guo-liang, FU Li-chao, et al. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 2200: 227–232.
- [3] 李立铭, 冯运莉, 杨丽娜. 高强韧高熵合金的研究现状与展望[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(20): 6–9.
LI Li-ming, FENG Yun-li, YANG Li-na. Research status and prospect of high strength and toughness high entropy alloys[J]. *Hot Working Technology*, 2019, 48(20): 6–9.
- [4] SOHN S, LIU Yan-hui, LIU Jing-bei, et al. Noble metal high entropy alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 126: 29–32.
- [5] 李建国, 黄瑞瑞, 张 倩, 等. 高熵合金的力学性能及变形行为研究进展[J]. *力学学报*, 2020, 52(2): 333–359.
LI Jian-guo, HUANG Rui-rui, ZHANG Qian, et al. Mechanical properties and behaviors of high entropy alloys[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020, 52(2): 333–359.
- [6] 杨晓萌, 安子冰, 陈艳辉. 高熵合金抗氧化性能研究现状及展望[J]. *材料导报*, 2019, 33(S2): 348–355.
YANG Xiao-meng, AN Zi-bing, CHEN Yan-hui. Review and perspective on oxidation resistance of high-entropy alloys[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(S2): 348–355.
- [7] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375: 213–218.
- [8] WANG Ying, ZHANG Mao, JIN Jun-song, et al. Oxidation behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy after plastic deformation[J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108285.
- [9] HE Feng, WANG Zhi-jun, WU Qing-feng, et al. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 126: 15–19.
- [10] HE J Y, LIU W H, WANG H, et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system[J]. *Acta Materialia*, 2014, 62: 105–113.
- [11] LU Yi-ping, DONG Yong, GUO Sheng, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Scientific reports*, 2014, 4(1): 1–5.
- [12] OH S M, HONG S L. Microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi, CrCuFeMnNi, CoCrCuFeMn alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 120–125.
- [13] WANG X F, ZHANG Y, QIAO Y, et al. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(3): 357–362.
- [14] WANG L M, CHEN C C, YE H J W, et al. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni₃Co_{0.6}Fe_{0.2}Cr₇Si₂AlTi_{0.2} high-entropy alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 880–885.
- [15] 王 虎, 王智慧. 等离子熔覆法制备 Al_xCoCrFeNi 高熵合金微观组织与性能研究[J]. *材料导报*, 2018, 32(4): 589–592, 597.
WANG Hu, WANG Zhi-hui. Microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys prepared by plasma cladding[J]. *Materials Reports*, 2018, 32(4): 589–592, 597.
- [16] 周鹏飞, 刘 戡, 余永新, 等. 放电等离子烧结制备 AlCoCrFeNi 高熵合金的组织演变与力学性能[J]. *材料导报*, 2016, 30(22): 95–98, 103.
ZHOU Peng-fei, LIU Yu, YU Yong-xin, et al. Phase evolution and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloys by spark plasma sintering[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(22): 95–98, 103.
- [17] 刘 广, 周溯源, 杨海威, 等. 3D 打印 CoCrFeMnNi 高熵合金的微观组织、室温及低温力学性能[J]. *材料导报*, 2020, 34(11): 11076–11080.
LIU Guang, ZHOU Su-yuan, YANG Hai-wei, et al. 3D printed CoCrFeMnNi high-entropy alloy: microstructure and mechanical properties at room and cryogenic temperatures[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(11): 11076–11080.
- [18] HALLIENSLEBEN P, SCHAAR H, THOME P, et al. On the evolution of cast microstructures during processing of single crystal Ni-base superalloys using a Bridgman seed technique[J]. *Materials & Design*, 2017, 128: 98–111.
- [19] SHANG Zhao, SHEN Jun, ZHANG Jian-fei, et al. Effect of withdrawal rate on the microstructure of directionally solidified NiAl-Cr(Mo) hypereutectic alloy[J]. *Intermetallics*,

- 2012, 22: 99–105.
- [20] SU Lin-fen, JIA Li-na, FENG Yu-bei, et al. Microstructure and room-temperature fracture toughness of directionally solidified Nb-Si-Ti-Cr-Al-Hf alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 560: 672–677.
- [21] KERMANPUR A, VARAHRAAM N, ENGILEHEI E, et al. Directional solidification of Ni base superalloy IN738LC to improve creep properties[J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16(5): 579–586.
- [22] CHENG G M, HE L L. Microstructure evolution and room temperature deformation of a unidirectionally solidified Nb-22Ti-16Si-3Ta-2Hf-7Cr-3Al-0.2Ho (at.%) alloy[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(2): 196–201.
- [23] SHANG Z, SHEN J, LIU G, et al. Investigations on the solidification microstructures and room temperature compression properties of Nb-doped NiAl-32Cr-6Mo hypereutectic alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 723: 89–96.
- [24] YEH An-chou, CHANG Yao-jen, TSAI Che-chun, et al. On the solidification and phase stability of a Co-Cr-Fe-Ni-Ti high-entropy alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(1): 184–190.
- [25] LIU Gang, LIU Lin, LIU Xin-wang, et al. Microstructure and mechanical properties of Al_{0.7}CoCrFeNi high-entropy-alloy prepared by directional solidification[J]. *Intermetallics*, 2018, 93: 93–100.
- [26] 熊伟腾, 范金娟, 王云英, 等. 材料断口分形维数测量方法研究进展[J]. *失效分析与预防*, 2019, 14(1): 66–73.
- XIONG Wei-teng, FAN Jin-juan, WANG Yun-ying, et al. Progress of fractal dimension measurement method of material fracture[J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2019, 14(1): 66–73.
- [27] 丁 浩, 刘建华, 闫柏军, 等. 定向凝固 Fe-Mn-C-Al 系 TWIP 钢枝晶生长行为的研究[J]. *河南冶金*, 2017, 25(6): 1–4, 38.
- DING Hao, LIU Jian-hua, YAN Bai-jun, et al. Research on dendrite growth behavior of Fe-Mn-C-Al TWIP steel during directional solidification[J]. *Henan Metallurgy*, 2017, 25(6): 1–4, 38.
- [28] MCCARTNEY D G, HUNT J D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacings in directionally solidified aluminium alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1981, 29(11): 1851–1863.
- [29] WANG Lei, YAO Cheng-li, SHEN Jun, et al. Microstructures and room temperature tensile properties of as-cast and directionally solidified AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2020, 118: 106681.
- [30] KAKITANI R, REYES R V, GARCIA A, et al. Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 733: 59–68.
- [31] XU Yi-ku, HUANG Zhao-hao, XIAO Jun-xia, et al. Primary spacing selection and phase transformation in directional solidified Cu-21%Ce alloy[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 0865a8.
- [32] HE Feng, WANG Zhi-jun, CHENG Peng, et al. Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNb_x[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 656: 284–289.
- [33] 许金亮, 汪 涛, 张陕南, 等. 铸态 Cr_xNbTiZr 高熵合金的组织与性能研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2020, 48(4): 53–58.
- XU Jin-liang, WANG Tao, ZHANG Shan-nan, et al. Research on the microstructure and properties of the as-cast Cr_xNbTiZr high entropy alloys[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2020, 48(4): 53–58.

Microstructure and mechanical properties of CoCrCuFeNiTi_{0.8} high-entropy alloy prepared by directional solidification

XU Yi-ku¹, LI Cong-ling¹, HUANG Zhao-hao¹, CHEN Yong-nan¹, ZHU Li-xia²

(1. School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

Abstract: The CoCrCuFeNiTi_{0.8} high-entropy alloy was prepared by directional solidification technology. The effects of different withdrawal rates (5 $\mu\text{m/s}$, 10 $\mu\text{m/s}$, 25 $\mu\text{m/s}$) on the microstructure and mechanical properties of the alloy were studied. The microstructures of the alloy were analyzed by optical microscope, and the phase composition of the alloy was determined by X-ray diffraction and transmission electron microscope. The results show that the microstructure of the alloy is dendritic at all withdrawal rates, the dendrite orientation tends to be uniform as the solidification process goes on. When the withdrawal rates increase from 5 $\mu\text{m/s}$ to 25 $\mu\text{m/s}$, the dendrite diameter decrease from 469.70 μm to 355.48 μm , and the fractal dimension increases from 1.5981 to 1.6158. The dendrite structure is obviously refined with the increase of withdrawal rate to 25 $\mu\text{m/s}$. Moreover, the maximum compressive strength reaches 1440.19 MPa and the maximum plastic strain is 11.98%, which prove that the directional solidification technology can effectively improve the mechanical properties of the CoCrCuFeNiTi_{0.8} high-entropy alloy.

Key words: high-entropy alloy; directional solidification; primary dendrite arm spacing; mechanical behavior

Foundation item: Project(201906565024) supported by the Program of Study Abroad for Young Scholars Sponsored by the Chinese Scholarship Council (CSC); Projects(300102318205, 310831161020, 310831163401, 300102319304) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China; Project(202010710143) supported by the Innovation and Entrepreneurship Training Program of Chang'an University, China; Project(2019JZ-27) supported by the Key Program of Shaanxi Natural Science Foundation, China; Project(2019JLM-47) supported by the Shaanxi Natural Science Basic Research Program, China

Received date: 2020-06-30; **Accepted date:** 2020-12-15

Corresponding author: XU Yi-ku; Tel: +86-29-82337343; E-mail: xuyiku23@chd.edu.cn

(编辑 李艳红)