

The Microstructure and Mechanical Properties of FeCoNiCuMo High-Entropy Alloys

Jun Luan

Metallurgical Research Institute of Jilin Province, Changchun
Email: luanj2004@yahoo.com.cn

Received: Oct. 16th, 2012; revised: Nov. 3rd, 2012; accepted: Nov. 15th, 2012

Abstract: FeCoNiCu_xMo and FeCoNiCuMo_x (x values in molar ratio, $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1$) high-entropy alloy system were synthesized using a arc melting method. The microstructures and mechanical properties of the alloys were investigated with X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Vickers hardness testing and universal material testing machine. The both alloys exhibit quite simple FCC and BCC solid solution phases, the microstructures of the alloys are mixing phases of BCC and FCC, which exhibit as pre-eutectic and eutectic phases. The mechanical properties of both alloys are related to the amount of Cu or Mo elements.

Keywords: High-Entropy Alloy; Microstructure; Mechanical Properties

FeCoNiCuMo 高熵合金的组织与性能

栾 军

吉林省冶金研究院, 长春
Email: luanj2004@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012 年 10 月 16 日; 修回日期: 2012 年 11 月 3 日; 录用日期: 2012 年 11 月 15 日

摘 要: 采用电弧熔炼和真空吸铸的方法得到 FeCoNiCu_xMo 和 FeCoNiCuMo_x (x 表示摩尔比例, 取值 $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1$) 合金。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、显微硬度仪和万能材料实验机等对上述合金系列的微观组织结构以及力学性能进行了研究。结果表明 FeCoNiCu_xAl 和 FeCoNiCuMo_x 高熵合金体系容易形成简单 FCC 结构和 BCC 结构的固溶体, 它们的显微组织是两种简单结构的混合体, 表现为先共晶和共晶相的混合。合金的力学性能与 Cu 或 Mo 含量有一定的关联。

关键词: 高熵合金; 微观组织结构; 力学性能

1. 引言

近些年来高熵合金的研究引起了人们极大的兴趣。高熵合金(high entropy alloys)是传统合金之外的另一个合金世界, 是一崭新的合金设计理念。一般说来, 传统概念的固溶体特性是具有较好的塑性变形能力, 但硬度和强度较低, 通常只能作为基体相, 而基于多主元构成高熵合金形成的固溶体有着较高的强度、硬度和良好的塑性变形能力^[1-5], 同时还具有较高的热稳

定性和耐磨耐蚀特性^[6-9], 为新型结构材料的设计提供了丰富的空间。目前许多对高熵合金的研究集中于通过合金成分的调制以达到对合金组织结构的控制, 从而可调控合金的性能^[10-15]。Zhang 等通过改变 Ti 元素含量研究了 AlCoCrFeNiTi_x ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) 合金体系^[1], 发现该合金体系主要是由体心立方结构的固溶体构成, 但具有极好的室温压缩性能。特别是 Ti_{0.5} 合金的屈服强度、断裂强度以及塑性变形可分别高达

2.26 GPa、3.14 GPa 和 23.3%，优于许多高强合金甚至块体金属玻璃。这种简单的组织结构但却具有良好力学性能归因于 Ti 原子的固溶强化效应。最近研究发现，NbTiVTaAl_x ($x = 0, 0.2, 0.5, 1.0$) 系列高熵合金具有极好的体心立方固溶体的形成能力，并且较高的屈服强度和高变形能力，在变形量高达 50% 的情况下合金都不断裂。合金的高强度归因于合金的固溶强化效应，其中原子尺寸的作用较为突出，例如在 NbTiVTaAl_x 高熵合金中，最大的原子尺寸差高达 0.25，对应于 Al_{0.25} 的合金并且此合金也具有最高的屈服强度 1330 MPa，表明合金元素尺寸的错配对合金强度有着明显的贡献。

本文通过真空电弧熔炼制备了 FeCoNiCuMo 高熵合金，研究了 Cu 和 Mo 含量变化对合金的微观组织结构和相关力学性能的影响规律。

2. 实验方法

选用 Fe、Co、Ni、Cu、Mo(纯度都在 99%以上) 的金属棒材或块材为原料，合金元素的含量按摩尔比例配制。在氩气保护下，利用真空电弧炉熔炼合金纽扣锭。为保证成分均匀，每个合金锭重复熔炼 4 次。利用吸铸的方法，制备出 $\phi 5 \times 60$ mm 的圆柱试样。采用 BrukerD8.ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析合金的相结构，用 JEOLJMS610LV 型扫描电子显微镜进行合金的显微组织观察，并用 MH5 型维氏显微硬度计测定其显微硬度，载荷为 200 g，负载时间 15 s。压缩试验采用的是 INSTRON 万能材料试验机。

3. 实验结果与讨论

3.1. X 射线衍射物相分析

图 1 和图 2 分别为不同 Cu 含量 FeCoNiCu_xMo 和不同 Mo 含量 FeCoNiCuMo_x 合金的 X 衍射衍射图，从图 1 中可以看出衍射峰很少，表明多主元合金没有形成复杂的多相，合金凝固组织仅由简单的体心立方结构相和面心立方结构相两相组成。 $x = 0.2$ 和 $x = 0.5$ ，在 31° 左右出现有序峰，随 Cu 含量的增加使形成相由 FCC 和 BCC 的组合变成单一的 FCC 相，由此可认为 Cu 含量增加有利于形成面心立方结构的固溶体。

对于不同 Mo 含量 FeCoNiCuMo_x ($x = 0.2, 0.5, 0.8, 1$) 合金(见图 2)当 $x = 0.2, x = 0.5$ 和 $x = 0.8$ 时，

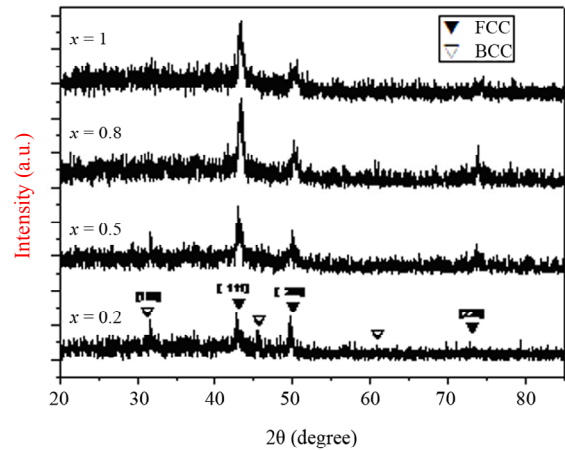


Figure 1. XRD patterns of the as-cast FeCoNiCu_xMo high-entropy alloys

图 1. FeCoNiFeCu_xMo 合金的 XRD 谱图

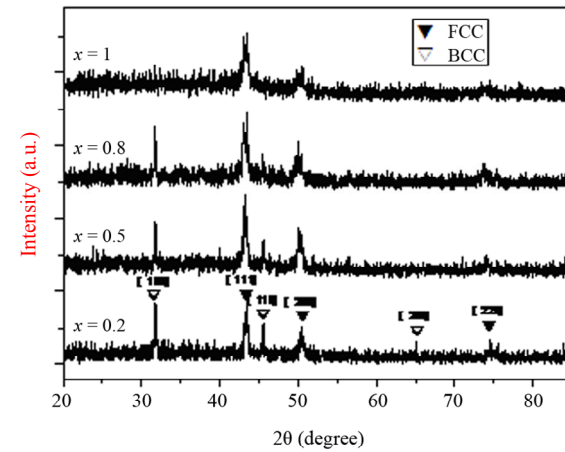


Figure 2. XRD patterns of the as-cast FeCoNiCuMo_x high-entropy alloys

图 2. FeCoNiFeCu_xMo 合金的 XRD 谱图

合金由 FCC 和 BCC 组成， $x = 1$ 时，体心结构的衍射峰消失，只保留面心结构的衍射峰。表明随着 Mo 含量的增加，FCC 结构的固溶体相增多。Mo 有利于面心立方结构的固溶体形成。

3.2. SEM 显微组织分析

图 3 为直径 5 mm FeCoNiCu_xMo ($x = 0.2, 0.5, 0.8, 1$) 合金的棒状样品的背散射电子像，可以看出，其铸态组织均为由先共晶相 α 和网状的共晶组织 ($\alpha + \beta$) 所组成，图像中黑色的部分为富 Mo 的 α 相，白色的部分为富 Cu 的 β 相。当 x 小于 0.5 时，随 Cu 含量的增加，共晶组织的量增加。当 Cu 含量大于 0.8 时，随 Cu 含量的增加，共晶组织的含量降低，此结果可能

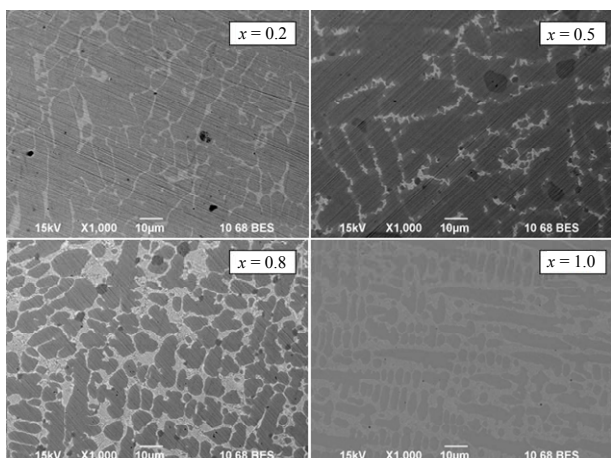


Figure 3. SEM backscattered electron images of as-cast FeCoNiCu_xMo
图 3. 铸态 FeCoNiCu_xMo 合金系的背散射电子像

预示着此多主元高熵合金的共晶成分介于 0.5~0.8 之间, 但随 Cu 含量的变化, 共晶组织的大小、形态和分布有显著的区别。对 Cu 含量小于 0.5 的合金(亚共晶合金), 共晶组织的网状分布有明显的方向性, 而过共晶合金的共晶组织较为均匀, 分布在先共晶相的晶界上, 先共晶体呈球形或椭球形。结合图 1 的 X 射线衍射分析, 可以预测先共晶的基体相主要是 FCC 结构相, 由于体系中 BCC 结构相较少, 所以其主要存在于树枝晶的共晶体中。

利用 EDX 对 Cu 含量为 1 的合金各个相进行了成分分析, 结果见表 1, 可看出, 图中黑色的区域相为富 Cu 相, 而白色区域为共晶相富 Mo 相, 而其它成分在相中的分布变化不大。这可能是因为在一般 Cu 与 Mo 元素与其它 Fe、Co、Ni 元素相容性差, 特别是两者之间不互溶, 产生强烈的排斥作用, 因此 Cu 非常容易偏聚在合金最后凝固区域, 即共晶区, 而 Mo 元素偏聚在先共晶相内。黑色区域和白色区域的元素组成可能不一致。给出 α 相和 β 相的元素组成。

图 4 为直径 5 mm FeCoNiCuMo_x ($x = 0.2, 0.5, 0.8, 1$) 的棒状样品合金的背散射电子像, 可以看出, 其铸态组织也均为先共晶相 α 和网状的共晶组织($\alpha + \beta$)

Table 1. Chemical compositions of FeCoNiCuMo as-cast alloy (at%)
表 1. FeCoNiCuMo 合金组织及相的化学成分(at%)

Phase	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
α	20.39	20.66	19.14	0.22	39.58
β	14.44	19.26	25.85	35.45	5.01
$\alpha + \beta$	18.92	17.85	20.26	38.30	3.67

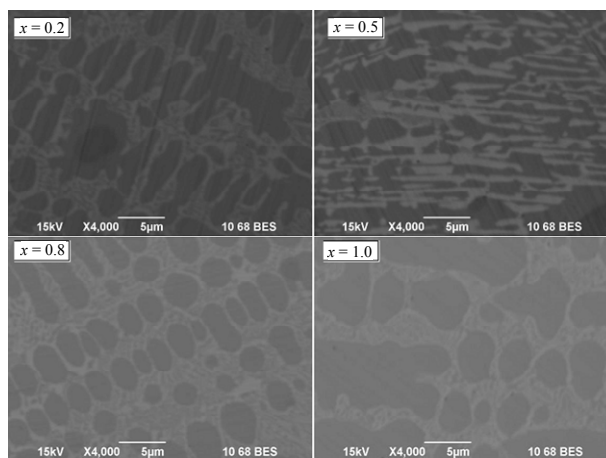


Figure 4. SEM backscattered electron images of as-cast FeCoNiCuMo_x
图 4. 铸态 FeCoNiCuMo_x 合金系的背散射电子像

所组成, 图像中黑色的部分为富 Mo 的 α 相, 白色的部分共晶组织($\alpha + \beta$)。在所研究的成分范围内, 随 Mo 含量的增加, 共晶组织的量增加。此结果可能预示着此多主元高熵合金的成分为亚共晶成分。

对照图 2 的 X 射线衍射分析结果, 说明尽管在 X 射线衍射分析中, 高 Mo 含量的合金只表现出单一的 FCC 结构固溶体, 但实际上可能是因为在多主元高熵合金中, 形成的固溶体严重的晶格畸变或者是这种多种元素形成的固溶体在 X 射线衍射分析中, 衍射峰的强度太小而分辨不出而造成的假象。另外, 当 Mo 含量较低(比如小于 0.5)时, 共晶组织较为细小, 形成的网状分布连续性差, 当 Mo 含量较高(高于 0.8)时。网状的共晶组织粗大而且连续。结合图 2 的 X 射线衍射分析, 可以预测先共晶的基体相主要是 FCC 结构相, 由于体系中 BCC 结构相较少, 所以其主要存在于共晶体中。

3.3. 显微硬度

合金 FeCoNiCu_xMo 和 FeCoNiCuMo_x ($x = 0.2, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 硬度测试结果如图 5 所示。从图中可以看出: FeCoNiCu_xMo 系合金的硬度随 Cu 含量的增加合金的硬度值变化不大。而 FeCoNiCuMo_x 系合金的硬度随着 Mo 含量的增加而增加, $x = 1$ 时, 达到最大为 478.4 HV。

由于高熵合金由合金元素的固溶体组成, 其强化机制仍然是固溶强化, 进一步讲, 元素原子尺寸和模量的差异造成晶体晶格畸变, 引起合金强度的增加。

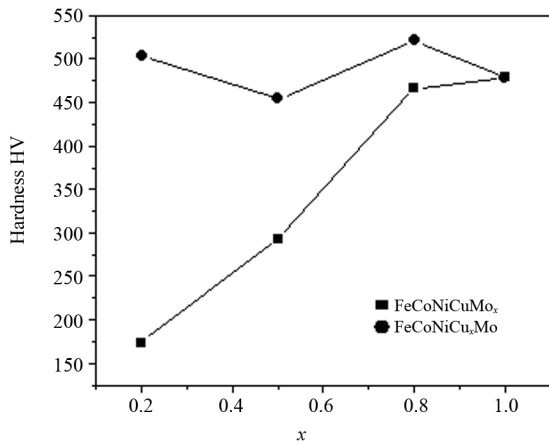


Figure 5. Microhardness curves of FeCoNiCu_xMo and FeCoNiCuMo_x alloys
图 5. FeCoNiCu_xMo 和 FeCoNiCuMo_x 合金的显微硬度曲线

本实验 Cu 和 Mo 元素对合金硬度的影响恰恰反映这一点。Cu 和 Fe 的原子半径和模量相差不大，因而 Cu 含量对合金硬度影响不大，但对合金的塑性有较大的影响。Mo 的原子半径和模量与 Fe 相差较大，其含量对合金硬度影响比较大。另外，Cu 和 Mo 元素含量的增加，也可能细化晶粒，这使合金的硬度增加。

3.4. 压缩性能

对 FeCoNiCu_xMo ($x = 0.2, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 合金系列进行室温压缩断裂实验，得到一组真应力 - 真应变曲线，如图 6 所示。可以看到成分为 FeCoNiCu_{0.8}Mo 的合金具有明显的塑性变形和明显的加工硬化区域。合金的屈服强度由 FeCoNiCu_{0.5}Mo 的 998 MPa 增加到 FeCoNiCu_{0.8}Mo 合金的 1300 MPa。屈服强度与变形量与含 Cu 量没有关系。其中 FeCoNiCu_{0.8}Mo 合金具有良好的综合性能：1700 MPa 的抗压强度，12.6% 的变形量以及较大的加工硬化能力。

对 FeCoNiCuMo_{0.2} 和 FeCoNiCuMo_{0.5} 合金进行室温压缩断裂实验，得到真应力 - 真应变曲线如图 7 所示。可以看到 FeCoNiCuMo_{0.2} 和 FeCoNiCuMo_{0.5} 合金均具有明显的塑性变形和明显的加工硬化区域，特别是 FeCoNiCuMo_{0.2} 合金当真应变超过 45% 时也没有发生脆断。样品由 10 mm 高的圆柱压成了鼓状。产生如此大的塑性变形可能是由于在合金中的 Mo 含量较低，使得合金的固溶强化能力降低，这点也可从图 5 的硬度曲线看出，当 Mo 的摩尔含量为 0.5 时，其显微硬度只有约 300 Hv，因此塑性变形能力增强。

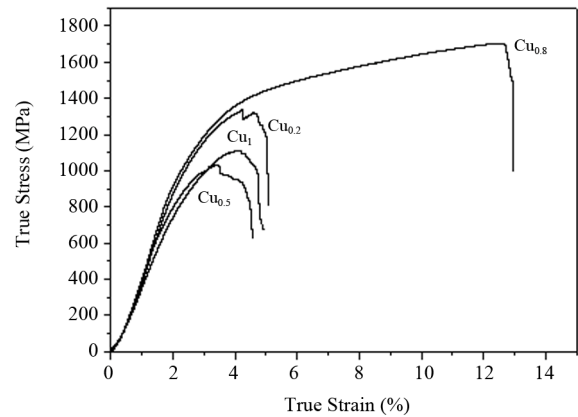


Figure 6. True stress-true strain curves of the FeCoNiCu_xMo rod samples with diameter of 5 mm ($x = 0.2, 0.5, 0.8,$ and 1)
图 6. 室温下 FeCoNiCu_xMo ($x = 0.2, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 合金系列的真应力 - 真应变曲线

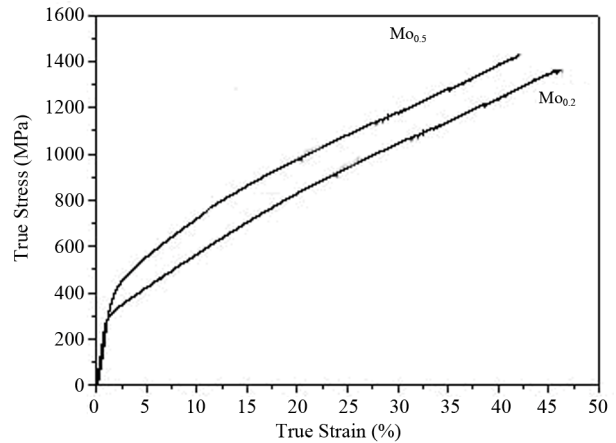


Figure 7. True stress-true strain curves rod samples with diameter of 5 mm of FeCoNiCuMo_{0.2} and FeCoNiCuMo_{0.5} alloys
图 7. 室温下 FeCoNiCuMo_{0.2} 和 FeCoNiCuMo_{0.5} 合金的真应力 - 真应变曲线

4. 结论

1) FeCoNiCu_xMo 合金具有简单的相结构， $x = 0.2$ 和 $x = 0.5$ ，在 31° 左右出现有序峰，Cu 含量的增加，形成相由 FCC 和 BCC 的组合变成单一的 FCC 相。FeCoNiCuMo_x 合金， $x = 0.2, 0.5$ 和 0.8 时，由 FCC 和 BCC 组成， $x = 1$ 时，体心结构的衍射峰消失，只保留面心结构的衍射峰。

2) FeCoNiCu_xMo 系合金的硬度与 Cu 的含量不呈正增长或负增长，当 $x = 0.8$ 时，合金 FeCoNiCuMo_x 的硬度最大，达 521 HV。FeCoNiCuMo_x 系合金的硬度随着 Mo 含量的增加而增加， $x = 1$ 时，达到最大为 478.4 HV。

3) 以 4×10^{-4} 的应变速率进行室温的压缩实验, 得出上述合金系列的力学性能: FeCoNiCu_xMo 系合金的压缩屈服强度与硬度变化一致, 当 $x = 0.8$ 时, 合金具有良好的综合性能, 1700 MPa 的抗压强度, 12.6% 的变形量以及较大的加工硬化能力。FeCoNiCuMo_x 合金系随着 Mo 含量增加屈服强度增加, 屈服强度由 FeCoNiCuMo_{0.2} 合金的 290 MPa 到 FeCoNiCuMo_{0.5} 合金的 400 MPa, 且有极好的加工硬化能力。

参考文献 (References)

- [1] Y. J. Zhou, Y. Zhang, Y. L. Wang, et al. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): Article ID: 181904.
- [2] X. F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, et al. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys. *Intermetallics*, 2007, 15(3): 357-362.
- [3] 陈敏, 刘源, 李言祥等. 多主元高熵合金 AlTiFeNiCuCr_x 微观结构和力学性能[J]. *金属学报*, 2007, 43: 1020-1024.
- [4] 周云军, 张勇, 王艳丽, 陈国良. 多组元 A_x(TiVCrMnFeCoNi-Cu)_{100-x} 高熵合金系微观组织研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36: 2136-2139.
- [5] C. J. Tong, Y. L. Chen, S. K. Chen, et al. Microstructure characterization of Al_{1-x}CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(4): 881-893.
- [6] J. M. Wu, S. J. Lin, J. W. Yeh, et al. Adhesive wear behavior of Al_{1-x}CoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content. *Wear*, 2006, 261(5-6): 513-519.
- [7] C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, et al. Wear resistance and high temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(5): 1465-1469.
- [8] Y. J. Hsu, W. C. Chiang and J. K. Wu. Corrosion behavior of Fe-CoNiCrCu high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92: 112-117.
- [9] Y. Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh and H. C. Shih. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—A comparison with type-304 stainless steel. *Corrosion Science*, 2005, 47(9): 2257-2279.
- [10] X. Yang, Y. Zhang and P. K. Liaw. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys. *Procedia Engineering*, 2012, 36: 292-298.
- [11] J. H. Pi, Y. Pan, L. Zhang and H. Zhang. Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(18): 5641-5645.
- [12] Y. P. Wang, B. S. Li, M. X. Ren, C. Yang and H. Z. Fu. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 491(1-2): 154-158.
- [13] A. V. Kuznetsova, D. G. Shaysultanova, N. D. Stepanova, G. A. Salishcheva and O. N. Senkov. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 533: 107-118.
- [14] X. Yang, Y. Zhang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(2-3): 233-238.
- [15] S. Praveen, B. S. Murty and R. S. Kottada. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 534: 83-89.