

高熵合金化研究现状

杨颜如, 张祎榕, 李嘉雯, 朱和国, 张继峰

南京理工大学, 江苏 南京

Email: 499193792@qq.com

收稿日期: 2021年1月6日; 录用日期: 2021年2月26日; 发布日期: 2021年3月9日

摘要

高熵合金具有比传统合金更为优异的机械、物理、化学性能, 有极为广泛的应用前景。高熵合金的结构和性能是目前材料科学领域研究的一大热点。本文综述了Al、Ti、B、V、Si、C六种合金元素对高熵合金物相结构、组织形貌、性能的影响。指出了高熵合金目前研究中存在的不足, 并提出了对策。

关键词

高熵合金, 微观组织, 力学性能, 摩擦磨损

Research Status of High Entropy Alloying

Yanru Yang, Yichen Zhang, Jiawen Li, Heguo Zhu, Jifeng Zhang

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu

Email: 499193792@qq.com

Received: Jan. 6th, 2021; accepted: Feb. 26th, 2021; published: Mar. 9th, 2021

Abstract

High-entropy alloys have more excellent mechanical, physical and chemical properties than traditional alloys and have a wide range of applications. The structure and properties of high-entropy alloys are a hot topic in the field of material science. The effects of Al, Ti, B, V, Si and C on phase structure, micro-structure morphology and properties of high entropy alloys were reviewed. At last, the deficiencies existing in the current research of high entropy alloys were summarized and the countermeasures are put forward.

Keywords

High-Entropy Alloys, Micro-Structure, Mechanical Properties, Frictional Wear



1. 引言

1995年中国台湾学者叶均蔚[1]等突破材料设计的传统观念提出了新的合金设计理念,制备多主元高熵合金[2] [3] [4],开创了全新的合金体系。高熵合金一般由五种以上主要元素构成,每种元素的摩尔含量在5%~35%之间,组成元素以等比例或近似等比例混合。高熵合金主元虽多,但因具有较高的熵值和原子不易扩散的特性使其具有纳米颗粒弥散相[5] [6] [7] [8]非晶相等高性能相组成[9] [10] [11],而非脆性金属间化合物[12] [13]这一组织结构特性使高熵合金具有传统合金材料无法比拟的高强度、高硬度,良好的耐磨性、耐蚀性等[14] [15] [16] [17] [18]。因此,高熵合金在结构材料方面具有很高的应用潜质。目前,国内外学者已在高熵合金的性能与组织结构等方面有一定的研究,并在合金的成分与制备工艺上取得新进展。然而高熵合金自发现至今仅二十余年,近年来才得到了研究人员的足够重视而迅速发展,具有极高的研究价值。由于金属元素种类繁多,形成的合金组成多样,但是目前研究重点仍为一种或两种元素掺杂对高熵合金的影响,高熵合金的增强体设计仍未形成较为成熟的体系,目前,应用较多的合金元素为Al、Ti、B、V、Si、C等。为此,本文综述了这六种元素对高熵合金物相结构、组织形貌以及性能的影响,指出目前研究中存在的不足,并对未来高熵合金的研究提出了展望。

2. Al 元素

2.1. 对高熵合金物相结构的影响

Al是一种相变元素,其含量的变化有助于合金相结构的转变,有利于BCC相的形成。曲明洋等[19]采用真空电弧熔炼法制备了一系列 $Al_xCoFeNiMo$ 合金。发现随着Al含量的增加,晶体结构从最开始的由富(Co、Fe、Ni)的FCC和 μ 双相组成,逐渐转变成FCC、 μ 和富(Al、Ni)的BCC的三相结构,最后转变成BCC和 μ 双相结构。

$Al_xFeCoNiCu$ 高熵合金的晶体结构具有FCC、BCC或者两相混合结构。张正等[20]采用真空电弧熔炼法制备了该系高熵合金并对其结构性能进行研究。发现Al元素的增加促进了硬度较高的BCC相的形成,引起了品格畸变,导致合金的硬度得到提高,蠕变位移和蠕变应变速率减小,合金的热稳定性得到增强。

2.2. 对高熵合金组织形貌的影响

郭富强等[21]采用非自耗真空电弧炉熔炼制备了 $Al_xCrCuNiTi$ 系列高熵合金,并研究了合金的微观组织。结果表明Al元素有利于BCC相的形成。合金微观组织主要呈树枝晶和枝晶间结构,随着Al含量增加, $Al_xCrCuNiTi$ 合金中的枝晶区域缩小而枝晶间区域扩大。结合XRD结果,可以推断 $Al_xCrCuNiTi$ 合金中的枝晶组织为富(Cr、Ti)的BCC相,而枝晶间组织为富(Cu、Ni)的FCC相。

侯丽丽等[22]采用真空电弧炉熔炼制备了 $Al_xFeCoNiB_{0.1}$ 高熵合金,并对其微观组织和力学性能进行测试。发现Al含量为0.4 at%、0.5 at%时,合金的组织由枝晶组织FCC相和枝晶间组织B2相、(Fe、Co)2B相组成。Al含量为0.8 at%时,枝晶组织为B2相,枝晶间组织由FCC和(Fe、Co)2B组成。Al含量为1.2 at%时,合金的枝晶组织仍为B2相,而枝晶间由共晶组织(FCC + (Fe、Co)2B)组成,BCC相呈纳米级颗粒状。随Al含量的进一步增加,共晶组织消失。

2.3. 对高熵合金性能的影响

Al 元素的原子半径较小, 随着 Al 含量的增加, 晶格畸变增加, 导致位错滑移阻力变大, 固溶强化效果加大, 导致硬度变大。

徐义库[23]采用真空电弧炉熔炼法制备了 CoCrFeNiTiAl_x 高熵合金。研究发现其具有较高的显微硬度, 且枝间区的显微硬度明显高于枝晶区的硬度。 $\text{Al}_{0.5}$ 合金显微硬度值最高, 其枝晶区为 829 HV, 枝间区为 952 HV。

通常材料的耐磨性能与材料硬度相关, 硬度大的材料表现出较好的耐磨性。所以随着 Al 元素的含量的增加, 也可以提高合金的耐磨性。叶均蔚教授及其团队[24] [25] [26]通过传统电弧熔炼法制备了 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 系列高熵合金并对其微观结构, 成分, 摩擦性能等进行了研究。发现随着 Al 元素含量的增加, BCC 相的体积分数和硬度也随之增加, 但摩擦磨损系数却随之减小, 其中摩擦机制从脱层磨损转变为氧化磨损。同时发现 Al 含量的增加会使得合金的耐磨性能有很大的提高, 一方面是因为高 Al 含量会导致合金硬度的增加, 不仅抵抗了合金的塑性变形和分层, 而且还将摩擦磨损机制改变为氧化磨损, 其中产生的氧化层增加合金的耐磨性。

3. Ti 元素

3.1. 对高熵合金物相结构的影响

随着 Ti 含量增加, 由于 Ti 的原子半径较大, 溶入晶格后, 引起的晶格畸变程度较大, 从而出现了晶格膨胀现象。上面间距增大, 衍射角减小, 导致合金衍射峰左移。董鑫涛等[27]发现随着 Ti 元素添加量的增加, 衍射峰宽化。可知随着 Ti 元素加入量的逐渐增多, 基体晶粒得到细化。

马明星等[28]采用熔铸法制备等摩尔比的 CoCrCuFeMnTi 高熵合金。结果表明, CoCrCuFeMn 合金的物相是由两种面心立方 FCC1 主相和 FCC2 相组成; Ti 掺杂合金的相结构发生了显著变化, 由体心立方 BCC 主相和密排六方 HCP 相双相构成。

3.2. 对高熵合金组织形貌的影响

黄蕾等[29]研究 Ti 对 AlCoCrFeNiTi_x 高熵合金微观组织的影响, 发现随着 Ti 含量增多, 高熵合金 AlCoCrFeNiTi_x 的微观组织形貌由树枝晶逐渐向花瓣状等轴晶转变, 且 Al、Ni、Ti 主要分布在枝晶内部, 形成 Al-Ni-Ti 体心固溶体, 而 Fe、Cr 主要分布在枝晶间, 形成纳米颗粒。张太超等[30]发现 CoCrFeMnNi_x 合金体系中, δ 值大于 11.40%后, 添加小原子 Si 时($\delta = 11.53\%$), 合金中出现大量形状不规则的孔洞, 同时有富 Si 相析出, 而添加大原子 Ti ($\delta = 20.60\%$)会增加合金的脆性倾向, 生成贯穿裂纹。

3.3. 对高熵合金性能的影响

在高熵合金中, 不同相的形成直接影响合金的力学性能。一般来说, BCC 结构的合金硬度较大, FCC + BCC 结构的合金屈服强度、抗压强度和延伸率等综合性能较好, FCC 结构的合金塑性较好。另外, σ 相和 Laves 相的出现会使合金的组织变得粗大[31], 大大增加该相所在区域的硬度, 并使其塑性急剧下降。Yuan 等[32]发现随着 Ti 含量的增多, 合金由原来的 FCC 结构和 BCC 结构共存转变为 BCC 结构。而 BCC 结构比 FCC 结构强度高很多。同时, 随着 Ti 含量的增多, 原子尺寸差异变大, 使原子在扩散过程中发生较大的晶格畸变, 这些晶格畸变阻碍了位错的迁移, 导致硬度增加。析出的 Laves 相、 σ 相和 R 相也是引起合金硬度值增大的原因之一, 属于第二相弥散强化[33]。

合金的磨损性能一般情况下主要受合金的硬度和摩擦因数影响, 硬度值越高, 摩擦因数越小, 合金的耐磨性越好。张太超等[30]发现 Ti 元素的添加, 增加了高熵合金的硬度, 降低了高熵合金的磨损量,

而磨损量的降低,表明高熵合金的耐磨性能提高。同时,叶海梅等[34]发现随着 Ti 元素的添加,合金的磨损机制从磨粒磨损为主转变为以粘着磨损为主,合金表现出优异的耐磨性能。Ti 元素掺杂引起点阵常数的显著增大和非均匀形核衬底增加,进而显著降低固溶体的内应力,改善合金的耐磨性,降低磨损量[35]。

4. B 元素

4.1. 对高熵合金物相结构的影响

B 对合金物相结构的影响主要有两种形式,一种是形成第二相硼化物析出,另一种是半径较小的 B 原子置换固溶体中其他原子。

由于 B 和 Ti 等某些金属元素混合焓为负,易形成硼化物,且反应生产硼化物往往焓值较小,能抵消部分高熵效应对元素的互溶作用,导致了硬质相硼化物的形核与长大。因此随着 B 元素的掺入,合金中常会出现第二相硼化物沉淀的现象。李涵等[36]研究钛合金表面激光熔覆 $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$ 高熵合金涂层时,发现随着 B 的加入,涂层中出现 TiB_2 相。随着涂层中 B 含量的增加, TiB_2 相对应的衍射峰强度增强, TiB_2 相含量增加。

当溶剂和溶质原子直径相差不大(一般在 15%以内)时,易于形成置换固溶体,小直径的 B 原子置换合金中其他元素,晶格常数减小。F. Wang 等[37]研究 $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.0625}\text{Nb}_{0.0625})_{(100-x)}\text{B}_x$ ($x = 7\sim 14$)高熵合金时,发现随着硼含量的增加,高熵合金的 X 射线衍射峰右移,形成置换固溶体,合金晶格常数减小。

4.2. 对高熵合金组织形貌的影响

对于具有典型的枝晶状凝固组织的高熵合金,随着 B 含量的增加,枝晶组织逐渐细化。Cahn 等[38]认为,硼是一种强内吸附元素,其固溶于合金中后,优先在晶界处富集,形成一种晶界移动时所拖着的“气团”,增加晶界阻力,从而达到细晶强化的效果。

要玉宏等[39]在对比不同 B 含量 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 背散射电子图像时,发现 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金具有典型的枝晶状凝固组织,且随着 B 含量的不断增加,枝晶发生了一定程度的细化。

4.3. 对高熵合金性能的影响

B 掺杂对高熵合金硬度的影响主要表现在两方面。一方面,随着 B 含量的增加,硼化物硬质相含量也逐渐增加,硼化物硬质相弥散分布起到弥散强化的作用,提升合金硬度。另一方面,小原子半径的 B 作为间隙原子溶入合金中,形成间隙固溶体,随着 B 含量的增加,合金的晶格常数增大,产生晶格畸变,起到固溶强化的作用。

刘晓涛等[40]研究 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiB}_x$ ($x = 0\sim 1$),发现 B 以硼化物的形式析出,硼化物的析出使合金硬度提高,且随着 B 含量的增加,硬度呈线性增加。李涵等[1]研究钛合金表面激光熔覆 $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$ 高熵合金涂层时,发现随着 B 含量的增加,熔覆区硬度逐渐增加,因为熔覆层中原位生成了硬度较高的 TiB_2 硬质相(硬度为 3600 HV), TiB_2 量随 B 含量增加而增加,且弥散分布起弥散强化作用。

随着硼含量的增加,高熵合金的磨损量减小,耐磨性能上升。在研究激光熔覆 FeCrNiCoMnB_x 合金涂层性能时,张立君等[41]发现涂层耐磨性能随硼化物的增加而上升,对涂层的表面磨损形貌进行分析可以看出,涂层塑性变形后,在其表面呈现出波浪状纹理,并有较多的剥落坑存在,出现了粘着磨损现象,表层塑性变形不断积累后可能出现表面剥落的情况,并受到亚表面微裂纹的形成和扩的影响。由于剥层磨损形成的硬质硼化物,导致剥落坑内部出现犁沟痕迹。

5. V 元素

5.1. 对高熵合金物相结构的影响

FeCoNiCrAl_{0.3} 是 FCC 结构的单相固溶体, 塑性好, 但是强度低, V 具有较大原子半径, 钱天宝等人 [42] 研究了 V 对 FeCoNiCrAl_{0.3} 高熵合金 FCC 结构的组织影响。结果表明, 铸态合金的组织由 FCC 相和 σ 相(四方结构)组成, V 可促进(Cr, V)型 σ 相的析出。

FeCoNiCrMn 系合金是典型的 FCC 型高熵合金, 有良好的延展性, 但强度较差。通过添加其他元素, 在 FeCoNiCrMn 系合金中形成的第二相可能有 BCC-B2、FCC-L12、C14-Laves、 σ 、MU-PHASE 等。刘慧琳等 [43] 在该系高熵合金中添加 V 元素研究了其物相结构。结果表明 V 元素使 BCC 相与 B2 相有序相的组合形态发生变化, 但整个过程中未出现 C14-Laves 相, 且 FCC-L12 相和 σ 相各自的析出温度变化缓慢, 综上 V 元素对第二相的影响不大。

5.2. 对高熵合金组织形貌的影响

李安敏等 [44] 采用真空电弧炉熔炼法制备了 AlNiFeCuCoCrV_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 高熵合金, 研究了其显微组织形貌。结果表明: 合金的组织均为典型树枝晶结构, 枝晶较为粗大, 由面心立方(FCC)结构固溶体、体心立方(BCC)结构固溶体和金属间化合物相组成, 枝晶间组织相对较宽较长。添加 V 元素后析出了 Fe₂AlV 相, 该相主要分布于枝晶中, 随着 V 含量的增大, 合金组织得到细化, 并且变得均匀而致密, 枝晶与枝晶间组织变短, 且弥散分布。

AlFeCrCoCu 合金是由枝晶 BCC 结构和晶间 FCC 结构组成。其中枝晶 BCC 富含 Al、Fe、Cr、Co 4 种元素, 而 Cu 元素则聚集在晶间 FCC 结构。谢红波等 [45] 在该系高熵合金中加入 V 元素对其组织形貌进行了研究。结果发现合金的组织结构没有发现明显的变化, 依然是富含除 Cu 以外的其他五种元素的枝晶 BCC 结构和富 Cu 的晶间 FCC 结构组成。

5.3. 对高熵合金性能的影响

刘亮等 [46] 通过真空电弧熔炼法制备了 CoCrFeNiV_x 系高熵合金并研究了其硬度变化。结果表明, 当 $x = 0.5$ 时, 合金的硬度(HV)最低, 仅 470.5, 当 $x = 2.0$ 时硬度(HV)最大, 为 920.2, 提高了近一倍。此外, 随着 V 含量的增加, 合金的硬度逐渐增大, 并且 x 在 0.5~1.0 之间时, 硬度增加相对缓慢, 而 1.0~1.5 之间快速增加, 之后又趋于缓慢。这是因为: ① V 的原子半径相比其他元素的大, V 原子的加入使得晶体发生较大的晶格畸变, 增大了位错运动的阻力, 使得合金硬度得到一定的提高; ② 随着 V 含量的增加, 合金中形成了少量的 BCC 相以及析出了少量的金属间化合物, 因此合金的硬度随之增加。当 V 含量进一步增加时, 合金中的 BCC 相与金属间化合物相明显增多, 导致合金的硬度快速提高。

张太超等 [30] 通过制备 CoCrFeMnNiV_x 高熵合金研究了添加 V 元素对高熵合金磨损性能的影响。发现随着 V 含量的增大, 合金的摩擦因数会逐渐降低, 这主要是因为原子半径差异的增大导致合金的相结构发生显著变化。合金的磨损性能一般情况下主要受合金的硬度和摩擦因数影响, 硬度值越高, 摩擦因数越小, 合金的耐磨性越好。

6. Si 元素

6.1. 对高熵合金物相结构的影响

随着元素半径差异值增大, CoCrFeMnNi_x 合金的 XRD 衍射强度逐渐降低, 晶格畸变增强, 合金由单相 FCC 结构过渡到 FCC + BCC 双相结构。张太超等 [30] 发现添加 Si 元素后, 由于 Si 元素的原子半径与 CoCrFeMnNi 高熵合金组成原子的平均半径差距较大, 晶格畸变严重, 合金生长过程中会发生择优取

向, FCC 相的(200)晶面几乎消失, 合金中 FCC 相的(220)和(311)晶面衍射峰均发生不同程度地偏移。

薛彦均等[47]通过真空电弧熔炼法制备 FeMoCrVTiSi_x 高熵合金研究其合金物相结构, 结果表明, 随着 Si 元素的增加, 合金中除 BCC 相外, 还出现 Cr_3Si 相、 V_5Si_3 和 Laves 相; 当 Si 元素进一步增加至 $x = 1$ 时合金中 BCC 固溶相的衍射峰较弱, 而 Cr_3Si 相、 V_5Si_3 相以及 Laves 相的衍射峰值较强, 说明该合金中析出了大量的金属间化合物。结果表明, 高熵合金的高混合熵将不能抑制金属间化合物的析出。

6.2. 对高熵合金组织形貌的影响

当元素半径差异较小时, CoCrFeMnNi 合金由单相 FCC 枝晶组织构成, 且各元素分布均匀, 无明显的元素偏析现象。当大于 11.40%时, 合金中开始有第二相生成, 此时合金由 FCC + BCC 双相结构组成, 这是由于添加元素的原子对混合焓与 CoCrFeMnNi 合金中元素的差异较大, 合金凝固过程中容易形成偏析。张太超[30]等向 CoCrFeMnNi 合金添加小原子 Si 时($\delta = 11.53\%$), 合金中出现大量孔洞, 同时有富 Si 相析出。

熔覆态 $\text{FeCoCr}_{0.5}\text{NiBSi}_x$ 高熵合金由 FCC 相和 M_2B 相组成, 显微组织包括先共晶组织和共晶组织。吴炳乾等[48]在该系高熵合金中加入 Si 元素对其组织形貌进行了研究。结果发现随着 Si 含量的增加, 先共晶硼化物的相对含量逐渐增多, 形态由块状到短棒状; 共晶硼化物的相对含量逐渐减少, 形态逐渐由蜂窝状到颗粒状。随着 FCC 相和(M_2B)e 相的相对含量和形态的变化, 共晶组织的形态也由蜂窝状到小颗粒状再到完全消失。

6.3. 对高熵合金性能的影响

随着 Si 含量增大, 合金的硬度增加, 其主要原因为硬质 Si 相以及 Laves 相的析出强化。薛彦均等[47]在 FeMoCrVTi 系高熵合金中添加 Si 元素研究其硬度变化。结果表明, 当 $x = 0.5$ 时, 合金中析出相种类变得更加复杂, 但此时 BCC 固溶相仍为主要相, 故合金硬度无明显增大。随着 Si 含量进一步增大, 合金中 BCC 固溶相比例降低, 金属间化合物的大量析出导致合金的硬度显著上升。由此可知, 随着 Si 含量增加, 合金的硬度呈上升趋势, 但是脆性也随之增大, 考虑到切削刀具既要具有较高的硬度, 同时还要具备一定的韧性, 应合理调配合金系中的 Si 含量, 以获得较高的硬度和韧性。

随着 Si 含量的增加, $\text{FeCoCr}_{0.5}\text{NiBSi}_x$ 涂层硬度和耐磨性呈正相关关系, 均是先降低, 后增大。吴炳乾等[48]发现 Si 含量增加, 涂层的磨损体积先逐渐增大, 然后减小, 即耐磨性先降低, 后增加。 $\text{FeCoCr}_{0.5}\text{NiBSi}_{0.3}$ 涂层磨损体积最大, 为 0.00406 mm^3 , 耐磨性最差; $\text{FeCoCr}_{0.5}\text{NiBSi}_{0.4}$ 涂层磨损体积最小, 为 0.00233 mm^3 , 耐磨性最好。

7. C 元素

7.1. 对高熵合金物相结构的影响

在高熵合金中加入碳元素, 可以促进合金中 FCC 相的生成。

白莉等[49]通过真空电弧熔炼制备 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Al}_{10}$ 高熵合金, 并添加原子分数为 5%的碳元素, 研究了碳元素对该高熵合金的相结构影响。研究发现, $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Al}_{10}$ 高熵合金由 FCC 相和 BCC 相条状交错组成, 并且 BCC 相区存在大量的纳米 B2 相。加入原子分数为 5%的碳元素后, 合金中的 BCC 相和纳米 B2 相消失, FCC 相增多, 同时在 FCC 相晶界处产生大量的碳化物 M_7C_3 。

黄英杰等[50]研究不同碳含量对 AlFeCoNiC_x 系高熵合金相结构的影响。研究表明 AlFeCoNi 合金为单一 BCC 相, 在合金中加入碳元素后, 合金系中出现 FCC 衍射峰, 当碳含量增加到 0.15 wt%时, 合金中的 FCC 相转变为晶格常数不同的 FCC1 相和 FCC2 相。当碳含量增加到 0.24 wt%时, FCC 衍射峰向大

角度发向偏移。且随着碳含量的增加,合金枝晶间逐渐析出石墨,随着碳元素增加石墨数量也逐渐增多。

邵华等[51]采用真空电弧熔炼法制备不同碳含量的 AlFeCoNiC_x ($x = 0, 0.1, 0.2$) 高熵合金,发现 AlFeCoNiC_x ($x = 0$)高熵合金为单相的 BCC 晶体结构,部分金属互相结合形成了金属间化合物。随着 C 含量的增加,高熵合金中出现了 FCC 相,但仍以 BCC 相为主。

7.2. 对高熵合金组织形貌的影响

碳元素的加入致使合金的枝晶间和晶界处析出第二相碳化物,随着碳含量的上升,第二相的形态也会发生改变。

饶湖常等[52]通过感应磁悬浮熔炼法制备 FeCoCrNiMnC_x (x 为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)高熵合金,研究了碳含量对合金显微组织的影响。发现合金组织具有典型的树枝晶组织,碳元素加入后合金在晶界处析出 Cr_7C_3 第二相,随着碳含量的增加,析出物由粒状长成条状,且均匀分布在枝晶间,合金的枝晶尺寸先增大,而后再细化。

李田野等[53]通过制备 $\text{CoCrFeMnNiMo5\%C}_y$ 合金,发现随着碳含量的增加,枝晶间和晶界处出现碳化物,呈粒状分布,且当碳含量进一步增加时,越来越多的碳化物在晶界处析出,第二相颗粒相互间连接形成了明显的两相并存的组织形貌,形态也发生改变,成长条状分布。

7.3. 对高熵合金性能的影响

碳元素的加入往往通过固溶强化、弥散强化来增加合金硬度。

夏凡等[54]通过真空感应磁悬浮炉方法制备 FeCoCrNiMnC_x ($x = 0, 0.05, 0.1$, x 为摩尔分数)高熵合金,研究发现合金硬度随着碳含量的增加而增大,碳含量增加到 0.1 时,合金硬度达到最大 273 HV。碳元素与铬元素有较强的亲和力,产生了弥散强化的作用;部分碳原子固溶于合金中,产生固溶强化的作用;此外,含碳合金的平均晶粒尺寸明显小于 FeCoCrNiMn 合金,产生了晶界强化作用,使合金硬度上升。

某些合金随着碳含量的增加,合金中将会析出的石墨,石墨有润滑作用,从而影响高熵合金摩擦磨损性能。黄英杰等[50]用电弧熔炼法制备 AlFeCoNiC_x 系合金,发现在 AlFeCoNi 合金中加入碳元素,合金磨损率逐渐下降。在合金中加入碳元素后,合金的磨损机理从原先的氧化磨损转变为氧化磨损、粘着磨损和磨粒磨损共存。随着碳的加入,组织中的石墨逐渐增加,石墨分布在合金磨损表面形成了光滑平整的润滑膜,在磨损过程中起到润滑作用,从而减少磨损。

8. 结语

1) 高熵合金的出现打破了传统合金的设计理念,引起了越来越多的科研人员的研究兴趣,因其优异的性能,而收到业界的高度关注。多主元高熵材料具有很多传统结构材料和功能材料所不具备的优异性能,如高温及低温高强韧性、耐腐蚀、耐磨、热性能和电性能等,为突破材料科学领域的瓶颈提供了重要的途径。

2) 本文概论了 Ti、B、Al、Si、V、C 六种元素对高熵合金组织结构、硬度和摩擦磨损性能的影响,为今后高熵合金研究的增强体选择提供了参考。就目前所见报道来看,高熵合金大多数研究都是针对单个元素增强体的研究,而对于多个元素复合影响的研究报道较少,多种合金元素组成陶瓷颗粒形成复合增强化合物的报道也未见。

致 谢

我首先要感谢我的论文指导老师、南京理工大学大学材料科学与工程学院的朱和国老师。朱老师对

我论文的研究方向做出了指导性的意见和推荐，在论文撰写过程中及时对我遇到的困难和疑惑给予悉心指点，提出了许多有益的改善性意见，投入了超多的心血和精力。

此外，还要感谢朋友以及同学们在论文编写中带给的大力支持和帮忙，给我带来极大的启发。也要感谢参考文献中的作者们，透过他们的研究文章，使我对研究课题有了很好的出发点。

最后，谢谢论文评阅老师们的辛苦工作。衷心感谢我的家人、朋友，以及同学们，在他们的鼓励和支持下我才得以顺利完成此论文。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目(202010288144Z); 国家自然科学基金项目(51371098, 51571118)。

参考文献

- [1] Yeh, J.W. (2013) Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. *JOM*, **65**, 1759-1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
- [2] Li, Z.M., Pradeep, K.G., Deng, Y., Raabe, D. and Tasan, C.C. (2016) Metastable High Entropy Dual-Phase Alloys Overcome the Strength-Ductility Trade-Off. *Nature*, **534**, 227-230. <https://doi.org/10.1038/nature17981>
- [3] Sing, H.P., Smirnov, A.V. and Johnson, D.D. (2015) Atomic Short-Range Order and Incipient Long-Range Order in High-Entropy Alloys. *Physical Review B*, **91**, Article ID: 224204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224204>
- [4] Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., Chang, E.H., George, E.P. and Ritchie, R.O. (2014) A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications. *Science*, **345**, 1153-1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
- [5] 刘亮. 合金元素对高熵合金组织与性能的影响[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [6] Murty, B.S., Yeh, J.W. and Ranganathan, S. (2014) High Entropy Alloys. Butterworth-Heinemann, Oxford, 119-131. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-14235-3>
- [7] Zhang, Y., Lu, Z.P., Ma, S.G., Liaw, P.K., Tang, Z. and Cheng, Y.Q. (2014) Guidelines in Predicting Phase Formation of High-Entropy Alloys. *MRS Communications*, **4**, 57-62. <https://doi.org/10.1557/mrc.2014.11>
- [8] 范文进, 郑琼林, 杨中平, 林飞, 宋文胜, Do Viet, D. 基于对称多边形平滑磁链轨迹的直接转矩控制算法[J]. 电机与控制学报, 2016, 20(7): 32-39. <http://dx.chinadoi.cn/10.15938/j.emc.2016.07.005>
- [9] 陈萍, 唐任远, 韩雪岩. 抑制永磁体局部温升最高点的性能分析[J]. 电机与控制学报, 2015, 19(12): 53-59.
- [10] 范敬超. AlFeCrNiCoCu 系高熵合金及其复合材料组织及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 6.
- [11] 林丽蓉. 高熔化温度五元高熵合金组织及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 7.
- [12] Shunt, T., Changl, Y. and Shium, H. (2012) Microstructures and Mechanical Properties of Multi-Principal Component CoCrFeNiTi_x Alloys. *Materials Science & Engineering: A*, **556**, 170-174. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.075>
- [13] Praveen, S., Murty, B.S. and Kottadar, S.R. (2012) Alloying Behavior in Multi-Component AlCoCrCuFe and Ni-CoCrCuFe High-Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **534**, 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.044>
- [14] Hsu, C.Y., Juan, C.C., Wang, W.R., Sheu, T.-S., Yeh, J.-W. and Chen, S.-K. (2011) On the Superior Hot Hardness and Softening Resistance of AlCoCrFeMo_{0.5}Ni High-Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 3581-3588. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.044>
- [15] Lin, C.M. and Tsai, H.L. (2011) Evolution of Microstructure, Hardness, and Corrosion Properties of High-Entropy Al_{0.5}CoCrFeNi alloy. *Intermetallics*, **19**, 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.10.008>
- [16] Qiu, X.W., Zhang, Y.P., He, L. and Liu, C.-G. (2013) Microstructure and Corrosion Resistance of AlCrFeCuCo High-Entropy Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **549**, 195-199. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.091>
- [17] Senkov, O.N., Wilks, G.B., Miracle, D.B., Chuang, C.P. and Liaw, P.K. (2010) Refractory High-Entropy Alloys. *Intermetallics*, **18**, 1758-1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
- [18] Huang, Y.S., Che, N.L., Lui, H.W., Cai, M.-H. and Yeh, J.-W. (2007) Microstructure, Hardness, Resistivity and Thermal Stability of Sputtered Oxide Films of AlCoCrCu_{0.5}NiFe High-Entropy Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **457**, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.001>
- [19] 曲明洋, 李廷取, 颜丙辉, 索忠源. Al_xCoFeNiMo 高熵合金的结构演变及力学性能[J]. 试验研究, 2020, 69(1):

11-15.

- [20] 张正, 于忠卡, 程皓, 李维火. Al含量对 $\text{Al}_x\text{FeCoNiCu}$ 高熵合金结构和纳米压痕蠕变行为的影响[J]. 金属热处理, 2019, 48(12): 62-65. <http://dx.chinadoi.cn/10.14158/j.cnki.1001-3814.2019.12.015>
- [21] 郭富强. $\text{Al}_x\text{CrCuNiTi}$ 高熵合金的微观组织与硬度[J]. 特色铸造及有色合金, 2019, 39(12), 1277-1281. <http://dx.chinadoi.cn/10.15980/j.tzzz.2019.12.001>
- [22] 侯丽丽, 要玉宏, 梁霄羽, 陈建, 刘江南. $\text{Al}_x\text{FeCoNiB}_{0.1}$ 高熵合金的微观组织和力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(1): 113-115.
- [23] 徐义库, 刘建儒, 宋绪丁, 陈永楠, 黄兆皓, 郝建民, 等. CoCrFeNiTiAl_x 高熵合金的组织演变及其力学性能研究[J]. 热加工工艺, 2018, 24(47): 21-30. <http://dx.chinadoi.cn/10.14158/j.cnki.1001-3814.2018.24.005>
- [24] Juan, C.C., Hsu, C.Y., Tsai, C.-W., Wang, W.-R., Sheu, T.-S., Yeh, J.W., et al. (2013) On Microstructure and Mechanical Performance of $\text{AlCoCrFeMo}_{0.5}\text{Ni}_x$ High-Entropy Alloys. *Intermetallics*, **32**, 401-407. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.09.008>
- [25] Hsu, C.Y., Juan, C.C., Chen, S.-T., Sheu, T.-S., Yeh, J.W. and Chen, S.-K. (2013) Phase Diagrams of High-Entropy Alloy System Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni. *JOM*, **65**, 1829-1839. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0773-2>
- [26] Tsai, M.H., Yuan, H., Cheng, G.M., Xu, W.Z., Tsai, K.-Y., Yeh, J.W., et al. (2013) Morphology, Structure and Composition of Precipitates in $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$ High-Entropy Alloy. *Intermetallics*, **32**, 329-336. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.07.036>
- [27] 董鑫涛, 刘贵仲, 班煜峰, 喻学谦, 郭景杰. Ti元素对 $\text{Al}_{1.2}\text{FeCrCoNiTi}_x$ 高熵合金微观组织及硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(4): 75-79. <http://dx.chinadoi.cn/10.14158/j.cnki.1001-3814.2018.04.018>
- [28] 马明星, 王志新, 周家臣, 梁存, 朱达川, 张德良. Ti掺杂对 CoCrCuFeMn 高熵合金组织结构和耐磨性的影响[J]. 机械工程学报, 2020, 56(10): 110-116. <http://dx.chinadoi.cn/10.3901/JME.2020.10.110>
- [29] 黄蕾, 王雪洁, 王长征, 杨院生. Ti对 AlCoCrFeNiTi_x 高熵合金微观组织和摩擦性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(5): 562-566. <http://dx.chinadoi.cn/10.15980/j.tzzz.2020.05.023>
- [30] 张太超, 李俊魁, 徐向俊, 韩柯, 彭竹琴. V、Ti、Si、Zr对 CoCrFeMnNi 高熵合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(6): 28-33. <http://dx.chinadoi.cn/10.13251/j.issn.0254-6051.2018.06.007>
- [31] Zhu, J.M., Zhang, H.F., Fu, H.M., Wang, A.M., Li, H. and Hu, Z.Q. (2010) Microstructures and Compressive Properties of Multicomponent AlCoCrCuFeNiMo_x Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **497**, 52-56. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.074>
- [32] Yu, Y., Shi, P.Y., Feng, K., Liu, J.J., Cheng, J., Qiao, Z.H., Yang, J., Li, J.S. and Liu, W.M. (2020) Effects of Ti and Cu on the Microstructure Evolution of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy during Heat Treatment. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **33**, 1077-1090. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01002-6>
- [33] 姜越, 程思梦, 祖红梅. Ti元素对 CrTeCoNiTi_x 高熵合金组织及性能的影响[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2018, 23(3): 149-152. <http://dx.chinadoi.cn/10.15938/j.jhust.2018.03.026>
- [34] 叶海梅, 杨文超, 庞兴志, 杨剑冰, 湛永钟. Ti元素对 $\text{CoCuFeNiV}_x\text{Ti}_x$ 高熵合金耐磨性能的影响[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2017, 42(3): 1187-1191. <http://dx.chinadoi.cn/10.13624/j.cnki.issn.1001-7445.2017.1187>
- [35] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010: 161-175.
- [36] 李涵, 马玲玲, 位超群, 孙琳, 张维平. 钛合金表面激光熔覆 $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$ 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 226-231. <http://dx.chinadoi.cn/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.036>
- [37] Wang, F., Inoue, A., Kong, F.L., Zhao, C.C., Zhang, J.Y., Zhu, S.L., Botta, W.J., Kiminami, C.S., Ivanov, Yu. P. and Greer, A.L. (2020) Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of High-Entropy $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.0625}\text{Nb}_{0.0625})_{(100-x)}\text{B}_x$ ($x=7-14$) Amorphous Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **825**, Article ID: 153858. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153858>
- [38] Cahn, J.W. (1962) The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion. *Acta Metallurgica*, **10**, 789-798. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90092-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90092-5)
- [39] 要玉宏, 梁霄羽, 金耀华, 王正品, 南條弘. 硼对 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 难熔高熵合金组织和高温氧化性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 235-242+287. <http://dx.chinadoi.cn/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.029>
- [40] 刘晓涛, 雷文斌, 马立娟, 刘金玲, 刘静, 崔建忠. B对 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ 高熵合金组织、相组成及耐磨性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(9): 2201-2207
- [41] 张立君, 史秀梅, 马兰, 王若兰. 激光熔覆 FeCrNiCoMnB_x 高熵合金涂层的组织结构与性能研究[J]. 世界有色金属, 2020(10): 249-250.

- [42] 钱天宝, 崔红保, 郭雪峰. Mo 和 V 对 FeCoNiCrAl_{0.3} 高熵合金组织的影响[J]. 热加工工艺, 2017, 46(8): 54-60. <http://dx.chinadoi.cn/10.14158/j.cnki.1001-3814.2017.08.014>
- [43] 刘慧琳, 张琰斌, 吴钊冲, 周涛. Nb-V-Ti 含量对 FeCoNiCrMn 系高熵合金析出规律热力学模拟[J]. 广州化工, 2020, 48(20): 10-12+22.
- [44] 李安敏, 徐飞, 郭宝航, 等. AlNiFeCuCoCrV_x 高熵合金的显微组织与力学性能[J]. 机械工程材料, 2019, 43(4): 48-52. <http://dx.chinadoi.cn/10.11973/jxgccl201904011>
- [45] 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.
- [46] 刘亮, 齐锦刚, 王冰, 赵作福, 商剑, 张越. CoCrFeNiV_x 高熵合金的组织与力学性能[J]. 特种铸造有色合金, 2015, 35(11): 1130-1133. <http://dx.chinadoi.cn/10.15980/j.tzzz.2015.11.003>
- [47] 薛彦均, 尉文超, 王毛球, 时捷. Si 对 FeMoCrVTiSi_x 高熵合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(1): 112-116. <http://dx.chinadoi.cn/10.15980/j.tzzz.2020.01.027>
- [48] 吴炳乾, 饶湖常, 张冲, 戴品强. Si 含量对 FeCoCr_{0.5}NiBSi_x 高熵合金涂层组织结构和耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 85-91. <http://dx.chinadoi.cn/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.014>
- [49] 白莉, 王宇哲, 吕煜坤, 颜屹, 付梅文. 碳对无 Co 高熵合金 Fe₄₀Mn₃₀Ni₁₀Cr₁₀Al₁₀ 组织以及力学性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(17): 17072-17076. <http://dx.chinadoi.cn/10.11896/cldb.20050196>
- [50] 黄英杰. 原位生成 C 和 TiC 对 AlFeCoNiCxTiy 耐磨性的影响[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安工业大学, 2019
- [51] 邵华, 上官晓峰, 王晓博, 吕煜坤, 陈建. AlFeCoNiCx 高熵合金微观组织及性能[J]. 西安工业大学学报, 2017, 37(4): 309-314. <http://dx.chinadoi.cn/10.16185/j.jxatu.edu.cn.2017.04.008>
- [52] 饶湖常, 戴品强, 陈鼎宁, 王乾廷. 碳含量对 FeCoCrNiMnCx 高熵合金显微组织与性能的影响[J]. 机械工程材料, 2016, 40(8): 76-80. <http://dx.chinadoi.cn/10.11973/jxgccl201608018>
- [53] 李田野. Mo 和 C 对 CoCrFeMnNi 系高熵合金组织及性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安工业大学, 2019.
- [54] 夏凡, 程虎, 唐前辉, 金源, 钱超群. FeCoCrNiMnCx 高熵合金的组织 and 力学性能[J]. 热加工工艺, 2018, 47(8): 44-48. <http://dx.chinadoi.cn/10.14158/j.cnki.1001-3814.2018.08.011>