

# CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金组织及力学性能研究

舒小勇<sup>1</sup>, 邱盼盼<sup>1</sup>, 胡林丽<sup>2</sup>, 刘日<sup>1</sup>, 郭峰<sup>1</sup>, 杨斯蒙<sup>1</sup>, 俞峰<sup>1</sup>, 钟荣方<sup>1</sup>

(1. 江西省金属材料微结构调控重点实验室(南昌航空大学), 江西 南昌 330063)

(2. 江西机电职业技术学院 机械工程学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 以等原子比 CoCrNi 中熵合金为基础, 采用真空电弧熔炼炉制备了 CoCr<sub>x</sub>Ni(x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, at%) 中熵合金, 研究了 Cr 含量对合金微观组织及力学性能的影响。结果表明: CoCr<sub>x</sub>Ni(x=1.0, 1.5, 1.6)中熵合金为单一的面心立方相(fcc); 随着 Cr 元素含量增加, CoCr<sub>x</sub>Ni(x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金的 fcc 相基体中析出了体心立方相的富 Cr 条状组织; 合金的强度、硬度随着 Cr 元素含量的增加而不断提高, 但塑性恶化; 与等原子比 CoCrNi 中熵合金相比, CoCr<sub>1.7</sub>Ni 中熵合金在保持较高塑性的同时, 强度、硬度显著提高。

**关键词:** 中熵合金; CoCr<sub>x</sub>Ni; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0551-08

高熵合金的概念最早是由 Yeh 教授于 2004 年提出<sup>[1]</sup>, 同年 Cantor 博士也报道有关多组元合金的研究<sup>[2]</sup>。高熵合金是由 5 种或 5 种以上金属元素以等原子比或非等原子比形成的单相固溶体<sup>[3-5]</sup>。随着高熵合金的发展, 高熵合金组元数量减少而形成中熵合金, 中熵合金通常由 2~4 种元素按等原子比或近等原子比组成<sup>[6-7]</sup>。以 Co、Cr、Ni 等元素组成的过渡族中熵合金在过去 18 年得到广泛的关注<sup>[8-15]</sup>, 其中等原子比的 CoCrNi 中熵合金由单一的面心立方(fcc)相组成, 具有高的固溶强化特征和良好的延展性, 在低温下表现出较高的抗拉强度(1.3 GPa)、塑性(90%)和断裂韧性(275 MPa m<sup>1/2</sup>), 性能优于大部分高熵合金和多相合金<sup>[8]</sup>。但由于该合金的单相 fcc 结构特点, 其强度有待提高, 特别是室温屈服强度较低<sup>[16-18]</sup>, 限制了其实际工程应用。

近年来, 固溶强化<sup>[19-20]</sup>、沉淀强化<sup>[21-22]</sup>、细晶强化<sup>[23-24]</sup>和相变强化<sup>[25]</sup>等经典强化手段已成功应用于 CoCrNi 中熵合金的强度提高方面。然而, 大部分研究通常以牺牲塑性为代价来提高合金的强度。例如, 当 CoCrNi 中熵合金采用冷加工或晶粒细化使其屈服强度达到 10<sup>3</sup> MPa 等级时, 断后伸长率却迅速下降到百分之几<sup>[19,26]</sup>。因此, 这种合金的主要目标是设计新的微观结构, 在提高强度的同时保持良好的塑性。

近年来国内外学者通过改变 Cr 元素的含量, 研究其对高熵合金组织与力学性能的影响。例如, 赵亚光

等人<sup>[27]</sup>的研究结果表明: 随着 Cr 含量的增加, 合金的微观组织从树枝晶转变为亚共晶、共晶或过共晶组织; 适当提高 Cr 含量能显著提高合金的压缩力学性能, 表现在 Ti<sub>0.5</sub>AlCoFeNiCr<sub>0.5</sub> 合金具有高的抗压强度(2.69 GPa)和塑性(19.39%)。陈敏等人<sup>[28]</sup>的研究结果表明: 当 x=1~1.5 时, AlTiFeNiCuCr<sub>x</sub>(x=0.5~3)高熵合金的高温(1073 K)变形能力较好。熊梅等人<sup>[29]</sup>及 Wu 等人<sup>[30]</sup>的研究结果表明, 随着 Cr 元素含量的增加, 合金相结构由 fcc 向 bcc+fcc 转变, 说明 Cr 元素有助于 bcc 相结构的生成。

基于此, 本实验以等原子比的 CoCrNi 中熵合金为研究基础, 选取 Cr 作为变化性元素, 研究 Cr 含量变化对 CoCr<sub>x</sub>Ni(x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, at%) 中熵合金相结构、微观组织和室温力学性能的影响。

## 1 实验

实验采用纯度 99.95% 的 Co、99.9% 的 Cr 和 99.9% 的 Ni 金属颗粒为原材料。使用 WK-II 型非自耗真空电弧炉进行 CoCr<sub>x</sub>Ni(x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0) 中熵合金的熔炼。原材料按照熔点由低到高的顺序依次放置在铜坩埚中, 在高纯(99.999%)氩气保护下, 反复熔炼 5 次, 以保证合金化学成分和微观结构均匀性, 熔炼完成后随炉冷却, 得到 Φ30 mm × 12 mm 的铸锭。

利用线切割从铸锭中间切取尺寸为 10 mm × 10 mm × 2 mm 的试样, 使用 X 射线衍射仪(XRD)对试样

收稿日期: 2022-02-23

基金项目: 江西省金属材料微结构调控重点实验室开放基金(EJ201901430)

作者简介: 舒小勇, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453203, E-mail: xiaoyong202@126.com

进行晶体结构分析,扫描范围为  $20^{\circ}\sim 100^{\circ}$ ,扫描速度  $5^{\circ}/\text{min}$ 。在金相镶嵌机上对试样进行热压镶嵌,依次用 800#、1000#、1200#、1500#、2000#的金相砂纸预磨,再用粒度为  $0.5\ \mu\text{m}$  的金刚石抛光膏进行机械抛光。抛光后的试样经无水乙醇清洗并干燥,腐蚀剂选用  $2.5\ \text{g}\ \text{CuCl}_2+50\ \text{mL}\ \text{HCl}+50\ \text{mL}\ \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  对试样进行腐蚀。通过场发射扫描电镜(SEM)观察试样微观组织,并利用附带的能谱仪(EDS)分析微区化学成分。用离子减薄仪对试样进行减薄,采用场发射透射电子显微镜(TEM)对试样进行明场像(BF)物相结构分析及选区电子衍射(SAED)分析。

采用显微维氏硬度测试仪对试样进行硬度表征,测试条件为:载荷  $0.5\ \text{kg}$ ,保荷时间  $10\ \text{s}$ ,每个成分的试样随机选取 10 个区域打点测试求平均值。利用线切割从每种合金锭上纵向切取 3 个  $\Phi 4\ \text{mm}\times 6\ \text{mm}$  的小圆柱,将其表面打磨光亮,采用无水乙醇清洗并干燥;在万能电子试验机上进行室温压缩性能测试,万能电子试验机应变速率为  $1\times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ ,分别对结果取其平均值。

## 2 结果及分析

### 2.1 物相分析

图 1 为铸态  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  中熵合金的 XRD 图谱。在  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  合金体系中,各合金 XRD 图谱均有(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面衍射峰组成的 fcc 相,表明铸态  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  中熵合金具有较强的 fcc 相晶体结构或较大的 fcc 相晶粒。随着 Cr 含量的增加,合金的晶体结构由单相 fcc 转变为双相 fcc+bcc。 $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ ) 中熵合金为单相 fcc 结构。在较高混合熵的作用下,各元素间随机互溶,抑制了大量的金属间化合物产生,并且较高的混合熵降低了整个体系的吉布斯自由能,为  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ ) 中熵合金 fcc 固溶体的形成提供了有利条件。当 Cr 含量增加到  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  时,合金中 fcc 相(111)晶面衍射峰附近观察到微弱的 bcc 相结构的(110)晶面衍射峰;在  $2\theta=65^{\circ}$  和  $2\theta=82^{\circ}$  附近, bcc 相(200)和(211)晶面衍射峰分别出现。具有 bcc 结构的 Cr 元素在中高熵合金中属于 bcc 相稳定性元素。例如,在  $\text{Cr}_x\text{FeNiCu}$  合金中,当 Cr 含量为 0.8 时,  $\text{Cr}_x\text{FeNiCu}$  合金为单一的 fcc 相组织;当 Cr 含量增加至 2.0 时,  $\text{Cr}_x\text{FeNiCu}$  合金为 fcc+bcc 相混合结构<sup>[30]</sup>。在  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  合金体系中,随着 Cr 含量的增加,中熵合金的晶体结构从单相 fcc 结构转变为双相的 fcc+bcc 结构。因此, Cr 含量的增加会导致  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  中熵合金中出现 bcc 相衍射峰。

### 2.2 微观组织

图 2 为铸态  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ ) 中熵合金经腐蚀后的 SEM 二次电子(SE)照片。 $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.0, 1.5, 1.6$ ) 合金形成了以 fcc 固溶体相为主的等轴晶组织,这是由于较高混合熵的驱动来促进原子半径相差较小、电负性相近、混合焓接近于 0 的元素之间完全互溶,形成随机互溶的金属熔体<sup>[31]</sup>;同时,在冷却过程中容易形成均一、致密的 fcc 相组织。这与 XRD 中观察到的  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.0, 1.5, 1.6$ ) 合金具有单相 fcc 结构的结果相一致。然而,  $\text{CoCr}_{1.7}\text{Ni}$  中熵合金基体中开始出现少量的条状组织结构。随着 Cr 含量的提高,  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.8, 1.9, 2.0$ ) 合金中出现了更多的条状组织。 $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9$ ) 合金中的条状组织主要分布在晶界上,而  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  合金中的条状组织呈现纵横交错方式均匀分布在整个组织上。结合  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  合金的 XRD 图谱,推测该条状组织为 bcc 相,且 Cr 含量越高条状组织在合金中的分布数量也越多,即 fcc 相体积分数减小而条状的 bcc 相体积分数增加。但是少量的 bcc 相未能在  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9$ ) 合金 XRD 衍射峰中呈现出来,可能是由于 XRD 的探测精度有限。

图 3 为铸态  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ ) 中熵合金 SEM 照片及 EDS 元素面分布。从图 3 可知,  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ ) 中熵合金基体中 Co、Cr 和 Ni 组成元素分布均匀,合金中 Cr 元素的分布未随着含量的增加而出现大面积的富集,原因在于腐蚀液对样品腐蚀后导致晶界处的条状组织 bcc 相区域出现黑色的腐蚀坑,从而造成部分组成元素剥落,使 bcc 相区域的元素分布大致和基体 fcc 相一致。结合 XRD 和图 2 的 SEM-SE 分析表明:  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9$ ) 合金形成等轴晶的 fcc 相基体组织,以及晶界处的条状结构 bcc 相组织;随着 Cr 含量的增加,合金中 fcc 相和 bcc 相形态分布区分明显;  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  合金由于 Cr

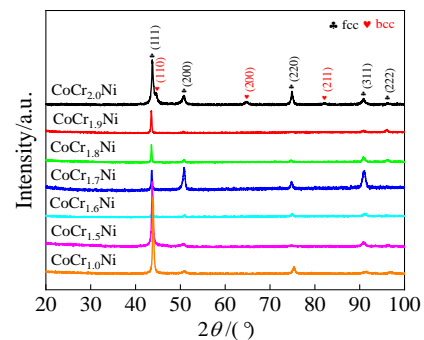


图 1 铸态  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  中熵合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  medium-entropy alloys

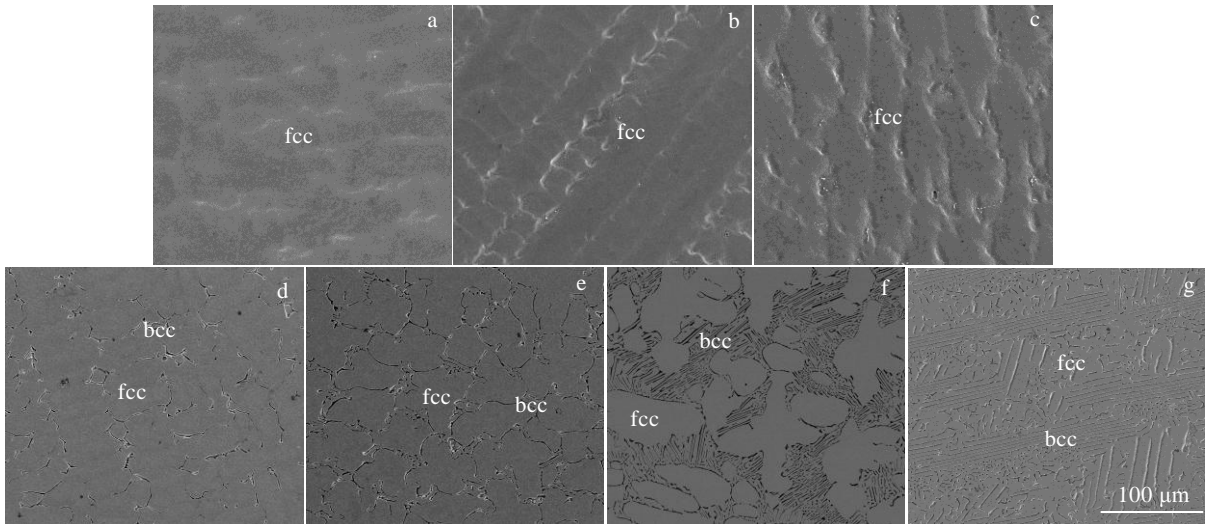


图 2 铸态 CoCr<sub>x</sub>Ni (x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金 SEM-SE 照片

Fig.2 SEM-SE images of as-cast CoCr<sub>1.0</sub>Ni (a), CoCr<sub>1.5</sub>Ni (b), CoCr<sub>1.6</sub>Ni (c), CoCr<sub>1.7</sub>Ni (d), CoCr<sub>1.8</sub>Ni (e), CoCr<sub>1.9</sub>Ni (f), CoCr<sub>2.0</sub>Ni (g) medium-entropy alloys

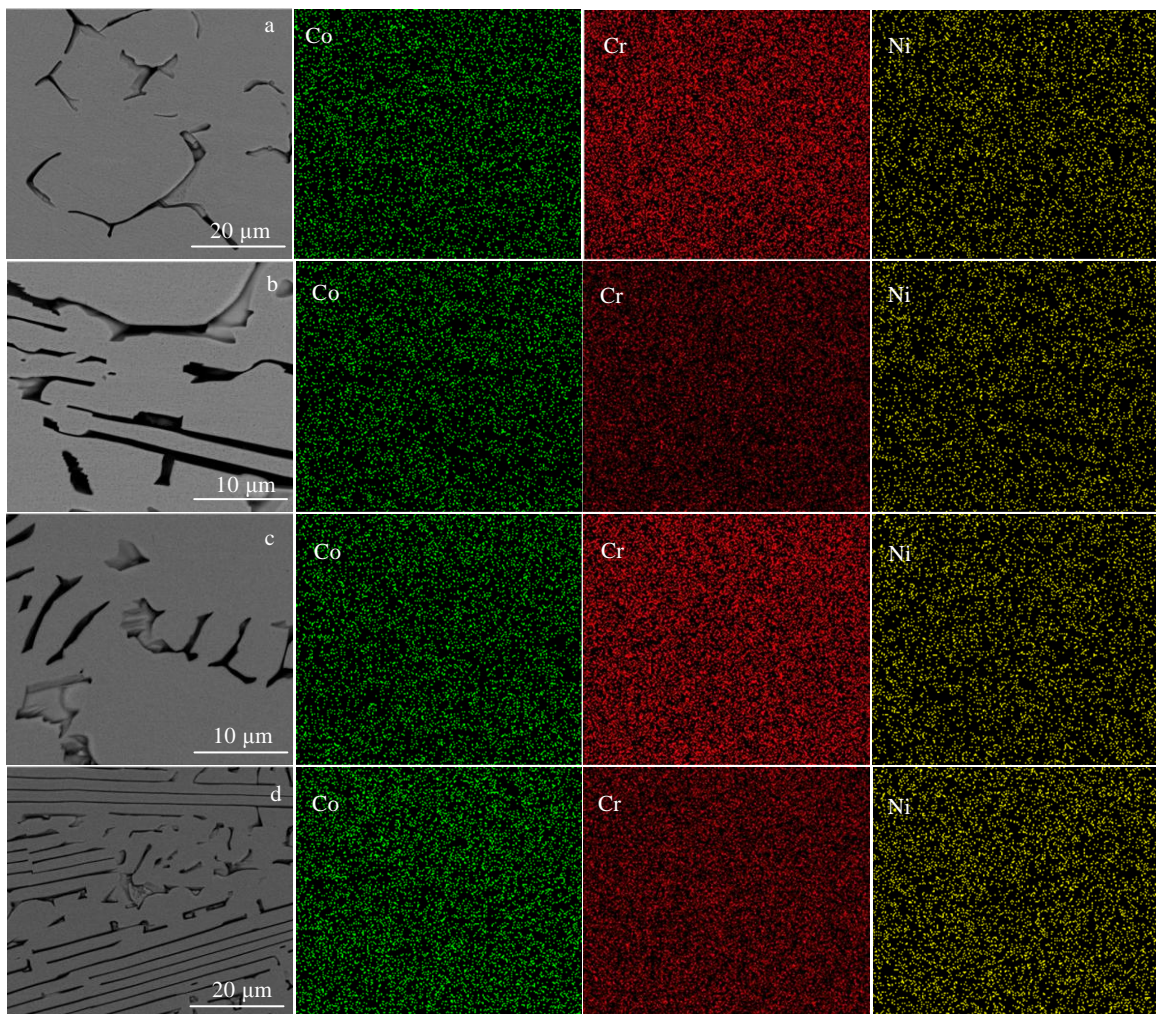


图 3 铸态 CoCr<sub>x</sub>Ni(x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金 SEM-EDS 分析

Fig.3 SEM images and EDS element distributions of as-cast CoCr<sub>1.7</sub>Ni (a), CoCr<sub>1.8</sub>Ni (b), CoCr<sub>1.9</sub>Ni (c), CoCr<sub>2.0</sub>Ni (d) medium-entropy alloys



含量较高, 基体 fcc 相由等轴晶组织转变为枝晶组织, bcc 相组织呈有序排列形式交错分布在基体 fcc 相中。

为进一步验证  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ ) 合金中条状组织 bcc 相的具体成分, 选取  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  合金进行 TEM 分析。图 4 为铸态  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  中熵合金 TEM-EDS 分析, 图 5 为铸态  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  合金 TEM-BF 和对应的 SAED 花样。由图 4 观察到合金基体 fcc 相中 Co、Cr 和 Ni 元素分布均匀, 但在基体中出现了单独富 Cr 元素的 2 条条状结构 bcc 相, 且这 2 条条状结构 bcc 相不含 Co 和 Ni 元素。图 5b 为图 5a 的 SAED 花样, 根据图中所选区域的衍射花样, 基体中仅含有 fcc 相的 [011] 晶面族衍射斑点, 无其他相的衍射斑点, 通过计算, 该相的晶格常数与 PDF 卡片上的一致。图 5d 为图 5c 的 SAED 花样, 根据图中所选区域的衍射花样, 该条状组织仅含有 bcc 相的 [111] 晶面族衍射斑点, 无其他相的衍射斑点, 通过计算, 该相的晶格常数也与 PDF 卡片上的相一致。此外, 图 1 中 XRD 图谱的  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  合金衍射峰由 fcc 相和 bcc 相组成, 因此, 图 5 选区衍射斑点分析结果与图 1 中的 XRD 分析结果相吻合。由此表明,  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ ) 合金中条状组织为富 Cr 的 bcc 相结构。

价电子浓度(VEC)是影响中、高熵合金相形成规

律的重要参数, Guo 等人通过元素的 VEC 来预测高熵合金的相形成机理, 具体的计算公式如下<sup>[32-33]</sup>:

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (1)$$

在公式(1)中,  $(\text{VEC})_i$  代表高熵合金体系中第  $i$  个组元的价电子浓度。其具体的预测表示为: 当  $\text{VEC} \leq 6.87$  时, 高熵合金中形成的相仅为单一的 bcc 固溶体结构; 当  $\text{VEC} \geq 8$  时, 高熵合金中形成的相仅为单一的 fcc 固溶体结构; 而当高熵合金的价电子浓度满足  $6.87 < \text{VEC} < 8$  时, 高熵合金的组织中既存在 fcc 相固溶体组织又存在 bcc 相固溶体组织。

表 1 为  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  系列中熵合金的 VEC 值, VEC 值随着 Cr 含量的增加而逐渐减小。结合 XRD、SEM 和 TEM 结果表明,  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.0, 1.5, 1.6$ ) 中熵合金为单相 fcc 结构, 随着 Cr 含量的增加,  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  ( $x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ ) 中熵合金为双相 fcc+bcc 结构。由此说明采用 VEC 规则预测含 Cr 元素的中熵合金相形成规律时也适用。

### 2.3 $\text{CoCr}_x\text{Ni}$ 中熵合金力学性能

由以上分析知, Cr 含量的增加使  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  中熵合金 fcc 相基体中析出富 Cr 的条状组织 bcc 相, 为研究 Cr 含量的变化以及富 Cr 的条状组织 bcc 相对  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  中熵合金的力学性能影响, 对  $\text{CoCr}_x\text{Ni}$  中熵合金进行室温压缩力学性能和显微维氏硬度测试。

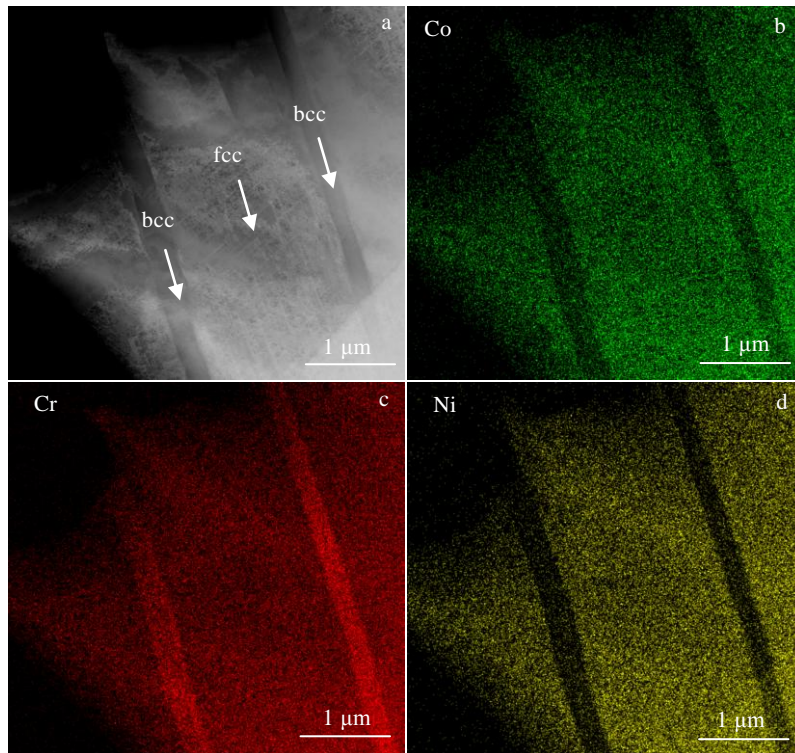


图 4 铸态  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  合金的 TEM-EDS 分析

Fig.4 TEM images (a) and EDS element distributions (b-d) of as-cast  $\text{CoCr}_{2.0}\text{Ni}$  alloy

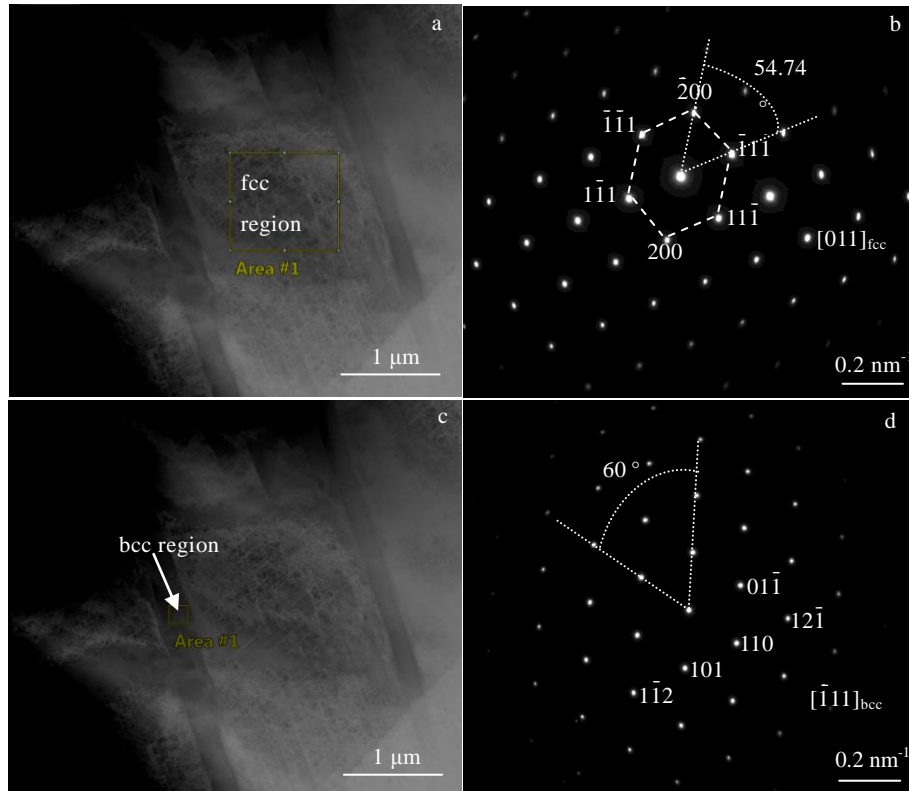


图 5 铸态 CoCr<sub>2.0</sub>Ni 合金 TEM-BF 像和对应的 SAED 图花样  
Fig.5 TEM-BF images (a, c) and SAED patterns (b, d) of as-cast CoCr<sub>2.0</sub>Ni alloy

图 6 为 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的室温压缩应力-应变曲线, 合金的屈服强度( $R_e$ )、抗压强度( $R_{mc}$ )和真应变( $\epsilon_{zh}$ )见表 2。由图 6 和表 2 可知, 合金的压缩性能受 Cr 含量影响显著, 随着 Cr 含量的增加, CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的压缩屈服强度提高。当  $x \leq 1.7$  时, CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金在整个压缩试验过程中没有发生断裂, 具有较强的塑性, 其中等原子比的 CoCrNi 中熵合金屈服强度为 133 MPa, CoCr<sub>1.5</sub>Ni 中熵合金的屈服强度为 191 MPa, CoCr<sub>1.6</sub>Ni 中熵合金的屈服强度为 215 MPa; 当  $x=1.7$  时, CoCr<sub>1.7</sub>Ni 中熵合金不仅具有较强的塑性, 同时其屈服强度显著提高, 达到 236 MPa, 较等原子比的 CoCrNi 中熵合金, 屈服强度提高了 77.4%; 当  $x=1.8$  时, CoCr<sub>1.8</sub>Ni 中熵合金的屈服强度为 303 MPa, 抗压强度为 2014 MPa, 但合金的塑性发生恶化, 真应变降至 0.65; 当  $x=1.9$  和  $x=2.0$  时, 尽管 CoCr<sub>x</sub>Ni

( $x=1.9, 2.0$ )中熵合金的屈服强度都明显提高, 屈服强度分别为 437 和 476 MPa, 但其塑性进一步恶化, 真应变分别降至 0.53 和 0.49。因此, 结合 2.2 节微观组织分析, 随着 Cr 含量的增加, 当 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金出现富 Cr 的条状组织 bcc 相时, 会使合金的强度明显提高, 但塑性随着 bcc 相的增多而持续恶化。

CoCr<sub>x</sub>Ni( $x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ )中熵合金的平均显微硬度值如图 7 所示。相对于等原子比的 CoCrNi 中熵合金增幅分别为 9.8%, 12.7%, 21.9%, 38.4%, 50.7%, 74.0%。其中, CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的显微硬度(HV<sub>0.5</sub>)为 1701.3 MPa。由此表明, 合金的硬度随着 Cr 含量的增加而增加, 尤其当合金组织中出现富 Cr 的条状组织 bcc 相时, 合金的硬度明显增加。

### 2.4 Cr 含量的变化对 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金组织和力学性能的影响

由 2.2 节微观组织可知, 根据 Cr 含量的不同, 会出现不同体积分数的第二相(bcc 相), 且 Cr 含量越高 bcc 相体积分数越大。Stepanova 等人<sup>[34]</sup>也得出类似的结果, AlCr<sub>1.5</sub>NbTiV 高熵合金较 AlCrNbTiV 高熵合金基体中析出的 C14 结构 Laves 相更多, 并且通过热力学模型预测到 AlCr<sub>x</sub>NbTiV( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ )高熵合金

表 1 CoCr<sub>x</sub>Ni 系列中熵合金的 VEC

Table 1 VEC of medium-entropy alloy in CoCr<sub>x</sub>Ni series

$x$	1.0	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
VEC	8.333	8.000	7.944	7.892	7.842	7.795	7.750

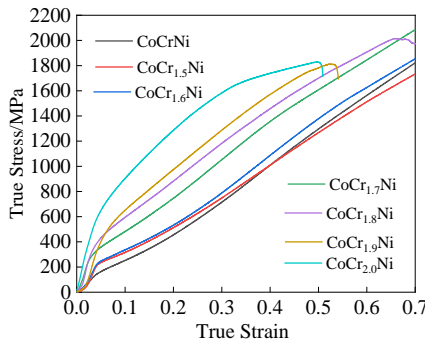


图 6 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of CoCr<sub>x</sub>Ni medium-entropy alloys compressed at room temperature

表 2 铸态 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金室温压缩性能

Table 2 Properties of as-cast CoCr<sub>x</sub>Ni medium-entropy alloys compressed at room temperature

<i>x</i>	<i>R<sub>e</sub></i> /MPa	<i>R<sub>mc</sub></i> /MPa	<i>ε<sub>zh</sub></i>
1.0	133	-	-
1.5	191	-	-
1.6	215	-	-
1.7	236	-	-
1.8	303	2014	0.65
1.9	437	1812	0.53
2.0	476	1825	0.49

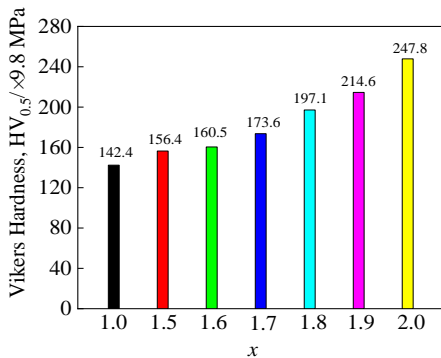


图 7 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的显微维氏硬度值

Fig.7 Micro Vickers hardness value of CoCr<sub>x</sub>Ni medium-entropy alloys

的平衡相组成强烈依赖于 Cr 的含量。根据混合熵的计算公式<sup>[35]</sup>：

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

在公式(2)中 *R* 代表气体常数(*R*=8.314 J/mol K), *n* 代表合金组元数, *c<sub>i</sub>* 代表第 *i* 个组元含量。CoCr<sub>x</sub>Ni(*x*=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金混合熵随 Cr 含量的

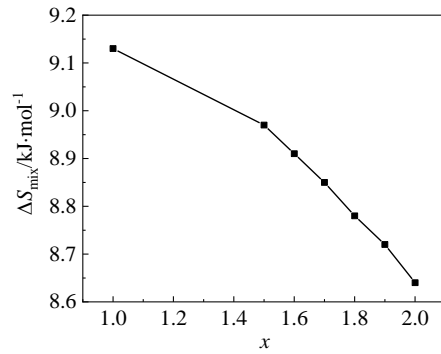


图 8 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的混合熵值

Fig.8 Mixing entropy values of CoCr<sub>x</sub>Ni medium-entropy alloys

变化曲线如图 8 所示。在中高熵合金中熵值增加有利于促进形成固溶体<sup>[35]</sup>, 由图 8 可知 CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的熵值随着 Cr 含量的增加而呈现逐渐降低的趋势。在 CoCrFeNiV 和 CoCrFeNiMnV 高熵合金中由于 V 与其他合金元素相容性较差, 导致固溶体晶格发生严重畸变基体形成其他相转变<sup>[36]</sup>。Cr 元素和 V 元素原子半径相近同属过渡族元素, CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的熵值随着 Cr 含量的增加而逐渐降低的原因可能在于 Cr 原子占据合金中其他原子位置导致 fcc 相固溶体晶格发生严重畸变形成 bcc 相, 以及富 Cr 的 bcc 相在基体中析出, 导致固溶体 fcc 相基体不稳定。同时, 元素 Cr 的原子半径比合金中 Co 和 Ni 元素的原子半径小, 因此 Cr 原子对 bcc 相的固溶强化较明显, 从而造成了显著的晶格畸变<sup>[37]</sup>。上述原因促使富 Cr 的 bcc 相促进提高 CoCr<sub>x</sub>Ni(*x*=1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金的强度。此外, Toda-Caraballo 等<sup>[38]</sup>通过 Labusch's 方法计算出 bcc 有 48 个滑移体系, 而 fcc 只有 12 个滑移体系。在 CoCr<sub>x</sub>Ni (*x*=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金中, 随着 Cr 含量的增加, CoCr<sub>x</sub>Ni(*x*=1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金中存在的 bcc 相晶体结构中具有更多的滑移系统, 而等原子比的 CoCrNi 中熵合金 fcc 相的晶体结构中存在较少的滑移系统, 故 CoCr<sub>x</sub>Ni(*x*=1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金较 CoCrNi 中熵合金具有更高的强度和有限的塑性。

### 3 结 论

1) CoCr<sub>x</sub>Ni(*x*=1.0, 1.5, 1.6)中熵合金由 fcc 单相组成; 随着 Cr 含量的增加, CoCr<sub>x</sub>Ni(*x*=1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金由两相组成: 基体 fcc 相及富 Cr 的条状组织 bcc 相。

2) CoCr<sub>x</sub>Ni 中熵合金的强度、硬度随着 Cr 含量的增加而提高, 尤其在 CoCr<sub>x</sub>Ni(*x*=1.7, 1.8, 1.9, 2.0)中熵合金中出现富 Cr 的条状结构 bcc 相时, 合金的强度、

硬度显著提升。

3) CoCr<sub>1.7</sub>Ni 中熵合金的显微硬度值、屈服强度分别为 1701.3 MPa、236 MPa, 室温压缩至真应变为 0.7 时未发生断裂。表明 CoCr<sub>1.7</sub>Ni 中熵合金在保证较强塑性的同时, 较等原子比 CoCrNi 中熵合金的强度、硬度得到明显提高, 具有良好的综合力学性能。

#### 参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [3] Otto F, Dlouhy A, Somsen C *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(15): 5743
- [4] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [5] Chang Haitao(畅海涛), Li Wanpeng(李万鹏), Yang Tao(杨涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3273
- [6] Schneider M, George E P, Manescau T J *et al. Data in Brief*[J], 2019, 27: 104 592
- [7] Sathiyamoorthi P, Asghari-Rad P, Bae J W *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106 578
- [8] Gludovatz B, Hohenwarter A, Keli V S *et al. Nature Communications*[J], 2016, 7: 10 602
- [9] Gali A, George E P. *Intermetallics*[J], 2013, 39: 74
- [10] Wu Z, Bei H, Pharr G M *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 81: 428
- [11] Zhao Y L, Yang T, Tong Y *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 138: 72
- [12] Yang, M X, Yan D S, Yuan F P *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2018, 115: 7224
- [13] Huang H, Li X Q, Dong Z H *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 149(1): 388
- [14] Uzer B, Picak S, Liu J *et al. Materials Research Letters*[J], 2018, 6(8): 442
- [15] Zhang Z J, Sheng H W, Wang Z J *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8(1): 14 390
- [16] Wu Z, Bei H, Otto F *et al. Intermetallics*[J], 2014, 46: 131
- [17] Praveen S, Bae J W, Asghari Rad P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 734(12): 338
- [18] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S *et al. Nature Communications*[J], 2016, 7(1): 10 602
- [19] Moravcik I, Hadraba H, Li L L *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 178(15): 391
- [20] Lee D, Agustianingrum M P, Park N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 800(5): 372
- [21] Sathiyamoorthi P, Asghari-Rad P, Park J M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 766(24): 138 372
- [22] Chang R B, Fang W, Yu H Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 172:144
- [23] Praveen S, Bae J W, Asghari-Rad P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 735(26): 394
- [24] Yoshida S, Bhattacharjee T, Bai Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 134: 33
- [25] Deng H W, Xie Z M, Zhao B L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 774(28): 241
- [26] Shahmir H, He J Y, Lu Z P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 676(31): 294
- [27] Zhao Yaguang(赵亚光), Mei Hu(梅虎), Dai Pinqiang(戴品强) *et al. Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报), 2010, 28(5): 753
- [28] Chen Lin(陈敏), Liu Yuan(刘源), Li Yanxiang(李言祥) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(10): 1020
- [29] Xiong Mei(熊梅), Gan Zhanghua(甘章华), Dai Yi(戴义) *et al. Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2017, 38(3): 172
- [30] Wu H, Huang S R, Zhu C Y *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2020, 30(2): 239
- [31] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [32] Guo S, Ng C, Lu J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103 505
- [33] Wang Z J, Huang Y H, Yang Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 94(1): 28
- [34] Stepanova N D, Yurchenko N Yu, Skibin D V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 652(15): 266
- [35] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [36] Salishchev G A, Tikhonovsky M A, Shaysultanov D G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 591(5): 11
- [37] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Tikhonovsky M A *et al. Materials & Design*[J], 2015, 87(15): 60
- [38] Toda-Caraballo I, Pedro E J Rivera-D íz-del-Castillo. *Acta Materialia*[J], 2015, 85(15): 14

## Research on Microstructure and Mechanical Properties of CoCr<sub>x</sub>Ni Medium-Entropy Alloy

Shu Xiaoyong<sup>1</sup>, Qiu Panpan<sup>1</sup>, Hu Linli<sup>2</sup>, Liu Ri<sup>1</sup>, Guo Feng<sup>1</sup>, Yang Simeng<sup>1</sup>, Yu Feng<sup>1</sup>, Zhong Rongfang<sup>1</sup>

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Metallic Material Microstructure Control (Nanchang Hangkong University),

Nanchang 330063, China)

(2. School of Mechanical Engineering, Jiangxi Vocational College of Mechanical and Electrical Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** In this research, based on the CoCrNi medium-entropy alloy with equal atomic ratio, the CoCr<sub>x</sub>Ni( $x=1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ , at%) medium-entropy alloys were prepared by a vacuum arc melting furnace, and the effect of Cr element content on the alloy microstructure and mechanical properties was studied. The results show that CoCr<sub>x</sub>Ni( $x=1.0, 1.5, 1.6$ ) medium-entropy alloys are a single face-centered cubic phase (fcc). With the increase of Cr content, Cr rich strip structure of body centered cubic phase precipitates in fcc phase matrix of CoCr<sub>x</sub>Ni ( $x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ ) medium-entropy alloys. The strength and hardness of the alloy continue to increase with the increase of the Cr element content, but the plasticity deteriorates. Compared with the equal atomic ratio CoCrNi medium entropy alloy, the strength and hardness of CoCr<sub>1.7</sub>Ni medium-entropy alloy are significantly improved, and the high plasticity maintains.

**Key words:** medium-entropy alloy; CoCr<sub>x</sub>Ni; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Shu Xiaoyong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453203, E-mail: xiaoyong202@126.com