

# 热处理和熔炼方式改变对 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 高熵合金的影响

张璐, 张勇

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘要:** 采用电弧熔炼方法设计制备了 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金, 发现铸态时的合金形成了 B2 相和 bcc 相, 且室温压缩性能良好, 压缩塑性为 32.6%, 屈服强度为 1530.4 MPa, 抗压强度为 4035.0 MPa, 硬度接近 6000 MPa。在 550、800 和 1050 °C 对其进行热处理, 采用水冷的方式以保存高温相, 3 个温度对应的相组成分别为 bcc+B2、bcc+B2+fcc+σ 和 bcc+B2+fcc, 热处理后合金脆性和硬度升高。采用磁悬浮熔炼制备了大块 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金, 该状态合金成分分布比较均匀, 形成了 bcc+B2+σ 3 相, 在 600 °C 时压缩塑性为 35.0%, 且仍能保持 1486.7 MPa 的屈服强度, 耐高温性能较好。

**关键词:** 高熵合金; 热处理; 磁悬浮熔炼

中图分类号: TG131

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0263-08

2004 年叶均蔚教授提出高熵合金(也称为多组元合金和复杂合金)的概念后, 越来越多的科研学者投入到高熵合金的组织 and 性能研究中。传统材料一般是以 1 种或 2 种元素为主, 向其中添加少量的其他元素, 以改变其性质获得所需要的性能; 而高熵合金打破了组分上的限制, 一般指的是包含 5 种以上的主要元素, 元素的原子比在 5% 到 35% 之间并且倾向于形成简单固溶体结构的一类合金<sup>[1]</sup>。研究发现高熵合金独特的结构特点, 使其具有优良的特性, 在机械零件、高速切削刀具和薄膜等方面具有很大的应用前景<sup>[2]</sup>, 值得进一步研究和探索。

高熵合金研究体系中, Al-Co-Cr-Fe-Ni 系列研究最为系统全面, 典型成分有 fcc 结构的 Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi 合金的<sup>[3]</sup>, bcc 结构的 AlCoCrFeNi 合金<sup>[4]</sup>以及双相结构的 AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> 共晶合金<sup>[5]</sup>。其中, bcc 结构的 AlCoCrFeNi 合金由于脆性较大, 一般通过元素添加、热处理和制备方式改变等方法对其进行改性。Zhou 等人<sup>[6]</sup>研究了不同 Ti 含量对 AlCoCrFeNi 合金室温力学性能的影响, 由于 Ti 的固溶强化作用, 使得合金体系强度大大提高, 尤其是 AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金性能优异, 屈服强度、抗压强度和压缩塑性分别高达 2.26 GPa, 3.14 GPa 和 23.3%。Wang 等人<sup>[7]</sup>采用直接激光制造技术(DLF)制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金, 经过时效后可形成 fcc 相, 增加塑性。A. Munitz 等人<sup>[4]</sup>对 AlCoCrFeNi 高熵合金进行热处理后发现, 合金组织结构和力学性能变化较大。

在本次研究中, 以 AlCoCrFeNi 合金为基, 同样选择了 Ti 元素作为添加元素以改善合金性能, 相较于 AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金, 降低了 Ti 的含量, 以增加塑性, 制备出 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金, 研究热处理和熔炼方式的改变对 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的微观结构和力学性能的影响。

## 1 实验

本次实验选用高纯 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Ti 元素, 各个元素纯度 ≥ 99.95%。使用“WK-II”型真空电弧炉制备 50 g 的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金钮扣锭, 在高纯氩气氛中熔炼 4~5 次以保证组织均匀, 并对其进行热处理, 在 550, 800 和 1050 °C 下保温 2 h 后水冷。使用 ZG-2XF 型真空磁悬浮感应熔炼炉炼制大尺寸的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金铸锭, 重约 3 kg。其中, 电弧熔炼的铸态, 550、800 和 1050 °C 热处理后的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金分别记为 Ti0.2, Ti0.2-550、Ti0.2-800 和 Ti0.2-1050, 磁悬浮熔炼所得的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金记为 Ti0.2'。

在 40 kV 和 300 mA 的条件下, 以 10°/min 的扫描速度, 通过 Cu Kα 射线进行 X 射线衍射分析(XRD)鉴定晶体结构, 扫描范围为 20°~100°。使用 Axio imager.A2m 型号显微镜拍摄试样的金相照片, 分析金相组织。使用场发射扫描电子显微镜(SEM)(ZEISS SUPRA 55)观察合金的显微组织, 该 SEM 配备有 X 射线能谱仪(EDS)可以进行成分分析。

收稿日期: 2020-02-09

作者简介: 张璐, 女, 1994 年生, 硕士, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, E-mail: zhanglu9162@outlook.com

DSC 分析试验是在 SDT Q600 型差热分析仪上进行的。将直径约为 2 mm 合金薄片放入坩埚中, 使用氩气作为保护气体, 升温速率为 10 °C/min, 测温范围为 25~1200 °C。

制备  $\Phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  的圆柱形试样, 室温下在 CMT 4305 型电子万能试验机上进行压缩实验, 速率设置为 0.5 mm/s, 并在 401MVD 数显显微维氏硬度计测量合金的硬度值。在 Gleeble 上进行高温压缩性能测试, 实验样品尺寸仍为  $\Phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ , 加热速度为 10 °C/s, 分别加热至 400, 600, 800, 1000 和 1200 °C, 到温后保温 5 min, 压缩速率为 0.5 mm/s, 最大变形量设置为 50%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电弧熔炼制备的 $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$ 合金

#### 2.1.1 组织结构

图 1a 给出了电弧熔炼的  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$  合金的钮扣锭实物图。通过图 1b 的 XRD 图谱, 可看出合金形成了 B2 (有序 bcc 相) 和 bcc 两相, 根据图中 30.7° 左右的位置出现的小峰, 所以可以判定 B2 相的存在。由于 bcc 结构原子堆积密度比较低, 可以更容易地容纳更大的溶质原子, 因此包含较多 Al 元素的  $\text{AlCoCrFeNi}$  合金本就容易形成 bcc 组织结构, 加入 Ti 后, 合金畸变更大, 则更倾向于形成 bcc 相结构。结合图 1c 给出的  $\text{Ti}_{0.2}$  合金的扫描电镜照片, 合金形成了枝晶形貌结构, A 为枝晶内区域, 富含  $\text{AlNiTi}$ , B 为枝晶间区域, 富含  $\text{FeCr}$ , 而 Co 元素分布比较均匀。结合 XRD 结果可以判断  $\text{AlNiTi}$  富集相为 B2 相, 而  $\text{FeCr}$  富集相为 bcc 相。

本实验采用热处理的方式来改变  $\text{Ti}_{0.2}$  合金的组织 and 性能, 热处理温度根据图 2 给出的 DSC 曲线确定, 可以看出在 600 °C (873 K) 和 1000 °C (1273 K) 左右存在 2 个小的吸热峰, 可能对应相变发生。查阅相关文献[8], 可知 fcc 相一般出现在 873 K 左右, 可以保持至 1373 K。 $\sigma$  相最初也是出现在 873 K 左右, 但在 1273 K 附近消失。该温度范围与图 2 给出的 DSC 中吸热峰对应的温度范围相吻合, 基于此理论, 可大致判断为在 873 K 左右时生成了 fcc 相和  $\sigma$  相, 在 1273 K 左右  $\sigma$  相溶解。因此选择 550、800 和 1050 °C 3 个热处理温度, 采用水冷的方式以保存高温相。

$\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$  合金在 550、800 和 1050 °C 热处理后的 XRD 图谱在图 3 中给出。图 3 中显示出, 合金在 550 °C 以下没有发生明显相变, 仍以 bcc 和 B2 两相为主。在 800 °C 热处理后, 出现 fcc 和  $\sigma$  相。 $\sigma$  相是硬而脆的, 其四方结构主要由 Cr 和 Fe 组成, 当温度

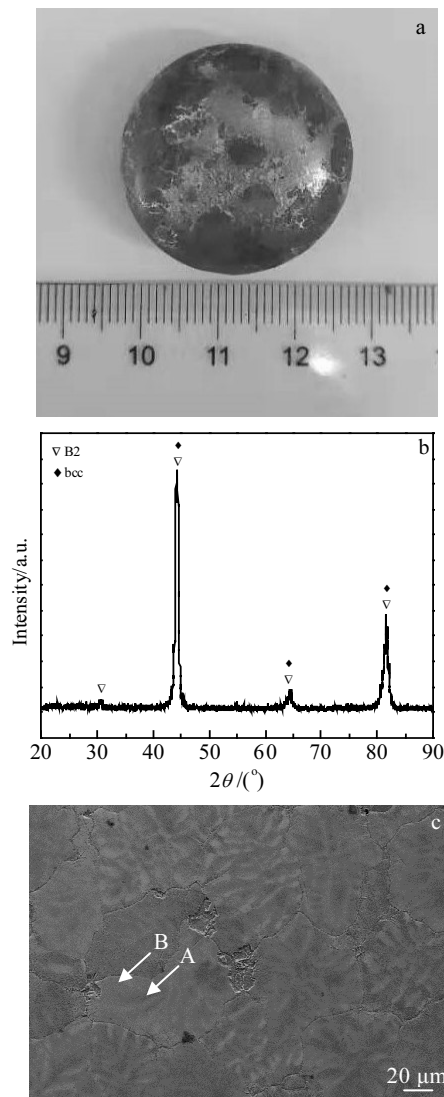


图 1  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$  合金的实物图, XRD 图谱和 SEM 照片  
Fig.1 Macroscopic appearance (a), XRD pattern (b) and SEM image (c) of  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$  alloy

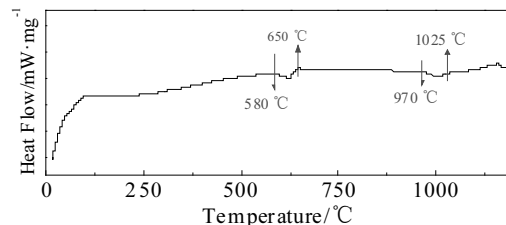


图 2  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$  合金 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curve of  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$  alloy

达到 975 °C 以上时, 该结构会消失[8]。在 1050 °C 热处理后,  $\sigma$  相消失, 使得 bcc+B2 相再次成为主导, 仍然存在少量的 fcc 相, 同时 bcc+B2 相的峰强也逐渐减小。

通过 XRD 图谱, 可知合金在 3 个温度热处理后发生下述转变:

$\text{bcc} + \text{B2} \rightarrow \text{bcc} + \text{B2} + \text{fcc} + \sigma \rightarrow \text{bcc} + \text{B2} + \text{fcc}$ 。

观察图 4 给出的光学显微金相照片, 可以看出随着热处理温度的升高, 合金的枝晶结构越来越发达, 测量其晶粒尺寸, 也呈现出了同样的趋势, 平均晶粒尺寸从铸态时的 110.30  $\mu\text{m}$ , 增到 159.94, 201.61  $\mu\text{m}$ , 1050  $^{\circ}\text{C}$  热处理后达 211.18  $\mu\text{m}$ 。

为了对合金的组织结构进行更为细致的研究, 进一步放大微观组织后得到图 5 所示的扫描电镜照片, 可以看出合金呈现出编织网篮的形貌, 这是由调幅分解

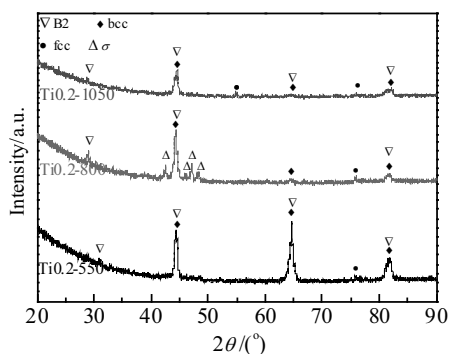


图3 550、800 和 1050  $^{\circ}\text{C}$  热处理后 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy after heat treatment at 550, 800 and 1050  $^{\circ}\text{C}$

引起的。在调幅分解过程中, 富集区的溶质原子会进一步富化, 而贫集区中溶质原子则会进一步贫化, 两区域间并不存在明显的分界线, 成分是连续过渡的<sup>[9]</sup>。合金中包含多种元素且 Al、Co、Cr、Fe、Ni 5 种元素原子具有一定的相互作用, 加上凝固过程合金冷却速度快, 多种原因叠加效果使得合金发生调幅分解, 形成调幅分解纳米网篮形貌。热处理后的合金组织内部仍存在纳米网篮结构, 但是逐渐粗化, 特征宽度变大。

## 2.1.2 力学性能

测试铸态和热处理后 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的室温压缩性能以及硬度值见图 6。将压缩性能参数屈服强度( $\sigma_{0.2}$ ), 抗压强度( $\sigma_{\text{UCS}}$ )以及压缩变形量( $\epsilon$ )汇总至表 1。可以发现 Ti0.2 合金的压缩塑性可以达到 32.6%, 屈服强度为 1530.4 MPa, 抗压强度达 4035.0 MPa, 具有优良的综合压缩性能, 此外其硬度也较高, 接近 6000 MPa。

热处理后合金的硬度值升高较为明显, 但同时压缩性能下降。压缩性能方面, 热处理后合金脆性增加很多, 使得强度也急剧下降。Ti0.2-550、Ti0.2-800 和 Ti0.2-1050 合金的压缩塑性均不到 10%, 抗压强度也大幅度下降, 尤其是 Ti0.2-800 合金的塑性低至 5%左右, 经历弹性变形阶段后直接断裂, 抗压强度为 1738.7 MPa, 几乎没有屈服过程。硬度方面, Ti0.2-550、Ti0.2-800 和 Ti0.2-1050 的硬度值均高于 Ti0.2 合金, Ti0.2-800 合金硬度最高, 为 7193 MPa。合金在 800  $^{\circ}\text{C}$  热处理后, 内部发生了相结构的改变, 形成了硬脆的  $\sigma$  相, 导致

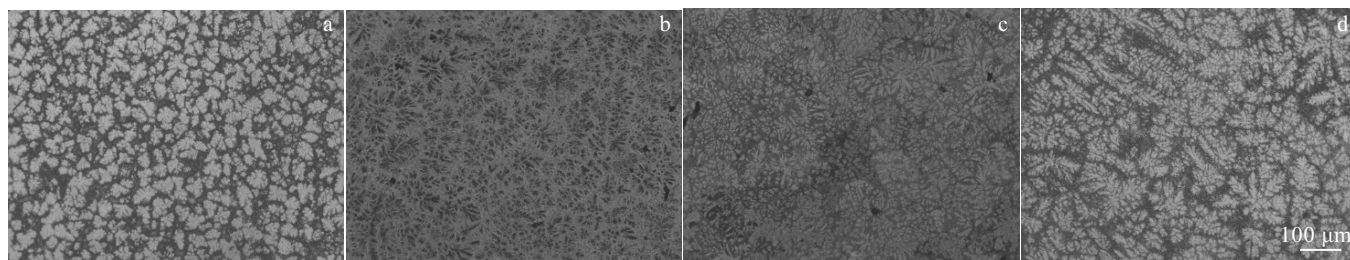


图4 铸态和不同温度热处理后 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的光学显微照片

Fig.4 Optical micrographs of as-cast (a) and heat treated (b-d) AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy at different temperatures: (b) 550  $^{\circ}\text{C}$ , (c) 800  $^{\circ}\text{C}$  and (d) 1050  $^{\circ}\text{C}$

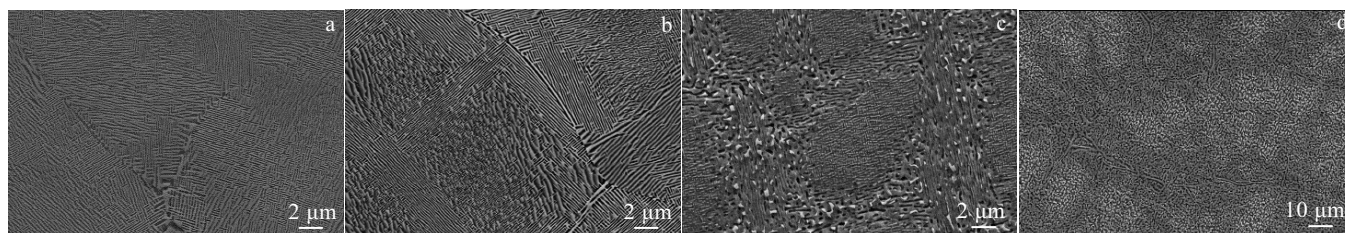


图5 铸态和不同温度热处理后 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images heat treated AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy: (a) as-cast, (b) 550  $^{\circ}\text{C}$ , (c) 800  $^{\circ}\text{C}$ , and (d) 1050  $^{\circ}\text{C}$

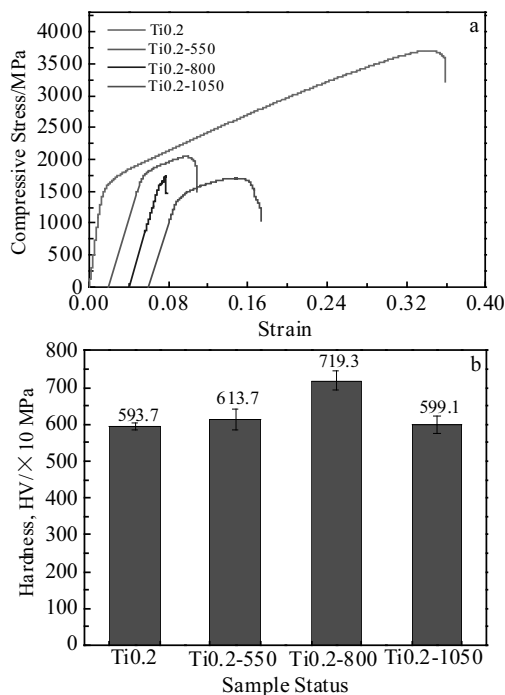


图 6 铸态和热处理后 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的室温压缩应力-应变曲线和硬度

Fig.6 Compressive stress-strain curves (a) and hardness (b) of as-cast and heat treated AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy at room temperature

表 1 铸态和热处理后 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的压缩性能  
Table 1 Compressive properties of as-cast and heat treated AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy

Alloy	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma_{UCS}$ /MPa	$\varepsilon$ /%
Ti0.2	1530.4	4035.0	32.6
Ti0.2-550	1681.8	2043.8	10.2
Ti0.2-800	-	1738.7	5.4
Ti0.2-1050	1305.6	1708.1	12.4

硬度和脆性同时增加,因此使得 Ti0.2-800 塑性最差而硬度最高。

总结了一些以 AlCoCrFeNi 为基,且采用添加微量元素的方法来调整性能的合金,与 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金进行比较,如图 7 所示<sup>[10-18]</sup>。非金属元素类添加元素主要有 Si、C 和 B,它们的加入一般会形成一些新相,对合金性能产生一定影响。金属添加元素可选择范围较多,总结主要有 V、Zr、Cu、Mo、Nb 和 Ti 等,当加入少量金属时,会使得晶格畸变变大,导致固溶效果增强,随着含量的升高,也会形成一些金属间化合物或第二相,对合金产生负面影响。合金元素 Ti 可以显著改善 AlCoCrFeNi 系合金的机械性能,其中 AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金的压缩性能最好,合金的

压缩塑性超过了 20%,屈服强度超过了 2500 MPa<sup>[18]</sup>。Zr 和 Ti 元素物理特性相似,都具有 hcp 晶体结构,有较高的熔化温度和良好的耐腐蚀性,但是含 Ti 的 AlCoCrFeNi 合金压缩性能要稍好于含 Zr 的该系列合金。造成此现象的原因,可能有两点:一是 Zr 元素原子半径远大于 Ti 元素,当二者添加量相同时,含 Zr 合金的原子半径差异更大,产生的晶格畸变能也更大一些,使得合金硬脆性增加;二是与 Ti 元素相比,Zr 与其他元素的混合焓更负一些(Zr-Al, Zr-Co, Zr-Cr, Zr-Fe 和 Zr-Ni 混合焓值分别为-44, -41, -12, -25 和 -49 kJ/mol,而 Ti-Al, Ti-Co, Ti-Cr, Ti-Fe 和 Ti-Ni 混合焓值分别为-30, -28, -7, -17 和-35 kJ/mol),这使得 Zr 元素更易与其他元素结合形成金属间化合物,当 Zr 元素原子比超过 0.05 时,即 AlCoCrFeNiZr<sub>0.05</sub> 合金,就会形成 Laves 相,使得合金性能有所下降<sup>[14]</sup>。从图中可以看出,相较于 AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金而言,本研究制备的铸态 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金强度有所下降,但是压缩塑性有了很大的提升,屈服强度超过 1500 MPa 且压缩塑性超过 30%,具有良好的综合压缩性能。

## 2.2 磁悬浮熔炼制备的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金

真空电弧熔炼所得样品尺寸较小,为获得大尺寸样品,选择磁悬浮熔炼方式。磁悬浮熔炼主要是利用合金自身的重力与磁场产生的电磁力互相抵消这一原理,使得合金在熔炼时呈现悬浮状态,可保证合金熔化后不接触坩埚壁,降低了合金被污染的概率;同时,磁力还能对熔炼材料进行一定的搅拌,保证合金内部的均匀性。

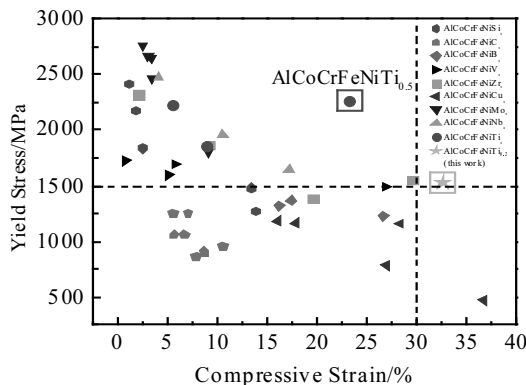


图 7 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金与其他 AlCoCrFeNiM<sub>x</sub>(M=Si, C, B, V, Zr, Cu, Mo, Nb, Ti)合金压缩性能对比

Fig.7 Combinations of compressive properties for AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy and AlCoCrFeNiM<sub>x</sub>(M=Si, C, B, V, Zr, Cu, Mo, Nb, Ti) alloys<sup>[10-18]</sup>

合金尺寸大概为  $\Phi 100\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ , 顶部有一个  $\Phi 5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  的缩孔, 且内部存在很多铸造热裂纹 (如图 8a 所示), 这会使得合金的力学性能明显下降。图 8b 为大块合金的不同区域的成分分布图, 分别从上至下、从左到右取样测试。分析其成分分布, 可以看出, 磁悬浮熔炼所得合金的成分分布较为均匀, 但仍存在细微的差别。合金熔化时处于悬浮状态, 轻元素由于质量轻, 一般会位于上部, 从结果也可以看出, 顶部位置 (1 号样品处) Al 元素含量最高, 最左侧位置 (8 号样品处) Al 含量也相对比较高的, 所以轻质元素 Al 更多地分布于合金顶部和外围。Co 元素分布最为均匀, 基本都在 18% 左右。Fe、Cr 呈现出相同的变化趋势, 这可能是由于 Fe 和 Cr 的质量相近, 且二者倾向于彼此结合形成 bcc 相, 所以二者变化趋势一致。同理, Ni 元素 (除 1 号样品外) 与 Al 元素也呈现出一样的走向, 二者倾向于互相结合形成了 B2 相。对于 Ti 元素而言, 则是越靠近底部、越靠近中心处, 含量最高, 11 号样品的 Ti 含量在所测样品中最高。

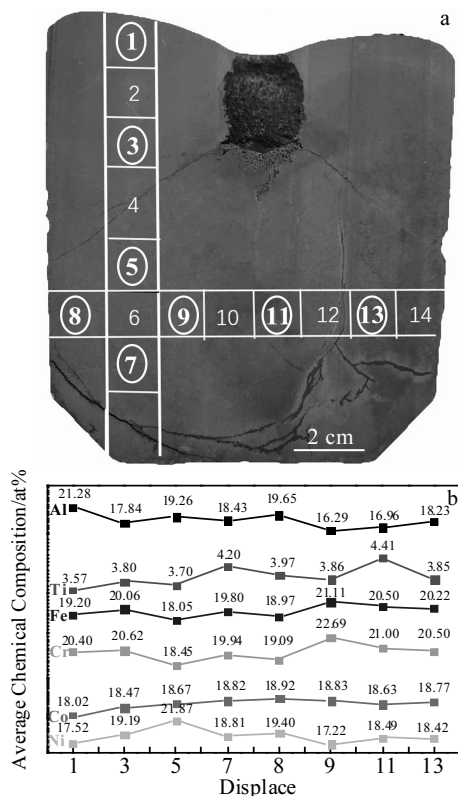


图 8 磁悬浮熔炼 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金剖面图和所选部位的成分曲线

Fig.8 Sectional view (a) and composition curves (b) of selected parts of AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy prepared by magnetic levitation melting

由于合金的成分分布差别不大, 因此任选一块进行 X 射线衍射分析, 本实验选择的是位置居中的 11 号样品, 得到图 9。Ti<sub>0.2</sub>' 的 XRD 图谱与 Ti<sub>0.2</sub> 的相比存在很大的差别, 二者均具有 bcc 相和 B2 相, 但是 Ti<sub>0.2</sub>' 合金中还存在  $\sigma$  相, 这与 Ti<sub>0.2</sub>-800 的 XRD 结果较为相近。 $\sigma$  相是根据 Fe-Cr 富集相 (PDF 卡片: 65-4528) 识别和索引的, 富 Fe-Cr 的  $\sigma$  相是体心四方结构 (空间群:  $P4_2/mnm$ ), 晶格常数为  $a=0.8799\text{ nm}$  和  $c=0.4544\text{ nm}$ 。

$\sigma$  相最常在双相不锈钢中出现, 尤其是富含 Cr、Fe 的不锈钢<sup>[19]</sup>。结合双相不锈钢形成  $\sigma$  相的影响因素, 分析出 Ti<sub>0.2</sub>' 合金形成  $\sigma$  相的原因主要有以下几点:

#### (1) 合金元素的影响

对于双相不锈钢而言, Cr、Mo 元素会使得  $\sigma$  相形成的孕育期变短并使其析出量增加<sup>[20]</sup>。在 Ti<sub>0.2</sub>' 合金中存在着大量 Cr、Fe, 使其具有形成  $\sigma$  相的倾向。

#### (2) 冷却速度的影响

Chen 等人<sup>[21]</sup>研究了固溶处理后的 2205 双相不锈钢, 以及不同冷却速度对  $\sigma$  相析出量的影响, 设置的冷却速度分别为 0.1, 0.25, 0.5 和 1 °C/s, 连续冷却至室温时, 并发现 0.25 °C/s 时  $\sigma$  相析出数量较多, 而随着冷却速度的增加,  $\sigma$  相来不及形核和长大, 使得  $\sigma$  相析出量减少。Ti<sub>0.2</sub>' 合金铸锭直径达到近 100 mm, 冷却速度远小于电弧熔炼的纽扣锭, 因此较慢的冷却速度也可能是  $\sigma$  相形成的原因之一。

#### (3) 热处理的影响

根据 3.1 节内容可以得知, 当 Ti<sub>0.2</sub> 合金在 580~650 °C 温度范围内进行热处理后, 会形成  $\sigma$  相。磁悬浮熔炼后冷却过程中, 由于冷却速度慢, 合金很有可能在此温度范围内发生一定的时效, 导致  $\sigma$  相的析出。

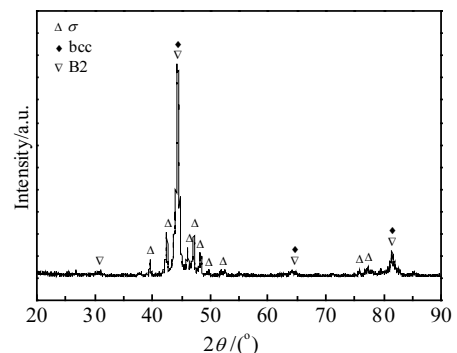


图 9 磁悬浮熔炼 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy prepared by magnetic levitation melting

测量 Ti0.2'合金的室温以及高温压缩性能, 压缩应力应变曲线如图 10 所示, 部分结果数据汇总在表 2 内。可以看出, 相较于 Ti0.2 的压缩性能, Ti0.2'合金的压缩屈服强度提高了很多, 但塑性损失严重, 产生这一现象原因可能有 2 个: 一是合金内部形成了硬脆的  $\sigma$  相, 导致合金的机械性能受到了很大的影响。二可能是由于冷却速度不同引起的。Wang 等人<sup>[22]</sup>发现 AlCoCrFeNi 合金的压缩性能随着吸铸圆柱棒的直径变化而变化, 当直径从 2 mm 变为 10 mm 时, 合金的压缩性能显著下降, 屈服强度和塑性应变分别从 1425 MPa 和 31.7%, 下降到 258 MPa 和 11.7%。随着冷却速度的增加, 即随着直径的减小, 晶粒得到细化和铬元素偏析减弱, 合金的强塑性都得到了显著提高。而 Ti0.2'合金冷却速度远慢于 Ti0.2 合金, 可能使得其塑性显著下降。

图 10 还给出了 Ti0.2'合金在 400, 600, 800, 1000 和 1200 °C 下的热压缩性能。随着温度的升高, 合金的强度逐渐下降, 压缩塑性逐渐上升。当温度升高到 600 °C 时, 仍能保持较高的屈服强度(1486.74 MPa), 并且压缩塑性较室温有很大的提高, 达到 35%。当温度升高到 800 °C 及以上时, 合金压缩塑性超过 50%, 但强度下降较多, 合金展现出软化趋势, 屈服强度从 800 °C 的 658.63 MPa 急剧下降至 1200 °C 的 146.81 MPa。

实验发现电弧熔炼和磁悬浮熔炼的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub>合金(即 Ti0.2 合金和 Ti0.2'合金)呈现出不同的组织结构和性能特点, 总结至表 3。熔炼方式的不同会导致所得样品的成分分布、体积尺寸和冷却过程不同, 从而获得不同的相结构, 而材料的结构决定其性能。磁悬浮熔炼所得的大铸锭, 在冷却过程中, 由于样品

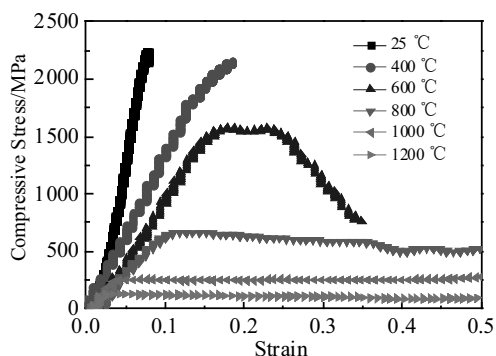


图 10 磁悬浮熔炼 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金在不同温度的压缩应力-应变曲线

Fig.10 Compressive stress-strain curves of AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy prepared by magnetic levitation melting at different temperatures

表 2 磁悬浮熔炼的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金在不同温度压缩后的屈服强度和压缩变形量

Table 2 Compressive yield strength and compressive deformation of AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy prepared by magnetic levitation melting at different temperatures

Temperature/°C	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\varepsilon$ /%
25	2015.0	8.2
400	1973.6	18.6
600	1486.7	35.0
800	658.6	>50
1000	244.6	>50
1200	146.8	>50

体积大, 冷却速度慢, 使得合金出现硬脆的  $\sigma$  相, 比较二者的室温压缩性能, Ti0.2'合金的屈服强度明显高于 Ti0.2 合金, 而由于 Ti0.2'合金脆性较大, 使得其屈服后直接断裂, 因此抗压强度和压缩塑性远低于 Ti0.2 合金。

高熵合金研究领域逐渐扩展, 近几年越来越多的人开始研究难熔高熵合金。2010 年, 美国空军研究实验室 Senkov 等人<sup>[23]</sup>首次制备出 2 种难熔高熵合金, 分别为 Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> 和 V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub>。这类合金具有高强度、优异的耐腐蚀性能、耐磨性能及高温抗氧化性能。根据合金的晶体结构, 可以把难熔高熵合金体系大致分为 2 种: 一种是 bcc 单相固溶体的难熔高熵合金, 另外一种是以 bcc 固溶体为基体, 在其上析出第二相金属间化合物, 主要包括 Laves 相的析出强化和 bcc/B2 共格析出强化的难熔高熵合金<sup>[24]</sup>。难熔高熵合金一般都具有很好的耐高温性能, 成为高温合金的一个重要发展方向。

在 Al-Co-Cr-Fe-Ni 系列合金中, Al 元素的添加会使得此系列合金较其他难熔高熵合金更易形成双相 bcc 结构。Al 元素与过渡族元素均具有非常强的交互作用, 促进 B2 有序金属间化合物相的形成, 可与 bcc 相形成共格结构<sup>[25]</sup>。本研究所制备的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub>合金内部形成了 bcc/B2 的调幅分解组织, 考虑其可

表 3 电弧熔炼和磁悬浮熔炼的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金的相组成和室温压缩性能

Table 3 Phase composition and compressive properties (RT) of AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy prepared by arc melting and magnetic levitation melting

Alloy	Phase	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma_{UCS}$ /MPa	$\varepsilon$ /%
Ti0.2	bcc+B2	1530.4	4035.0	32.6
Ti0.2'	bcc+B2+ $\sigma$	2015.0	2237.9	8.2

能具有较好耐高温性能, 将 Ti0.2'合金与部分难熔高熵合金的压缩性能进行对比, 得到图 11。Ti0.2'合金在 600 °C 时的屈服强度远高于图中给出的难熔高熵合金, 在 800 °C 时 Ti0.2'合金的屈服强度为 650 MPa 左右, 与 Al<sub>0.3</sub>NbTa<sub>0.8</sub>Ti<sub>1.4</sub>V<sub>0.2</sub>Zr<sub>1.3</sub> 和 AlNbTiV 很接近。

本实验中的 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金中含有 Al 元素和 Ti 元素, 使得合金的密度降低, 且可能具有良好的高温性能, 未来可能在轻质高温方面有所应用, 这需要后续进一步的研究。

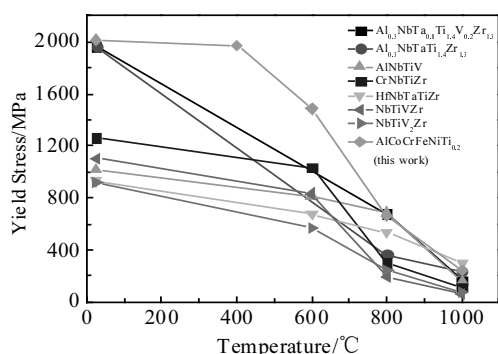


图 11 磁悬浮熔炼 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金与一些难熔高熵合金的压缩屈服强度随温度的变化曲线

Fig.11 Temperature dependence of compressive yield strength of some refractory HEAs and AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy prepared by magnetic levitation melting<sup>[26-30]</sup>

### 3 结 论

1) 电弧熔炼所得 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金, 展现出优良的综合压缩性能, 压缩塑性可以达到 32.6%, 屈服强度为 1530.4 MPa, 硬度接近 6000 MPa, 相较于其他 AlCoCrFeNiM<sub>x</sub>(M 为添加元素)合金而言, 压缩性能具有很大的优势。

2) AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金经过 550, 800 和 1050 °C 热处理加水冷后, 合金保留了高温时的相组织结构, 根据 XRD 图谱结果可以看到 3 个温度下合金发生了一系列相变, 即 bcc+B2→bcc+B2+fcc+σ→bcc+B2+ fcc。热处理后合金的硬度提高, 但压缩强度、塑性降低。尤其是 800 °C 热处理后, 由于形成了 σ 相, 合金的硬度最高(7193 MPa), 但压缩性能显著降低, 在压缩变形量到 5% 时就发生了脆断。

3) 磁悬浮熔炼的大块 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 合金中各个元素分布较为均匀, 并未出现严重的成分偏析现象, 但形成了 σ 相, 使得室温压缩性能较差。而随着压缩实验温度的升高, 合金塑性得到了提高, 在 600 °C 时塑性达 35.0%, 且仍能保持 1486.7 MPa 的屈服强度, 相较于一

些其他的难熔高熵合金, 展现出了较为优秀的抗高温软化性能, 可能在高温应用方面具有一定前景。

### 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] Zhang Y. *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*[M]. Switzerland: Springer-Nature, 2019: 1
- [3] Sun Yongzhe(孙永哲), Tian Xiao(田 笑), Wei Yafen(魏亚凤) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2017, 38(9): 18
- [4] Munitz A, Salhov S, Hayun S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 683: 221
- [5] Lu Y, Dong Y, Guo S et al. *Sci Rep*[J], 2014, 4: 6200
- [6] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L et al. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(18): 181 904
- [7] Wang R, Zhang K, Davies C et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 971
- [8] Wang W R, Wang W L, Yeh J W. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 589: 143
- [9] Xun Hengjun(徐恒钧). *Materials Science Foundation(材料科学基础)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 1
- [10] Zhu J M, Fu H M, Zhang H F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(8): 3476
- [11] Lu Yiping(卢一平), Chen Qiushi(陈秋实), Dong Yong(董 勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(3): 651
- [12] Zhu J M, Fu H M, Zhang H F et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2010, 527(27): 7210
- [13] Dong Y, Zhou K, Lu Y et al. *Materials & Design*[J], 2014, 57: 67
- [14] Chen J, Niu P, Liu Y et al. *Materials & Design*[J], 2016, 94: 39
- [15] Zhu J M, Meng J L, Liang J L. *Rare Metals*[J], 2016, 35(5): 385
- [16] Zhu J M, Fu H M, Zhang H F et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(26): 6975
- [17] Ma S G, Zhang Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 480
- [18] Zhou Yunjun(周云军), Zhang Yong(张 勇), Wang Yanli(王艳丽) et al. *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2008, 22(5): 461
- [19] Hsieh C C, Wu W. *ISRN Metallurgy*[J], 2012, 2012: 1
- [20] Zhao Zhiyi(赵志毅), Xu Lin(徐 林), Li Guoping(李国平) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处*

- 理学报)[J], 2010, 31(10): 75
- [21] Chen T H, Yang J R. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J], 2001, 311(1-2): 28
- [22] Wang F J, Zhang Y, Chen G L *et al. Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the ASME*[J], 2009, 131(3): 3
- [23] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [24] Li Chunling(李春玲), Ma Yue(马 跃), Hao Jiamiao(郝家苗) *et al. Journal of Netshape Forming Engineering(精密成形工程)*[J], 2017, (6): 127
- [25] Li C, Zhao M, Li J C *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2008, 104(11): 89
- [26] Senkov O N, Woodward C, Miracle D B. *Journal of Metals*[J], 2014, 66(10): 2030
- [27] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Salishchev G A *et al. Materials Letters*[J], 2015, 142: 153
- [28] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(5): 1545
- [29] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(20): 6043
- [30] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(9): 4062

## Effect of Heat Treatment and Melting Method Changing on AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> High Entropy Alloy

Zhang Lu, Zhang Yong

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy was designed and prepared by the arc melting method. Results show that formed the B2 phase and the bcc phase form in the as-cast alloy, and it shows good room temperature compressibility (compressive plasticity of 32.6%, yield strength of 1530.4 MPa, and compressive strength of 4035.0 MPa). The hardness is about 6000 MPa. After heat-treatment at 550, 800 and 1050 °C followed by water cooling, the phase composition corresponding to the three temperatures is bcc+B2, bcc+B2+fcc+σ, and bcc+B2+fcc, respectively. The brittleness and hardness of the alloy increase after heat treatment. A bulk AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> alloy was prepared by magnetic levitation melting. The alloy has a relatively uniform composition distribution, forming a bcc+B2+σ three-phase structure. The compressive plasticity is 35.0% at 600 °C while still maintains a yield strength of 1486.7 MPa, suggesting good high temperature performance.

**Key words:** high entropy alloy; heat treatment; magnetic levitation melting

---

Corresponding author: Zhang Lu, Master, State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: zhanglu9162@outlook.com