

退火温度对 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金再结晶行为及力学性能的影响

李 杰, 吴凯迪, 牛利冲, 张 波, 张明赫, 冯运莉
(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 以双相亚稳 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金为基体, 通过添加 Al 元素, 制备了 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金。对其进行轧制及退火处理, 研究了退火温度对合金再结晶行为、退火孪晶演变及力学性能的影响。结果表明, 随着退火温度的升高, 合金组织分别发生了部分再结晶、完全再结晶和晶粒长大现象。由于高熵合金具有严重的晶格畸变效应及迟滞扩散效应, 使得合金在退火后表现出较高的再结晶温度 ($0.59T_m$) 和抗晶粒粗化温度 ($700\text{ }^\circ\text{C}$)。600~700 $^\circ\text{C}$ 退火态合金中形成大量退火孪晶, 随着退火温度的进一步升高 (800~900 $^\circ\text{C}$), 由于晶界/孪晶界的迁移, 退火孪晶界密度显著降低。拉伸试验结果表明, 700 $^\circ\text{C}$ 退火态合金表现出良好的综合力学性能, 抗拉强度为 730 MPa, 均匀延伸率为 50.5%。同一退火温度下, 单个晶粒中退火孪晶变体的数量与其晶粒尺寸有关, 尺寸较小的晶粒中易形成单孪晶变体, 尺寸较大的晶粒中易形成多孪晶变体。

关键词: 高熵合金; 再结晶; 晶粒长大; 退火孪晶; 力学性能

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)12-4251-09

2004 年, Yeh 等^[1]打破了传统合金单主元的设计理念, 首次提出了高熵合金的概念。高熵合金通常由多种元素组成^[2], 其独特的高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和鸡尾酒效应, 使得高熵合金具有高强度、高硬度、优异的低温强度和断裂韧性、良好的耐腐蚀性及抗辐射性^[3-6]。因此, 高熵合金的出现为探索更优异的性能提供了可能, 引起科研工作者的广泛关注。

铸态合金中的粗大组织和铸造缺陷往往对其力学性能产生不利影响, 为此研究人员常采用冷轧和退火工艺调控合金组织并消除铸造缺陷。例如, $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{21}\text{Ni}_6\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{20}$ 高熵合金经 45% 形变量冷轧和 1000 $^\circ\text{C}$ 退火处理后, 合金晶粒尺寸从 $(179.4 \pm 15.3)\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $(15.2 \pm 1.4)\text{ }\mu\text{m}$, 且产生大量退火孪晶 (孪晶界占比达 44.2%), 晶粒细化和大量退火孪晶的形成使得合金强塑性明显提高^[7]。Sun 等^[8]通过冷轧和退火处理分别获得了不同晶粒尺寸 (503 nm~88.9 μm) 的 FeMnCoCrNi 高熵合金, 发现合金的屈服强度与其平均晶粒尺寸符合 Hall-Petch 关系。将异质结构引入高熵合金可以有效改善合金的应变硬化能力, Yin 等^[9]对 $\text{Fe}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_5$ 高熵合金进行大形变量冷轧和 800 $^\circ\text{C}$ 退火处理, 获得了由粗晶 (5~20 μm) 和超细晶/亚晶 (200~500 nm) 组成的异质片层结构, 该

结构在变形过程中的应变不相容性促进了几何必要位错的形成, 使合金的应变硬化能力提高。可见, 冷轧和退火处理在调控高熵合金组织结构和提高力学性能方面具有重要作用。为了设计最佳的冷轧和退火工艺, 获得优异的力学性能, 有必要研究高熵合金在退火过程中的再结晶及晶粒长大行为。

退火孪晶界作为一种特殊的大角度晶界, 与一般的大角度晶界相比, 其晶格畸变较小, 能量极低, 具有较高的稳定性。以往的研究显示^[10], 具有中/低层错能的 fcc 结构金属及合金在退火后极易形成退火孪晶, 退火孪晶的形成、长大和湮灭发生在合金再结晶形核和长大的整个过程中。Sun 等^[11]对 CrCoNi 高熵合金进行了冷轧和退火处理, 发现退火孪晶的形成可以提高合金的强度和抗蠕变性。陈建军等^[12]利用原位拉伸法研究了 GH3625 合金的退火孪晶界稳定性, 发现在室温原位拉伸过程中, 孪晶界可以细化晶粒, 阻碍位错运动, 具有良好的室温机械稳定性。Li 等^[13]通过冷轧和退火处理获得了含有大量退火孪晶组织的超细晶 $\text{Al}_{0.1}\text{CrFeCoNi}$ 高熵合金, 经计算发现孪晶强化对合金屈服强度的贡献最为显著。可见, 采用形变和热处理工艺可以有效地调控合金中退火孪晶的含量, 从而改善合金的力学性能。

收稿日期: 2022-12-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51974134); 河北省科技重大专项 (21281008Z); 唐山市应用基础研究 (21130237C)

作者简介: 李 杰, 男, 1980 年生, 博士, 副教授, 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210, E-mail: lejie@ncst.edu.cn

前期工作中,以 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金^[14]为基体,通过添加适量 Al 元素,提高了合金的层错能,获得了具有良好综合力学性能的 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金^[15]。本研究通过轧制及退火工艺进一步对 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金的组织及力学性能进行调控,系统揭示退火温度对再结晶行为的影响规律,建立退火温度与再结晶组织及力学性能之间的定性关系,分析合金具有较高再结晶温度的原因,讨论退火孪晶界密度的演变规律及退火孪晶变体与晶粒尺寸之间的关系,为实现 FeMnCoCrAl 系高熵合金的强韧化奠定基础。

1 实验

以纯度大于 99.9% 的 Fe、Mn、Co、Cr 和 Al 金属单质为原材料,在高纯 Ar 气氛下,采用真空电弧熔炼法制备了 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金(以下简称 Al3 合金)。首先将铸锭在 1200 °C 下均匀化处理 6 h,然后随炉冷却,再将试样加热到 1100 °C 进行形变量为 75% 的热轧,然后空冷。对试样进一步进行形变量为 70% 的冷轧,获得厚度约 1 mm 的冷轧薄板。最后,对冷轧试样分别进行 600、650、700、800 和 900 °C 保温 1 h 的退火处理。

选用 Setaram Setsys Evo 同步热分析仪测定合金熔点,样品重量为 13.4 mg,以 10 °C/min 的速率将样品从室温升至 1400 °C。利用 D8 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测量不同状态试样的相组成(Cu K α 靶,管电压 40 kV,扫描速率 5 °/min,扫描范围 30~100°)。采用 FEI Quanta 650 FEG 场发射扫描电子显微镜及 EDAX 电子背散射衍射(electron backscattered diffraction, EBSD)附件表征不同退火态试样,配合 OIM analysis 7.0 软件对合金相分布、再结晶程度、晶粒尺寸、大小角度晶界及孪晶界占比等组织特征进行分析处理。统计晶粒尺寸时,大角度晶界包括退火孪晶界。EBSD 试样观察面为轧向-横断面,试样尺寸为 5 mm×3 mm×1 mm。制备 EBSD 试样时首先对其进行机械磨抛,随后用无水乙醇和高氯酸的混合剂(体积比为 9:1)对其进行电解抛光,电解液中加入一定量的液氮以保证电流稳定,电解时间为 40~60 s,电压为 28 V。

从冷轧态和退火态试样上沿轧制方向切取标距段长度为 10 mm、宽度为 3 mm、厚度为 1 mm 的狗骨形拉伸试样,采用 Instron 3382 双立柱落地式电子万能试验机对其进行室温拉伸试验,应变速率为 10⁻³ s⁻¹,每种状态的试样进行 3 次测试以避免偶然性。

2 实验结果

2.1 合金的相组成

图 1 为热轧、冷轧和不同温度退火(600~900 °C)

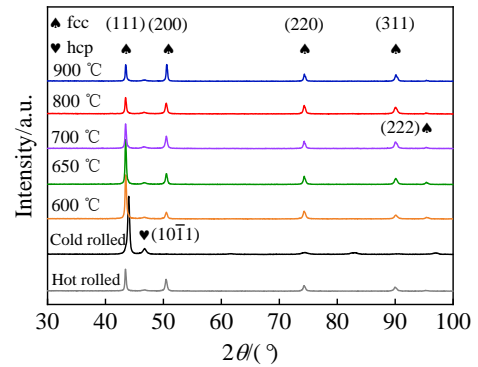


图 1 不同状态下 Al3 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Al3 alloy under different states

处理后 Al3 合金的 XRD 图谱。可见,不同状态合金中均包含大量 fcc 相和极少量 hcp 相。值得注意的是,冷轧态合金的 hcp 相衍射峰较强,这是由于 Al3 合金具有较低的层错能,在冷轧过程中发生了相变诱导塑性(phase transformation induced plasticity, TRIP)效应(fcc→hcp);而在热轧过程中,由于温度较高位错易发生滑移,fcc 晶粒内不易产生局部应变集中和大的应变梯度,导致 TRIP 效应不易被激活。由于冷轧态合金内部残余应力较大且位错密度较高,与热轧态合金相比,其(111)衍射峰显著向右位移。冷轧态合金晶粒存在择优取向,其(111)峰强度明显高于其他衍射峰^[16]。而在退火态合金中,随着退火温度的升高,(111)峰强度逐渐减弱,(200)、(220)和(311)峰强度升高,择优取向逐渐消失。同时,随着退火温度的升高,部分冷轧时形成的 hcp 相发生热诱导相变,逐渐转变为 fcc 相,因此(10 $\bar{1}1$)峰强度逐渐降低。

为了进一步分析不同温度下 Al3 合金的相组成,利用 EBSD 表征了不同退火态 Al3 合金的相分布,如图 2 所示。可以看出,合金中含有大量 fcc 相,少量 hcp 相以块状形态分布于 fcc 相基体中。600 °C 退火后,合金中 hcp 相含量为 1.6%,随着退火温度的升高,hcp 相的体积分数逐渐降低,到 900 °C 时,hcp 相含量仅为 0.1%,这与 XRD(图 1)测试结果一致。

2.2 退火态合金的显微组织

图 3 和图 4 分别为不同退火态 Al3 合金的 EBSD 照片。可见,600 °C 退火后,合金组织由大量细小等轴晶和少量变形晶粒组成(图 3a1)。图 3a2 为晶粒取向分布图,图中蓝色、黄色和红色区域分别代表再结晶晶粒、亚结构和变形晶粒^[17],可见,合金中的大部分晶粒已发生再结晶,而少量变形晶粒未发生再结晶,这是由于冷轧过程中合金不同区域变形不均匀,使得退火后各个区域再结晶程度不同。在再结晶晶粒中出现高密度的

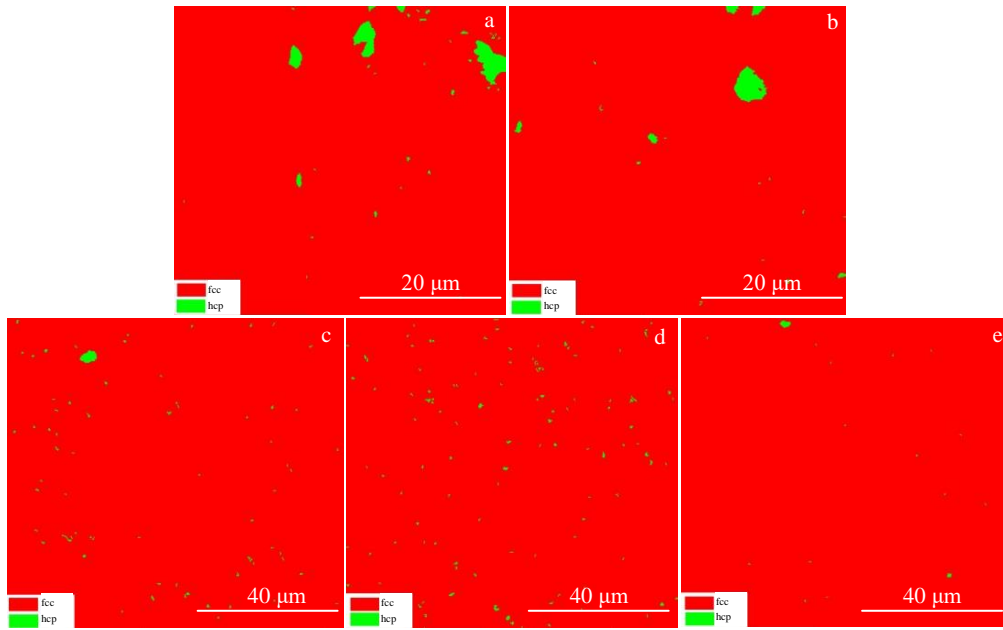


图 2 不同退火温度下 Al3 合金的 EBSD 照片

Fig.2 EBSD images of Al3 alloy at different annealed temperatures: (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, and (e) 900 °C

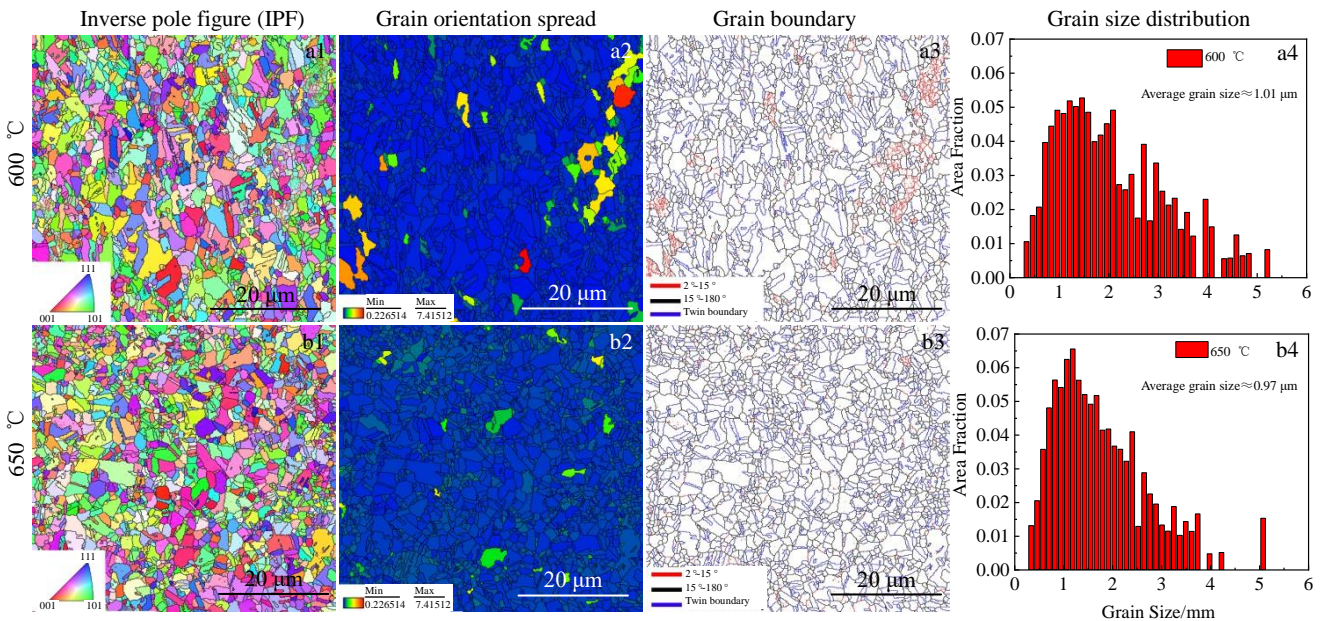


图 3 不同退火态 Al3 合金的 EBSD 照片及晶粒尺寸分布

Fig.3 EBSD images and grain size distributions of Al3 alloy annealed at temperature of 600 and 650 °C

退火孪晶界 (30%)，而在变形晶粒中仍保留大量小角度晶界(图 3a3)，合金平均晶粒尺寸为 1.01 μm(图 3a4)。650 °C 退火后，合金得到完全再结晶组织(图 3b2)，原变形组织被细小等轴晶取代(图 3b1)，退火孪晶界占比增加 (33.5%)，小角度晶界占比降低(图 3b3)，合金平均晶粒尺寸为 0.91 μm(图 3b4)。700、800 和 900 °C 退火态合金的平均晶粒尺寸分别为 1.35、2.86 和 5.25 μm，晶粒尺寸范围由 0.58~7.29 μm 增至 0.87~26.5 μm

(图 3a3~3c3)，大尺寸晶粒占比明显增加，这表明随着退火温度升高，合金晶粒尺寸增大。值得注意的是，600~700 °C 退火态合金的晶粒尺寸变化不大，而 800 和 900 °C 退火态合金的晶粒明显粗化，表明合金具有较高的抗晶粒粗化能力。

Al3 合金经退火处理后形成 3 类不同形态的退火孪晶，如图 4c1 所示。A 类为晶界交角处的退火孪晶，B 类为贯穿型退火孪晶，C 类为截止型退火孪晶^[12]。3 类

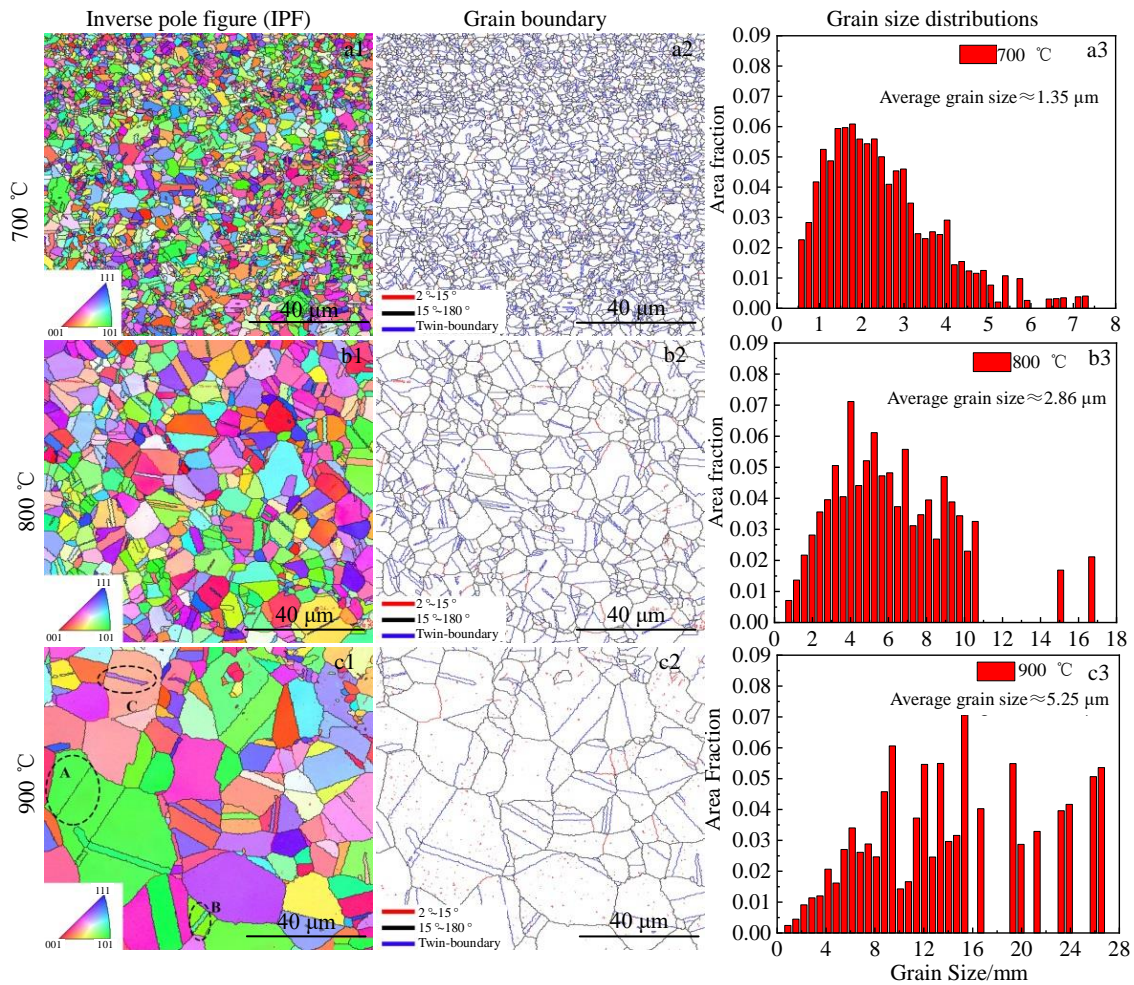


图 4 不同退火态 Al3 合金的 EBSD 照片及晶粒尺寸分布

Fig.4 EBSD images and grain size distributions of Al3 alloy annealed at temperature of 700, 800 and 900 °C

不同形态退火孪晶的形成机制可以用生长事故模型解释^[18]。A 类退火孪晶在晶界三叉点处形成，其晶界为共格孪晶界。随着晶界三叉点的迁移，2 个相继形成的 A 类退火孪晶逐渐形成 B 类边界互相平行的贯穿型退火孪晶。C 类孪晶的前沿在晶粒内部终止，与基体形成非共格孪晶界，两侧晶界为共格孪晶界，由于前沿非共格孪晶界的能量较高且不稳定，其向外生长，形成贯穿型退火孪晶^[7]。

图 5a 为不同退火态 Al3 合金的晶界特征分布图。由图 5a 可知，在退火态合金中，大角度晶界占比均大于 88%，而小角度晶界占比均低于 10%，这是由于合金在退火过程中发生了再结晶，再结晶组织的形成将释放晶内形变储能，使合金的位错密度显著降低，从而导致小角度晶界占比明显较低^[19]。Al3 合金的取向差分布如图 5b 所示，图中取向差为 60° 的位置显示出很强的峰值，这表明形成了高密度的退火孪晶界 (60° <111>) ^[20]。值得注意的是，退火孪晶界占比随退火温度的变化分为 2 个阶段：600~700 °C 退火条件下，退火孪晶界占比随温

度的升高而增加，700 °C 时，退火孪晶界占比最高，达 38.9%；之后随着退火温度的进一步升高，退火孪晶界占比明显降低（800、900 °C 退火态合金中的退火孪晶界占比分别为 34.7%、28.9%），而退火孪晶界厚度明显增加（图 4a1~4c1），这与其他研究结果一致^[21]。

2.3 力学性能

冷轧态和退火态 Al3 合金的工程应力-应变曲线如图 6a 所示。用强塑积 (product of strength and elongation, PSE)，即抗拉强度 (ultimate strength, UTS) 和均匀延伸率 (uniform elongation, UE) 的乘积来描述合金的综合力学性能，如表 1 所示。可见，冷轧态合金的抗拉强度达 1077 MPa，但延伸率却几乎为 0。经 600~800 °C 退火处理后，合金的抗拉强度从 832 MPa 降至 646 MPa，而均匀延伸率从 33.6% 增至 55.5%。600 °C 退火态合金的晶粒尺寸与 650 °C 退火态合金的晶粒尺寸相当（图 3a4、3b4），使其在具有较高抗拉强度的同时保持了相似的均匀延伸率。值得注意的是，700 °C 退火态合金抗拉强度为 730 MPa，均匀延伸率为 50.5%，强塑积最高，

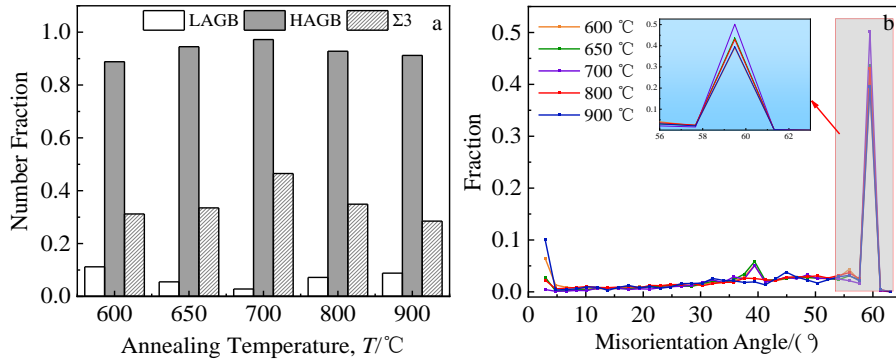


图 5 不同退火态 Al3 合金的晶界特征分布和取向差分布

Fig.5 Grain boundary character distributions (a) and misorientation angle distributions (b) of Al3 alloy under different annealing states (the illustration is partially enlarged in Fig.5b)

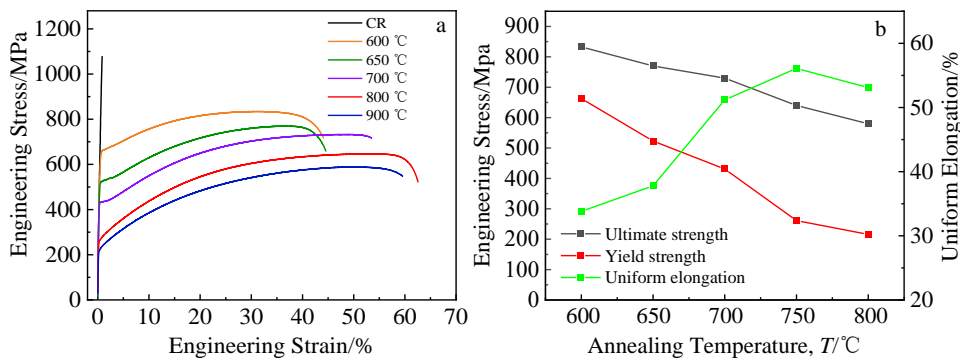


图 6 冷轧态和退火态 Al3 合金的工程应力-应变曲线及拉伸性能

Fig.6 Engineering stress-engineering strain curves (a) and tensile properties (b) of Al3 alloy under cold-rolled state and annealing states

表 1 不同退火态 Al3 合金的拉伸力学性能

Table 1 Tensile mechanical properties of Al3 alloy under different annealing states

Temperature/°C	YS/MPa	UTS/MPa	UE/%	PSE/GPa %
600	663	832	33.6	28.0
650	523	769	38.5	29.7
700	431	730	50.5	36.9
800	261	646	55.5	35.9
900	216	588	52.1	30.6

Note: YS-yield strength; UTS-ultimate tensile strength; UE-uniform elongation; PSE-product of strength and elongation

达 36.9 GPa %，表现出良好的综合力学性能。图 6b 显示了退火态合金屈服强度、抗拉强度和均匀延伸率的变化趋势。可见，随着退火温度的升高，合金的强度降低而塑性升高，这是因为合金经退火处理后位错密度显著降低，加工硬化和残余应力被消除，且原变形晶粒重新形核生成无畸变等轴新晶粒。然而，900 °C 退火态合金的均匀延伸率降低，这是由于该温度下合金晶粒尺寸过

于粗大导致厚度方向晶粒数量减少，从而降低塑性^[22]。

为了研究不同退火态 Al3 合金的应变硬化行为，对真应力-应变曲线进行拟合，获得了应变硬化率曲线，如图 7a 所示。可以看出，600~700 °C 退火态合金的应变硬化率曲线分为 3 个阶段。I 阶段，拉伸初期，位错运动被激活，合金表现出极高的应变硬化率，伴随着动态回复的发生，其应变硬化率迅速降低。II 阶段，由于合金平均晶粒尺寸较小，晶界体积分数较高，使得大量位错被钉扎，合金出现屈服平台，当应力足够大时，位错开始启动，其应变硬化率曲线开始上升^[23-24]。III 阶段，随着应变的增加，合金累积位错的能力降低，导致其应变硬化率缓慢下降，直至断裂。与其他温度退火态合金相比，700 °C 退火态合金的局部应变硬化率最大值和整体应变硬化率均处于较高水平，这是孪晶强化和细晶强化共同作用的结果。一方面，退火孪晶的存在对提供稳定的应变硬化起到重要作用。700 °C 退火态合金中形成了大量退火孪晶（孪晶界占比最高，达 38.9%），退火孪晶界的存在阻碍位错运动，使滑移难以继续^[7]。同时，退火孪晶的形成改变了合金中某些晶体的取向，使得一些滑

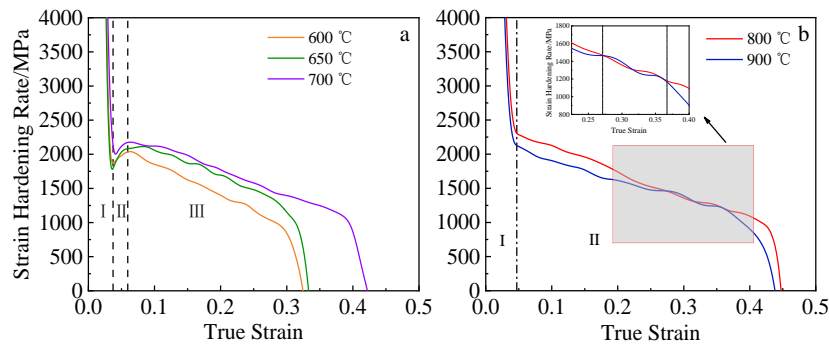


图 7 不同退火态 Al3 合金的应变硬化率曲线

Fig.7 Strain hardening rate curves of Al3 alloy under different annealing states (the illustration is partially enlarged in Fig.7b)

移系从不利取向转变至有利取向，从而继续滑移，最终提高合金的塑性变形能力。另一方面，700 °C退火态合金的平均晶粒尺寸（1.35 μm ）较小，晶界体积分数较高，位错运动的阻碍较大，有助于提高合金的抗塑性变形能力。

然而，高温退火条件下，由于 Al3 合金晶粒尺寸较大，晶粒内部存在大量位错源，位错容易增殖并有效储存，导致合金在拉伸变形过程中未出现屈服平台，因此，800~900 °C退火态合金的应变硬化率曲线分为 2 个阶段（图 7b）。其中，I阶段与图 7a 的应变硬化率曲线变化规律一致。值得注意的是，II阶段前期，900 °C退火态合金的应变硬化率明显低于 800 °C退火态合金，而II阶段后期，2 种合金的应变硬化率近似相等。这可能是由于 2 种合金的平均晶粒尺寸不同，导致拉伸变形过程中主导的位错滑移模式不同^[25-26]。与 900 °C退火态合金相比，800 °C退火态合金的晶粒尺寸较小，在拉伸变形过程中合金的位错滑移方式以波状滑移为主，而 900 °C退火态合金则以平面滑移为主。位错波状滑移的平均自由程近似等于位错胞等亚结构的大小，而位错平面滑移的平均自由程近似等于合金塑性变形前的晶粒尺寸，且随滑移带和滑移系数目的增加而逐渐减小^[26]。因此，II阶段前期，以波状滑移为主的合金（800 °C退火态合金）平均自由程较小，导致其应变硬化率明显高于以平面滑移为主的合金（900 °C退火态合金），而II阶段后期，随着变形程度的增大，900 °C退火态合金的位错平均自由程逐渐减小，导致其应变硬化率逐渐与 800 °C退火态合金接近（图 7b 局部放大图）。

3 分析与讨论

3.1 较高再结晶温度的形成机制

再结晶温度是指金属/合金经过大的冷变形（>70%）后，在 1 h 保温时间内发生完全再结晶（>95%）的最低温度^[27]。纯金属的再结晶温度通常为 0.35~0.4 T_m （ T_m 为合金的熔点，开尔文温度）。由 DTA 曲线可知，Al3 合

金的熔点为 1303 °C，根据经验法则计算出其再结晶温度上限为 515 °C（0.5 T_m ），而该合金的实际再结晶温度明显较高，为 650 °C（0.59 T_m ）。其他高熵合金中也出现了类似现象^[28-31]。例如，Guo 等^[28]对 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金进行了 80%冷轧和不同温度退火处理，发现该合金的再结晶温度高达 0.81 T_m 。

Al3 合金具有较高的再结晶温度和抗晶粒粗化温度，这归因于该合金具有严重的晶格畸变效应和迟滞扩散效应。组成高熵合金各组元的原子半径、晶体结构及结合能均不同，导致其晶格点阵产生严重畸变，从而降低合金的位错能、层错能和晶界能，进而降低合金再结晶和晶粒长大的驱动力^[29]。同时，高熵合金不同组元的原子间相互作用的差异及严重的晶格畸变，使得原子的有效扩散速率降低，从而降低了晶界迁移速率，因此，合金需要更高的温度来完成再结晶过程^[30]。Liu 等^[31]研究发现，由于组成原子的协同扩散作用，退火态 FeMnCoCrNi 高熵合金的晶粒长大激活能（321.7 kJ/mol）远高于 304 不锈钢（150 kJ/mol），这从粗化动力学角度解释了该合金具有较高抗晶粒粗化温度的原因。此外，退火态 Al3 合金中形成了大量退火孪晶，退火孪晶界为合金再结晶提供了更多的形核点，且退火孪晶界分割再结晶晶粒，导致晶粒细化。

然而，当退火温度升至 900 °C 时，Al3 合金的再结晶晶粒明显粗化，其平均晶粒尺寸达 5.25 μm ，这是由于高温效应减弱甚至抵消了合金具有的迟滞扩散效应和晶格畸变效应^[29]。此外，相同退火时间下，高温退火过程中合金可以在短时间内完成再结晶，之后将经历更长时间的长大过程，导致晶粒明显粗化^[32]。

可见，通过降低再结晶和晶粒长大的驱动力、降低晶界迁移速率以及增加形核位置均可以细化晶粒。这种通过不连续再结晶实现超细晶的策略可应用于具有中/低层错能的其他金属及合金中，为开发具有优异力学性能的超细结构合金提供思路。

3.2 退火孪晶及孪晶变体分析

退火孪晶界密度 (twin density, TD) 是直接并真实反映孪晶界含量的重要参数, 其定义为单位面积的晶界长度, 如式 (1) [33]:

$$TD=L_{tb}/S \tag{1}$$

式中, L_{tb} 为退火孪晶界长度, S 为相应区域的面积。为了进一步分析 A13 合金退火过程中退火孪晶界含量的变化, 计算了不同退火态合金的退火孪晶界密度, 如图 8 所示。可见, 在 600~700 °C 退火阶段, 退火孪晶界密度随退火温度的升高逐渐增加, 700 °C 时, 退火孪晶界密度达到最高, 之后随着退火温度的进一步升高, 退火孪晶界密度显著降低。

600~700 °C 退火阶段, A13 合金的退火孪晶界密度随退火温度的升高而逐渐增加。600 °C 退火态合金的孪晶界密度已达 719 mm⁻¹, 这是由于在回复阶段合金组织内部已经形成层错, 层错生长到一定尺寸后转化为退火孪晶的晶核, 进而长大形成孪晶[34]。随着退火温度从 600 °C 升高到 700 °C, 晶界迁移速率加快, 从而提高合金中堆垛层错出现的概率, 进而促进退火孪晶的形成, 最终导致退火孪晶界密度的增加[35]。

然而, 700~900 °C 退火阶段, A13 合金的退火孪晶界密度随退火温度的升高显著降低。在相同退火时间下, 800 和 900 °C 退火温度下合金完成再结晶的速度明显快于 600~700 °C。因此, 高温退火时合金经历了更长时间的晶粒长大过程[32]。在晶粒长大过程中, 晶界迁移不仅

使孪晶界长大和拓宽, 而且会导致退火孪晶湮没[36-37]。退火态 A13 合金中形成了共格孪晶界和非共格孪晶界, 与共格孪晶界相比, 非共格孪晶界能量较高且不稳定, 在晶粒长大过程中, 非共格孪晶界会逐渐向共格孪晶界迁移, 使得体系的总界面能降低。此外, 在晶粒粗化过程中, 退火孪晶界能量较低且迁移速率较慢, 相邻晶界向退火孪晶界迁移会导致部分退火孪晶的湮灭, 使得退火孪晶界密度降低[37]。可见, 在再结晶过程中, 退火孪晶界密度随退火温度的升高而增加, 而在晶粒明显长大阶段, 退火孪晶界密度随退火温度的升高而降低, 这与其他研究中的结果一致[38-39]。

为了研究不同退火态 A13 合金的晶粒尺寸与退火孪晶变体的关系, 从 IPF 图中选择典型晶粒进行详细分析, 如图 9

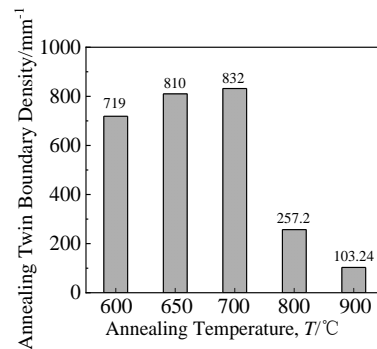


图 8 不同退火态 A13 合金的退火孪晶界密度

Fig.8 Annealing twin boundary densities of A13 alloy under different annealing states

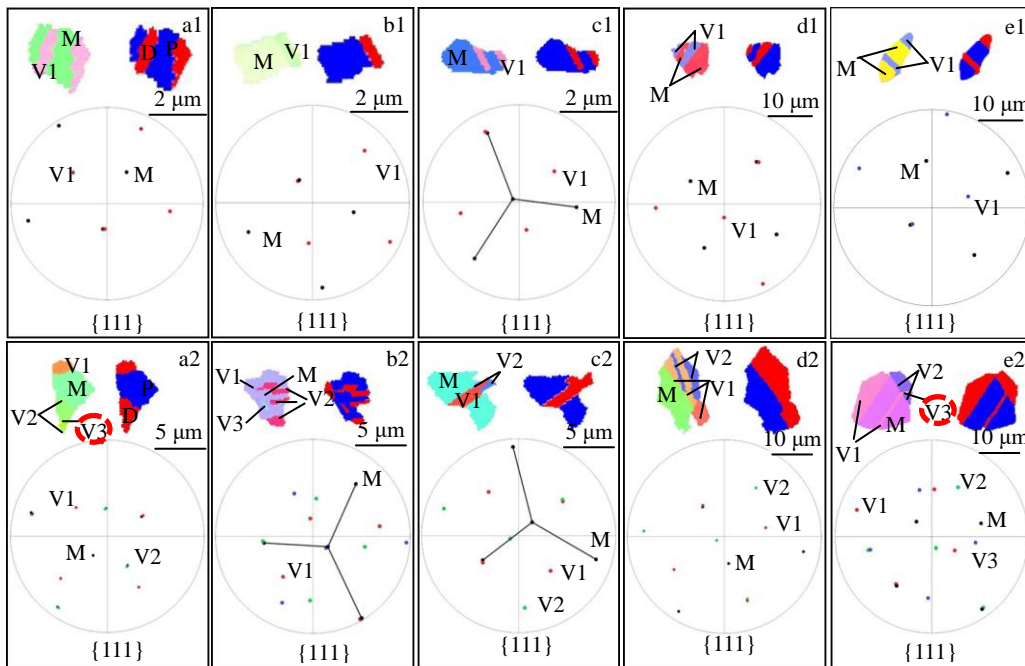


图 9 不同退火态 A13 合金的退火孪晶变体情况

Fig.9 States of annealing twin variants of A13 alloy under different annealing states: (a1, a2) 600 °C, (b1, b2) 650 °C, (c1, c2) 700 °C, (d1, d2) 800 °C, and (e1, e2) 900 °C

所示。图 9a1~9e1 分别为细晶粒的变体情况，图 9a2~9e2 分别为粗晶粒的变体情况，左侧 IPF 图中 fcc 基体标记为 M，退火孪晶变体标记为 V1, V2 和 V3，右侧 EBSD 处理的亲本/子代图中蓝色基体标记为 P，红色孪晶变体标记为 D。可见，图 9a1~9e1 的晶粒中只存在单个退火孪晶变体，而图 9a2~9e2 的晶粒中存在 2 个或 2 个以上类型的退火孪晶变体。在相同退火温度下，单个晶粒中激活孪晶变体的数量与其晶粒尺寸有关，尺寸较大的晶粒可以提供足够的空间，导致形成数量较多的退火孪晶变体，而在尺寸较小的晶粒中，孪晶变体的生长空间受到限制，容易形成单个退火孪晶变体，这与相关研究结论一致^[40]。此外，在尺寸较大的晶粒中可以观察到在一次退火孪晶变体中形成了二次退火孪晶变体（图中用红色虚线圈出），这是由于尺寸较大的晶粒中形成的一次退火孪晶变体尺寸较大且形貌相对规则，从而为形成多次退火孪晶变体提供足够大的空间^[41]。

4 结 论

1) 随着退火温度的升高， $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金分别发生了部分再结晶、完全再结晶和晶粒长大现象。合金在退火过程中显示出较高的再结晶温度（ $0.59T_m$ ）和抗晶粒粗化温度（ $700\text{ }^\circ\text{C}$ ），这是由于高熵合金具有严重的晶格畸变效应和迟滞扩散效应。

2) 冷轧态 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金的抗拉强度为 $1\ 077\ \text{MPa}$ ，但延伸率几乎为 0。经 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后，合金抗拉强度由 $832\ \text{MPa}$ 降至 $646\ \text{MPa}$ ，而均匀延伸率由 33.6% 增至 55.5% 。由于晶粒尺寸较细且退火孪晶密度最高， $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火态合金表现出良好的综合力学性能，抗拉强度为 $730\ \text{MPa}$ ，均匀延伸率为 50.5% ，强塑积达 $36.9\ \text{GPa}\cdot\%$ 。而 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火态合金的晶粒明显粗化，导致其强度和塑性均降低。

3) $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金的退火孪晶界密度在不同退火温度阶段具有不同的变化规律。在低温退火阶段（ $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ），随着退火温度的升高，合金中堆垛层错出现的概率增加，使得退火孪晶界密度增加；在高温退火阶段（ $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ ），晶界/孪晶界的迁移导致部分退火孪晶界湮灭，随着退火温度的升高，退火孪晶界密度显著降低。

4) $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ 高熵合金经退火处理后易形成退火孪晶，单个晶粒中形成退火孪晶变体的数量与其晶粒尺寸有关。同一退火温度下，尺寸较小的晶粒中易形成单个孪晶变体，尺寸较大的晶粒中易形成多个孪晶变体。

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: 213

[3] Xu X D, Liu P, Hirata A *et al.* *Materialia*[J], 2018, 4: 395

[4] Lin C M, Tsai H L. *Intermetallics*[J], 2011, 19(3): 288

[5] Li D Y, Zhang Y. *Intermetallics*[J], 2016, 70: 24

[6] Yang T F, Xia S Q, Guo W *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 144: 31

[7] Zhang W, Ma Z C, Zhao H W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 800: 140 264

[8] Sun S J, Tian Y Z, Lin H R *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 133: 122

[9] Yin Y, Tan Q Y, Sun Q *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 96: 113

[10] Sharma N K, Shekhar S. *Materials Characterization*[J], 2020, 159: 110 015

[11] Sun S, Zai W, Chen Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 839: 142 802

[12] Chen Jianjun(陈建军), Ding Yutian(丁雨田), Wang Kun(王 琨) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1311

[13] Li J H, Lu K J, Zhao X J *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 131: 185

[14] Li Z, Pradeep K G, Deng Y *et al.* *Nature*[J], 2016, 534(7606): 227

[15] Zhao Sijie(赵思杰), Li Hang(李 航), Niu Lichong(牛利冲) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2022, 47(5): 47

[16] Wu S W, Xu L, Ma X D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 805: 140 523

[17] Zou Y, Li S L, Liu S H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 887: 161 416

[18] Fullman R L, Fisher J C. *Journal of Applied Physics*[J], 1951, 22(11): 1350

[19] Zhou J, Liao H C, Chen H *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 178: 111 251

[20] An X L, Zhao H, Dai T *et al.* *Intermetallics*[J], 2019, 110: 106 477

[21] Ming K S, Bi X F, Wang J. *International Journal of Plasticity*[J], 2019, 113: 255

[22] Yang L, Lu L. *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(3): 242

[23] Li Xiaolong(李小龙), Guo Zhenghong(郭正洪), Rong Yonghua(戎咏华) *et al.* *Acta Metallurgical Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(4): 439

[24] Tian Y Z, Gao S, Zhao L J *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 142: 88

[25] Liu X R, Jiang S H, Lu J L *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 131: 177

- [26] Yang C L, Zhang Z J, Cai T *et al.* *Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 1
- [27] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena, 2nd Edition*[M]. Oxford: Elsevier, 2004: 218
- [28] Guo T, Li J S, Wang J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 729: 141
- [29] Bhattacharjee P P, Sathiaraj G D, Zaid M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 587: 544
- [30] Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(13): 4887
- [31] Liu W H, Wu Y, He J Y *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 68(7): 526
- [32] Otto F, Hanold N L, George E P. *Intermetallics*[J], 2014, 54: 39
- [33] Bozzolo N, Souaï N, Logé R E. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(13-14): 5056
- [34] Yang Gang(杨钢), Snu Lijun(孙利军), Zhang Lina(张丽娜) *et al.* *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2009, 21(2): 39
- [35] Mahajan S, Pande C S, Imam M A *et al.* *Acta Materialia*[J], 1997, 45(6): 2633
- [36] Grube W L, Rouze S R. *Canadian Metallurgical Quarterly*[J], 1963, 2(1): 31
- [37] Chen X M, Lin Y C, Wu F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 724: 198
- [38] Mahajan S, Pande C S, Imam M A *et al.* *Acta Materialia*[J], 1997, 45(6): 2633
- [39] Li Q Y, Cahoon J R, Richards N L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 527(1-2): 263
- [40] Liu Yi(刘怡), Tu Jian(涂坚), Yang Weihua(杨威华) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(12): 1569
- [41] Wang C H, Liu Y, Luo J R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 893: 162 196

Effect of Annealing Temperatures on Recrystallization Behavior and Mechanical Properties of $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ High-Entropy Alloy

Li Jie, Wu Kaidi, Niu Lichong, Zhang Bo, Zhang Minghe, Feng Yunli

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: The $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{97}\text{Al}_3$ high-entropy alloy (HEA) was designed by adding Al element into the two-phase metastable $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ HEA. Then, the HEA was treated by rolling and annealing, and the effects of annealing temperature on recrystallization behavior, annealing twin evolution, and the mechanical properties of the alloy were studied. Results show that with increasing the annealing temperature, partial recrystallization, full recrystallization, and grain growth all occur in the alloy. After annealing, HEA exhibits the high recrystallization temperature ($0.59T_m$) and high grain coarsening temperature ($700\text{ }^\circ\text{C}$) due to the severe lattice distortion effect and hysteresis diffusion effect of HEA. A Large number of annealing twins are formed in the alloy annealed at $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$. With further increasing the annealing temperature ($800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$), the content of annealing twins is decreased significantly due to the migration of grain boundaries or twin boundaries. Uniaxial tension results show that the alloy annealed at $700\text{ }^\circ\text{C}$ has good comprehensive mechanical properties: the tensile strength of 730 MPa and uniform elongation of 50.5%. At the same annealing temperature, the number of annealing twin variants in a single grain is related to the grain size: it is easy to form single annealing twin variant in the small-sized grains and multiple annealing twin variants are easily formed in the large-sized grains.

Key words: high-entropy alloy; recrystallization; grain growth; annealing twins; mechanical properties

Corresponding author: Feng Yunli, Ph. D., Professor, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, E-mail: tsfengyl@163.com