

AlCrFeNiTi 高熵合金热稳定性的研究

农智升, 李宏宇, 王继杰

(沈阳航空航天大学, 辽宁 沈阳 110136)

摘 要: 为了探讨 AlCrFeNiTi 高熵合金的热稳定性, 采用氩气保护下真空电弧熔炼法制备铸态合金, 在不同加热温度和保温时间下对合金进行热处理并测定其硬度变化曲线, 研究合金的硬度与显微组织之间的关系; 最后利用反向传播人工神经网络建立合金的加热温度时间-硬度关系网络, 实现对合金硬度的预测。结果表明: 铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金由两个简单体心立方结构固溶体组成, 显微组织是由枝晶、枝晶间和 $(\alpha+\beta)$ 共晶组织组成的典型高熵合金枝晶组织; 合金经过 400~900 °C 的加热和 0.5~10 h 的保温处理后空冷, 合金能在一定程度上保持原始铸态下的组织和枝晶相含量, 硬度 (HV) 依旧保持在 4000 MPa 以上, 表现出良好的热稳定性; 建立的 AlCrFeNiTi 高熵合金加热温度时间-硬度神经网络有着良好的精度和适用性, 对工业应用具有指导作用。

关键词: AlCrFeNiTi 高熵合金; 热稳定性; 人工神经网络

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0191-06

高熵合金的概念最早是由中国台湾学者叶均蔚在 1995 年提出, 并在 2004 年有相关成果首次发表^[1], 该合金突破了传统合金以一种或两种主要元素为基体的合金设计理念^[2], 开创性的由多种元素按照等原子比或近似等原子比构成合金, 没有一种元素起主导作用, 多种元素协同作用来展示合金特色^[1]。虽然高熵合金的主要元素为 5 种及以上, 但合金中多种元素混合所引起的高熵效应、扩散迟缓和严重晶格畸变等高熵效应^[3-5], 使高熵合金倾向于形成简单固溶结构, 一般为体心立方、面心立方或者两者的组合, 而非出现过多复杂的金属间化合物。基于所形成的固溶结构, 高熵合金具有传统合金不能比拟的优异综合性能, 如高硬度强度、高耐磨耐蚀性、良好的高温热稳定性和特殊的磁性性能等^[6-10]使其具有高的学术研究和工业应用价值。

近些年以来, 当高温行为成为判断合金使用性能和服役寿命重要依据, 对高熵合金抗氧化软化及热稳定性等高温性能的研究才逐渐开展^[11-13]。然而因为评价标准的不统一及变化规律的不明显, 对高熵合金热稳定性方面的研究还鲜有深入报道^[14]。但是, 热稳定性作为合金在一定温度加热保温过程中保持内部组织及力学性能能力的体现, 直接反映材料在高温服役状态下工作时间及寿命的长短, 对材料安全性和现代工业具有重要意义。

因此, 本实验选择无 Co 且经济的 AlCrFeNiTi 高熵合金进行热稳定性实验, 研究合金在不同加热温度和保温时间过程中硬度的变化规律, 并结合组织变化探讨热稳定性的影响因素, 最终利用人工神经网络建立起关系模型并实现预测, 从而更好的为高熵合金热稳定性的研究及工业应用提供参考。

1 实 验

采用纯度均大于 99.9% 的 Al、Cr、Fe、Ni 和 Ti 5 种纯金属元素作为原料, 并按 1:1:1:1:1 的等摩尔比方式进行成分配比, 在高纯氩气保护下通过 ZKY-I 型真空电弧熔炼制备获得铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金。合金铸锭在水冷铜坩埚中反复翻转熔炼 4 次以保证合金成分的均匀性, 最终随炉冷却后取出铸锭。热稳定性实验分别选择 400, 500, 600, 700, 800 和 900 °C 6 个加热温度下进行。将经电火花线切割获得的小块体铸态试样置入到达预定温度的箱式电阻炉中, 分别保温 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 h 后取出试样, 空冷后测定其冷态硬度。采用 HV-50A 型小负荷维氏硬度计测量合金的硬度, 加载载荷为 4.9 N, 加载时间为 15 s。

铸态合金的相结构分析采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪进行测定; 合金的显微组织采用 XJP-6A-900 型光学金相显微镜进行观察; 铸态合金在加热和冷却过程中

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 辽宁省博士启动基金 (201501079); 辽宁省高校本科人才培养模式改革项目 (018-1502153601)

作者简介: 农智升, 男, 1986 年生, 博士, 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89724198, E-mail: nzsfr@126.com

热量与温度的关系在 LABSYS-EVO 型高温差示扫描热量仪中进行测定, 将铸态试样以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升到 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度随炉冷却, 得到的数据绘制曲线获得合金相变温度等信息。

2 结果与分析

2.1 铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金的组织结构

图 1 为铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金的 X 射线衍射图谱和金相显微组织形貌。通过分析图 1a 的衍射图谱发现, 铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金是由 2 个简单体心立方(bcc)结构的固溶体构成, 包括一个无序的 bcc1 和一个有序的 bcc2 结构的固溶体。此外在该合金中还出现了 Laves 相, 经标定为 Fe_2Ti 相。在合金中无序的 bcc1 固溶体是在富含 Fe-Cr 的 A2 结构中形成, 而有序的 bcc2 固溶体则是在富含 Al-Ni 的 B2 结构中形成, 两者均是合金形成过程中调幅分解的产物^[15,16]。图 1b 为铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金的显微组织照片。图中明显的看出合金为典型的树枝晶组织, 由枝晶(DR)、枝晶间(ID)和大量共晶组织($\alpha+\beta$)组成。高熵合金中共晶组织的形成一般与枝晶相发生调幅分解有关, 通常认为枝晶和 β 相表现出调幅组织且为有序 bcc 相, 而枝晶间和 α 相为无序的 bcc 相^[16]。

2.2 AlCrFeNiTi 高熵合金的硬度变化

图 2 为 AlCrFeNiTi 高熵合金的硬度随不同加热温度和保温时间的变化曲线, 其中合金在铸态时的硬度

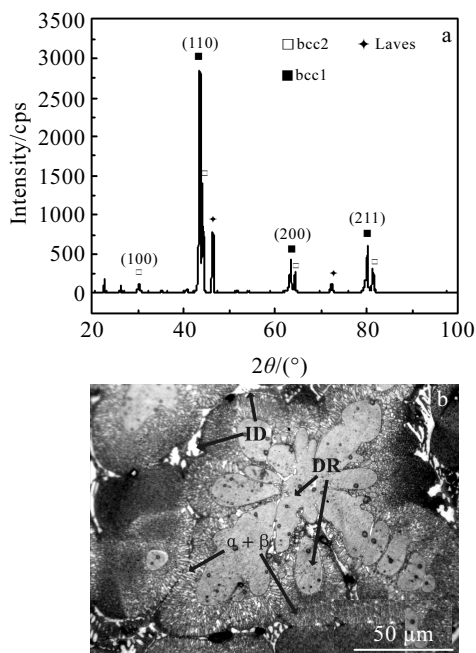


图 1 铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金的 XRD 图谱及显微组织
Fig.1 XRD pattern (a) and microstructure (b) of as-cast AlCrFeNiTi high entropy alloy

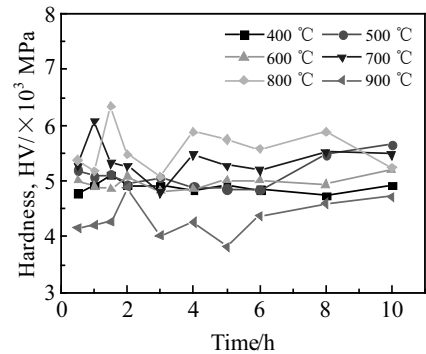


图 2 AlCrFeNiTi 合金硬度随加热温度和保温时间的变化曲线

Fig.2 Hardness change curves of AlCrFeNiTi alloy with different heat treatments

值为 5940 MPa 。可以看出, 在加热温度为 $400, 500$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时曲线几乎没有什么大波动, 并且相对于合金铸态时的硬度下降不大, 仅仅下降了 1000 MPa 左右, 这说明 AlCrFeNiTi 合金在低温热处理时具有较好的热稳定性; 在较高的 $700, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时硬度曲线波动几乎一致, 并且都能保证比较高的硬度, 同样说明 AlCrFeNiTi 高熵合金经过 700 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的热稳定性均较好。在 $400\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内, 在 $400, 500$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较低温度热处理时合金的硬度相对较低, 随着加热温度的升高, 经 700 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后合金的硬度有所提高, 而在加热温度高至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 合金硬度再次下降, 且为这 6 组温度中最低, 相比铸态时下降了约 2000 MPa 。由此可见, 加热温度对 AlCrFeNiTi 高熵合金硬度有着重要影响。

2.3 DSC 曲线

本研究关于 AlCrFeNiTi 高熵合金热稳定性的实验是在固定硬度值的铸态合金基础上进行的加热保温过程。因此, 该过程中必然出现合金的组织变化, 其中有可能包括组织的转变、长大、合金化合物的析出以及合金元素固溶量的减少等。为了研究 AlCrFeNiTi 高熵合金在加热和冷却过程中的组织变化对合金热稳定性的影响, 通过差热分析法对合金加热和冷却过程进行模拟, 图 3 为铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率从室温升到 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度随炉冷却至室温的热流-温度曲线。由 DSC 曲线可知, 合金在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前曲线平稳, 说明 AlCrFeNiTi 高熵合金在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内基本是以元素扩散和组织长大为主, 并未有组织转变等行为。另外, 合金的熔点大约在 $1305\text{ }^{\circ}\text{C}$; 合金在升温过程中约在 $1270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有 1 个明显的吸热峰出现, 并在降温过程的 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有 1 个明显与之对应的放热峰, 考虑合金元素和析出

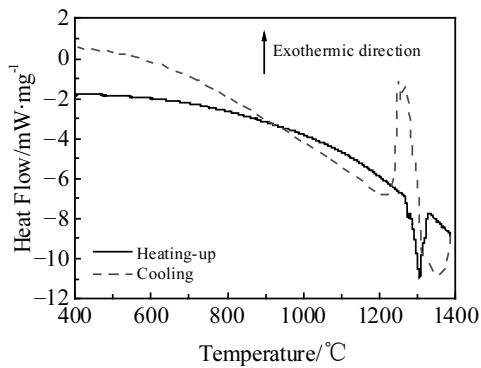


图3 AlCrFeNiTi 高熵合金的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of AlCrFeNiTi alloy

的 Laves 的熔点, 该峰有可能表示合金中体心立方转变为面心立方结构的可逆相变。

2.4 加热温度对合金组织的影响

由于 AlCrFeNiTi 高熵合金在 1200 °C 前的加热过程中并未出现相变, 合金的热稳定性和硬度变化则主要取决于合金的组织形态。选取 DSC 曲线变化平稳且工程上应用较广的 400, 600, 800 和 900 °C 为研究对象, 图 4 为不同加热温度下 AlCrFeNiTi 高熵合金的金相显微组织, 其中保温时间均为 1 h, 冷却方式为空冷。从图中可以观察到, 经热处理后的组织形貌与铸态(图 1b)的组织相似, 都为典型的高熵合金枝晶组织(DR), 均由枝晶、枝晶间以及 $\alpha+\beta$ 共晶组织构成。当加热温度低于 800 °C 时, 随着加热温度的升高, 枝晶组织和共晶组织均发生明显的粗化, 在 800 °C 保温时的枝晶

和共晶组织最为粗大, 并且此时共晶组织的数量最多, 这是由于温度的升高促进了共晶反应的进行; 而当温度为 900 °C 时, 枝晶组织和共晶组织反常的再次细化, 这是由于高的加热温度使得共晶反应急剧加速, 但在高熵合金固溶体元素之间的相互协调作用使晶核增长速度缓慢, 远远低于共晶反应的反应速率^[16]。

在高熵合金中, 枝晶相通常是硬相, 其含量的多少在一定程度上可以反映合金整体的硬度^[2-7]。图 5 为统计图 4 中 AlCrFeNiTi 高熵合金经过不同温度加热后枝晶相在合金中体积分数(简称枝晶相含量)的结果。可以看出, 随着加热温度的升高, AlCrFeNiTi 高熵合金的枝晶相含量越来越高, 其中当加热温度达到 800 °C 时, 含量可达 57%, 相对于铸态时提高了 12%; 而当加热温度为 900 °C 时, 合金的枝晶相含量再次下降, 这也是由于在高温时晶核形成速率远低于共晶反应速率的结果。结合硬度结果分析, 经过热处理后合金的硬度较铸态时均下降, 这是由于通过熔炼获得的铸态合金存在着残余内应力, 当对合金进行加热处理后, 内应力得到释放, 此时硬度也随之下降。对于热处理后的合金而言, 硬度的变化规律与枝晶相含量的变化规律一致, 也说明了通过 AlCrFeNiTi 高熵合金的枝晶相含量随加热温度的变化可以用来判断合金硬度的变化。

2.5 保温时间对合金组织的影响

对高熵合金来说, 保温处理一般不会引起合金的相变^[3-8], 因此, 合金在不同保温时间下的热稳定性和硬度变化也取决于合金的组织形态。图 6 为 AlCrFeNiTi 高熵合金在 800 °C 下保温不同时间后的硬度变化曲线

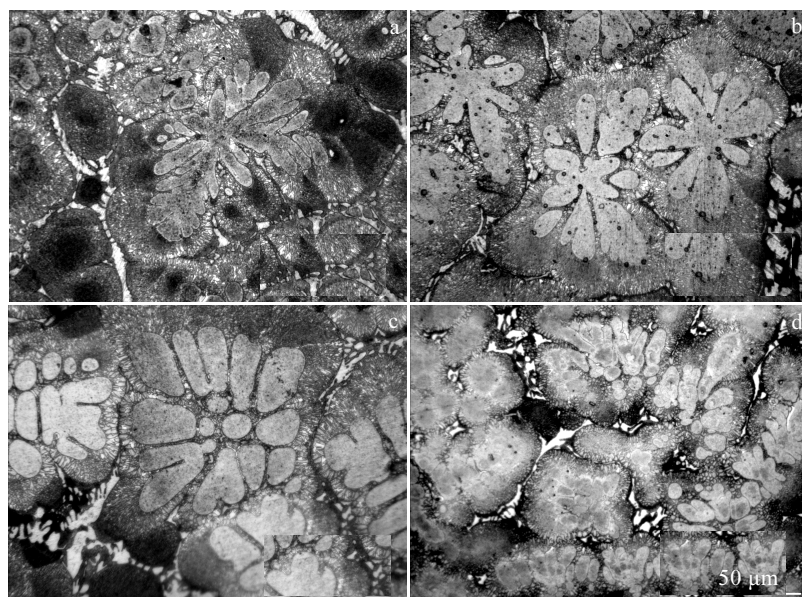


图4 不同加热温度下空冷 1 h 后 AlCrFeNiTi 合金的显微组织

Fig.4 Microstructures of AlCrFeNiTi alloy at different heating temperatures: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C, and (d) 900 °C

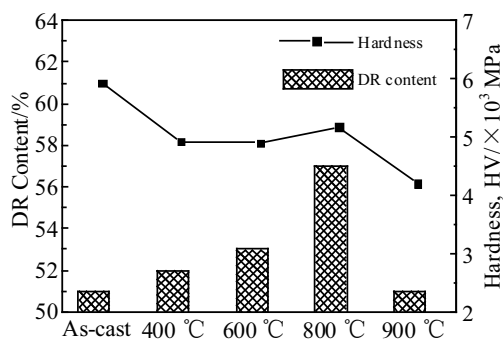


图 5 AlCrFeNiTi 合金经过不同温度加热后枝晶相含量和硬度变化

Fig.5 Content of DR and corresponding hardness of AlCrFeNiTi alloy at different heat temperatures

和相应的金相组织照片，其中冷却方式均为空冷。可以看出，随着保温时间的增加，合金的硬度并非单调变化，而是在一个范围内微小波动，并且有微弱下降的趋势，说明即使经过 10 h 的长时间保温，合金依然能保持良好的热稳定性。

对合金组织变化来说，经过不同保温时间后的组织形貌均是由枝晶、枝晶间以及 $\alpha+\beta$ 共晶组织构成，并且随着保温时间的增加，合金的枝晶组织和共晶组织均明显的粗化。另外，合金的枝晶相形貌随着保温时间的延长呈现一种分离和球化的趋势，而且此时共晶组织的数量不断增加，使枝晶相的含量逐渐减少。当保温时间为 1.5, 5 和 10 h 时，合金的枝晶相含量分别为 55%，50%和 47%，这是由于共晶反应的不断进行和枝晶相的球化所造成。总之，AlCrFeNiTi 高熵合金在经过不同

加热温度和保温时间的热处理后，依然能在一定程度上保持原始铸态下的组织和枝晶相含量，使合金的硬度变化不大，保证了合金具有较好的热稳定性。

2.6 不同温度和时间对合金硬度的影响规律

高熵合金的热稳定性是合金能在中高温下服役的重要指标。通过前面的研究发现，加热温度和保温时间对 AlCrFeNiTi 合金硬度大小的影响不是线性或阿累尼乌斯模式，且内在规律复杂，为了在工程上更好利用 AlCrFeNiTi 高熵合金的热稳定性，对合金在不同加热温度和不同保温时间下硬度的预测尤为必要。对于这种复杂的内部联系，通过反向传播神经网络(BP-ANN)可以很好地对进行预测分析。

本研究建立的 AlCrFeNiTi 高熵合金加热温度时间—硬度的 BP 神经网络，网络的输入数据选择合金的加热温度和保温时间，输出数据为合金相应的维氏硬度值。网络的训练样本在总体 60 组数据中随机选取 40 组数据，预测样本则选取剩余的 20 组。网络的隐含层数、隐含层神经元数、学习率、目标误差值等通过试错法来确定。所建立的网络具体结构如图 7 所示，其中含有 1 个隐含层，网络大小为 $12 \times 6 \times 1$ ，各层的传递函数均为 $\logsig$ ，训练函数为 $trainscg$ ，目标误差值为 1×10^{-4} ，学习率为 0.2。

图 8 为 AlCrFeNiTi 高熵合金加热温度时间-硬度 BP 神经网络训练数据和预测数据的线性相关性曲线。可以看出，网络的训练和预测样本数据在该网络中的线性相关性分别为 0.98362 和 0.95538，均趋近于 1，说明该网络的训练和预测效果很好，达到了训练和预测的要求。

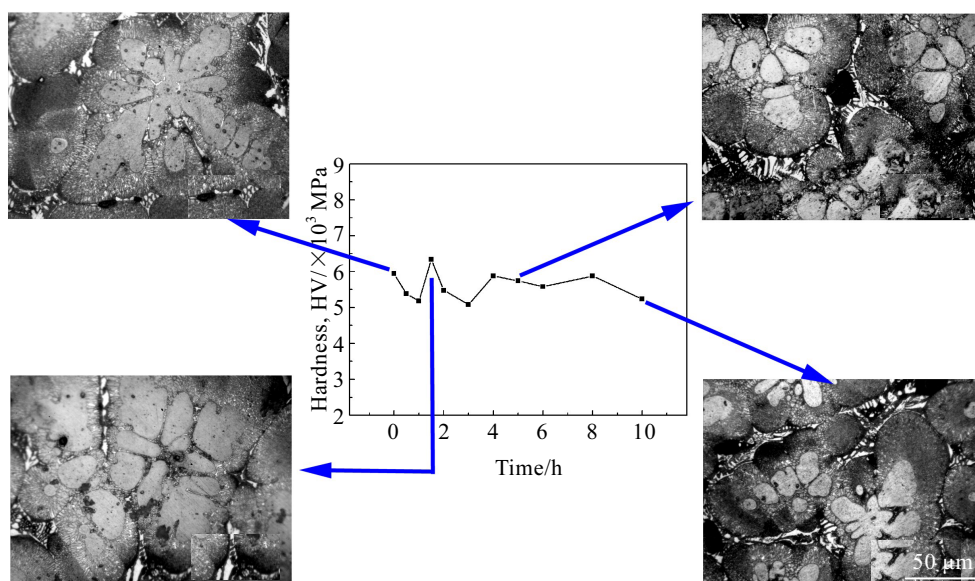


图 6 AlCrFeNiTi 高熵合金在 800 °C 下保温不同时间后的硬度变化曲线和相应的金相组织

Fig.6 Hardness change curve and corresponding microstructures of AlCrFeNiTi alloy at heating temperature of 800 °C

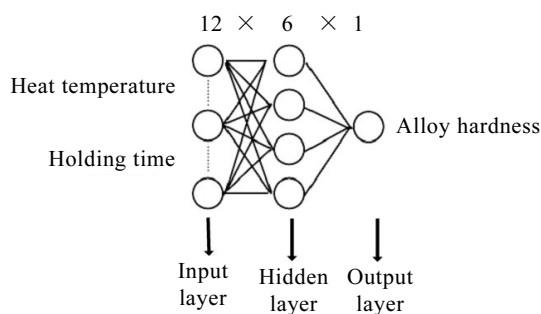


图7 神经网络结构图

Fig.7 Structure of artificial neural network

对比实验所得的硬度与相应网络输出的预测值,如图9所示。统计其相对误差的绝对值,发现网络的输出与实验结果有很好的拟合性,网络相对误差的绝对值最高不超过7%,平均在3%左右(其中前40组为网络训练数据,后20组为网络预测数据)。结合相关性曲线和相对误差图可知,所建立的 AlCrFeNiTi 高熵合金加热温度时间-硬度 BP 神经网络的训练和预测数据的线性相关性均较好,相对误差较低,说明所建立的网络误差小,可以作为 AlCrFeNiTi 高熵合金硬度预测使用。

通过建立的 AlCrFeNiTi 合金加热温度时间-硬度 BP 神经网络,可以对输入参数范围内的未知参数进行硬度值预测。对本网络而言,可以用于预测加热温

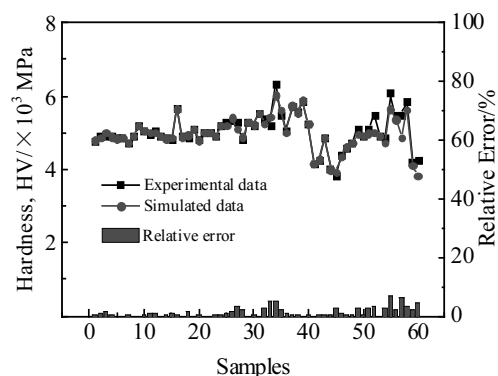


图9 AlCrFeNiTi 合金加热温度时间-硬度 BP 神经网络误差图

Fig.9 Comparison of the results of heat treatments-hardness network and experiments

度从 400 到 900 °C 之间,且保温时间从 0.5 到 10 h 的 AlCrFeNiTi 高熵合金的硬度值,预测的结果如图 10 所示。

从图 10 中可以看出, AlCrFeNiTi 高熵合金的硬度并非随着加热温度升高和保温时间的延长呈现单调的变化规律,而是在一定范围内有大小的波动。其中硬度高的区域基本都是加热温度在 700 到 800 °C 之间,基本都在 5000 MPa 以上;而 600 °C 左右时硬度较低,但是所有硬度值基本都能保持在 4000 MPa 以上,预测的硬度值与实验结果吻合很好。这说明 AlCrFeNiTi 高熵合金在加热温度从 400 到 900 °C 之间,保温时间从 0.5 到 10 h 之间均具有很好的热稳定性。因此,可以根据网络预测的硬度值判断 AlCrFeNiTi 高熵合金在不同处理工艺下的热稳定性,避免了过多的重复性实验,不仅节约了实验成本,而且可以通过预测在未知热处理工艺下合金的硬度,合理选择高熵合金构件的服役温度,提高工业应用安全性。

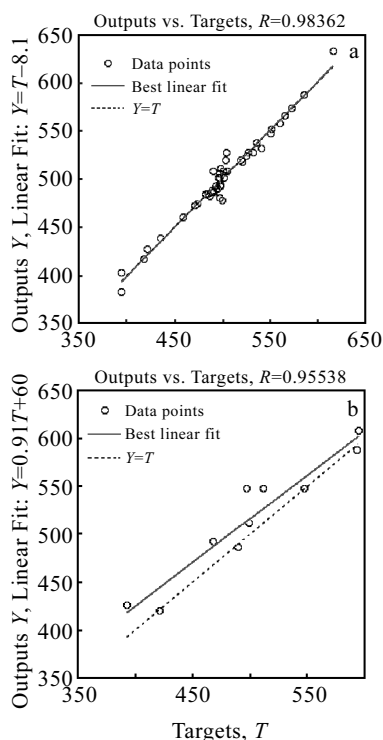


图8 AlCrFeNiTi 合金加热温度时间-硬度 BP 神经网络训练数据和预测数据的线性相关性

Fig.8 Linear correlation of network for AlCrFeNiTi alloy:

(a) trained data and (b) predicted data

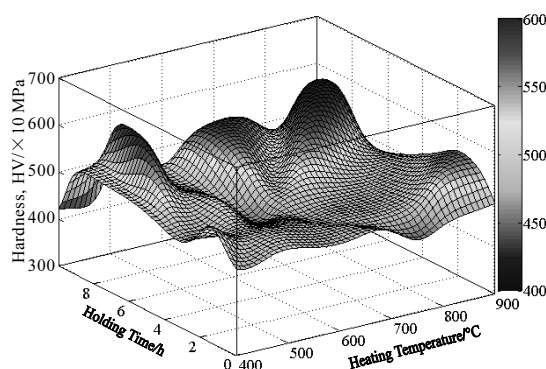


图10 加热温度和保温时间对合金硬度的影响规律

Fig.10 Change of hardness with heating treatments of AlCrFeNiTi alloy

3 结 论

1) 通过真空电弧熔炼法制备的铸态 AlCrFeNiTi 高熵合金由 1 个无序和 1 个有序的体心立方结构固溶体构成, 显微组织是由枝晶、枝晶间和 $\alpha+\beta$ 共晶组织组成。

2) 随着加热温度的升高, AlCrFeNiTi 高熵合金的枝晶组织和共晶组织均发生明显的粗化, 在 800 °C 保温时组织最为粗大, 而当温度为 900 °C 时, 组织再次细化; 随着保温时间的增加, 合金的枝晶相形貌呈现一种分离和球化的趋势, 枝晶相的含量逐渐减少。

3) AlCrFeNiTi 高熵合金的硬度大小取决于相应状态下枝晶相含量的多少。合金经过热处理后能保持原始铸态下的组织和枝晶相含量, 使合金的硬度变化不大, 表现出良好的热稳定性。

4) 建立的 AlCrFeNiTi 高熵合金加热温度时间-硬度反向传播神经网络有着良好的精度和适用性, 很好的反映了实验结果, 对工业应用具有指导作用。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Adv Eng Mater*[J], 2004, 6: 299
- [2] Chen Yuyong(陈玉勇), Si Yufeng(司玉锋), Kong Fantao(孔凡涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 655
- [3] Nong Z S, Zhu J C, Cao Y *et al. Mater Sci Tech-Lond*[J], 2014, 30(3): 363

- [4] Tong C J, Chen Y L, Chen S K *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2005, 36A: 881
- [5] Cheng K H, Lai C H, Lin S J *et al. Ann Chim-Sci Mat*[J], 2006, 31: 723
- [6] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345: 1153
- [7] Senkov O N, Miller J D, Miracle D B *et al. Nat Commun*[J], 2015, 6: 6529
- [8] Santodonato L J, Zhang Y, Feygenson M *et al. Nat Commun*[J], 2015, 6: 5964
- [9] Lu Y P, Dong Y, Guo S *et al. Sci Rep*[J], 2014, 4: 6200
- [10] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al. Prog Mater Sci*[J], 2014, 61: 1
- [11] Fu Zhiqiang(付志强), Chen Weiping(陈维平), Fang Sicong(方思聪). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2411
- [12] Wu Z F, Wang X D, Cao Q P *et al. J Alloy Compd*[J], 2014, 609: 137
- [13] Salishchev G A, Tikhonovsky M A, Shaysultanov D G *et al. J Alloy Compd*[J], 2014, 591: 11
- [14] Hong Lihua(洪丽华), Zhang Hua(张 华), Tang Qunhua(唐群华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 424
- [15] Wang Y P, Li B S, Fu H Z. *Adv Eng Mater*[J], 2009, 11: 641
- [16] Zhou J, Zhang Y, Kim T N *et al. Mater Lett*[J], 2008, 62: 2673

Thermal Stability of AlCrFeNiTi High Entropy Alloy

Nong Zhisheng, Li Hongyu, Wang Jijie

(Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: In order to explore the thermal stability of AlCrFeNiTi high entropy alloy, the as-cast AlCrFeNiTi high entropy alloy was synthesized by the vacuum arc melting under an argon atmosphere, and the hardness change of the alloy in different heat treatments, including heating temperature and holding time was evaluated, and then the relationship between the hardness and microstructures of AlCrFeNiTi alloy was further discussed. Finally, the network model between heat treatments and hardness of AlCrFeNiTi alloy was built by the back propagation artificial neural network (BP-ANN) to predict the hardness of the alloy. The results show that the as-cast AlCrFeNiTi high entropy alloy is composed of two body centered cubic structures, and typical dendrite, interdendrite and eutectic structure $\alpha+\beta$ microstructures are observed. Compared with as-cast alloy, the microstructures and content of dendrite of the alloy at different heating temperatures (from 400 to 900 °C) and holding time (from 0.5 to 10 h) have no significant changes, and the hardness of these heat treated samples are all higher than 4000 MPa (HV), which indicates the AlCrFeNiTi high entropy alloy has a good thermal stability. Furthermore, the established BP-ANN between heat treatments and hardness of AlCrFeNiTi alloy shows better precision and applicability and can be used to guide the industrial applications.

Key words: AlCrFeNiTi high entropy alloy; thermal stability; artificial neural network

Corresponding author: Nong Zhisheng, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89724198, E-mail: nzsfr@126.com