

# fcc/L1<sub>2</sub> 共格高熵合金 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 热压缩 PLC 变形行为

王怀坤<sup>1</sup>, 李志强<sup>2</sup>, 王 强<sup>1</sup>, 王梓荻<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学 机械与运载工程学院 应用力学研究所, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 航空航天学院 材料强度与结构冲击实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 采用真空感应熔炼 (VIM) 的方法, 结合特定的热处理工艺, 制备具有 fcc/L1<sub>2</sub> 两相共格的 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金, 在宽温度 (298~973 K) 内进行系统的准静态单轴恒温压缩试验。使用 SEM 和 XRD 测试方法对高熵合金微观结构、形貌进行观察; 根据热力学和晶体学理论计算 fcc 固溶体相和 L1<sub>2</sub> 相纳米沉淀相的晶格参数和热力学参数, 并解释其形成原因; 通过 Image J 图像处理软件自动统计 L1<sub>2</sub> 相在晶内和晶界处的尺寸、间距以及体积分数。结果表明: L1<sub>2</sub> 相与 fcc 相晶格常数和晶面间距的比值分别约为 1.008 和 0.605; 该高熵合金的平均原子半径  $\delta = 3.507\%$ ; 平均混合熵  $\Delta S_{\text{mix}} = 14.8821 \text{ J/(kJ} \cdot \text{mol)}$ ; 平均混合焓  $\Delta H_{\text{mix}} = -6.848 \text{ kJ/mol}$ ; 价电子浓度 VEC=8.0238; 由 EDS 能谱分析得到 L1<sub>2</sub> 沉淀相粒子化学式为 (Fe, Co, Ni)<sub>3</sub>(Al, Ti, Cr); 热压缩变形过程中, 在同一温度下的初始应变阶段, 随着应变的增大, 锯齿屈服(PLC)强化现象的 A 型锯齿波逐渐消失; 而当温度高于 873 K, 应变大于 0.213 时, 则有 B 型锯齿波出现。这主要与合金各阶段的变形机制有关。

**关键词:** 高熵合金; 微观结构; 锯齿屈服(PLC); 热力学; 变形机制

中图法分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1885-11

高熵合金突破了传统合金以某 1 种或 2 种合金元素为主, 并通过添加少许其他合金元素从而提高合金的性能设计理念。这防止了因多种脆性金属间化合物形成而造成的组织不稳定性的现象, 进而避免金属性能的恶化。高熵合金作为近年来发展起来一种新型金属材料, 自诞生以来倍受国际学者们的关注。由于其多主元性和近等摩尔比的元素调配关系, 使它不再区分溶质和溶剂, 从而造成各主元争相突出自身不同性质。宏观性能上表现出复杂的“鸡尾酒”效应, 如强度高、塑性好、抗腐蚀、耐冲击、抗高温软化性等综合的优异性能<sup>[1]</sup>。

由于热端部件材料在航空发动机和工业燃气轮机等空气动力装置中发挥着重要作用, 它已被广泛地运用在涡轮叶、导向器叶、涡轮盘、燃烧器等飞机的关键部位上, 同时也是原子核裂变反应堆、化工装备、煤转化技术提升的关键支撑材料<sup>[2-3]</sup>。这表明了高温结构材料是我国制造业基石, 它对现代社会的影响也愈来愈大, 逐渐成为一个国家综合国力和科技水平的集中体现。由此可见, 温度是评判金属材料的性能优劣

非常重要的指标之一<sup>[4]</sup>。对于大部分普通合金来说, 虽然通过特殊加工手段可以获得在室温下的优异力学性能。然而随着温度的升高, 其原子的扩散能力会逐渐增大, 致使滑移系增多; 热激活能增加导致晶格畸变产生的应力场对位错钉扎作用减弱; 动态回复再结晶使体系能量降低, 位错密度减小; 晶界滑移现象加剧; 以及绝热剪切带的形成与扩展等一系列现象产生, 从而引起裂纹扩展和材料强度的显著下降, 使合金性能失效。这成为了大多数合金难以克服的困难<sup>[3]</sup>。为了得到在高温下性能更加稳定和强度更加优异的合金, 人们利用沉淀强化和固溶强化机制结合的方法(即高温下结构更为稳定的面心立方(fcc)奥氏体相、与之有序排列且共格的耐高温纳米金属间化合物相结合的原理), 创造出了许多不同种类的、高温下性能突出且组织稳定的耐热钢和高温合金<sup>[4-5]</sup>。

然而尽管定向凝固技术、机械合金化、高温锻造等新型制造工艺对合金的发展具有极大的促进作用, 但目前高温合金的使用温度依然受限于 1350 °C 左右<sup>[3,6]</sup>。值得注意的是, 在 2010 年美国空军实验室 Senkov 对

收稿日期: 2022-06-08

基金项目: 国家自然科学基金 (11972244)

作者简介: 王怀坤, 男, 1996 年生, 硕士, 太原理工大学机械与运载工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: whk15392621403wang@163.com

10 种优异的高温高熵合金的压缩屈服强度与温度的关系展开深入研究时<sup>[7]</sup>, 发现当温度达到 1873 K 时, NbMoTaW 高熵合金的屈服强度也能超过 400 MPa, NbMoTaWV 高熵合金的屈服强度可达到 600 MPa, 其远高于 3 种最为通用商业镍基高温合金。大量研究表明<sup>[5,8,9]</sup>, 大部分单一的面心立方(fcc)高熵合金虽然有较好塑性, 但其强度较低, 且随着温度升高, 其强度会迅速下降。含有多主元共晶析出的纳米有序 L1<sub>2</sub> 相与 fcc 固溶相共格的高熵合金, 在室温和高温下都表现出较高强度和优良塑性<sup>[5]</sup>。然而迄今为止, 人们对 fcc/L1<sub>2</sub> 共格高熵合金在高温极端环境下的 PLC 变形行为及微观机制的研究依旧较少。本实验首先从晶体学角度和热力学角度出发, 采用冶炼纯度很高, 成分均匀的真空感应熔炼技术与特定的热处理手段制备一种富含 L1<sub>2</sub> 有序纳米沉淀相与 fcc 固溶体相共格的 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金, 并分析和解释这 2 种晶体结构形成的原因以及 L1<sub>2</sub> 纳米沉淀相粒子对动态应变时效现象和高温变形机制产生的影响。

## 1 实验

实验材料选用高纯度(>99.9%) 的 6 种金属元素, 通过 MS-TS 分析天平称重获得各元素质量分数, 如表 1。

将合金元素用乙醇洗净吹干后充分混合, 再放入 XF-2 真空感应熔炼炉中, 在高纯度氩气保护下熔炼至液态状况并持续 15 min, 反复感应熔化 5 次。将冷却后的半球锭去除氧化皮, 并切削成截面为 100 mm×100 mm×20 mm 长方体放到 SG-QF-1700 箱式气氛炉中在 1273 K 温度中均质化 10 h, 之后经过 15 min 降温到 1073 K, 再进行 4 h 的时效处理; 最后取出样品进行水淬, 通过激光切割将样品加工成  $\Phi 5$  mm×5 mm 的圆柱形压缩试样, 整个试验流程如图 1 所示。

选用以 Cu K $\alpha$  为阳极的 JMS-IT200 型 X 射线衍射仪测定变行前的试验样品的物相组成, 扫描范围为 20°~100°, 扫描步长为 0.15 rad/s, 石墨单色器滤波。MID-Jade pro 软件并结合国际衍射数据中心 (ICDD) 发布的 2022 版标准 PDF 卡片, 通过全谱拟合进行物相检索; 再从开放晶体学数据库 (COD) 导出数据, 利用 Diamond 软件对晶体模型图像重建; 采用 JSM-7100F 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析合金变形

表 1 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金的成分

Table 1 Chemical composition of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> HEA  
(wt%)

Co	Cr	Fe	Ni	Al	Ti
25.30	22.32	23.96	25.20	1.16	2.06

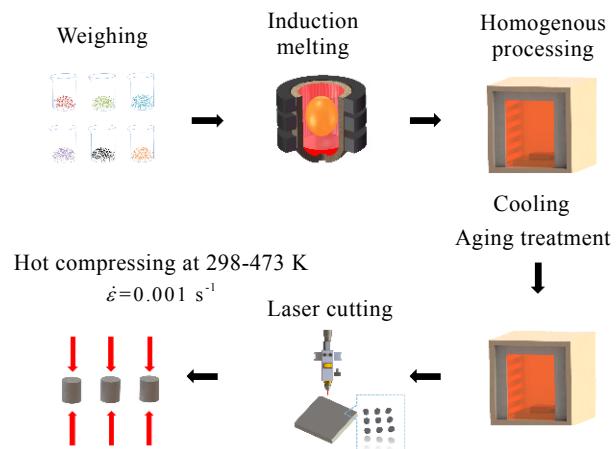


图 1 样品制备的流程示意图

Fig.1 Schematic of sample preparation process

前的微观组织; 依靠 X-Max5 能谱仪 (EDS) 与 INCA X-Stream2 第 2 代波形采集处理分析器: 最小分辨率为 40~50 nm, 1000~40000 cps; 平均元素定量误差不高于 1.5%; 检测元素范围是 Be<sub>4</sub>-U<sub>92</sub>, 通过面扫、点扫对材料微区元素和析出相粒子的种类与含量变化、分布进行综合分析。使用 Image J-1.8.0 版本软件; 在 95%置信区间自动统计并计算晶内和晶界处第二相粒子的尺寸、距离、体积分数。采用 CS-2000GDL 微控电液伺服万能试验机和高温压缩试验电炉; 测温灵敏度 0.1 °C, 温度浮动范围小于 2 °C, 压缩前保温时间为 120 s。采用耐高温、高硬度氧化锆陶瓷垫块, 在应变率为 0.001 s<sup>-1</sup> 时温度分别在 298、473、673、873、973 K 对合金进行准静态压缩实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 与 SEM 分析合金晶体结构

每一种晶体都具有自己独特的结构参数, 因此它们会表现出不一样的衍射特征, 即不同衍射峰的峰位、数目以及相对强度。每一类晶体因为自己独有的基本单元, 包括晶格参数、晶胞大小以及对称性特点, 对应不同的衍射峰图谱。单晶衍射能真实的反映晶体中原子排列规律, 相比与其他的检测方法, 是目前国际上公认的定性表征多晶型金属材料物相最可靠方法之一<sup>[10]</sup>。图 2a 为 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金通过 Jade-pro 软件单晶衍射的图谱拟合结果。拟合残差数值为 4.3%; 使用 Savitzky-Golay 滤波器的二次函数拟合进行数据平滑除噪, 滤波器窗口的宽度为 n=13。从图中可以明显看出, 该合金的晶体结构主要是由 fcc 单相固溶体结构与特殊 fcc 结构的衍生物 L1<sub>2</sub> 相共同

组成。此外, 还可以发现, (111)和(200)晶面的峰值较高, 一方面说明该合金在这2个面上的结晶性好, 具有一定的择优取向; 另一方面是由于fcc结构原子特有堆垛形式有关。除此之外, 还发现, 在(110)、(210)、(211)、(221)晶相上出现L1<sub>2</sub>相独有微弱的峰, 由布拉格用光学衍射原理的半高宽公式:

$$B = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (1)$$

式中:  $\lambda$  为入射X射线波长;  $\theta$  为入射X射线与晶面的掠射角;  $D$  为垂直于该晶面方向的晶粒尺寸;  $K$  为常数, 与晶粒形状和  $B$ 、 $D$  的定义有关。这些峰低而宽的原因不仅与衍射角的增大有关, 由式(1)可知, 还与因原子尺寸差异引起的晶格畸变产生的漫散射效应, 以及由于L1<sub>2</sub>相纳米沉淀相晶粒尺寸过小、晶粒形状的差异有关。这与从SEM组织上发现的有序的排列、与固溶体相共格的L1<sub>2</sub>相纳米沉淀颗粒相对应(图2d~2g)。此外, 就晶内与晶界处对比来看, L1<sub>2</sub>纳米沉淀相粒子分布更加均匀, 更加密集, 但尺寸较小。

了解金属的晶格常数和晶面指数是研究原子间结合力大小、研究晶格畸变对合金性能影响、以及微量元素的含量和种类等因素对合金力学性能影响等诸多领域的基础<sup>[11]</sup>。一般来说, 在计算晶格常数时, 取最高的衍射峰的晶面指数, 但在考虑多相结构在共有某一晶面向上衍射峰叠加效应, 改用这一物相特有的次强峰去计算<sup>[12]</sup>。分别利用(210)晶面、(111)晶面所对应的衍射角 57.581°、43.961° 作为计算两相晶格常数的判据; 由劳埃方程可得:

$$\begin{cases} a^2 (\cos^2 \alpha - 2 \cos \alpha \cos \alpha_0 + \cos^2 \alpha_0) = h^2 \lambda^2 \\ b^2 (\cos^2 \beta - 2 \cos \beta \cos \beta_0 + \cos^2 \beta_0) = k^2 \lambda^2 \\ c^2 (\cos^2 \gamma - 2 \cos \gamma \cos \gamma_0 + \cos^2 \gamma_0) = l^2 \lambda^2 \end{cases} \quad (2)$$

由于两相晶体结构皆为立方晶系, 所以  $a=b=c$ ; 故化简得:

$$4a^2 \sin^2 \theta = \lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

联立布拉格方程  $2ds \sin \theta = n\lambda$  化简可分别求得晶面间距  $d$ , 晶格常数  $a$  为:

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h)^2 + (k)^2 + (l)^2}} \quad (4)$$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{(h)^2 + (k)^2 + (l)^2}}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

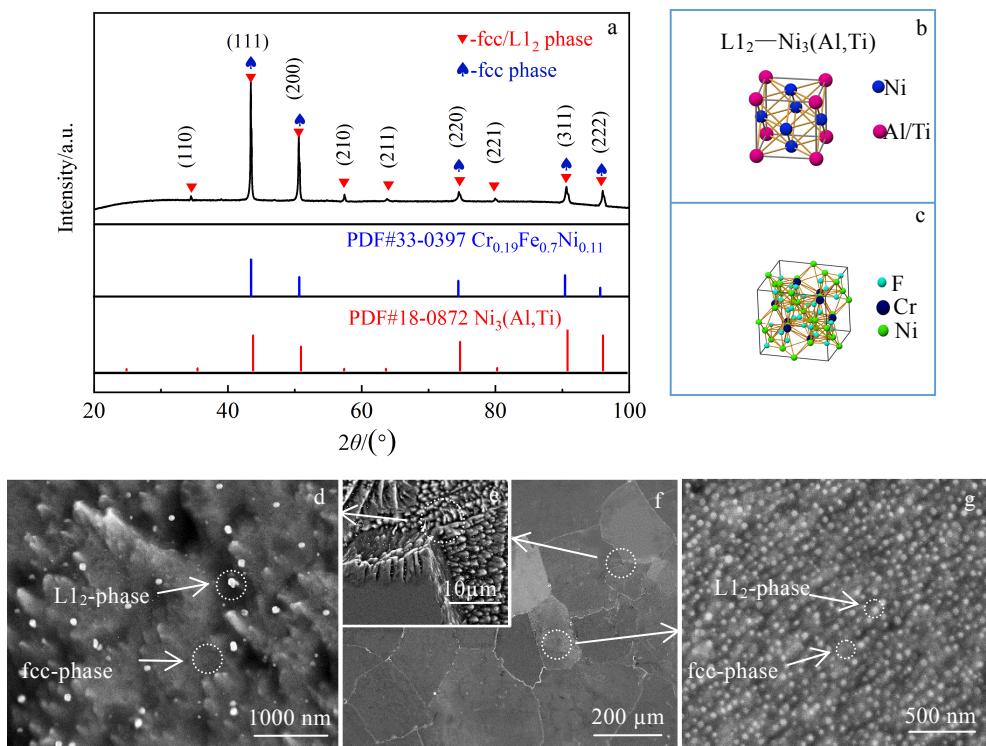


图2 初始状态 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub>高熵合金 XRD 图谱、2种晶体结构模型以及 SEM 组织照片

Fig.2 XRD pattern (a), two crystal structure models (b, c) and SEM images (d-g) of the Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> high-entropy alloy in the initial state

式中：特征 X 射线波长  $\lambda = 0.154\ 059\ 83\text{ nm}$ ； $h, k, l$  表示晶面指数； $a, b, c$  为晶格常数； $\theta$  表示衍射角， $\alpha, \beta, \gamma$  为空间点阵棱间夹角； $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  为 X 射线在空间点阵的实际夹角； $n$  为反射级数。根据以上公式计算可得，合金中 L1<sub>2</sub> 相在(210)晶面所对应的晶格常数和晶面间距分别为  $a=0.3583\text{ nm}$ ,  $b=0.1602\text{ nm}$ ；合金中 fcc 固溶体相在(111)晶面所对应的晶格常数和晶面间距分别为  $a=0.3553\text{ nm}$ ,  $b=0.2051\text{ nm}$ 。由晶体模型可知：L1<sub>2</sub> 相与 fcc 固溶体晶体结构相似，然而 L1<sub>2</sub> 相的空间结构并不是严格 fcc 点阵类型，而是分别由特定一类原子占据简单立方点阵的原胞的阵点，经过长程有序排布，形成的具有对称性极好的空间群 Pm-3m(221)。这种多种原子形成的特殊结构在整体上显示出 fcc 点阵的特点。从晶体学角度分析，属于具有较高对称性和较多位错滑移面的几何密排(GCP)相中的面心立方衍生物。由于二者晶格常数接近，因此它们的界面能较低，二者之间存在共格关系。这就使得位错运动从基体相到沉淀相过渡时，不容易产生恶性塞积，从而很大程度避免了脆性断裂的发生。

L1<sub>2</sub> 相对合金性能在高温下强化起主要作用，表现出较好的组织稳定性，它是由合金多组元相互作用的生成的一种金属间化合物<sup>[9]</sup>。尽管 2 种合金相晶体结构相似，但这并不是高温强化的原因<sup>[13]</sup>。该高熵合金中 L1<sub>2</sub> 相晶面间距近似是 fcc 固溶体相晶面间距的 0.6 倍，这是 L1<sub>2</sub> 相高温下能保持稳定结构、较好的强度、硬度的主要原因。这是因为晶面间距越小，说明原子之间距离越小，其原子之间结合能越大，该金属间化合物就越稳定，耐高温能力、以及抗变形能力越强。

## 2.2 从热力学和晶体学角度分析两种合金相的形成

与传统合金不同，高熵合金独具特色的热力学效应，因合金主元种类多，且以等摩尔比或近等摩尔比混合，这会使得合金体系的混合熵较大。大量研究表明<sup>[14-15]</sup>：当主元数大于等于 5 时，高熵合金在凝固过程中，受原子半径之间的差异、晶格畸变的程度、原子间结合力差别、以及合金元素价电子浓度等因素的影响，其原子之间的协同扩散能力下降，所以在较高的相变温度区间范围优先会产生稳定的高熵固溶体相和与之共格有序的纳米析出相，而非恶化合金性能的多种金属间化合物构成的机械混合物。

近年来，人们对常见合金元素 Co、Cr、Fe、Ni、Mn、Ti、Cu、V、Al 等形成的高熵合金开展了大量研究<sup>[16]</sup>，结果表明：在大多数高熵合金基体相都以 1 种或 2 种固溶体结构存在，而非以多种金属化合物和单质元素并存的机械混合物。一些少量的元素引入会对合金

的性能有很大改善，如在 CoCrFeNi 基引入一定含量的 Al、Ti、Si、Mo、Cu、V、Zr 等元素会引起固溶相、析出相以及组织的转变，以 CoCrFeNiAl<sub>x</sub> 为例<sup>[17]</sup>，当  $x < 0.5$  时，基体相一般为 fcc 单相结构固溶体， $x > 1$  时，基体相大多以 bcc 相为主的单相固溶体相，而介于两者之间往往以 fcc 到 bcc 结构过度转变或双相共存。这主要是由于 Al 原子的原子尺寸、和其他合金元素的混合焓所决定，原子间结合力的大小也会影响第二相粒子的析出。Chen<sup>[18]</sup>指出 Ti 和 Al 协同效应是影响 L1<sub>2</sub> 相纳米粒子种类、大小、含量和分布的主要因素。此外，许多研究者对稳定固溶体的形成原因进行了大量研究，得出了多元合金元素的混合焓、混合熵、原子半径之间关系。本研究从晶体学角度和热力学方面出发，通过计算热力学参数和原子尺寸参数，去分析高熵合金晶体结构形成的原因，根据张咏<sup>[19]</sup>的预测高熵合金形成稳定固溶体判定公式：

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (6)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (7)$$

式中： $T_m$  表示相变温度； $\Delta S_{\text{mix}}$  表示相变混合熵； $\Delta H_{\text{mix}}$  表示合金体系的相变混合焓； $C_i$  表示合金中第  $i$  种合金主元的原子百分比； $n$  为合金的主元数； $\bar{r}$  为合金的平均原子半径； $r_i$  表示第  $i$  种合金主元的原子半径。由玻尔兹曼假设和 Miedea 理论模型可知<sup>[20,21]</sup>：当  $n$  种合金元素近等摩尔比例混合时，其混合焓及混合熵的计算公式如下：

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i) \quad (8)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (9)$$

其中，气体常数  $R=8.314\text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ； $c_i$  表示第  $i$  种合金元素的原子的平均百分比；而  $(\text{VEC})_i$  表示为第  $i$  种合金元素的价电子数。而平均原子半径计算公式为：

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \sum_{i=1}^n c_i = 1 \quad (10)$$

式中， $r_i$  表示第  $i$  种合金主元的原子半径； $\bar{r}$  表示合金的平均原子半径。根据 Miedea 模型的计算可得 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金任意 2 种元素之间的二元混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}(\text{kJ/mol})$ ；如表 2 所示。

此外，根据 Guo 等人<sup>[22-23]</sup>通过大量实验结果研究，提出的以价电子浓度(VEC)方法预测 fcc 结构和 bcc 结构固溶体相互转变的经验公式可得：

表 2 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub>任意2种元素的混合焓**Table 2 Mixing enthalpy of any two elements of Al<sub>0.1</sub>CoCrFe-NiTi<sub>0.1</sub> high entropy alloy (kJ/mol)**

Element	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
Al	-	-19	-10	-11	-22	-30
Co	-19	-	-4	-1	0	-28
Cr	-10	-4	-	-1	-7	-7
Fe	-11	-1	-1	-	-2	-17
Ni	-22	0	-7	-2	-	-35
Ti	-30	-28	-7	-17	-35	-

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (11)$$

大量研究数据表明<sup>[14,23]</sup>: 合金无论是以固溶体相、金属间化合物、以及玻璃相单独存在, 还是以及任意两者或三者共同存在, 它们与热力学参数和原子尺寸参数有紧密的联系。研究指出, 当  $\Omega \geq 0.8\%$ ,  $\delta \geq 5.2\%$  时容易生成非晶结构的玻璃相, 与之相反, 当  $\Omega \geq 1.1\%$ ; 并且  $\delta \leq 6.6\%$  时容易形成稳定的固溶体相, 并且当 VEC > 8 时, 合金的固溶体往往是 fcc 结构; 当 VEC < 6.87 时, 合金的固溶体会转变为 bcc 结构; 介于两者之间时, 合金会出现 fcc 和 bcc 2 种固溶体相共存的结构。

实际上, 金属间化合物与固溶体结构共存的原因更为复杂, 通过合金体系的吉布斯自由能  $G$ 、晶格畸变效应和迟滞扩散效应方面进行探究, 可以得到合理的解释。根据 Gibbs 相率方程可知, 自由度  $F$ 、组元数  $C$  与相数  $P$  存在以下关系: 即  $F=C-P+1$ , 在压强恒定的条件下, 合金热力学平衡凝固时金属间化合物相数为  $P=C+1$ ; 在非平衡凝固时金属间化合物相数则是  $P>C+1$ 。根据这一理论, 高熵合金主元数  $n>5$  时, 合金非平衡凝固后所产生的固溶体相和金属化合物的相数总和将超过  $n$  种。然而大量数据表明, 高熵合金中的合金相结构的数目数量远少于  $n$  种。出现这一现象的主要原因是由于合金体系能量总是以能量最低的方向转化。根据热力学第二定律, 合金体系的自由能可以通过  $G=H-TS$  公式可知(其中  $G$  为吉布斯自由能、 $T$  为相变温度、 $S$ 、 $H$  分别是合金体系的熵值和焓值): 其构型熵越大, 合金体系的吉布斯自由能  $G$  就越小, 系统就越稳定。由于能量总是自发由高向低传递的性质, 高熵合金的基体相总以能量较低, 对称性较好的立方结构固溶体相存在, 而不是以多种金属间化合物存在。

然而合金体系的真实熵很难测定, 由 Boltzmann 对合金系统混乱程度研究, 在不考虑物质中原子之间的相互振动, 电子和磁矩组态等因素产生的熵值时, 原子排列形成的混合熵可以用构型熵间接表示。构型熵的大小与主元个数  $n$  有关, 具体公式<sup>[24]</sup>:

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln w = R \ln n \quad (12)$$

其中,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $w$  为系统的混乱度, 气体常数  $R=8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 。因此, 合金的主元元素  $n$  越大, 系统的构型熵就越大。此外通过元素周期率可知该高熵合金各主元的电子浓度(EC)、原子半径(AR), 根据价电子浓度(VEC)计算公式可求得各主元的价电子浓度, 结合其高温晶体结构(HTCS)和熔点温度(MP), 统计结果如表 3 所示。

基于以上理论和数据, 计算得到该高熵合金的重要参数为: VEC=8.0238;  $\bar{r}=12.566\%$ ;  $\delta=3.507\%$ ;  $\Delta S_{\text{mix}}=14.8821 \text{ J/(kJ}\cdot\text{mol)}$ ;  $\Delta H_{\text{mix}}=-6.848 \text{ kJ/mol}$ ; 这也对应了张咏和 Guo 等人<sup>[19,22]</sup>的实验预测, 即当平均原子半径之差在 1%~6% 范围内, 合金的平均混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  在 -15 ~ 5 kJ/mol 之间, 并且当合金的混合熵  $\Delta S_{\text{mix}}$  在 12 ~ 17 J/(kJ·mol) 时, 有利于稳定固溶体相形成; 而当 VEC>8.0 时, 合金的固溶体结构往往是 fcc 结构。

然而由于高熵合金的不同主元间原子之间的结合力、原子的扩散能力不同和受组元数目种类的影响; 所以晶体所含元素组元越多, 原子半径差异就越大; 致使合金体系的混乱程度越大, 晶格畸变就也越大, 位错运动的阻力就越大、协同扩散能力就越弱。在固溶时效的过程中, 原子会进行的有序的分离及长程扩散, 当温度降到相变温度的特定区间时, 混合熵对固溶体稳定性的影响作用减弱, 原子的扩散能力会小于某些原子间结合力, 亲和性强的原子会进行不同方式的簇聚。所以固溶体结构在减少的同时会导致纳米析出相的产生, 随着时效时间的延长, 这些簇聚原子开始从形核到慢慢长大, 并发生结构的转变, 形成第二相粒子。

表 3 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub>高熵合金各元素的电子浓度(EC)、原子半径(AR)、价电子浓度(VEC)、高温晶体结构(HTCS)和熔点温度(MP)的统计表**Table 3 Statistics of electron concentration (EC), atomic radius (AR), valence electron concentration (VEC), high temperature crystal structure (HTCS) and melting point temperature (MP) of each element in Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> HEA**

Element	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
MP/K	933.5	1768	2136	1811	1728	1941
AR/nm	0.14317	0.12510	0.12491	0.12412	0.12459	0.14723
VEC	3	9	6	8	10	4
EC	0.0714	2.1428	1.4286	1.9048	2.3810	0.0952
HTCS	fcc	fcc	bcc	fcc	fcc	bcc

$L1_2$  相出现在正温度梯度的时效过程中，随着时间的增加，会出现一系列与基体保持共格且弥散分布原子富集区。它们被称为预脱溶过程中的 GP 区，该区域会增强合金内应力。随着时效时间的延长，GP 区数量会增多，合金硬度和强度都会升高，塑性会稍微下降。当 GP 区数量达到平衡值时，其硬度和强度不再增加，此时可能出现平台阶段。然后沉淀相粒子渐渐长大成为共格或者半共格过渡相，该过程使位错切过沉淀相强化机制的影响加大。随着时间的增加，该时期有望达到最大峰值时效。最后颗粒尺寸的粗化和颗粒间距的增加，会使析出相由半共格过渡相转化为其他非共格稳定相，位错运动遇到沉淀相粒子时，也会由切过机制变成绕过机制，沉淀相与基体的半共格关系也很快被破坏，合金的强度、硬度和塑性会明显下降，就是合金的过时效现象。从图 2g 和 2e 两图可以看出晶粒内部和晶界处  $L1_2$  相纳米沉淀相粒子尺寸和间距差异性很突出。这表明在晶体中不同区域，由于能量高低起伏的变化，会影响沉淀相粒子的长大速度。这是由于晶界比晶内处所含能量高，致使  $L1_2$  相粒子生长的过渡转变过程更快。基于以上研究理论，将该合金在高温环境时效处理一段时间后进行淬火处理，快速冷却会使大部分金属原子来不及扩散，使得合金依然保持高温时的晶体结构。

### 2.3 EDS 能谱分析两种合金相的特点

根据休姆—罗瑟里定律<sup>[25]</sup> (Hume-Rothery Rule) 溶质原子和溶剂原子尺寸差异不大时，化学键、电负性和电价相近时，溶质进入溶剂原子并不会破坏合金原始晶体结构，晶体相结构表现出元素分布均匀，且晶体结构不会发生明显变化。因此当合金主元比较多时，忽略化学能有序度，一些化学和物理性质相似的原子会任意占据晶格点阵的某些位置，从宏观上来看，很难分清溶质和溶剂，也就形成多元素组合形成的置换固溶体，此外在  $L1_2$  相金属间化合物研究过程中也有相似的规律<sup>[26]</sup>。以镍基高温合金为例，随着 Al 含量增加， $L1_2$  相粒子数量将会增多，强化效果也随之增加。而 Ti 的溶入，会替代 Al 形成  $L1_2-Ni_3(Al,Ti)$ ，Nb 的再次溶入会形成  $L1_2-Ni_3(Al,Ti,Nb)$ ，这同时也增加晶体的反相畴界能；此外研究表明 Ta、Hf、Pt 与 Nb 也有类似作用，并且与 Ni 晶格常数差异不大的其它原子，如 Co、Cr、Cu 等原子可以置换 Ni 原子，可形成稳定的且更多体积分数的多元复合沉淀相<sup>[27]</sup>，并能解决  $Ni_3Al$  相的脆性问题。Gwalani<sup>[28]</sup>发现  $Al_{0.3}CuFe-CrNi_2$  高熵合金在 700 °C 下依然能大量稳定存在的  $L1_2$  相沉淀物的化学式为  $(Ni,Cu)_3(Al,Fe,Cr)$ ，而在  $Al_{0.3}CuFeCrNi$  合金中  $L1_2$  相的沉淀物化学式是

$(Ni,Cr)_3(Al,Fe,Co)$ 。这直接导致 2 种高熵合金的力学性能差异。相比较于二元或三元传统合金，高熵合金中  $L1_2$  相沉淀相粒子即表现出了高温下较强的硬度和良好的室温塑性，且含量更加多、分布更加均匀。并且多主元效应减小了晶界处的恶性粗大粒子的析出，降低了合金脆性断裂可能性。这说明  $L1_2$  相沉淀物成分不同，则其硬度、变形能力以及高温下稳定性都会有较大差异，对合金变形和强化方式都会产生不同程度影响。因此研究高熵合金中  $L1_2$  相元素组成至关重要；图 3 为通过 EDS 能谱仪测得该高熵合金面扫和点扫的元素含量和分布规律及 EDS 对应分析点的定量结果。

由图 3a 的 EDS 元素面扫可以看出：Fe、Co、Cr 3 种合金元素的荧光强度相对较强；而 Ti、Al、Ni 3 种合金元素的荧光强度相对较弱，但整体分布都很均匀。这说明 Ti、Al、Ni 元素发生了贫化，这主要是  $L1_2$  纳米沉淀相粒子生成对固溶体中这 3 种元素的大量消耗。其原因是  $L1_2$  相金属间化合物相对于高熵固溶体相来说，晶格畸变所产生的应力场会使得高能电子所激发的合金元素的 X 射线发生散射，宏观上表现出的消光现象。而 Fe、Co、Cr 3 种元素只是少量地被置换或溶解到  $L1_2$  相纳米沉淀相粒子，所以未发生贫化。从图 3 的 EDS 点分析能谱中可以发现，高熵合金的  $L1_2$  相沉淀相是一种多主元复合的沉淀相粒子。通过 EDS 点分析的数据结果，结合元素周期率和元素配比关系，可以推断该合金的  $L1_2$  沉淀相粒子化学式为  $(Fe,Co,Ni)_3(Al,Ti,Cr)$ 。

$L1_2$  相由于其特殊的成键方式以及排列长程有序的特点，使它具有高熔点、高硬度、耐腐蚀、抗蠕变等优良的力学性能和物理化学性能<sup>[9,29]</sup>，因此备受关注。以镍基高温合金为例，通过在基体中添加少量的 Al、Ti、Nb、Ta 等元素，在时效强化中能促进形成的一种化学式为  $A_3B$  型的  $L1_2$  结构沉淀相。在铝合金中该结构的分子式常以金属间化合物  $Al_3Li$ 、 $Al_3V$ 、 $Al_3Cr$  出现；而在铜合金的金属间化合物多是  $Cu_3Al$ 、 $Cu_3Ag$  等；以及高温合金中的典型代表  $Ni_3Al$ 。由于组成的原子种类不同，导致尺寸、电子浓度、电负性的差异，最终会造成不同组元构成的  $L1_2$  相各具特色，如富含  $L1_2-(Al_3Li)$  的铝锂合金不仅具有低的密度、高的弹性模量、优良的耐腐蚀性，抗氧化性，而且在高温下有较高强度，低的疲劳裂纹扩展速率，在早期航空工业材料占据重要地位。富含  $L1_2$  相金属间化合物  $Ir_3X$ 、 $Rh_3X(X=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)$  的铱基和铑基合金则被作为超高温材料使用<sup>[29-30]</sup>。商业上已经利用  $L1_2-(Ni_3Al)$  的高温强度、蠕变强度、耐磨性、抗氧化性成功的制作了高温模具、耐烧蚀件和增压涡轮等部件<sup>[4]</sup>。

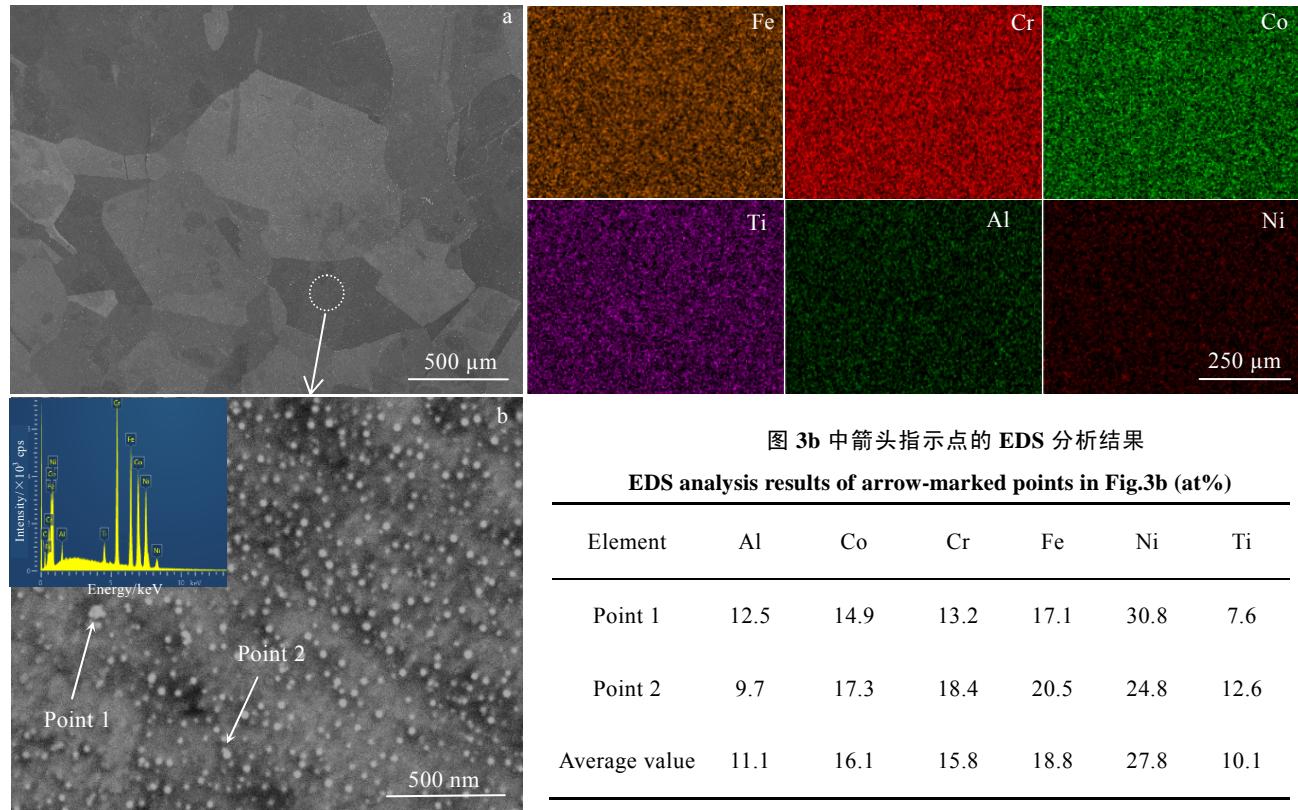
图 3 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub>高熵合金 SEM 组织及对应 EDS 微区元素分析

Fig.3 SEM microstructure and EDS element mappings (a); precipitated phase morphology, EDS spectrum and EDS analysis result of point 1 and point 2 (b) of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> high-entropy alloy

由此可见,对于包含不同元素形成的 L1<sub>2</sub>相金属间化合物的合金之间性能差异很大。该高熵合金 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 所形成的复合型纳米沉淀相颗粒不仅具有较高的强度,而且也具有较高的韧性,对合金力学性能有很大影响。

#### 2.4 L1<sub>2</sub>相纳米粒子在晶界和晶内分布特点及影响

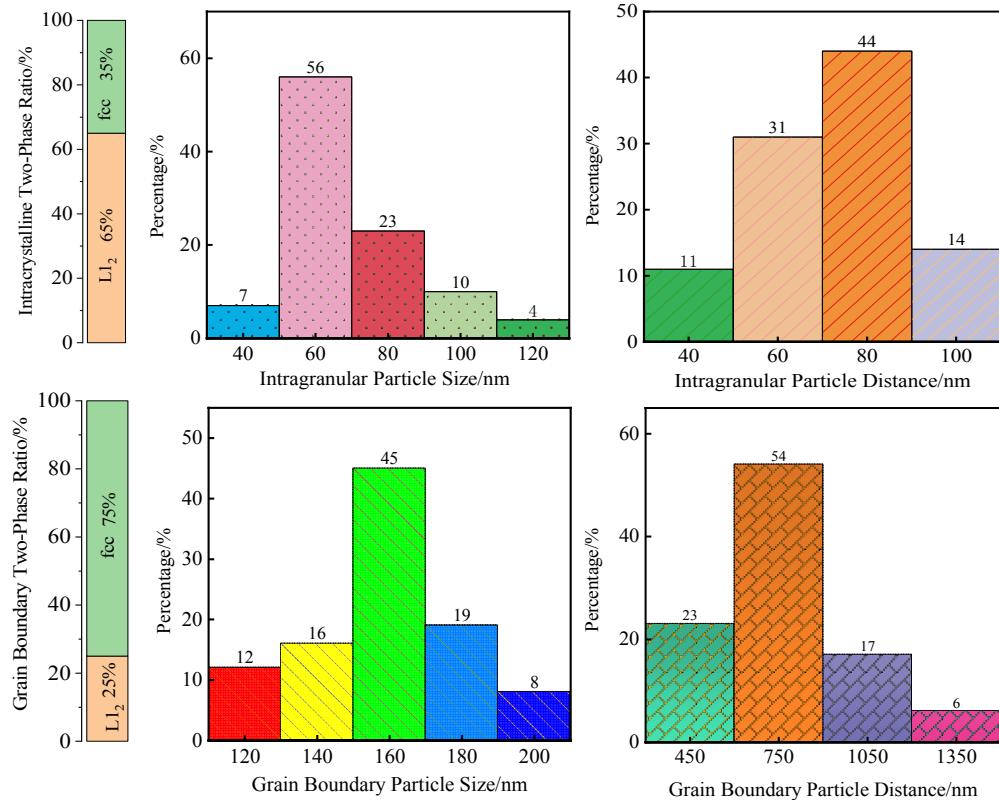
通过 Image J 软件测得该高熵合金 L1<sub>2</sub> 纳米沉淀相粒子尺寸、体积分数、间距分布状况。统计方法: 使用软件自动识别区域中各个沉淀相颗粒直径大小,作为统计晶粒尺寸样本; 自动将区域中所有沉淀相粒子与其相邻粒子间的间距叠加, 并除以其相邻粒子的个数, 作为统计沉淀相粒子间距的样本; 自动将该区域中沉淀相粒子所占总面积百分比作为它的体积分数样本; 最后进行数据分类和概率统计, 结果如图 4 所示。

L1<sub>2</sub> 相的尺寸、体积分数、间距都能对合金的强度、塑性产生重要影响。这是因为这种呈球状 L1<sub>2</sub> 相纳米粒子与基体共格、排列有序; 在较高温下能稳定存在, 它和位错的交互作用能使合金具有较好的强度。根据 (Kelly-Nicholson) 理论, 当位错遇到尺寸较小、分布密集、高温下塑性较好的可变形沉淀相粒子, 位错运

动阻力将增加, 位错切过强化机制占主导地位。此时需要开动位错的能量较高, 变形抗力较大, 塑形较好, 强度较高。但位错切过沉淀相的某一滑移面时, 会出现共面滑移现象, 这对合金的疲劳、塑性、断裂韧性均有不利影响。室温下, 当沉淀相尺寸和硬度普遍较大时, 位错主要以绕过机制运动。根据 Orowan 理论<sup>[31]</sup>, 此时需要开动位错的能量较低, 位错每次绕过沉淀相粒子都留下一圈位错环, 该区域具有较高的应力场, 在变形过程中容易造成组织开裂, 材料的强度和塑性会明显降低, 但硬度会有所提升。高温时, 原子扩散能力增强, 固溶强化作用减弱, 沉淀强化和晶界强化起主要作用。沉淀相粒子对位错的阻碍作用加剧<sup>[32]</sup>。

#### 2.5 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub>热压缩变形过程中的 PLC 行为

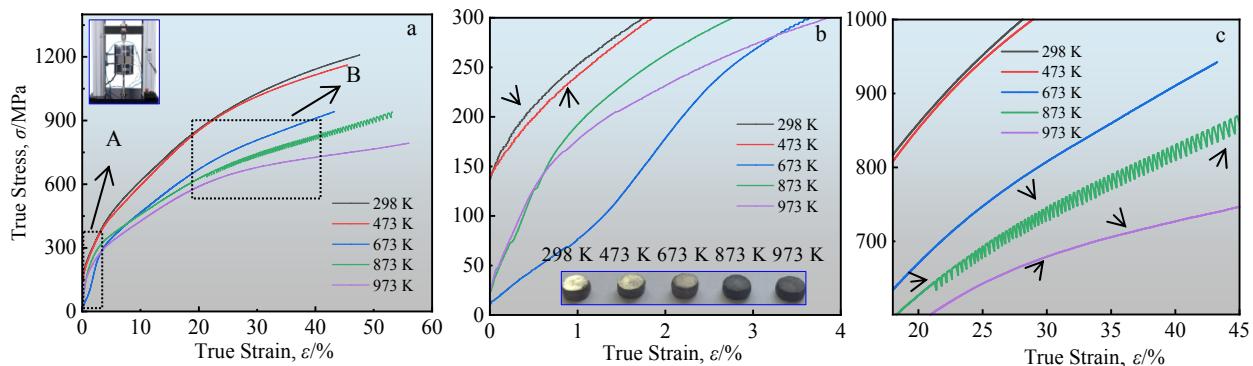
受温度和应变的影响, 合金在外加载荷下发生塑性变形的过程中, 其应力应变曲线将会不再光滑, 而是会出现局域化、周期性锯齿振荡的波形, 且合金表面往往会有绝热剪切带的产生<sup>[32-33]</sup>。该现象多发生在温度相对较高的区域, 不同于静态应变时效 (SSA), 该过程中变形和时效同时发生, 原因是固溶体中的溶质原子形成的溶质气团, 会随温度、热激活能升高和

图 4 使用 Image J 软件自动统计 L1<sub>2</sub> 相纳米粒子的粒子尺寸、体积分数、间距的分布规律Fig.4 Size, volume fraction and spacing distribution of L1<sub>2</sub> phase nanoparticles automatically calculate by Image J software

应变率的降低，快速通过林位错（不动位错）形成的线缺陷通道，扩散并偏聚到运动位错前端，与向前运动的位错产生反复钉扎、脱钉的过程，而此过程会伴随着附加钉扎力的消失和出现。这种动态应变时效(DSA)被称为 PLC 锯齿屈服强化现象<sup>[34]</sup>。该现象在 Al-Li 合金、Al-Mg、Al-Cu、高温合金以及奥氏体不锈钢等合金中都较为常见<sup>[35-36]</sup>。然而在该高熵合金的不同温度下准静态压缩曲线中同样出现这类现象，如图 5 所示。

图 5 为 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金在宽温度

(298~973 K)范围内的单轴恒温压缩力学性能测试。从图 5a 中可以看出：锯齿波出现的时间与温度和应变量大小有关，当初始应变量越小、温度较低时，会有 A 型锯齿波出现。这是因为溶质原子的扩散速度，不仅受温度的影响，还与固溶体中空位浓度的大小有关，空位浓度越大，温度越高，间隙原子扩散速度就越快。这些空位到达一定浓度时，原子扩散速度会超过位错的运动速度。从而簇聚的原子团为位错的钉扎效应创造了条件。然而在恒温压缩情况下，这种趋势将会变

图 5 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金在宽温度(298-973 K)范围内的单轴恒温压缩力学性能测试Fig.5 Uniaxial constant temperature compression mechanical properties test of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> HEA in a wide temperature range (298-973 K) (a); the partial enlarged views of the sawtooth waves of type A (b) and type B (c) in the true stress-true strain curves

得相反,从图 5b 的实验结果也可以证明。这是因为合金在应变早期,受压应力的影响,位错会大量进行增殖并发生运动。由于冷却不均匀性以及铸造工艺自身的特点,铸态合金中原本存在的大量空位、孔洞以及内应力等缺陷会使位错运动间断性受阻。随着应变的增大,这些空位、空洞等缺陷逐渐减少,此时位错运动阻力逐渐趋于稳定。宏观上表现为应力应变曲线中弹性模量的不断变化和 A 型锯齿波的消失。

如图 5b 黄色箭头所示:在 0%~4%的应变范围内,298 和 473 K 2 条曲线都出现振幅小且波长短的 A 型锯齿波,并随着应变的增大而逐渐消失。然而随着温度的升高,A 锯齿现象变得不明显,其原因是由于温度的升高,提升了原子扩散速率,使得空位浓度减少。可见空位浓度并不是决定锯齿屈服强化现象的唯一因素,温度也是作为影响溶质原子运动的主要原因,它是影响合金产生动态应变时效现象产生的关键因素。

产生 PLC 效应的 A 型锯齿现象可解释为:随着温度升高,溶质原子扩散的速度和形成阻碍位错障碍物的时间就会变短,但位错在等待热激活的时间也会改变。根据这一理论模型,McCormick 提出了影响锯齿波形成的关系式<sup>[37]</sup>:

$$\varepsilon_c^{(m+\beta)} = A \left( C_1 / C_0 \right)^{3/2} \dot{\varepsilon} \cdot e^{(Q_m/kT)} \quad (13)$$

式中:  $\varepsilon_c$  为临界应变量;  $C_0$  为合金成分;  $\dot{\varepsilon}$  为应变速率;  $T$  为形变温度;  $Q_m$  为溶质原子扩散的空位迁移能;  $C_1$  是钉扎位错时位错线上的位错浓度;  $A$  为溶质原子或柯氏气团等阻碍位错运动的微小粒子的间距常数;  $m$  为形变时可动位错的密度常数;  $\beta$  为空位浓度增殖速度相关的常数,  $k$  为玻尔兹曼常数。通过上式,可以得到:当应变速率和合金成分保持恒定时,锯齿波产生所需的临界应变量的大小和变形时温度的倒数呈指数函数关系:

$$\varepsilon_c = K \exp(Q_m/kT) \quad (14)$$

其中,  $K$  为常数。从上式可以得出:合金的空位激活能  $Q_m$  是临界应变量的对数值为纵坐标,温度的倒数为横坐标所形成直线的斜率。因此可以利用 673 K 时的变形温度、空位迁移能与临界应变量间接求出常数  $K$  的范围。

然而随着应变的大幅增加,合金中空位浓度对合金变形行为的影响会逐渐变小。此时固溶体相产生的应力场会随温度的升高减少且弥散分布,对位错运动的阻碍减少,而 L1<sub>2</sub> 相纳米粒子所产生的位错切过机制和位错绕过机制,对合金的强化作用程度增加。如图 5c 图所示,发现在 873 K 时应变大于 0.213 时,该高熵合金出现 PLC 现象的 B 型锯齿波。仔细观察可发

现,从锯齿波形成到锯齿波的发展过程中前半部分阶段可以看出,随着应变的增加,锯齿波振幅增加,频率增大,由矩形波向三角波转变;而后半部分锯齿波的振幅增加缓慢,最终逐渐趋于稳定,锯齿波形不变,然而其周期缓慢增大。应变的增加会使 L1<sub>2</sub> 纳米沉淀相粒子排列更加密集有序。而在较高的温度,较低的应变下形成振幅和频率均匀的 B 型锯齿波,如图 5c 图中的 973 K 曲线,该锯齿波处的应力特点是不随应变量的增大而显著升高。这是由于温度过高会降低 L1<sub>2</sub> 相纳米粒子的强度,对位错运动的阻碍作用减弱。

基于经典纳米沉淀相材料 PLC 行为的 B.E 模型<sup>[35,38]</sup>,有研究通过对含 L1<sub>2</sub> 相 Al<sub>3</sub>(Sc,Zr) 沉淀相粒子定量表征,并且考虑到沉淀相对位错实际的钉扎效应,借助实验测得模型中的不变参量,对 L1<sub>2</sub> 纳米沉淀相影响合金 PLC 行为进行了具体研究。考虑沉淀相粒子尺寸的大小对 PLC 影响,Bréchet 和 Estrin 提出了 DSA 模型<sup>[36]</sup>:

$$\sigma = \sigma^0 + h\varepsilon + \gamma\phi + \Gamma\Phi + \beta C_s^* + S^0 \ln(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}^0) \quad (15)$$

然而该模型考虑了仅沉淀相对 PLC 的影响,但并没有考虑了沉淀相析出对位错线上溶质浓度的影响。考虑到析出相-位错相互作用的实际钉扎效应,引入修正系数  $C_s$  提出了修正后的模型<sup>[39]</sup>:

$$\sigma = \sigma^0 + h\varepsilon^n + \gamma\phi^{1/2} + \beta C_s + S^0 \ln(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}^0) \quad (16)$$

其中: 基于 Cottrell-Bilby 型动力学的定义<sup>[36]</sup>,可知:

$$C_s = C_0 \exp(W/kT) \left\{ 1 - \exp[-(t/\tau)^{2/3}] \right\} \quad (17)$$

式中:  $\sigma$  为流动应力;  $\varepsilon$  为塑性应变;  $\sigma^0$ 、 $h$ 、 $n$ 、是拟合参数;  $\gamma$  是沉淀物的钉扎强度;  $\Gamma$  是粗晶的钉扎强度;  $S^0$  是无动态应变时效的应变速率敏感性;  $\dot{\varepsilon}^0$  参考应变速率;  $\beta$  是溶质原子的固有强度;  $\phi$  是细小沉淀相的体积分数;  $\Phi$  是粗沉淀相的体积分数;  $T$  是绝对温度;  $\tau$  是时间常数;  $C_s^*$  为沉淀相的位错线处溶质浓度;  $W$  为溶质原子与位错的结合能;  $k$  为玻尔兹曼常数。通过上面的公式可以发现:沉淀颗粒的体积分数、平均尺寸、沉淀相之间的距离、位错密度大小、以及应变速率等因素都会影响到临界应变量的大小。

Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> 高熵合金在宽温度(298~973 K)范围内热压缩变形过程中的 PLC 行为,基于以上公式可以总结为:随着压缩应变值的增加,L1<sub>2</sub> 纳米沉淀相粒子扩散速度已经足够快,位错在切过 L1<sub>2</sub> 纳米沉淀相粒子时,在位错前方畸变区又会有新形核的原子团,这些原子团能够完全钉扎住向前运动的位错。位错在不连续运动的过程中,所需能量会由低到高再

到低的转变，引起施加外力的震荡起伏。宏观上表现出应力应变曲线锯齿振荡现象。

此外， $L1_2$  纳米沉淀相粒子的间距减小，会使应力场增多，变形抗力增加；当应变量接近锯齿波产生所需的临界应变量，沉淀相粒子会排列更加紧密有序；其间距也不发生明显改变；阻碍位错运动的应力场同样不发生显著变化。而位错在克服应力场的继续向前运动的同时，也要切过高温下可变形的  $L1_2$  纳米沉淀相粒子，从而引起能量的起伏。随着应力的不断增大，位错运动获得的能量将会更大，位错的攀移机制会激发，此时切过机制将减弱，宏观上表现出锯齿波频率的减小。对于  $L1_2$  纳米沉淀相与 fcc 固溶体相共格的  $Al_{0.1}CoCrFeNiTi_{0.1}$  高熵合金，由于位错受  $L1_2$  纳米沉淀相的影响远大于合金元素的原子空位的对位错的影响。导致 A 型锯齿波振幅不及 B 型。另一方面，位错移动受阻过程中，会引发位错增值，使位错密度增加和位错自由程降低，从而使运动位错的交割、缠绕作用增强，这会直接影响锯齿波的形状。

### 3 结 论

1)  $L1_2$  相和 fcc 固溶体相的热力学参数和原子自身之间的亲和力是影响两相形成的主要原因。它们晶格常数相近，因此晶体结构相似，两相存在共格关系，从而使得合金强度高且塑性好。但  $L1_2$  相晶面间距较小，这表明原子之间结合能较大，因此该晶体结构非常稳定，耐高温能力、以及抗变形能力很强。

2) 从 EDS 能谱分析结果可以看出， $Al_{0.1}CoCrFeNi-Ti_{0.1}$  高熵合金的  $L1_2$  相沉淀相是由多种合金元素组成的复合型结构  $(Fe, Co, Ni)_3(Al, Ti, Cr)$ ，此外  $L1_2$  相的尺寸、体积分数、间距都会对合金的强度、塑性产生重要影响。

3)  $Al_{0.1}CoCrFeNiTi_{0.1}$  热压缩变形过程中，应力应变曲线会出现 A 型和 B 型 2 种锯齿波，它们的发展演化都受温度和应变的影响，其影响因素主要与空位浓度大小和  $L1_2$  纳米沉淀相粒子分布参数相关。当初始应变量越小、温度较低时，会有 A 型锯齿波出现。在 873 K 温度曲线中，当应变大于 0.213 时，该高熵合金出现 PLC 现象的 B 型锯齿波，而在 973 K 曲线中该锯齿波处的应力特点是不随应变量的增大而显著升高。研究温度和沉淀相粒子对高熵合金的 PLC 现象，不仅能够有利于分析合金高温塑性变形的不稳定性以及对合金的高温强化作用，还可以为提升合金表面光洁度的研究提供理论依据。

### 参 考 文 献 References

- [1] George E P, Raabe D, Ritchie R O. *Nature Reviews Materials*[J], 2019, 4(8): 515
- [2] Qi Peibu(漆陪部), Liang Xiubing(梁秀兵), Tong Yonggang(仝永刚) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2623
- [3] Du Jinhui(杜金辉), Lv Xudong(吕旭东), Dong Jianxin(董建新) et al. *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2019, 55(9): 1115
- [4] Chang Haitao(畅海涛), Huo Xiaofeng(霍晓峰), Li Wangpeng(李万鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3633
- [5] Koch C C. *Journal of Materials Research*[J], 2017, 32(18): 3435
- [6] Shen F, Zhang Y, Yu L et al. *Coatings*[J], 2021, 11(11): 1373
- [7] Zhu Dezh(朱德智), Wu Jipeng(吴吉鹏), Liu Shiwen(刘是文). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3875
- [8] Wang Z, Zhou W, Fu L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 696: 503
- [9] Suzuki A, Inui H, Pollock T M. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45: 345
- [10] Boffa Ballaran T, Kurnosov A, Trots D. *High Pressure Research*[J], 2013, 33(3): 453
- [11] Gorban V, Krapivka N, Firstov S. *Physics of Metals and Metallography*[J], 2017, 118(10): 970
- [12] Wang Z, Wu Q, Zhou W et al. *Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 468
- [13] Sauza D J, Dunand D C, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2019, 174: 427
- [14] He F, Wang Z, Wu Q et al. *Scripta Materialia*[J], 2017, 131: 42
- [15] Larosa C R, Shih M, Varvenne C et al. *Materials Characterization*[J], 2019, 151: 310
- [16] Senkov O, Miracle D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 658: 603
- [17] Onawale O T, Cobbinah P V, Nzeukou R A et al. *Materials*[J], 2021, 14(11): 3065
- [18] Chen D, He F, Han B et al. *Intermetallics*[J], 2019, 110: 106 476
- [19] Liu Yong(刘咏), Cao Yuankui(曹远奎), Wu Wenqian(吴文倩) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 2155
- [20] Miedema A, De Chatel P, De Boer F. *Physica B+C*[J], 1980, 100(1): 1
- [21] Takeuchi A, Inoue A. *Mater Trans*[J], 2005, 46(12): 2817
- [22] Guo S, Ng C, Lu J et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2011,

- 109(10): 103 505
- [23] Okamoto N L, Yuge K, Tanaka K et al. *AIP Advances*[J], 2016, 6(12): 125 008
- [24] Sciortino F, Kob W, Tartaglia P. *Physical Review Letters*[J], 1999, 83(16): 3214
- [25] Uichiro M. *Mrs Bulletin*[J], 2012(1): 37
- [26] Yamanaka S, Ikeda K I, Miura S. *MRS Advances*[J], 2019, 4(25-26): 1497
- [27] Smith T M, Esser B D, Antolin N et al. *Nature communications*[J], 2016, 7(1): 1
- [28] Gwalani B, Soni V, Choudhuri D et al. *Scripta Materialia*[J], 2016, 123: 130
- [29] Kontsevoi O Y, Gornostyrev Y N, Freeman A J. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*[J], 2004(3): 842
- [30] Sundareswari M, Rajagopalan M. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*[J], 2006, 49(1): 67
- [31] Zhang Z, Chen D L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 483: 148
- [32] Bagavathiappan S, Lahiri B, Saravanan T et al. *Infrared Physics & Technology*[J], 2013, 60: 35
- [33] Jiang L H, Yang Y, Wang Z et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 711: 317
- [34] Kubin L, Estrin Y. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1990, 38(5): 697
- [35] Hu Z H, Qi Y, Nie X J et al. *Materials Characterization*[J], 2021, 178: 111 198
- [36] Brechet Y, Estrin Y. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 43(3): 955
- [37] Qian K W, Peng K. *Mechanical Behaviour of Materials-VI*[J], 1991, 4: 601
- [38] Cho C H, Son H W, Lee J C et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 779: 139 151
- [39] Chen H, Chen Z, Chen Y C et al. *Materialia*[J], 2022, 21: 101 299

## Deformation Behavior of fcc/L1<sub>2</sub> Coherent High-Entropy Alloy Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> Under Hot Compression PLC

Wang Huaikun<sup>1</sup>, Li Zhiqiang<sup>2</sup>, Wang Qiang<sup>1</sup>, Wang Zidi<sup>1</sup>

(1. Institute of Applied Mechanics, School of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Shanxi Provincial key Laboratory of Material Strength and Structural Impact, School of Aeronautics and Astronautics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub> high-entropy alloy with fcc/L1<sub>2</sub> two-phase coherence was prepared by vacuum electromagnetic suspension melting (VIM) method combined with specific heat treatment process and the quasi-static uniaxial constant temperature compression test of the system was carried out in a wide temperature (298-973 K). The microstructure and morphology of high-entropy alloys were observed by SEM and XRD. At the same time, the lattice parameters and thermodynamic parameters of the fcc solid solution phase and the L1<sub>2</sub> phase nanoprecipitation phase were calculated according to the thermodynamic and crystallographic theories, and the reasons for their formation were explained. In addition, the size, spacing and volume fraction of the L1<sub>2</sub> phase within the crystal and at the grain boundary were automatically counted by Image J image processing software. The results show that the ratios of L1<sub>2</sub> phase to fcc phase in lattice constant and interplanar spacing are about 1.008 and 0.605, respectively. The average atomic radius of the high-entropy alloy  $\delta = 3.507\%$ ; the average mixing entropy  $\Delta S_{mix} = 14.8821 \text{ J/(kJ·mol)}$ ; average mixing enthalpy  $\Delta H_{mix} = -6.848 \text{ kJ/mol}$ ; the valence electron concentration VEC=8.0238; the chemical formula of L1<sub>2</sub> precipitated phase particles obtained by EDS analysis is  $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Cr})$ . In the process of thermal compression deformation, at the initial strain stage and at the same temperature, with the increase in strain, the A-type sawtooth wave of the PLC sawtooth yield strengthening phenomenon gradually disappears; while when the temperature is greater than 873 K and the strain is greater than 0.213, a B-type sawtooth wave appears. This is mainly related to the deformation mechanism of the alloy at each stage.

**Key words:** high entropy alloy; microstructure; PLC sawtooth fluctuation; thermodynamics; deformation mechanism

Corresponding author: Li Zhiqiang, Ph. D., Professor, Shanxi Provincial Key Laboratory of Material Strength and Structural Impact, School of Aeronautics and Astronautics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: lizhiqiang@tyut.edu.cn