

高强韧面心立方高熵合金的设计

袁坤权, 姜 岩, 刘仕超, 李新中, 许松松, 吴小香

(苏州大学 钢铁学院, 江苏 苏州 215137)

摘 要: 按照多主元设计理念所制备的高熵合金展现了高强度、高韧性以及良好的耐磨性、耐氧化和热稳定性等优异综合性能, 使其有望成为一种优异的新型结构材料。高熵合金在成分设计上可通过调整各主元元素的浓度、添加间隙原子等方式调控合金的层错能和微观结构, 引入析出强化、细晶强化和相变或孪晶诱导塑性效应等强化机制, 进而改善合金的综合力学性能。本文主要总结了近年来非等原子比和间隙碳/氮原子添加的成分设计对面心立方高熵合金体系的微观结构、力学性能和变形机制的影响, 旨在为新型高性能面心立方高熵合金的设计提供理论基础。

关键词: 高熵合金; 非等原子比设计; 间隙原子; 力学性能; 强化机制

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)11-3981-21

在过去的一个多世纪中, 合金的设计和制备多以一或两种元素为主, 通过添加其他合金元素来调控性能。高熵合金创新性突破了元素种类限制, 按照等摩尔比或近等摩尔比的元素分配方式, 将 5 种及 5 种以上的元素混合来制备单相或双相合金, 因此也称为多主元合金^[1]。

早期的高熵合金多采用等原子比五元体系, 增加主元数会提高混合熵, 使合金体处于相稳定的状态。按照这个理念设计的合金多以面心立方结构(face-centered cubic, fcc)^[2]或体心立方结构(body-centered cubic, bcc)^[3]为主的单相高熵合金。由于高熵合金中元素种类多, 元素尺寸不一, 且各元素所占比例相近, 使其具有高混合熵、大晶格畸变和缓慢扩散等多种效应^[4-6]。不同于传统合金溶质溶剂分明, 高熵合金元素之间互为溶质和溶剂, 不倾向于形成金属间化合物, 而是形成固溶体, 具有极高的固溶强化作用^[7]。这些效应使得它拥有抗疲劳、抗高温蠕变、耐腐蚀等优异性能^[8]。

随着对高熵合金研究的深入, 发现等原子比的设计理念限制高熵合金力学性能的进一步优化。如在室温拉伸实验中, 等原子比单相 fcc 结构 CrMnFeCoNi 高熵合金延展性高达 68%而抗拉强度仅为 520 MPa^[9], 等原子比单相 bcc 结构 TaNbHfZrTi 高熵合金具有 1295 MPa 的抗拉强度而延展性只有 4.7%^[10]。究其原因, 一方面是局限于等原子比高熵

合金中有限的强化机制^[6]; 另一方面, 研究发现构型熵并不是影响相稳定的唯一因素^[11]。为了打破这一局限, 一些学者提出通过改变等原子比这一限定条件来引入多种强化机制^[12-14]。比如, 通过调控 CrMnFeCoNi 合金中 Mn 的含量, 在合金中引入相变诱导塑性(phase transformation induced plasticity, TRIP)和孪晶诱导塑性(twinning-induced plasticity, TWIP)等强化机制, 设计出具有 fcc 和密排六方结构(hexagonal closed-packed, hcp)双相结构的合金, 将固溶强化、TRIP 和 TWIP 等机制结合, 实现了强度-塑性的良好匹配^[14]。此外, 部分学者将 C^[15]、N^[16]、O^[17]、B^[18]等间隙元素加入高熵合金中, 通过间隙固溶强化、第二相析出强化和细晶强化等多种机制耦合进一步提高合金的力学性能。

非等原子比高熵合金是高熵领域重要的研究方向, 尤其是在经典的 CrMnFeCoNi 合金体系基础上设计的非等原子比体系。本文综述了近期 CrMnFeCoNi 系非等原子比高熵合金的研究进展, 并着重对非等原子比高熵合金的成分设计、微观结构、力学性能及其变形机制进行了总结。

1 基于 CrMnFeCoNi 合金体系的成分设计

目前优化 CrMnFeCoNi 体系高熵合金的力学性能可从两个方向着手: 一是成分设计。主要包括两

收稿日期: 2023-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(52101147, 52101148, 52101048); 江苏省自然科学基金(BK20210726, BK20210725, BK20210724)

作者简介: 袁坤权, 男, 1997 年生, 硕士生, 苏州大学钢铁学院, 江苏 苏州 215137, E-mail: kqyuan@stu.suda.edu.cn

个方面: ① 调控主元元素的配比。在实现置换固溶强化的同时, 调控合金的层错能(stacking fault energy, SFE), 引入 TRIP、TWIP 等效应以提高强塑性。② 加入间隙原子。间隙原子进入晶格间隙中引起大的晶格畸变, 产生间隙固溶强化; 间隙原子通过形成细小的析出物或有序结构, 阻碍位错的运动; 此外, 间隙原子也可调控合金的 SFE。二是结构设计。通过变形工艺, 例如剧烈塑性变形, 来细化晶粒或形成梯度结构材料, 亦可通过引入高密度的位错, 形成位错胞、位错墙、位错缠绕等亚结构来阻碍位错运动从而实现合金的强化。本文重点围绕成分设计这个方向展开介绍和讨论。

1.1 成分设计与相稳定性

1.1.1 构型熵对相稳定性的影响

高熵效应是高熵合金 4 个效应中最具代表性的, 高熵合金的最初设计理念旨在通过加入多种元素获得较高的构型熵以稳定相结构。关于高熵合金构型熵的计算可以根据玻尔兹曼假设得到, 如下^[8]:

$$S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^{n'} x_i \ln x_i \quad (1)$$

式中, $R=N_A k$ 为气体常数, N_A 为阿伏伽德罗常数, $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 为玻尔兹曼常数, x_i 为原子分数, n' 为元素数。对于等原子比合金, $x_i=1/n'$, 即:

$$S_{\text{mix}} = -R \ln(1/n') = R \ln n' \quad (2)$$

从式(1)和(2)可以看出, 混合熵会随着元素数的增加而增加, 各元素原子分数的差异也会影响熵值。同时, 熵值的增加会改变合金体系的自由能, 从而影响合金的相稳定性, 公式如下:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (3)$$

ΔH_{mix} 为混合焓, ΔS_{mix} 为混合熵, T 为开尔文温度。Yeh 等学者^[19]曾提出, 在高熵合金中, 固溶体相被认为是通过它们的高构型熵来稳定的。换句话说, 它们的混合焓以及它们的非构型混合熵可以忽略不计。在这种情况下, 吉布斯自由能的变化仅是由于构型熵的变化而引起的。

Otto 等学者^[5]评估了构型熵作为单相稳定性预测因子的有用性, 以 CrMnFeCoNi 合金为基础合金, 保持元素总数不变, 一次只改变一种元素, 将元素 Co、Cr、Fe 和 Ni 依次替换为 Ti、Mo (或 V)、V 和 Cu, 这些元素在室温下与被替换元素有相同的晶体结构, 以及相似的原子大小和电负性, 理论上这些合金的构型熵基本保持不变。如果构型熵是相稳定性的主要因素, 这些新元素替代的合金也应该是单相固溶体。有趣的是, 除 CrMnFeCoNi 合金外, 所有新元素替代合金均是含有金属间化合物的多相

微观结构, 这说明在确定 CrMnFeCoNi 合金微观结构状态时存在比高构型熵更重要的影响因素。

从上述构型熵的计算可知, 等原子比 CrMnFeCoNi 合金的相稳定性与总自由能的最小化一致, 自由能则主要受构型熵的调控。同时, 合金元素配比的差异会导致合金体系构型熵的改变, 进而影响合金的相稳定性。然而, 随着对高熵合金相稳定性研究的深入, 构型熵的限制性也体现出来, 只有合金是理想固溶体时, 构型熵对自由能的贡献才占主导地位。当体系中存在多相时, 构型熵的作用会被弱化, 不再是影响相稳定性的主要因素。

1.1.2 SFE 对相稳定性的影响

SFE(stacking faults energy)指层错结构和正常堆垛结构之间的能量差。相转变的过程中往往伴随着晶体结构的改变, 如钢中常见的马氏体转变, 是 fcc 结构奥氏体切变为 bcc 结构马氏体。SFE 是两相转变的关键, 只有当 SFE 达到相应的范围时才能触发两相转变, 这也是在合金的设计过程中探究 SFE 对相稳定性的意义所在。

CrMnFeCoNi 体系中 5 种元素分别具有不同的晶体结构和 SFE, 因此可以改变元素配比来调控合金体系的总 SFE。A. J. Zaddach 等学者^[20]以 Ni 为基础元素, 首先按照等原子比的方式依次添加 Fe、Cr、Co 和 Mn 元素, 形成二元到五元的合金体系, 其次继续改变等原子比五元体系中 Cr 和 Ni 的含量以形成非等原子比 CrMnFeCoNi 体系合金, 并测量不同体系的 SFE。通常认为发生 TRIP 效应的 SFE 范围要小于 20 mJ/m^2 , 发生 TWIP 效应的范围为 $20 \sim 40 \text{ mJ/m}^2$ ^[21]。如图 1a 所示, 随着主元数的增加, 5 种合金体系的 SFE 逐渐降低, 等原子比五元合金的 SFE 达到最低值, 但并未达到触发 TRIP 效应的 SFE 范围。而有趣的是, 如图 1b 和表 1 所示, 随着 Ni 的含量减到 14at%, 合金体系的 SFE 会继续降低, 达到触发 TRIP 效应的 SFE 范围。显然, 在 CrMnFeCoNi 体系中通过降低 Ni 元素或增加 Cr 元素的含量来调控合金体系的 SFE 是可以实现相转变的。

Li 等学者^[14]调控 Fe、Mn 和 Ni 元素含量, 使用 CALPHAD 的方法计算 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 和 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{40-y}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_y$ 的 SFE, 探究了成分配比对于相稳定性的影响。图 2 为两种合金体系的 fcc 与 hcp 结构的自由能差随 Mn 或 Ni 含量的改变趋势。 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 合金的 $\Delta G^{\text{fcc-hcp}}$ 随 Mn 含量的降低而降低, 在 30at% Mn 含量下发生了马氏体转变, 合金由 fcc 单相转变为 fcc 和 hcp 双相结构; 相似的趋势也在 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{40-y}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_y$ 体系中呈现, 当 Ni 含量为 6at%

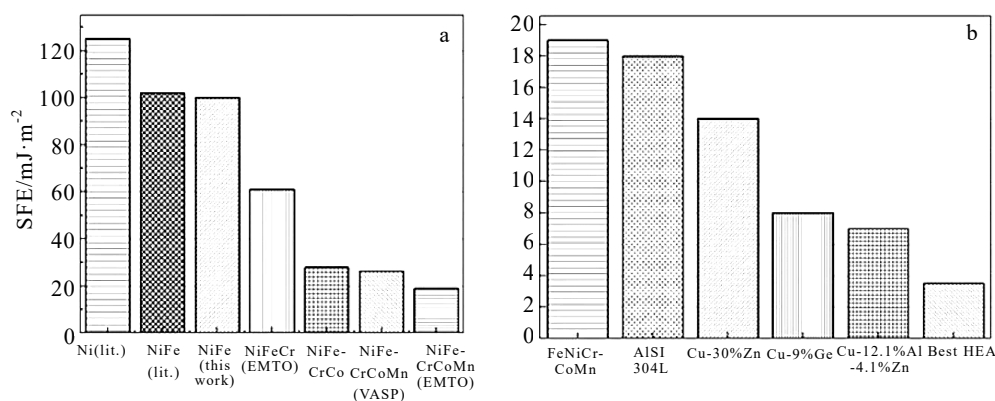


图 1 CrMnFeCoNi 体系中主元数对 SFE 的影响以及与不同合金的 SFE 对比

Fig.1 Influence of principal element number on SFE in CrMnFeCoNi system and SFE comparison of different alloys^[20]

表 1 非等原子比高熵合金的 SFE

Table 1 SFE of non-equiatomic CrMnFeCoNi high entropy alloys^[20]

Alloy	SFE/ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
$\text{Ni}_{26}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{14}\text{Co}_{20}\text{Mn}_{20}$	57.7
$\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{17}\text{Co}_{20}\text{Mn}_{20}$	19.7
$\text{Ni}_{14}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{26}\text{Co}_{20}\text{Mn}_{20}$ (Best)	3.5
$\text{Ni}_{14}\text{Fe}_{21.5}\text{Cr}_{21.5}\text{Co}_{21.5}\text{Mn}_{21.5}$	7.7

时, 合金中出现 fcc 和 hcp 两相。同时间隙原子 C 可在 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 四元体系中小范围增加体系的 SFE, 保证在获得 TRIP 效应的同时触发 TWIP 效应^[14]。

T. F. Zheng 等学者^[22]探究了 $\text{Co}_x\text{Ni}_{40-x}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}$ ($x=10\text{at}\%$, $20\text{at}\%$, $30\text{at}\%$) 合金中 Co 含量对合金 SFE 的影响, 结果表明合金的 SFE 会随着 Co 浓度的增加而降低, 导致层错产生, 进一步激活位错、孪晶和马氏体相变等多种塑性变形机制。

当然, 无论是触发 TRIP 效应还是 TWIP 效应, 合金的 SFE 都是实现这 2 种效应的前提之一, 因此在前期对于不同成分合金 SFE 的计算是准确且快捷获得 TRIP 或 TWIP 效应的关键。目前对于 SFE 的计算可采用热力学模型^[23]、X 射线衍射^[24-25]以及基于透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 观察的位错分析计算^[16]等几种常用的方法。

从成分设计与 SFE 的关系来看, Cr、Mn、Co 和 Ni 这 4 种元素以及间隙 C/N 原子会不同程度地影响合金体系的 SFE, Mn 和 Ni 是 CrMnFeCoNi 体系 SFE 的重要贡献元素, 调控 Mn、Ni、Co 和 Cr 的含量可以有效改变合金体系的 SFE。合金的成分

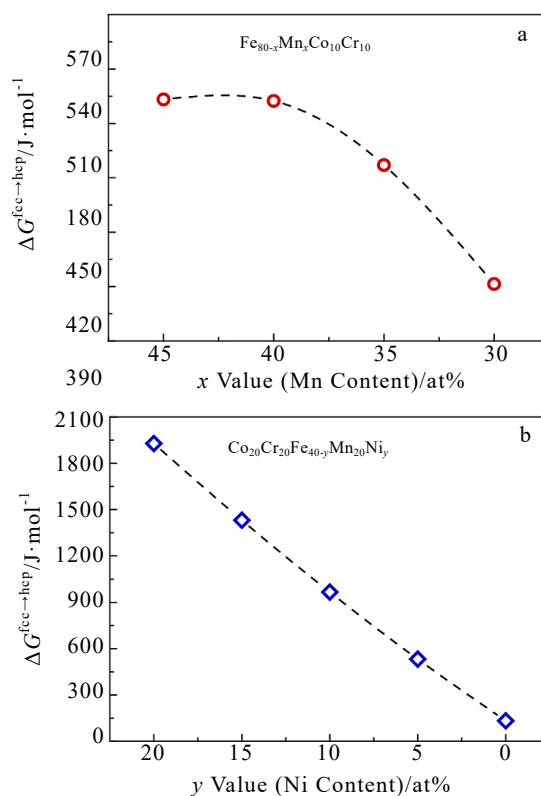


图 2 fcc 和 hcp 结构之间的自由能差

Fig.2 Free energy difference between fcc and hcp structures^[14]

设计为引入 TRIP 和 TWIP 效应提供了可行的手段, 而前期 SFE 的计算可以帮助确定合金成分的配比。

1.1.3 VEC 对相稳定性的影响

价电子浓度 (valence electron concentration, VEC) 是各元素价电子数乘以原子分数的累加。通常与电负性 (χ) 一起被用于预测新相形成的可能性, 合金

在仅形成固溶体相的条件下, VEC 是控制高熵合金中相结构形成的主要因素^[26]。VEC ≥ 7.8 时, fcc 相是稳定的; 而 VEC ≤ 6.87 时, bcc 相是稳定的; $6.78 \leq \text{VEC} \leq 7.8$ 时, fcc 和 bcc 相以混合相的形式存在^[27]。表 2 是 CrMnFeCoNi 体系中不同成分配比下合金的 VEC 与相组成, 图 3 是依据 VEC 值划分的相分布区域, 实线部分表示不同 VEC 下 fcc 和 bcc 相的分布区域^[29]。可以看出, 成分差异会导致 VEC 值发生改变, 从而影响合金中相的形成。

CrMnFeCoNi 体系中, Cr($\chi=1.66$)、Mn($\chi=1.55$)、Fe($\chi=1.83$)、Co($\chi=1.88$)、Ni($\chi=1.90$) 几种元素的电负性值相近, 所以这 5 种元素电负性差对相稳定性的影响较小。而 C($\chi=2.6$)、N($\chi=3.1$) 原子与主元元素的电负性差较大, 当间隙原子进入晶格间隙位置, 与其第一相邻的合金主原子之间的共价电子会集中在间隙原子附近, 使主原子的平均价电子减少, 这会导致与间隙原子第一和第二相邻的主原子之间的化学键强度低于不加间隙原子的合金, 从而使间隙高熵合金中原子之间的键强度减弱, 局部主原子间的间距增大, 导致大的晶格畸变^[16]。

表 2 不同成分配比高熵合金的 VEC 和相

Table 2 VEC and phase of high entropy alloys with different composition ratios^[29]

Alloy	VEC	Phase	References
Co _{1.5} Cr _{0.5} FeMn _{0.5} Ni	8.44	fcc	[28]
CoCrFeMnNi	8	fcc	[5]
Co _{0.5} CrFeMn _{1.5} Ni	7.8	fcc+IM	[28]

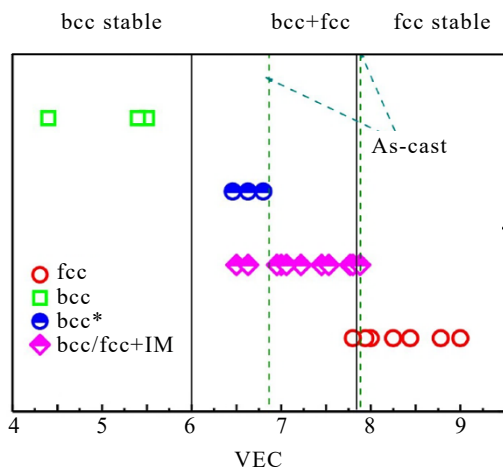


图 3 VEC 与热处理后相稳定性的关系

Fig.3 Relationship between VEC and phase stability after heat treatment^[29]

Qin 等学者^[30]探究 VEC 和 χ 2 个参数对于合金 (AlCoCrFeNi)_{100-x}C_x 相稳定性的影响。当具有高 VEC 或高 χ 的原子掺入基体时, 原子间作用力增加并使原子间的距离减小, 促进了 fcc 相 (具有高原子密度) 的形成。当在基体中加入低 VEC 或低 χ 的原子时, 原子间作用力会减小, 原子间距离增加, 促进了 bcc (低原子密度) 相的形成。可以将 2 个参数结合起来评估 C 原子对该合金体系相稳定性的影响, 公式如下:

$$f' = A \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i + B \sum_{i=1}^n c_i (\chi)_i \quad (4)$$

式中, f' 为原子间作用力, $A \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i$ 代表 VEC 对原子间作用力的影响; $B \sum_{i=1}^n c_i (\chi)_i$ 为 χ 对原子间作用力的影响。结果表明, 该合金的 VEC 随着 C 含量的增加而降低, 但 χ 会随着 C 含量的增加而增加, 并在相选择过程中起主要作用, 所以原子间作用力也随之增加, 从而促进 fcc 相的形成。

此外, 热处理温度对相稳定性也有影响。Ma 等学者^[31]通过检验淬火温度对非等原子比 Fe_xCo₆Ni₃₀-Cr₂Mn_{62-x} ($x=20 \sim 45$) 合金相稳定性的影响, 发现模拟所得的相结构和实验测得的相结构不同。预测结果表明淬火温度在 900 K 以上时合金呈现 fcc 单相, 随着淬火温度降低到 300 K 时出现三相区域 fcc+bcc+ σ , 而在 300~900 K 之间呈现 fcc+bcc 两相。预测结果与实验得到的单相 fcc 结果不符, 他们推断多相产生的原因是在不同淬火温度下保留的。

简而言之, CrMnFeCoNi 体系高熵合金的相稳定性可通过改变合金的构型熵、SFE 和 VEC 等参数来调控, 而成分设计则是改变这些参数最有效的手段。

1.2 成分设计与孪晶诱导塑性效应

钢中对 TWIP 效应特征的描述是: 本征层错能的量级很低, 低 SFE 会导致孤立的层错和变形孪晶的形成, 从而降低了位错的平均自由程。可以看出合金体系的 SFE 是触发 TWIP 效应的基本条件之一, 因此通过成分设计调控 CrMnFeCoNi 合金体系的 SFE, 同样能够发生 TWIP 效应。并且孪生应力与 SFE 会相互影响, 关系如下^[32]:

$$\sigma_T = K \left(\frac{\gamma}{Gb} \right)^{1/2} \quad (5)$$

其中, K 为常数, b 为柏氏矢量, G 为切变模量, γ 为 SFE。在变形过程中, SFE 的降低也会降低孪生临界应力。

除此之外, 变形条件 (变形温度、应变速率等) 的改变也可以使合金的流变应力达到孪生应力临界

值,从而触发 TWIP 效应^[32]。图 4 显示了 CrMnFeCoNi 的 SFE 随温度的变化趋势,发现 SFE 会随着变形温度的降低而降低,从而触发 TWIP 和 TRIP 效应。温度的改变会影响合金中磁性、晶体结构以及应变能,这些因素是 SFE 随温度变化的主要原因^[33]。此外, Li 等学者^[34]对 Al_{0.6}CoCrFeNi 合金进行拉伸试验时,发现随着变形温度由 293 K 降低到 77 K,孪生应力会降低 1/2 左右,这会使低温下 TWIP 效应更易发生。

通常认为变形过程中应变速率的增加与变形温度的降低具有等效的作用,应变速率($\dot{\epsilon}$)与变形温度(T)的关系可由 Zener-Hollomon 参数(Z)表示^[35]:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT) \quad (6)$$

式中, Q 为自由能, R 为气体常数。从式(6)中可以看出,提高应变速率和/或降低变形温度都可以提高 Z 值,而 Z 值越大则越有利于变形孪晶的生成,并且孪生应力也会随应变速率的升高而降低^[36]。Z. W. Wang 等学者设计了一种高 SFE (79 mJ/m²)的 fcc 合金,通过提高合金的应变水平成功引入了变形孪晶,形成了 TWIP 效应^[37]。此外, Y. Deng 等学者^[38]也发现 Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ 非等原子比合金在变形过程中,当真应变<10%时,合金变形主要以位错滑移进行;当真应变>10%时,变形孪晶会被激活,同样证明变形条件对变形孪晶的影响。

在 CrMnFeCoNi 合金体系中, TWIP 效应的激活除依赖于 SFE 外,还受到变形温度和变形速率的影响。因此,通过成分设计来引入 TWIP 效应时,不仅要考虑合金配比对 SFE 的调控,还要注意变形条件的影响。

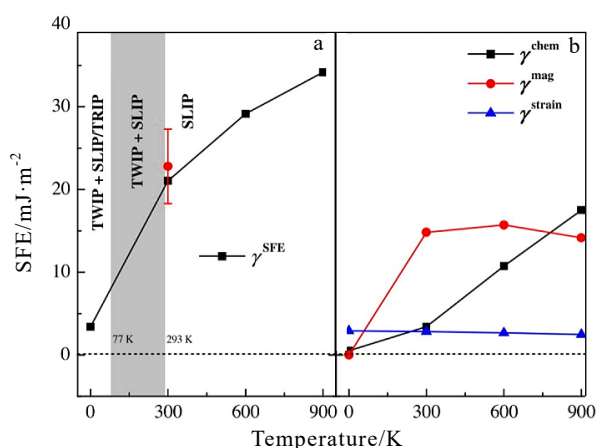


图 4 CrMnFeCoNi 高熵合金 SFE 随温度的变化

Fig.4 SFE of CrMnFeCoNi high entropy alloy change with temperature^[33]

1.3 间隙碳/氮原子对合金的影响

目前,在 CrMnFeCoNi 体系中研究较多的是 C 和 N 2 种间隙原子。与主元元素相似,间隙原子也会引起合金体系 SFE、VEC 和电负性的改变;但相较之下,间隙原子所带来的间隙固溶强化、第二相析出物、细化晶粒等强化机制更值得关注。

C/N 间隙原子在高熵合金中的固溶度很大程度取决于合金的化学成分和空位度。基于强碳化物形成金属和弱碳化物形成金属的概念^[39],可以预测含 C 高熵合金的形成趋势:① 在低碳含量下 ($C < 1.1\text{at}\%$),碳原子完全溶解于固溶体中;② 随着碳含量的增加,在晶格间隙中的溶解度达到饱和,游离的碳与强碳化物形成元素(如 Cr)形成析出物;③ 当碳含量超过 10at%时,未溶解的碳多以无定形碳的形式存在。与 C 原子(半径为 0.170 nm)相比, N 原子(半径为 0.155 nm)的尺寸相对较小,氮化物的析出动力学相对较慢,也使得 N 在许多高熵合金中的溶解度有超过 C 的趋势^[40-41]。图 5 为 N 在 CrMnFeCoNi 合金中的溶解趋势,可以看出 N 的最高溶解度约为质量分数 0.18%,并随着温度的降低而迅速降低。显然,后续热处理温度也会影响 C/N 原子在合金中的固溶度。N. D. Stepanov 等学者^[42]也报道了类似的现象,在 1200 °C 退火时, C 在等原子比 CrMnFeCoNi 合金中饱和固溶度为 1.38at%~1.55at%;而在 800 °C 退火时, C 在合金中的饱和固溶度为 0.15at%~0.46at%。

众所周知,合金的晶粒越细小则会晶界越多,晶界含量的提高会阻碍位错的运动,有效提高合金的强度和塑性。C/N 间隙原子的加入一方面促进固液界面前沿的成分过冷,抑制晶体生长;另一方面,析出物和第二相也会阻碍晶粒的生长,达到细化晶粒的作用^[43]。目前大部分高熵合金的制备多采用真空熔铸法,像添加晶粒细化剂以及超声波细晶等方式很难实行。而在成分设计方面,利用间隙原子细化高熵合金晶粒是非常有效的手段。

1.4 SRO 与成分设计的关系

1.4.1 高熵合金中影响 SRO 的因素

短程有序(short-range orderings, SROs)通常被认为是一种热诱导的极小浓度波动,与化学对直接相关。在二元 A-B 合金中,当体系的能量有利于形成 A-B 对,且 A-B 对的团簇仅持续几个原子间距离,不足以形成化合物时,则合金呈现了 SRO。SRO 已经在 Cu-Mn、Ni-Cr 等二元系统中被广泛观察到,并会显著影响二元合金的结构稳定性和力学性能^[44]。如 Cu-Mn 合金中 SRO 被证明能够促进位错的平面滑移,

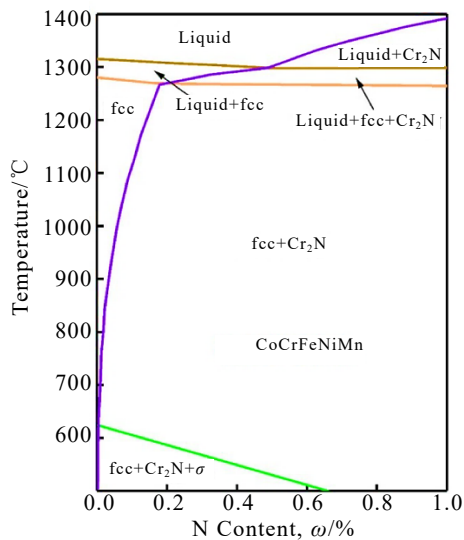


图 5 CoCrFeMnNi-N 合金的计算相图

Fig.5 Calculated phase diagram of CoCrFeMnNi-N alloys^[16]

提高合金的加工硬化率^[45]。Gerold 等学者^[46]提出的“滑移面软化”机制解释了 SRO 在 fcc 金属中能够促进位错的平面滑移的原因。在高熵合金的早期研究中,通常认为高熵合金的各组成元素随机分布在可用的晶格位置上。然而,近期研究发现高熵合金并不是理想的无序状态,许多高熵合金中存在 SRO,并且 SRO 会影响它的机械与物理性能^[44,47]。

由于高熵合金元素的复杂性,合金中存在多种局部亚结构,很难区分有序结构与亚结构之间的界限。因此,高熵合金中的 SRO 被描述为化学或拓扑偏离原子间尺度的随机性、不足以形成纳米级沉淀物的状态^[44]。从热力学角度来看,形成 SRO 的驱动力可能来自多个方面,例如局部应变的波动、键合状态、电子和磁性的相互作用。但高熵合金通常具有大的晶格畸变,这会导致局部应变能的波动变得很明显。一些区域的初始应变能远高于平均水平,处于亚稳态,倾向于向更稳定的状态转变。这些区域中的原子则在局部初始应变能的驱动下重新排列,形成 SRO^[44]。此外,键能是影响 SRO 形成的重要因素,键能越高,越容易导致 SRO 的形成。尤其是 C 和 N 等小尺寸间隙原子会促进高熵合金中 SRO 的形成,一方面是它们与碳/氮化物形成元素生成强键,如 Mn-C^[48];另一方面是 C/N 原子会占据碳/氮化物形成元素包围的间隙位置,造成大的晶格畸变,形成局部 SRO 结构^[44]。值得注意的是,在 CrMnFeCoNi 合金体系中 5 种元素的尺寸相近

(Cr(0.1249 nm)、Mn(0.1350 nm)、Fe(0.1241 nm)、Co(0.1251 nm)、Ni(0.1246 nm)),晶格畸变相对较小,但也发现了 SRO。文献[49]揭示其原因为:一方面是三元 NiCoCr 和四元 FeCoNiCr 系统的电子密度有利于降低形成能量来形成 SRO;另一方面是 Ni、Fe 和 Co 是铁磁性的,而 Cr 和 Mn 是反铁磁性的,它们自旋方向不同,Cr 和 Mn 的添加倾向于形成有序的 L1₂ 结构。

1.4.2 SRO 对高熵合金性能的影响

图 6 显示了 SRO 与不同变形载体的关系:① SRO 可以影响位错滑移阻力,位错运动会破坏有序结构并产生正能量界面,这需要额外的应力来向前移动位错,提高了支配位错运动有效摩擦阻力的能垒。同时,SRO 程度的增强也会改变位错滑移路径,进而影响位错的相互作用和储存,最终改变高熵合金的延展性和强度。② SRO 的存在可以改变合金的 SFE。在具有 SRO 的合金中通过剪切位移产生堆垛层错不仅改变了合金堆垛顺序,而且还改变堆垛层错平面附近的有序状态^[44]。有序状态的改变会破坏局部化学秩序并导致 SFE 提高,文献[47]也发现 SFE 随 SRO 增加而增大。③ 局部有序状态也与亚稳态母相和转变相之间的能量差密切相关,这会影

响 TRIP 效应的发生^[44]。本节从成分设计的角度介绍了 CrMnFeCoNi 体系高熵合金引入其它强化机制的方法,讨论了调控元素的配比和添加间隙原子对合金体系的构型熵、SFE、VEC 等参数的影响。分析了通过成分设计在 CrMnFeCoNi 体系中触发 TRIP 效应、TWIP 效应以及引入间隙强化、析出强化、细晶强化等强化机制的可行性。

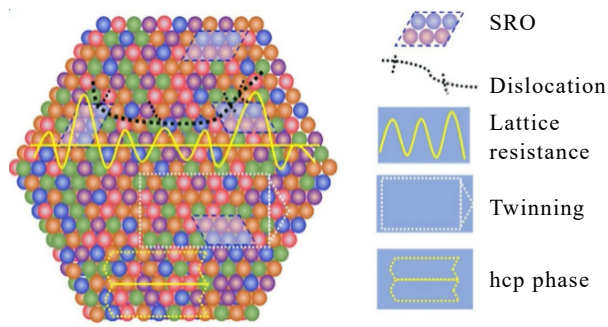


图 6 典型 fcc 高熵合金中 SRO 和不同变形载体之间相互作用的示意图

Fig.6 Schematic illustration of the interplay between SROs and different deformation carriers in a representative fcc HEA^[44]

2 CrMnFeCoNi 合金的微观结构

通过成分设计可以改变合金的构型熵、SFE 和 VEC 等参数,影响材料的物理性能,并反映在高熵合金的微观结构和力学性能上。因此,了解高熵合金微观结构的变化有助于优化调控合金成分配比以及分析合金强化机制。本章节将分析合金未发生拉伸变形时,调控元素配比以及添加 C/N 间隙原子对 CrMnFeCoNi 体系合金的相结构、析出物、晶粒尺寸等微观结构的影响。

2.1 成分设计与相结构

2.1.1 非等原子比设计对合金相结构的影响

对于未发生塑性变形的等原子比 CrMnFeCoNi 高熵合金,在经过均匀化退火后其微观结构多以单相 fcc 和退火孪晶为主^[40]。通过调控等原子比 CrMnFeCoNi 合金中 Mn、Ni、Fe 3 种元素的比例成功设计出具有 fcc 和 hcp 的双相合金,表 3 显示了在相同的热机械处理工艺下,不同成分配比的 CrMnFeCoNi 高熵合金的相结构。从表 3 可知,不同于等原子比 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ 合金的单相 fcc 显微结构,非等原子比成分的 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{24}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ 、 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ 和 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 合金具有 fcc 和 hcp 双相结构。有趣的是, $\text{Cr}_2\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{40}\text{Co}_5\text{Ni}_{26}$ 、 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ 和 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{11}$ 几种非等原子比合金仍保持 fcc 单相,这充分表明 CrMnFeCoNi 体系合金有较宽的单相 fcc 成分设计范围,也为以单相结构为研究方向的 CrMnFeCoNi 体系合金提供更广泛的思路。

结合不同成分配比 CrMnFeCoNi 合金的微观表征结果,可以更直观地呈现非等原子比设计理念对该体系合金相结构的影响。图 7 是均质化 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}$ -

$\text{Fe}_{40-x}\text{Co}_{20}\text{Ni}_x$ ($x=0, 6, 20$) 合金的 XRD(X-ray diffraction)图谱。当 Ni 含量从 20at% 下降至 6at% 时,合金从单相 fcc 转变为具有 6vol% hcp 相的双相结构。随着 Ni 含量逐渐降低到 0, hcp 相所占的体积分数也上升到 69vol%^[50],表明合金中 Fe 和 Ni 配比的改变可以引发 CrMnFeCoNi 体系合金中的相转变。

相较之下,图 8a 和 8b 是针对非等原子比单相 $\text{Cr}_2\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{40}\text{Co}_5\text{Ni}_{26}$ 合金进行的 EBSD(electron backscatter diffraction)和 XRD 分析,在该成分配比下合金未发现相分离,并且完全由 fcc 相组成的单相结构。图 8c 和 8d 是对 $\text{Cr}_9\text{Mn}_{45}\text{Fe}_{37}\text{Co}_9$ 合金进行的 EBSD 和 XRD 的分析结果,均匀态合金只含有 fcc 单相组织,且 XRD 图谱也仅检测出 fcc 相的衍射峰。铸态条件下合金的 XRD 图谱显示有单个非常微弱 hcp 相的衍射峰(图 8d),而在光学显微镜和 EBSD 图中并没有观察到 hcp 相的存在^[52]。

针对 CrMnFeCoNi 合金体系进行主元素配比的调控,可以改变原本单相 fcc 结构,成功获得 fcc 和 hcp 双相结构,这验证了成分设计的可行性。

2.1.2 C/N 间隙原子对合金相结构的影响

C/N 间隙原子对合金相结构的影响主要取决于其对合金体系 SFE 的改变,表 4 罗列了 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{-Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 合金体系在不同 C 或 N 含量下的相结构。从表 4 中可以看到,相同的工艺条件下,随着 C 和

表 3 部分非等原子比 CrMnFeCoNi 高熵合金的晶体结构

Table 3 Crystal structures of some non-equiatomic

CrMnFeCoNi high entropy alloys			
Alloy	Microstructure	Ref.	
$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$	fcc, AT	[14]	
$\text{Cr}_2\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{40}\text{Co}_5\text{Ni}_{26}$	fcc, AT		
$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{24}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$	fcc, hcp		
$\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{45}\text{Fe}_{35}\text{Co}_{10}$	fcc, AT		
$\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{10}$	fcc, AT		
$\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$	fcc, hcp	[50]	
$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$	fcc, hcp		
$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}$	fcc, hcp		
$\text{Cr}_2\text{Mn}_{60-x}\text{Fe}_x\text{Co}_6\text{Ni}_{30}$ ($x=22,27,32,37,42$)	fcc	[31]	
$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$	fcc	[51]	
$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{11}$	fcc		

Note: AT-annealing twins

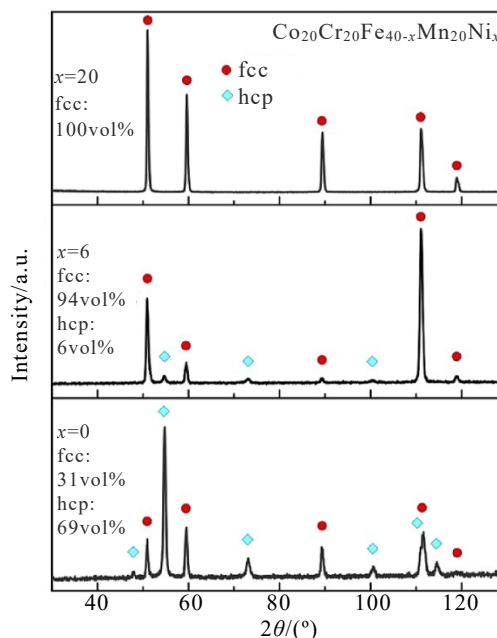


图 7 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ 合金的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of homogenized $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{40-x}\text{-Mn}_{20}\text{Ni}_x$ ^[50]

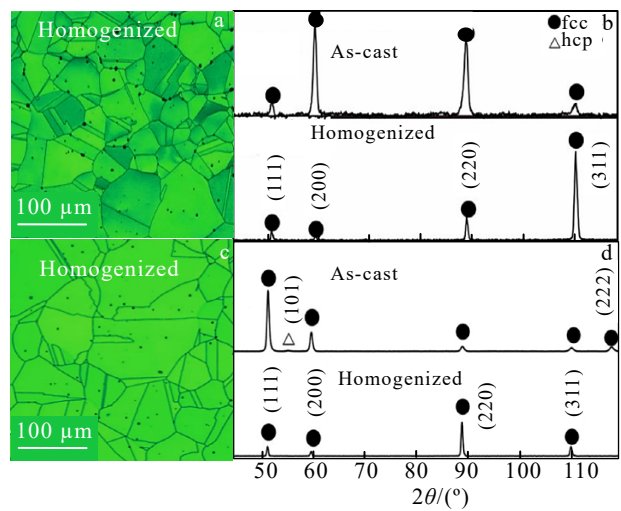


图 8 $\text{Cr}_2\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{40}\text{Co}_5\text{Ni}_{26}$ 和 $\text{Cr}_9\text{Mn}_{45}\text{Fe}_{37}\text{Co}_9$ 合金的 EBSD 图和 XRD 图谱

Fig.8 EBSD (a, c) and XRD (b, d) patterns of $\text{Cr}_2\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{40}\text{Co}_5\text{Ni}_{26}$ (a, b) and $\text{Cr}_9\text{Mn}_{45}\text{Fe}_{37}\text{Co}_9$ alloys (c, d)^[52]

N 含量的增加, 该合金中的 hcp 相含量逐渐减少, 直至完全变为单相 fcc 结构。例如 $\text{Co}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{48.5}\text{Co}_{10}\text{C}_{0.5}\text{N}_{1.0}$ 合金^[53], 即使在退火的状态下也未发现 hcp 相的存在, 而在未掺杂间隙原子的 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 中, 相同的退火工艺下 hcp 相的含量可达 37%。Zhang 等学者^[53]认为间隙 N 原子的加入提高

了该体系合金的 SFE, 抑制了 TRIP 效应的发生。说明调节 C/N 间隙原子的含量可以改变体系的 SFE 并调控 hcp 相的含量, 这也为 TRIP 和 TWIP 双效应的同时引入提供了新思路。

图 9 是 $(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{100-x}\text{N}_x$ 合金在变形前均匀化和 900 °C 退火后的 EBSD 图。由图 9a 和 9b 可以看出 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 在均匀化和 900 °C 退火后的晶体结构均由 fcc(austenite) 和 hcp(ϵ -martensite)组成, 其中 2 种热处理状态下 hcp 相的面积分数分别为 47%和 34%^[54]。图 9c 和 9d 为相同的热处理条件下 $(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{97.4}\text{N}_{2.6}$ 的 EBSD 图, 晶体结构只有单一的 fcc 相, 这表明 2.6at%N 的加入会抑制 hcp 相的形成, 有利于合金形成单相结构。

图 10a 和 10c 显示了 0.5at%C 掺杂 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 合金在均匀化和再结晶退火处理后的显微结构。未掺杂 C 原子的 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 材料具有 fcc 和 hcp 双相结构, 其 fcc 相分数为 72%, hcp 相分数为 28%^[57]。当加入 0.5at% C 时, 均匀化和退火状态下的 hcp 相分数均降低到 1%以下, fcc 相为主要相。

在 CrMnFeCoNi 合金中通过非等原子比设计和加入间隙 C/N 原子的方法可以引入其它相或者诱发 TRIP 和 TWIP 效应, 以此来改变原始合金的晶体结构。不同成分配比下的合金会表现出不同的相结构, 这也验证了成分设计策略的有效性。

表 4 不同 C、N 含量下的 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 合金体系的原始晶体结构

Table 4 Original crystal structures of $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ alloy systems with different C and N contents			
Alloy	Processing	Initial microstructure	Ref.
$\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$	AC, HR(900 °C, 50%), Homo(1200 °C, 2 h, WQ)	fcc(72%), hcp(28%)	[55]
$\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{49.5}\text{Co}_{10}\text{C}_{0.5}$		fcc, hcp(0.3%)	
$\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$		fcc(63%), hcp(37%)	
$(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{99}\text{N}_1$	AC, AF(1200 °C), HR(1000 °C, 50%), Homo (1200 °C, 2 h), CR(60%), An(900 °C, 3 min, WQ)	fcc	[56]
$(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{98.2}\text{N}_{1.8}$		fcc	
$\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$	AC; AF(1200 °C), HR(1050 °C→900 °C, 50%), Homo (1200 °C, 2 h, WQ)	fcc, hcp(47%)	[54]
$(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{97.4}\text{N}_{2.6}$		fcc	

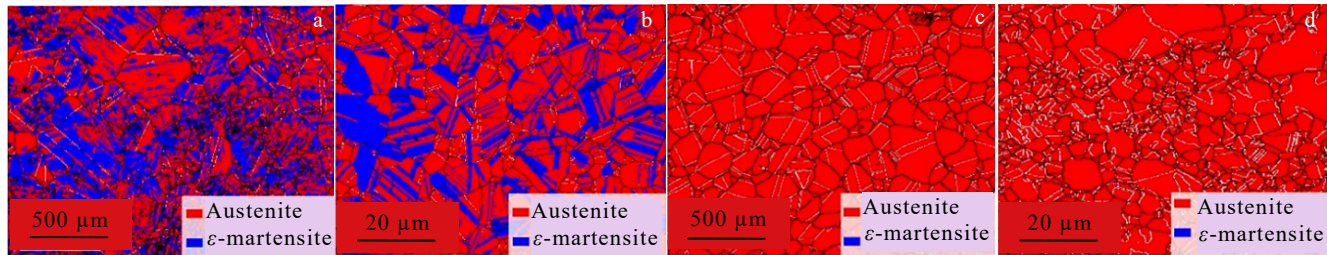
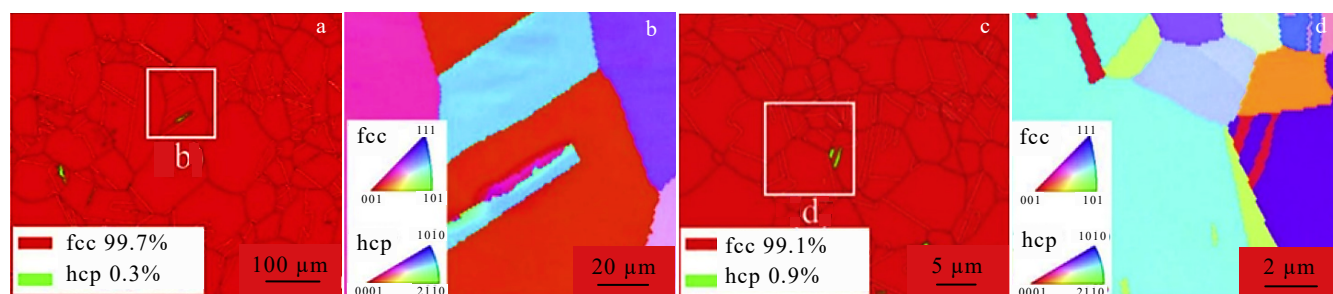


图 9 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 和 $(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{97.4}\text{N}_{2.6}$ 变形前的 EBSD 图

Fig.9 EBSD maps of the $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ (a, b) and $(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{97.4}\text{N}_{2.6}$ (c, d) alloys before deformation^[54]: (a, c) homogenized, and (b, d) annealed at 900 °C

图 10 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 合金体系的显微组织Fig.10 Microstructures of as-homogenized (a, b) and recrystallization annealing treated (c, d) $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ alloy^[55]

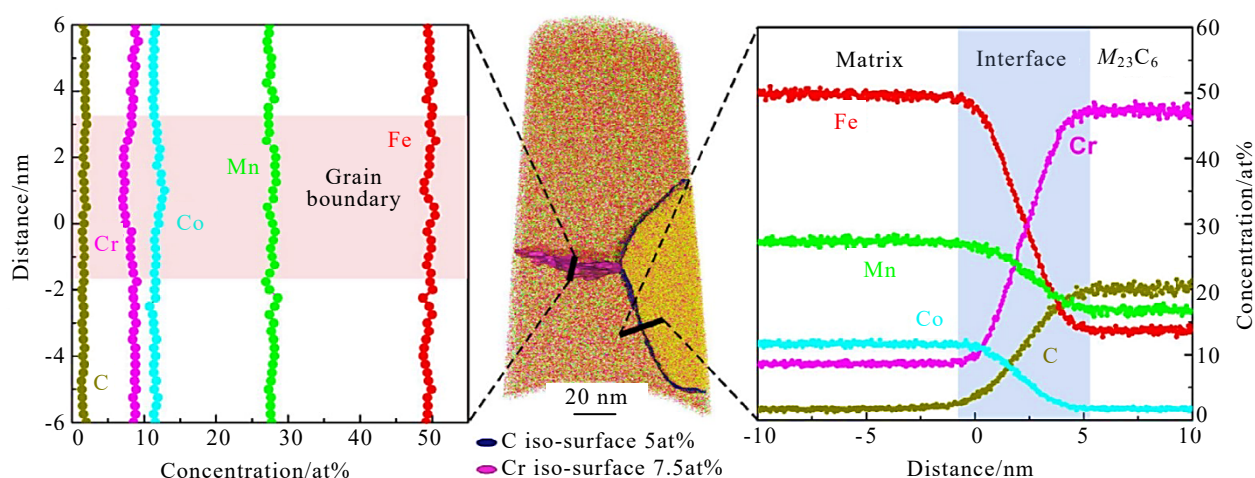
2.2 碳/氮含量对合金微观结构的影响

当间隙 C/N 原子含量超过合金的固溶度时, 游离 C/N 原子会与强碳/氮化物形成元素结合, 导致合金的偏析与沉淀, 而不同合金体系下析出物的种类与含量的也有差异。

目前在 CrMnFeCoNi 体系合金中观察到的碳化物主要有 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 2 种。图 11 是依据 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{49.5}\text{Co}_{10}\text{C}_{0.5}$ 合金的原子探针层析(atomprobe tomography, APT)三维重构图, 用来分析该合金中碳化物的成分分布。APT 显示析出相的成分为 47.16at%Cr、17.82at%Mn、13.64at%Fe、1.92at%Co 和 19.46at.%C, 其成分和 fcc 结构 $M_{23}C_6$ 碳化物(M : Cr、Mn、Fe、Co)相对应。由图 11 可知, 碳化物在形核与长大过程中可能从晶界吸收比晶粒内部更多的 Cr, 从而形成以 Cr 的轻微消耗为特征的晶界^[58]。

在 $(\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{C}_x$ 合金中检测到 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 碳化物, 两者有相似 Cr(73at%~

78at%)、Mn(10.2at%~12.5at%)、Fe(6.4at%~8.8at%) 和 Co(3.3at%~4.2at%)的含量, 但 M_7C_3 的 Ni 含量为 1.3~1.8at%, $M_{23}C_6$ 的 Ni 含量为 3.1~3.5at%, 说明 M_7C_3 比 $M_{23}C_6$ 含有更高的 C 含量^[42]。图 12b 也说明在相同的合金体系中, C 浓度的差异会导致 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 含量不同。此外, 合金成分的不同也会导致两种碳化物成分的差异, 图 12a 是 CrMnFeCoNi 合金体系中主元元素对 C 在 fcc 相中的平衡固溶度的影响, 其中 Mn 是促进 C 固溶的元素, C 的平衡固溶度会随着 Mn 含量增加而增加。但 Cr 是该合金体系中强碳化物形成元素, Cr 元素将降低 C 在 fcc 相中的平衡固溶度, 且 Cr 和 Mn 同时存在时 Cr 会减弱 Mn 的作用^[59]。Klimova 等学者^[40]在探究 N 对等原子比 CrMnFeCoNi 合金力学性能的影响时, 发现 N 含量在 0.5at%~1.0at%时, 合金仅有单相 fcc。当 N 含量增加到 2.0at%时, 合金中形成约 1%的 Cr_2N 析出物。可以看出 CrMnFe-

图 11 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{49.5}\text{Co}_{10}\text{C}_{0.5}$ 合金的 APT 三维重构图和界面元素分布Fig.11 APT tip reconstruction and interfacial element distribution of $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{49.5}\text{Co}_{10}\text{C}_{0.5}$ alloy^[58]

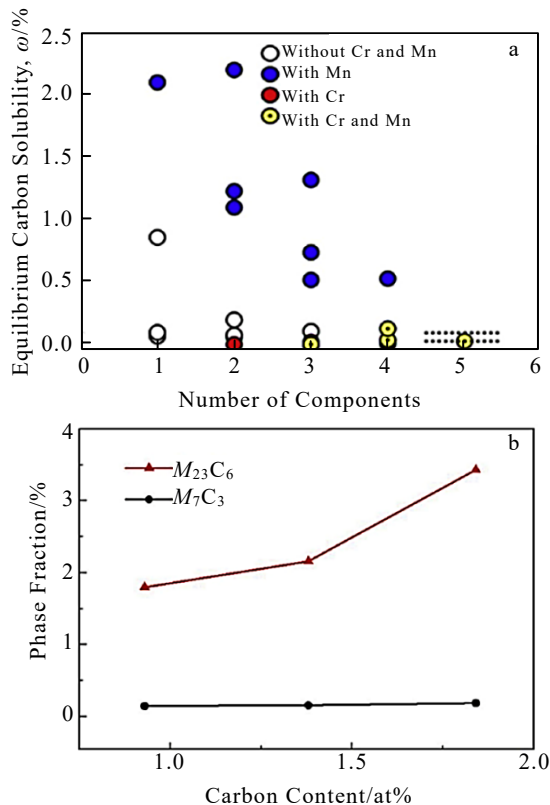


图 12 主元数对 C 元素平衡溶解度的影响以及碳含量对 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 含量的影响

Fig.12 Influence of principal element number on the equilibrium solubility of C (a) [42] and the influence of carbon content on the contents of M_7C_3 and $M_{23}C_6$ (b) [59]

CoNi 体系合金成分的差异以及 C、N 的含量都会对析出物的种类和含量造成影响，这意味着通过调控成分就可以实现第二相的引入。

2.3 C/N 间隙原子对合金晶粒尺寸的影响

如 1.3 节所介绍，间隙 C/N 原子在合金中可以起到细化晶粒的作用，从表 5 可知，在相似的热处理条件下，合金的平均晶粒尺寸会随着 C/N 含量的

增加而减小。对于 C/N 原子细化晶粒的原因目前主要有以下两个方面：一是间隙元素引起的额外成分过冷 [60]；二是析出物颗粒抑制再结晶与晶粒长大 [61]。

Liu 等学者 [60] 研究 $\text{CrFeCoNi-}x\text{C}$ ($x=0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$) 体系中 C 含量对铸态合金晶粒尺寸的影响时，发现随着碳含量的增加晶粒尺寸不断减小。实验中只观察到晶界处存在碳化物，而晶粒内部无碳化物颗粒，并且它们是在合金凝固后形成的，说明这些颗粒不作为异质形核点，只在凝固过程中延缓晶粒的长大。通过 TEM 观察到 C 和 Cr 在晶粒固液界面前沿富集，因此有理由认为晶粒细化是由 C 原子在固/液界面前沿的扩散层中产生的成分过冷所引起的。M. Klimova 等学者 [62] 在研究 C 原子对于 CrMnFeCoNi 合金再结晶结构的影响时，发现 C 原子会使再结晶温度升高，细化合金晶粒。这主要是间隙溶质与晶界的强烈相互作用并结合溶质气氛的形成，阻碍了晶界的迁移，导致退火过程中回复和再结晶的能量势垒较高。上述两个研究结果都证明细化晶粒不仅与碳化物有关，固溶体中溶质原子 C 也起到重要作用。

针对析出物所引起的晶粒细化，可由颗粒钉扎效应限制晶粒尺寸来解释，根据 Zener's 公式 [62]：

$$D_z = \alpha \frac{2d}{3F_v} \quad (7)$$

其中， D_z 是晶粒尺寸， α 是标度因子， d 和 F_v 是析出颗粒的尺寸和分数。Peng 等学者 [61] 研究了不同退火温度下 CrMnFeCoNi-1.3C 合金中析出的碳化物状态。随着退火温度从 700、800、900 到 1000 °C 依次增加， $M_{23}C_6$ 的体积分数为 8.2 vol%、8.0 vol%、3.2 vol% 和 2.1 vol%， $M_{23}C_6$ 的平均直径分别为 47、70、100 和 275 nm，同时观测到合金晶粒的尺寸为 0.7、1.2、1.9 和 2.4 μm ，这个结果与公式(7)预测的趋势一致，碳化物尺寸越小体积分数越大，合金晶粒越细。

表 5 不同含量 C/N 间隙原子对合金晶粒尺寸的影响

Table 5 Effect of different content of C/N interstitial atoms on grain size of alloy

Alloy	Interstitial atom/at%	Processing	Grain sizes/ μm	Ref.
$(\text{CrMnFeCoNi})_{100-x}\text{C}_x$	C(0)	AC, Homo(800 °C, 24 h, AC), CR(60%), An(800 °C, 4 h, WQ)	5	[63]
	C(1)		4.6	
	C(3)		3.1	
	C(0)	AC, Homo(1050 °C, 24 h, AC), CR(91%), An(900 °C, 1 h)	11.3	[59]
	C(0.93)		4.5	
	C(1.38)		4	
	C(1.84)		3.2	
$(\text{CrMnFeCoNi})_{100-x}\text{N}_x$	N(0.5)	AC	175±90	[40]
	N(1)		165±75	
	N(2)		135±65	
$(\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10})_{100-x}\text{N}_x$	N(0)	AC, AF(1200 °C), HR(1000 °C, 50%), Homo(1200 °C, 2 h), AR(60%), An(900 °C, 3 min, WQ)	6.2	[57]
	N(1)		5.8	
	N(1.8)		5.3	
	N(2.6)		4.5	

总体而言, 相较于等原子比 CrMnFeCoNi 合金, 按照非等原子比或添加间隙 C/N 原子的方式来设计的 CrMnFeCoNi 合金, 可以更大程度的改变合金的相组成、析出物类型与含量、晶粒尺寸等微观结构, 这不仅证明了成分设计调控显微结构的可行性, 也为进一步调控合金的力学性能提供了更多的可能性。

3 CrMnFeCoNi 合金的力学性能

3.1 不同成分合金的力学性能

力学性能的改善是对成分设计调控显微组织可行性最直观的体现。图 13 是依据近些年 CrMnFeCoNi 体系合金的研究结果绘制的室温拉伸性能数据图。为提高数据的可对比性, 图 13 中选取的合金均采用电弧熔炼和感应熔炼 2 种方式制备。由图 13 可知, 未掺杂 C/N 原子的合金的强-塑性趋势与等原子比 CrMnFeCoNi 合金的相似, 即强度的增加会以牺牲塑性为代价。不难发现, 非等原子比 CrMnFeCoNi 合金要比等原子比 CrMnFeCoNi 合金具有更高的强-塑性平衡点, 这得益于非等原子比设计可以在合金中引入 TRIP 效应。相较于未加 C/N 原子的等原子比 CrMnFeCoNi 合金, C/N 原子的添加会降低合金的塑性, 提高抗拉强度, 这与文献[64]中所预测的结果一致。但仍有部分合金的塑性和强度都会提高,

如 E. G. Astafurova 等学者^[65]在铸态等原子比 CrMnFeCoNi 合金中加入了 0 at%、1 at%和 3 at%的 N 原子, 发现抗拉强度由 684 MPa 增加到 1115 MPa, 延伸率由 55%增加到 59%。同时, 在非等原子比 CrMnFeCoNi 合金中添加 C/N 间隙原子后, 大部分合金打破了强塑性难以权衡的困境, 也意味着含 C/N 非等原子比合金的综合力学性能要优于多数等原子比 CrMnFeCoNi 合金体系。

C/N 含量会直接影响合金的力学性能, 图 14 显示了 C/N 原子对 CrMnFeCoNi^[65]、Cr₁₀Mn₄₀Fe₄₀-

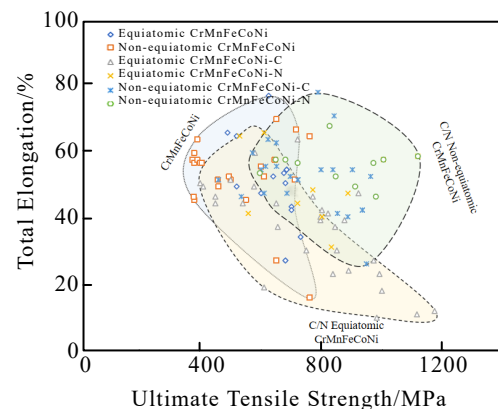


图 13 CrMnFeCoNi 合金体系的抗拉强度与延展性对比
Fig.13 Tensile strength versus ductility of CrMnFeCoNi alloy system

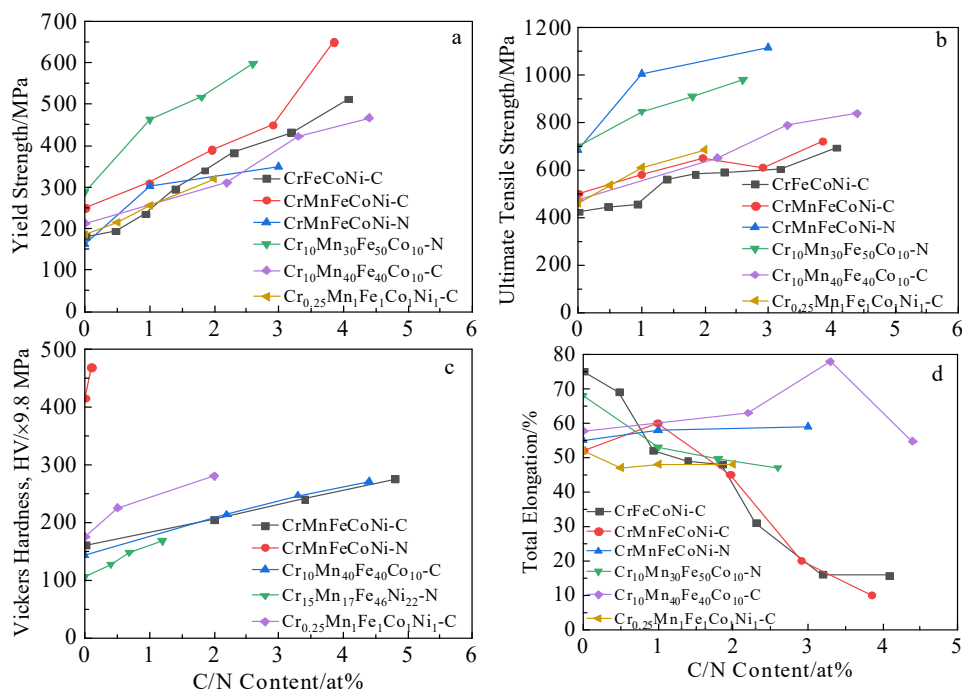


图 14 C/N 间隙原子对 CrMnFeCoNi 合金力学性能的影响

Fig.14 Effect of C/N interstitial atoms on mechanical properties of CrMnFeCoNi alloy^[42,62,66,68-69]: (a) yield strength, (b) ultimate tensile strength, (c) vickers hardness, and (d) total elongation

Co₁₀^[66]、Cr_{0.25}Mn₁Fe₁Co₁Ni₁^[67]和 Cr₁₀Mn₃₀Fe₅₀Co₁₀^[57]等合金体系力学性能的影响。从图 14a~14c 可以看出, 随着 C/N 原子含量的增加, 合金的强度与硬度整体呈提高的趋势, 但塑性明显有升有降^[42,62,66,68-69], 参照图 14d。此外, 在铸态(CrMnFeCoNi)_{100-x}C_x^[64]和(CrMnFeCoNi)_{100-x}N_x^[40]两个体系中, 相同 C/N 含量下, N 原子可以更大程度地提升强度, 并且塑性下降趋势平缓。这说明相同制备工艺下, N 在优化合金的力学性能时比 C 具有更大的潜力。

值得注意的是, 间隙原子引起的局部化学有序也是影响合金力学性能的重要因素。He 等学者^[70]通过添加间隙 N 原子驱动局部化学有序来强化(Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀)_{96.8}N_{3.2}合金, 合金的屈服强度由完全再结晶状态下的 874 MPa 提升到非完全再结晶状态下的 1377 MPa, 这得益于非完全再结晶时 LCO (local chemical order)板条的产生。针对铸态和均匀化态合金进行表征发现均有 SRO 的存在, 并且在随后冷轧过程中, 均匀化状态下存在的 SRO 促进位错平面滑移, 从而形成显著的平面位错滑移带, 在低于再结晶温度退火后这些滑移带转变为具有 SRO 与 MRO (medium-range order)结构的 LCO 板条。而 LCO 板条则会严重阻碍位错的运动, 以此来提高合金的屈服强度。

结合图 13 和 14 可以发现, 通过改变主元原子配比和添加间隙 C/N 原子可以有效改善 CrMnFeCoNi 体系合金的力学性能, 这对成分设计的可行性做出了印证。同时, 在后续的研究过程中, 作为小尺寸间隙原子, C 和 N 原子所引起的 SRO 以及产生的力学性能差异也需要加以关注。

3.2 变形温度对于合金力学性能的影响

在航天航空领域以及储气工业, 金属材料的低温性能受到了极大的关注, 高熵合金目前具备较高的低温断裂韧性, 超过了绝大多数纯金属和合金, 有望被应用于低温领域^[71-72]。如图 15 所示, S. J. Sun 等学者^[73]探究了完全再结晶态单相 CrMnFeCoNi 合金在 77 K 和室温 (293 K) 下的拉伸性能, 发现其低温力学性能要显著高于室温, 并且同时提高了强度与塑性。

图 16 对比了 2 个不同温度下含 C/N 间隙原子的 CrMnFeCoNi 体系高熵合金的拉伸力学性能, 可以发现在 3 个不同体系合金中, 77 K 温度下的抗拉强度均优于室温。M. V. Klimova 等学者^[67]研究了低温拉伸过程中碳含量对于 Cr_{0.25}Mn₁Fe₁Co₁Ni₁合金力学性能的影响, 发现 C 的固溶强化效果在 77 K 时更强(147 MPa/at%C), 约为室温下的 2.2 倍。这

一固溶强化的差异主要归因于晶格摩擦的影响, 其随着温度的降低而增大, 摩擦应力(σ_{fr})与温度(T)的关系表示为^[67]:

$$\sigma_{fr} = \sigma_{fr}(0) \exp \frac{-2\pi\omega_0}{(3bt_m T)} \quad (8)$$

其中, $\sigma_{fr}(0)$ 是 $T=0$ K 的摩擦应力, ω_0 是 $T=0$ K 时的位错宽度, b 是柏氏矢量, t_m 是熔化温度。通过计算发现 $\sigma_{fr}(77 \text{ K})/\sigma_{fr}(\text{室温})$ 的值为 1.94, 77 K 下的晶格摩擦应力要明显大于室温。

实验发现 C 含量为 0.5 at% 时, 室温下该合金的抗拉强度和断裂延伸率分别为 535 MPa 和 58%, 而在 77 K 温度下该合金的拉强度和断裂延伸率分别为 795 MPa 和 68%^[67]。N 原子对于等原子比 CrMnFeCoNi 合金的低温拉伸性能也有相似的影响^[40], 当温度由 293 K 降到 77 K, 合金的屈服强度由 117 MPa/at%N 增加到 316 MPa/at%N。这都与 77 K 下晶格摩擦应

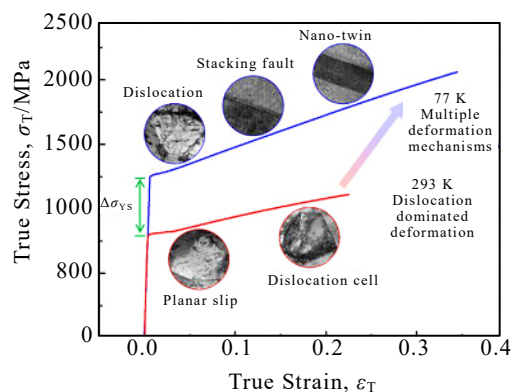


图 15 293 和 77 K 下 CrMnFeCoNi 合金的拉伸性能及变形机制

Fig.15 Tensile properties and deformation mechanisms of the CrMnFeCoNi alloy deformed at 293 and 77 K^[73]

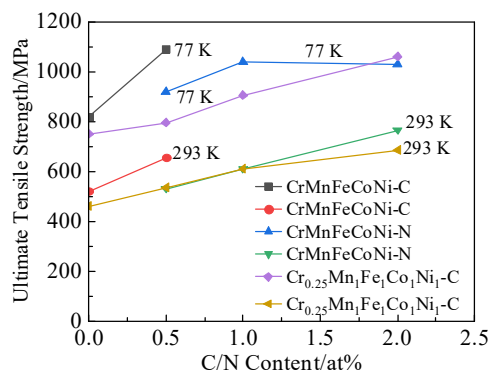


图 16 293 和 77 K 下的不同合金体系拉伸性能

Fig.16 Tensile properties of different alloy systems at 293 and 77 K^[9,67]

力的增加导致位错平面滑移加剧有关。此外，研究人员还发现变形温度对于合金 SFE 的影响，He 等学者^[57]在探究 N 对 Cr₁₀Mn₃₀Fe₅₀Co₁₀ 合金在 77 K 温度下力学性能影响时，发现基于 CrMnFeCoNi 合金体系中 SFE 随着温度的变化趋势，变形温度每降低 1 K，其 SFE 会降低 0.06~0.09 mJ/m²。

随着变形温度的降低，导致合金晶格摩擦应力的增加以及 SFE 的降低，有利于位错的平面滑移和 TWIP 效应的产生，这是 CrMnFeCoNi 合金获得优异低温性能的原因，也为提高高熵合金的断裂韧性开辟了新的途径。

3.3 不同成分合金的强化机制

合金的力学性能的差异本质上源于强化机制的不同。如图 17 所示，等原子比 CrMnFeCoNi 合金抗拉强度的来源除了位错的贡献外，还主要包括置换固溶强化(substitutional solid solution, SSS)和变形孪晶强化 2 种强化方式^[14,50]；在此基础上，非等原子比 CrMnFeCoNi 体系合金通过改变合金元素配比引入 TWIP 和 TRIP 效应^[14,50-51]；而 C/N 间隙原子的添加又会引入间隙固溶强化(interstitial solid solution, ISS)和析出强化。

以 C/N 间隙原子 CrMnFeCoNi 合金为例，高屈服强度 σ_y 主要来源于以下几种强化机制：间隙固溶强化 σ_{ISS} ^[58,64,74]、晶界强化 σ_G ^[60,75]、位错 σ_D ^[12,52,76]、析出强化 σ_P ^[61,77-78]和孪晶强化 σ_T ^[9,38,79]。总屈服强度 σ_y 可由上述几种机制来表示：

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ISS} + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_G + \Delta\sigma_P + \Delta\sigma_T \quad (9)$$

其中， σ_0 是总晶格摩擦应力，即晶格对位错运动的阻力。它包含未加间隙 C/N 原子前基体的晶格摩擦

应力和加入间隙原子后的晶格摩擦应力。此外，因为高熵合金很难区分溶质和溶剂，所以 σ_0 通常包括置换固溶强化^[16]。

(1)、间隙固溶强化的贡献

$\Delta\sigma_{ISS}$ 是 C/N 原子引入的间隙固溶强化，C/N 的尺寸小于基体合金的元素尺寸，倾向于进入基体的晶格间隙中，产生一定的晶格应力场，从而增加位错运动的阻力。可借助弹性位错溶质的相互作用的标准模型来计算间隙固溶强化^[63]：

$$\sigma_{ISS} = MGb\epsilon_s^{3/2}c^{1/2} \quad (10)$$

其中 G 为剪切模量， M 为 3.06 是泰勒常数， b 是柏氏矢量（对于 fcc 结构， $b = (\sqrt{2}/2)a$ ， a 是晶格常数）， ϵ_s 为相互作用参数（针对 CrMnFeCoNi 合金的值为 0.36），具体的计算过程可参照文献[80]， c 为 C/N 原子在基体合金中的摩尔比。G. Braccq 等学者^[74]结合实验与理论模型评估了该固溶强化公式对于 CrMnFeCoNi 合金的适用性。Li 学者^[64]在 CrMnFeCoNi 合金中添加 C 原子来探究 C 所引起的强化效果，发现在不产生析出物的条件下，合金的抗拉强度由 780 MPa 增加到 970 MPa，这归因于 C 所引起的间隙固溶强化。

(2) 位错的贡献

一般来说，位错密度越高，位错所提供的强化效果越明显，针对位错引起的强化效应可表示为^[63]：

$$\sigma_D = M\alpha Gb\rho^{1/2} \quad (11)$$

其中 $\alpha=0.2$ ，是 fcc 金属中的常数， ρ 是位错密度， b 代表柏氏矢量。

位错密度通过 Williamson-Hall 方法来粗略计算，即：

$$\beta \cos \theta = K\lambda/D + (4 \sin \theta)\epsilon \quad (12)$$

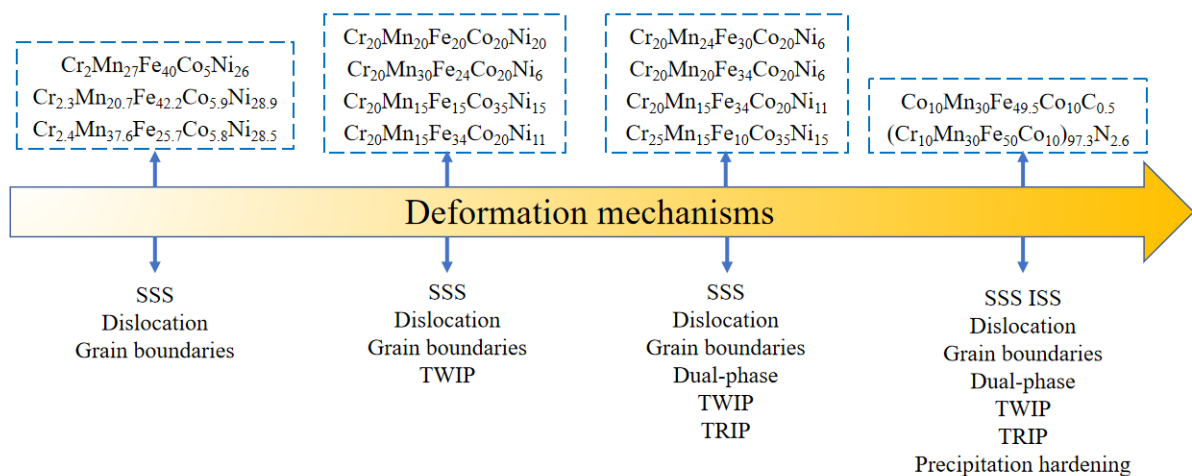


图 17 不同成分合金的强化方式差异

Fig.17 Different strengthening methods of alloys with different composition ratios

其中 K 是常数(≈ 0.9), λ 是 Cu $K\alpha$ 辐射波的波长 ($0.154\ 05\ \text{nm}$), D 是晶粒尺寸, ε 是微应变, θ 是布拉格角。参数 ε 可依据合金的 XRD 图谱结合 $\beta\cos\theta-4\sin\theta$ 图的斜率来计算。然后, 位错密度 ρ 可以通过下面的方程进行计算:

$$\rho = 2\sqrt{3}\varepsilon/(Db) \quad (13)$$

在 CrMnFeCoNiC₁ 合金室温拉伸过程中, 位错密度随着应变的增加而增加, 位错由最初沿某些平面的堆积到形成高密度的位错胞。位错与变形孪晶及析出的碳化物共同起到强化作用, 经上述理论公式计算, 位错强化提供了 78 MPa 的强度贡献^[63]。

(3) 晶界强化的贡献

晶粒越细小, 合金中晶界和亚晶界的面积就越大, 位错运动过程中遇到的阻碍就会越多, 导致位错堆积, 从而提高合金的强度。因此可以用 Hall-Petch 关系来估计晶界强化^[42]:

$$\Delta\sigma_G = Kd^{-1/2} \quad (14)$$

其中 K 是 Hall-Petch 系数($\text{MPa}/\mu\text{m}^{1/2}$), d 是平均晶粒尺寸(μm)。其他研究已报道 CrMnFeCoNi-C 合金 Hall-Petch 系数为 $538\ \text{MPa}/\mu\text{m}^{1/2}$ 或 $935.25\ \text{MPa}/\mu\text{m}^{1/2}$ ^[81], 而且还发现合金的晶粒尺寸随 C 含量的增加而减小, 会显著提升合金的力学性能。

(4) 析出强化的贡献

$\Delta\sigma_P$ 是析出强化, 碳/氮析出物颗粒多以不可变形的形态存在, 当位错遇到这些颗粒时多采用 Orowan 环或交叉滑移的方式绕过。因此根据 Ashby-Orowan 方程来计算 $\Delta\sigma_P$ ^[82]:

$$\sigma_P = \left(\frac{0.8MG_M b}{2\pi\sqrt{1-\nu}L_{VC}} \right) \ln(x/2b) \quad (15)$$

其中 b 是矩阵的柏氏矢量的大小, ν 是泊松比, L_{VC} 是平均粒子间距, x 是滑移面上的平均粒子直径。

$$L_{VC} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{f}} - 2 \right) \cdot r_{VC} \quad (16)$$

$$x = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot r_{VC} \quad (17)$$

其中, r_{VC} 是平均半径, f 是粒子的体积分数。通过上面的公式可以看出, 不可变形硬质颗粒的强化效果与颗粒间距成反比, 颗粒越多, 间距越小, 强化效果越明显。碳掺杂高熵合金中的纳米碳化物能诱导显著的析出强化, 在等原子比 CrMnFeCoNi 合金中添加 1.3at% C 原子, 退火时析出纳米级 $M_{23}C_6$ 碳化物, 有效抑制再结晶晶粒长大的同时, 还可使合金的强度提高到 1040 MPa, 并保持 12% 的延伸率, 析出强化与细晶强化是此合金的主要强化机制^[61]。

(5) 孪晶强化的贡献

孪晶会阻碍位错的运动, 提高位错的存储能力, 使合金的应变硬化率和延展性提升, 对强化的贡献可由下式计算^[16]:

$$\Delta\sigma_T = V_f k_f \lambda^{1/2} \quad (18)$$

其中, V_f 是孪晶的总体积分数, k_f 是孪晶边界的强因子, λ 是孪晶间距。Li 等学者^[83]设计了 Fe_{49.5}Mn₃₀-Co₁₀Cr₁₀C_{0.5}TRIP-TWIP 高熵合金, 合金的屈服强度达到 1.3 GPa, 延展性保持在 14%, 通过理论公式计算各强化机制对屈服强度的贡献, 发现纳米孪晶引起的屈服强度增加约为 468 MPa。

通过对比不同成分设计下的 CrMnFeCoNi 合金体系的力学性能及变形机制, 发现非等原子比与添加间隙原子的合金设计方法可以引入多种强化机制, 有效改善 CrMnFeCoNi 合金的力学性能。

4 变形过程中微观结构的演化

4.1 等原子比 CrMnFeCoNi 合金的微观结构演化

Cantor 教授通过与低 SFE 的 fcc 合金和纯 fcc 金属对比, 描述了等原子比 CrMnFeCoNi 合金在变形过程中的部分特点^[2], 即:

① 初始屈服通过 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 位错的平面滑移发生, 通常在 $\{111\}$ 滑移面上分解为肖克利不全位错;

② 位错在晶界等位置堆积, 引发二次滑移, 产生位错交叉点, 增加位错滑移的阻碍, 导致大面积的位错缠绕与林位错的形成;

③ 初始屈服强度较高, 多组分会造成大的晶格畸变, 阻碍位错的产生和运动;

④ 位错线在近原子尺度上呈波浪状, 因为晶格畸变会导致施加拉应力时位错线在应变钉扎中心弯曲;

⑤ 变形孪晶、多组分的晶格畸变及其相关的钉扎效应阻碍了位错流动, 使得加工硬化很高;

⑥ 由于高初始屈服强度和持续的加工硬化率相结合, 颈缩延迟并且整体延展性提高。

图 18 为等原子比 CrMnFeCoNi 合金在 293 K 变形过程中的结构演变^[84]。当真应变由 4.2% 增加到 12.4%, 位错不断堆积且密度不断增加; 当真应变达到 20.1% 时, 可以看到位错胞的形成。图 18b₁ 为 TEM 的明场像, 直到真应变增加到 30% 时, 在晶界附近出现变形孪晶, 图 18b₂ 为 18b₁ 虚线框中的暗场像, 清晰地观察到变形孪晶束的形态。

G. Laplanche 等学者验证了等原子比 CrMnFeCoNi 合金变形孪晶产生的临界应力, 预测在 293 K 时只有超过 20% 的真实应变 (22.3% 的工程应变) 才

可以达到孪生应力激活的临界值(720 MPa)^[84]。实验采用 680 和 820 MPa 的拉伸应力来检验预测结果的正确性,发现 680 MPa 时没有变形孪晶的出现,而 820 MPa 时出现变形孪晶。这也说明了等原子比 CrMnFeCoNi 合金在变形时的结构演变,位错密度随着应变应力的增加而增加,进一步形成位错胞等亚结构,当应力超过临界孪生应力值时会产生变形孪晶。

4.2 非等原子比 CrMnFeCoNi 合金的微观结构演化

针对非等原子比 CrMnFeCoNi 体系合金,不同的元素配比会影响合金的强化机制,同时也会导致变形微观结构的差异。Cr₂Mn₂₇Fe₄₀Co₅Ni₂₆ 合金中只存在单相 fcc,在塑性变形的过程中以位错滑移为主,图 19 是该合金在不同局部应变下的电子通道衬度成像(electron channeling contrast imaging, ECCI)。图 19a 中,在 3% 的局部应变下,位错会堆积在退火孪晶的两侧及内部的平面上(黄色箭头所指),右上方放大后的图可以清晰地看到位错堆积。随着应变加载到 5%,图 19b 中观察到在较小晶粒中的滑移系被激活(粉红色箭头所指)。当应变达到 10% 时,可以看到增加的变形会引起多个平面内的位错堆积,如图 19c 所示。值得注意的是,虽然在应变达到 30% 时,图 19d 中观察到位错胞的存在,但未发现变形孪晶和第二相的存在,这与等原子比

CrMnFeCoNi 体系合金相似。

通过力学性能的对比,发现相较于五元单相高熵合金,五元双相合金的抗拉强度和应变硬化率有显著提高,这得益于双相合金在变形过程中增加的变形微观结构。图 20 的 EBSD 相图中可以看到,与 Cr₂Mn₂₇Fe₄₀Co₅Ni₂₆ 合金相比,Cr₂₀Mn₂₀Fe₃₄Co₂₀Ni₆ 合金在变形过程中触发了 TRIP 效应。随着应变加载,hcp 相由 28% 增加到了 67%,合金在变形过程中另一相的增加会阻碍位错的运动,并且两相力学性能的差异也会随它们比例的改变而影响合金的力学性能^[50]。

此外,对应变水平为 40% (均匀变形阶段)(图 21a) 和 100% (颈缩阶段)(图 21b) 的样品做 ECCI 表征,发现除了 hcp 相外,该双相合金在变形过程中产生了大量的堆垛层错。保留的未转变的堆垛层错与新相 hcp 有相似的晶体取向,证明由几个 hcp 结构的单原子层组成的层错作为 hcp 相的形核位置。由于 fcc 基体的相稳定性非常低,导致相变优先于孪晶发生,所以在变形的过程中没有观察到明显的孪生现象。图 21b 中,在 100% 的局部应变下观察到高密度的位错,这是因为 fcc 相中的堆垛层错是由肖克利不全位错的滑动形成^[85]。

图 22 更系统地揭示了合金在变形过程中微观结构的演变,黑色箭头表示应变增加的方向。在未

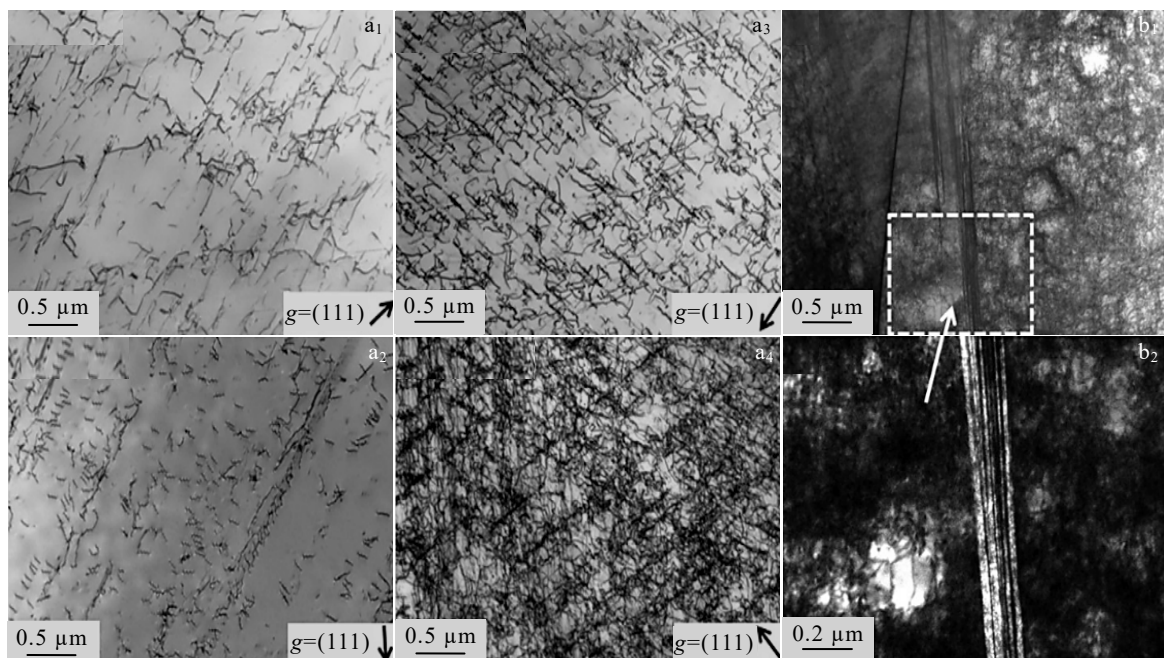


图 18 等原子比 CrMnFeCoNi 合金在不同真实拉伸应变水平下的 TEM 照片

Fig.18 TEM images of CrMnFeCoNi showing the evolution of dislocation structure with increasing true tensile strain^[84]:

(a₁) $\varepsilon=4.2\%$, (a₂) $\varepsilon=8.3\%$, (a₃) $\varepsilon=12.4\%$, (a₄) $\varepsilon=20.1\%$, (b₁, b₂) $\varepsilon=30\%$

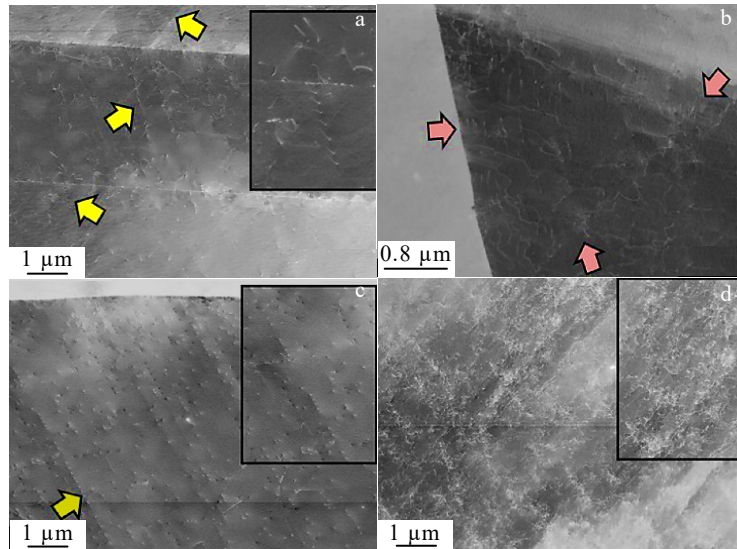


图 19 $\text{Cr}_2\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{40}\text{Co}_5\text{Ni}_{26}$ 单相合金的变形微观结构

Fig.19 Deformation microstructure of $\text{Cr}_2\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{40}\text{Co}_5\text{Ni}_{26}$ single-phase alloy: (a) $\varepsilon=3\%$, (b) $\varepsilon=5\%$, (c) $\varepsilon=10\%$, and (d) $\varepsilon=30\%$

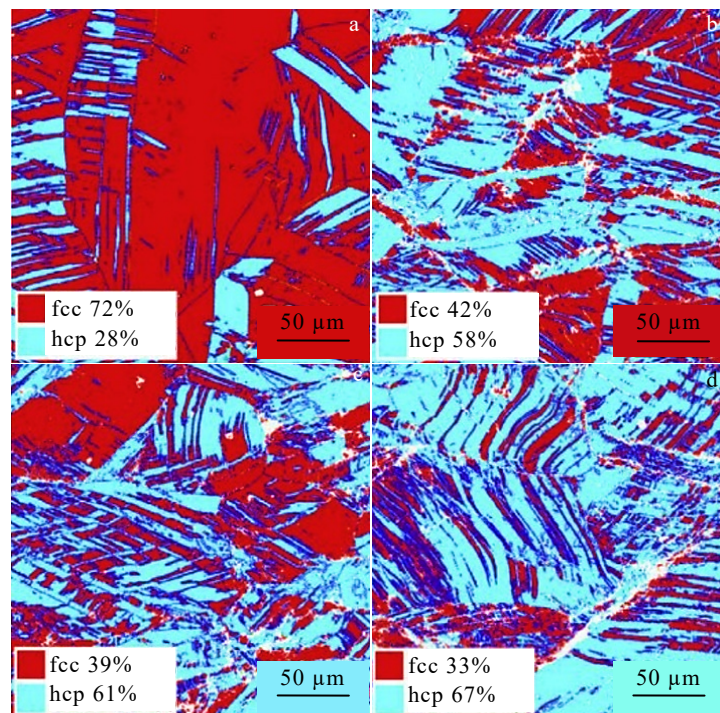


图 20 五元双相 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ 合金的 EBSD 图

Fig.20 EBSD phase maps of the quinary dual-phase $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ alloy with increasing tensile deformation^[50]: (a) $\varepsilon=20\%$, (b) $\varepsilon=40\%$, (c) $\varepsilon=60\%$, (d) $\varepsilon=100\%$

变形阶段, 微观结构由 fcc 和小部分 hcp 相组成 (图 22a)。随着应变增加, fcc 相中沿着退火孪晶形成层错 (图 22b)。应变进一步增加会使层错增多和扩展, 导致层错的间距缩小 (图 22c)。当层错达到临界密度, 内部 hcp 相的形核开始, 并且形核位置优先在

与退火孪晶相邻的区域内观察到 (图 22d)。从图 22e 中观察到, 在独立的微带内形成单独的 hcp 相核, 并伴有变形孪晶的生成。随着应变的进一步增加, 变形诱导的 hcp 相生长到相邻的 fcc 晶粒内, 并同时沿着微带形成新的 hcp 薄片 (图 22f)^[79]。

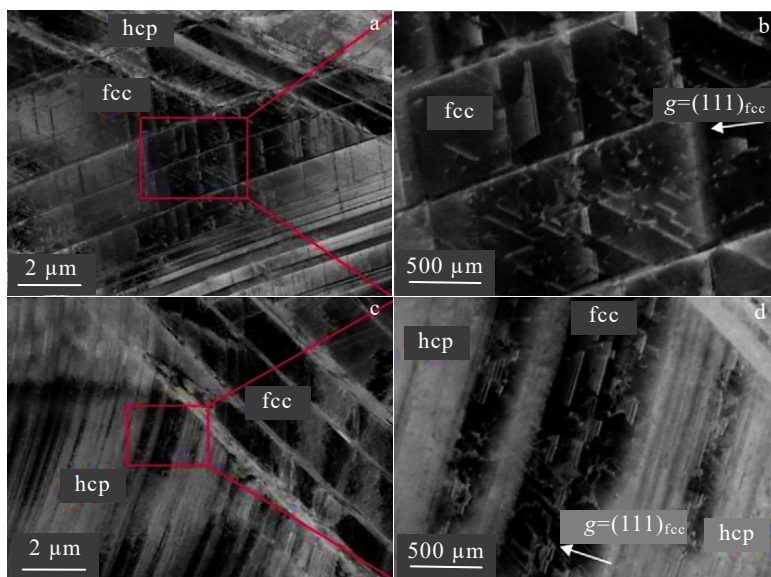
图 21 五元双相 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ 合金 ECCI 图

Fig.21 ECCI analyses of the quinary $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{20}\text{Ni}_6$ alloy revealing deformation induced hcp phase^[50]: (a, b) $\varepsilon=40\%$ and (c, d) $\varepsilon=100\%$

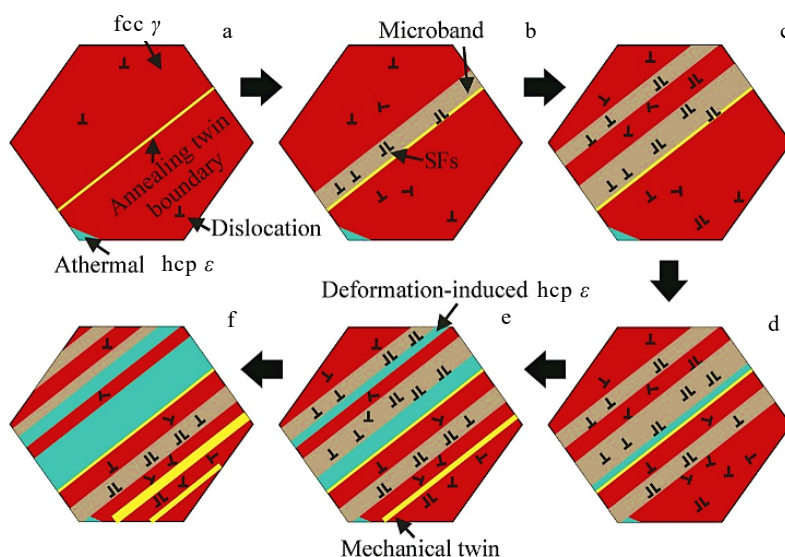
图 22 $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ 合金随应变改变的微观结构演变示意图

Fig.22 Schematic sketch of microstructure evolution with strain in $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}$ ^[79]

4.3 间隙 C/N CrMnFeCoNi 合金的微观结构演化

不同含量的 C/N 原子会导致碳/氮析出物的差异，同时也会引起大的晶格畸变和相结构的改变，影响 C/N 间隙原子 CrMnFeCoNi 合金变形过程中微观结构演变。如图 23 是通过 EBSD 和 ECCI 技术分析(CrMnFeCoNi)_{99.2}C_{0.8} 合金^[64]在铸态下的拉伸变形微观结构，合金中以 fcc 相和少量的变形孪晶为主。在 20% 的局部应变下（早期均匀变形阶段），图 23a₂

中可以观察到位错的产生与堆积。在 45% 的局部应变下（中期均匀变形），观察到高密度的位错和位错胞，如图 23b 所示。随着局部应变进一步增加到 100%（颈缩阶段），变形孪晶被激活（图 23c₂ 中红色箭头所指），图 23c₁ 蓝色的区域也证明了变形孪晶的存在。可以发现该合金在拉伸变形过程中，其微观结构演变类似于不含 C 的等原子比 CrMnFeCoNi 合金，也不存在相变以及碳化物的影响^[79]。

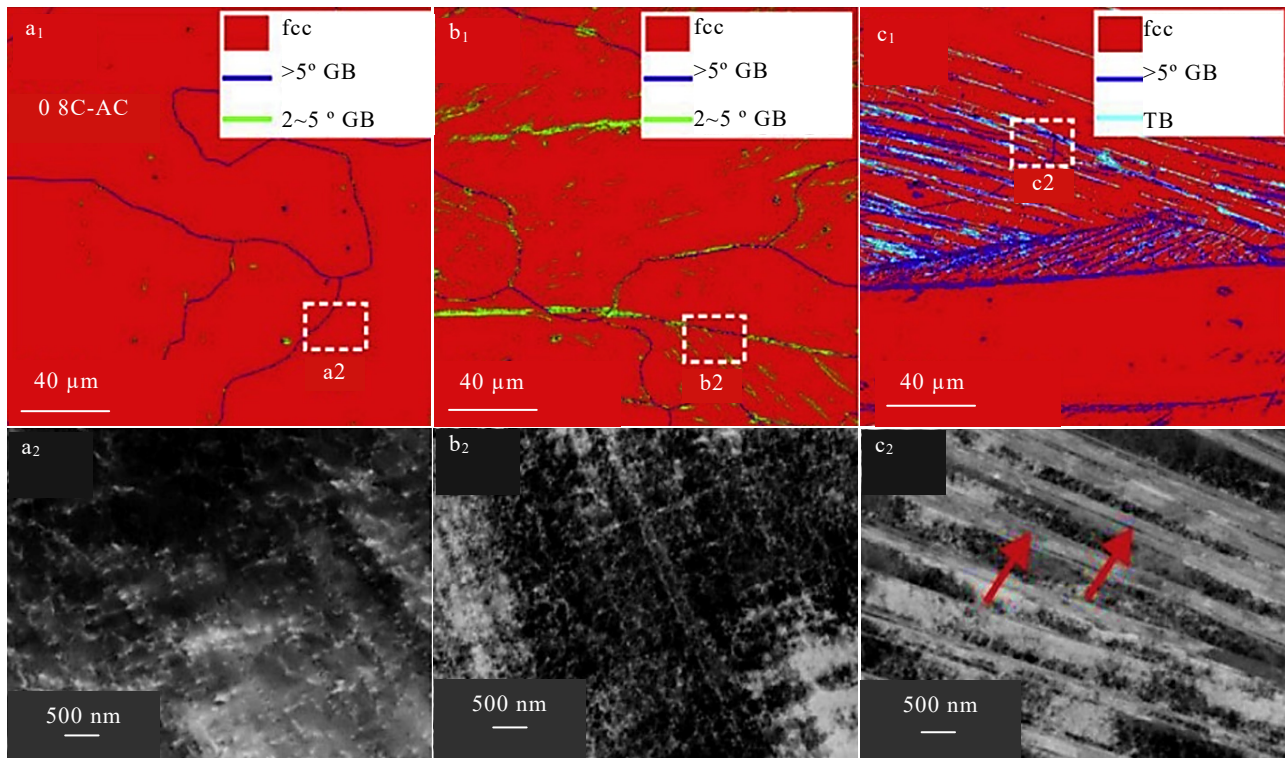


图 23 拉伸后 $(\text{CrMnFeCoNi})_{99.2}\text{C}_{0.8}$ 合金的 EBSD 和 ECCI 图

Fig.23 EBSD maps (a_1 , b_1 , c_1) and ECCI images (a_2 , b_2 , c_2) showing the deformed microstructures in $(\text{CrMnFeCoNi})_{99.2}\text{C}_{0.8}$ alloy^[64]: (a_1 , a_2) $\varepsilon=20\%$, (b_1 , b_2) $\varepsilon=45\%$, and (c_1 , c_2) $\varepsilon=100\%$

图 24 是碳含量为 1at% 的等原子比 CrMnFeCoNi 合金变形过程中的 TEM 明场像与 SAED 花样, 从图 24a 中可以看到 $M_{23}\text{C}_6$ 碳化物的存在, 它会造成位错的阻碍和堆积, 在黄色区域的放大图像 (图 24b) 中观察到变形孪晶的形成^[48], 同样也未观察到相变的出现。

Han 等学者^[86]研究了 N 原子对拉伸变形过程中等原子比 CrMnFeCoNi 合金微观结构演变的影响, 发现相较于 C 原子, N 原子的添加会导致更高的应

变场和更大的弹性原子尺寸失配, 这可能导致合金产生更严重的晶格畸变以及所需应力水平更高的位错滑移和形核, 主要归因于 N 更小的原子尺寸。在 N 添加量为 0.52at% 时, 合金中并未发现氮化物的形成, N 完全固溶在合金中。在 2% 应变的状态下, 位错滑移主导塑性变形, 并且观察到位错的平面滑移现象。当应变增加到 30% 时, 位错仍然主导合金的塑性变形, 伴随着明显的位错胞, 只在极少数个晶粒中观察到变形孪晶的存在。

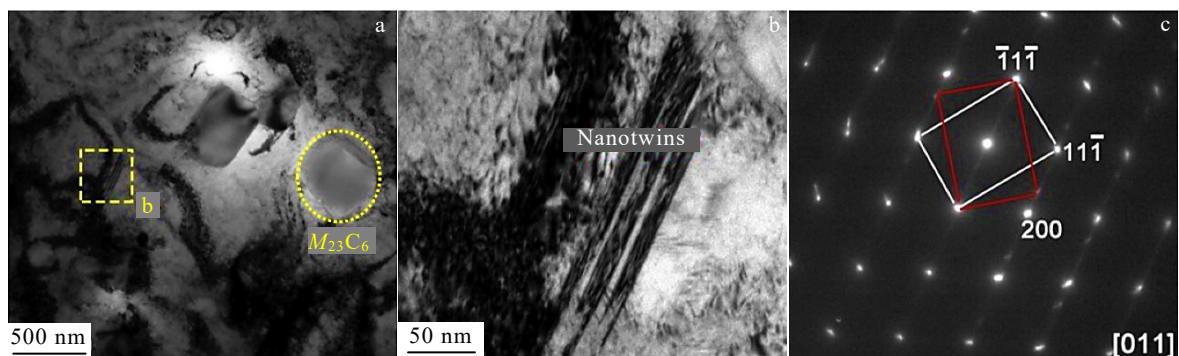


图 24 $(\text{CrMnFeCoNi})_{99}\text{C}_1$ 合金的变形微观结构 TEM 明场像和 SAED 花样

Fig.24 Bright field TEM images (a, b) and SAED pattern (c) of $(\text{CrMnFeCoNi})_{99}\text{C}_1$ alloy after tensile deformation^[48]

综上, C 和 N 含量很大程度会影响析出物的含量与尺寸, 而析出物对位错的阻碍以及晶粒的细化作用是共知的。虽然目前 C 和 N 原子对于 CrMnFeCoN 体系合金 SFE 的影响仍存在争议, 但合金中 C、N 对变形过程中变形孪晶和相的影响是不容忽视的, 尤其是合金的 SFE 处于触发 TWIP、TRIP 效应的临界范围时, C 和 N 对于合金微观结构的调控会起到意想不到的作用。同时, C、N 与其他合金元素(如: Cr)形成的 SRO 也可能是影响变形孪晶产生的重要因素^[40]。

5 小结与展望

高熵合金的出现无疑将合金的发展引到一个新阶段, 但许多机理和性能还没有得到系统的研究。最初等原子比 CrMnFeCoNi 合金以其简单的固溶体结构和优异的物理性能受到研究者的青睐, 但塑性与强度的相互制衡, 也限制了它的工程应用。在保证良好塑性的同时, 提高合金的强度是目前关于 CrMnFeCoNi 体系研究的主要方向之一。在已报道的方法中, 通过非等原子比设计可以引入 TRIP 效应和 TWIP 效应, 这是提高合金强度和塑性的有效手段。为了更近一步改善 CrMnFeCoNi 合金的力学性能, 间隙 C/N 原子的添加被证实是方便有效的。C/N 间隙原子会引起大的晶格畸变并产生碳氮化物, 这会阻碍位错的运动, 同时起到细化晶粒的作用, 极大地改善合金的强度和塑性。本文总结了近年来关于 CrMnFeCoNi 合金的设计策略、力学性能、强化机制以及微观结构演变等多个方面的内容, 得到了以下的启发:

(1) 非等原子比的设计策略可以有效地改善 CrMnFeCoNi 体系合金的力学性能, 五元非等原子比 CrMnFeCoNi 合金元素调控的比例和原则还需要更系统的研究。

(2) 间隙 C/N 原子的添加是可以极大地权衡合金的强-塑性, 激发多种强化机制。但是碳/氮化物的析出也是一把双刃剑, 且 C/N 原子的固溶度在不同成分配比的 CrMnFeCoNi 合金中有一定的区别, 这就需要前期充足的实验准备以获得最优的间隙元素添加量。

(3) 无论是各主元素之间的含量配比选择还是 TRIP 和 TWIP 效应的触发都与 SFE 紧密相关, 准确的 SFE 预测和计算会大大缩短合金的研发周期, 同时可以更精确地设计合金的性能, 所以在合金的研究过程中要对 SFE 的计算引起重视。

(4) CrMnFeCoNi 合金体系具备在极端条件下

应用的潜能, 除目前已被认可的 77 K 的低温性能外, 在高温下的性能以及耐疲劳、耐腐蚀等极端环境下的性能也值得被研究。

参考文献 References

- [1] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [2] Cantor B. *Progress in Materials Science*[J], 2021, 120: 100754
- [3] Ma Y, Wang Q, Jiang B B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 147: 213
- [4] Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(13): 4887
- [5] Otto F, Yang Y, Bei H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(7): 2628
- [6] George E P, Curtin W A, Tazan C C. *Acta Materialia*[J], 2020, 188: 435
- [7] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), He Weifeng(何卫峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 333
- [8] Li Z, Zhao S, Ritchie R O *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2019, 102: 296
- [9] Wu Z, Parish C M, Bei H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 647: 815
- [10] Senkov O N, Semiatin S L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 649: 1110
- [11] Ma D, Grabowski B, Körmann F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 100: 90
- [12] Pradeep K G, Tazan C C, Yao M J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 648: 183
- [13] Gao Tianyu(高天宇), Qiao Junwei(乔珺威), Wu Yucheng(吴玉程). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2021, 46(4): 1
- [14] Li Z M, Raabe D. *Jom*[J], 2017, 69(11): 2099
- [15] Lu E Y, Zhao J L, Makkonen I *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 215: 117 093
- [16] He M Y, Shen Y F, Jia N *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2021, 25: 101 162
- [17] Lei Z F, Liu X J, Wu Y *et al.* *Nature*[J], 2018, 563(7732): 546
- [18] Seol J B, Bae J W, Li Z *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 151: 366
- [19] Yeh J-W, Chen S-K, Lin S-J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [20] Zaddach A J, Niu C, Koch C C *et al.* *Jom*[J], 2013, 65(12): 1780

- [21] Allain S, Chateau J P, Bouaziz O *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 387-389: 158
- [22] Zheng T F, Lv J C, Wu Y *et al. Applied Physics Letters*[J], 2021, 119: 201 901
- [23] Olson G B, Cohen M. *Metallurgical Transactions A*[J], 1976, 7(12): 1897
- [24] Jin J E, Lee Y K. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(4): 1680
- [25] Walter M, Mujica Roncery L, Weber S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(27): 13 424
- [26] Zhao Haichao(赵海朝), Qiao Yulin(乔玉林), Liang Xiu-bing(梁秀兵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1457
- [27] Guo S, Ng C, Lu J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 1 035 051
- [28] Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. *Scripta Materialia*[J], 2017, 135: 158
- [29] Wang Z, Guo S, Liu C T. *Jom*[J], 2014, 66(10): 1966
- [30] Qin G, Xue W T, Chen R R *et al. Materialia*[J], 2019, 6: 100 259
- [31] Ma D, Yao M, Pradeep K G *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 98: 288
- [32] Han Jihong(韩基鸿), Zhang Yang(张洋), Ma Yaxi(马亚玺) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2022, 36(24): 1
- [33] Huang S, Li W, Lu S *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 108: 44
- [34] Li Q, Zhang T W, Qiao J W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 816: 1
- [35] Li Y S, Zhang Y, Tao N R *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(3): 761
- [36] Braisaz T, Ruterana P, Lebouvier B *et al. Physica Status Solidi (B)*[J], 1995, 191(2): 267
- [37] Wang Z W, Lu W J, An F C *et al. Nature Communications*[J], 2022, 13(1): 1
- [38] Deng Y, Tasan C C, Pradeep K G *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 94: 124
- [39] Jansson U, Lewin E. *Thin Solid Films*[J], 2019, 688: 137 411
- [40] Klimova M, Shaysultanov D, Semenyuk A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 849: 156 633
- [41] Lee S J, Jung Y S, Baik S Il *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 92: 23
- [42] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Tikhonovsky M A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 687: 59
- [43] Ying Zechen(应泽辰), Gao Niu(高 妞), Xie Lunjie(谢伦杰) *et al. Special Casting Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2021, 41(8): 944
- [44] Wu Y, Zhang F, Yuan X Y *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 62: 214
- [45] Han D, Wang Z Y, Yan Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 133: 59
- [46] Gerold V, Karnthaler H P. *Acta Metall*[J], 1998, 102(1): 2177
- [47] Li Q J, Sheng H, Ma E. *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 1
- [48] Guo L, Gu J, Gong X *et al. Micron*[J], 2019, 126: 102 739
- [49] Tamm A, Aabloo A, Klintonberg M *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 99: 307
- [50] Li Z, Körmann F, Grabowski B *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 136: 262
- [51] Wu X X, Li Z M, Rao Z Y *et al. Physical Review Materials*[J], 2020, 4(3): 1
- [52] Tasan C C, Deng Y, Pradeep K G *et al. JOM*[J], 2014, 66(10): 1993
- [53] Zhang W Y, Yan D S, Lu W J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 831: 154 799
- [54] He Z F, Jia N, Yan H L *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2021, 139: 102 965
- [55] Wang Z W, Lu W J, Raabe D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 781: 734
- [56] He Z F, Jia N, Wang H W *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 86: 158
- [57] Li Z, Pradeep K G, Deng Y *et al. Nature*[J], 2016, 534(7606): 227
- [58] Li Z, Tasan C C, Springer H *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7: 1
- [59] Ko J Y, Hong S I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 115
- [60] Liu X W, Liu L, Liu G *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49: 2151
- [61] Peng J, Li Z Y, Fu L M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 803: 491
- [62] Klimova M, Shaysultanov D, Semenyuk A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 851: 156 839
- [63] Li J B, Gao B, Wang Y T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 792: 170
- [64] Li Z M. *Acta Materialia*[J], 2019, 164: 400
- [65] Astafurova E G, Reunova K A, Melnikov E V *et al. Materials Letters*[J], 2020, 276: 128 183
- [66] Chen L B, Wei R, Tang K *et al. Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2018, 716: 150
- [67] Klimova M V, Semenyuk A O, Shaysultanov D G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 811: 152 000
- [68] Traversier M, Mestre-Rinn P, Peillon N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 804: 140 725
- [69] Xie Y C, Cheng H, Tang Q H *et al. Intermetallics*[J], 2018, 93: 228
- [70] He Z F, Guo Y, Sun L *et al. Acta Materialia*[J], 2023, 243: 118 495
- [71] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [72] Li Wanpeng(李万鹏), Yang Tao(杨 涛), Chang Haitao(畅海涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3273
- [73] Sun S J, Tian Y Z, An X H *et al. Materials Today Nano*[J], 2018, 4: 46
- [74] Bracq G, Laurent-Brocq M, Varvenne C *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 177: 266
- [75] Ko J Y, Hong S I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 115
- [76] Yao M J, Pradeep K G, Tasan C C *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 72-73: 5
- [77] Wu W F, Gao N, Liu X W *et al. Materials Letters*[J], 2021, 298: 1
- [78] Xiong F, Fu R D, Li Y J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 787: 139 472
- [79] Wang M M, Li Z M, Raabe D. *Acta Materialia*[J], 2018, 147: 236
- [80] Shao Y, Ma H, Wang Y B. *Metals*[J], 2020, 10(8): 1
- [81] Otto F, Dlouhý A, Somsen C *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(15): 5743
- [82] Zhang Z, Chen D L. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(7): 1321
- [83] Su J, Raabe D, Li Z M. *Acta Materialia*[J], 2019, 16 340
- [84] Laplanche G, Kostka A, Horst O M *et al. Acta Materialia* [J], 2016, 118: 152
- [85] Brooks J W, Loretto M H, Smallman R E. *Acta Metallurgica*[J], 1979, 27(12): 1839
- [86] Han Y, Li H B, Feng H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 789: 139 587

Design of Face-Centered-Cubic High Entropy Alloys with High Strength and High Toughness

Yuan Kunquan, Jiang Yan, Liu Shichao, Li Xinzhong, Xu Songsong, Wu Xiaoxiang

(School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, China)

Abstract: The high-entropy alloy prepared according to the multiple components design concept exhibits excellent comprehensive properties such as high strength, high toughness and good wear resistance, oxidation resistance and thermal stability. Thus it is expected to an excellent new structural material. In terms of composition design of high-entropy alloys, regulating the stacking fault energy and microstructure of the alloy by adjusting the concentration of principal elements, and adding interstitial atoms, and introducing strong toughening mechanisms such as precipitation strengthening, fine grain strengthening and phase transformation or twinning-induced plasticity effect, can be used to improve the comprehensive mechanical properties of the alloy. In this paper, the effects of composition design methods with non-equiatomic and interstitial C/N atom additions on the microstructure, mechanical properties and deformation mechanism of face-centered cubic high-entropy alloy systems are summarized to provide the theoretical basis for the design of the new alloy.

Key words: high entropy alloy; non-equiatomic design; interstitial atoms; mechanical properties; strengthen the mechanism

Corresponding author: Wu Xiaoxiang, Ph. D., Professor, School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, P. R. China, E-mail: x.wu@suda.edu.cn