

低活化 $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 单相中熵合金的成分设计、组织演化及性能研究

罗新蕊¹, 王辉², 裴世超¹, 杨帆¹, 郑丹丹¹, 陈宇翔¹, 李宁宇¹, 常永勤¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 成都大学高等研究院, 四川 成都 610106)

摘要: 根据核聚变堆领域的要求使用低活化材料以及考虑到未来工程应用需要降低成本, 选用低活化、低成本的 Fe、Cr、V 元素, 依据最小吉布斯自由能准则设计出非等原子比 $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 单相中熵合金。采用真空熔炼的方法制备出该合金, 并对其进行适当的热机处理。发现非等比 $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 合金在不同热机处理过程中没有发生相变, 均为单相 bcc 固溶体, 说明该合金相结构非常稳定。同时也与依据最小吉布斯自由能准则设计的结果吻合得非常好。 $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 合金的硬度高于传统耐热合金, 在不同热机加工状态下合金的压缩塑性均大于 50%, 实现了强度和塑性的良好配合。在压缩变形过程中, 由于偏析元素与位错的相互作用, 合金的压缩应力-应变曲线出现锯齿流变行为。对 $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 合金进行了详细的微观组织表征, 解释了该合金性能优异的微观机制。

关键词: $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 合金; 吉布斯自由能; 低活化; 微观组织

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4542-09

目前化石能源枯竭和能源环境污染等问题对人类生存发展造成了不可忽视的影响, 寻求可替代能源是最直接有效的资源管理形式。因具有资源无限、固有安全性、清洁环保、不产生放射性核废料等优点, 可控核聚变被认为是可以彻底解决人类社会能源与环境问题的根本途径^[1-3]。但是, 直接暴露在聚变堆强辐照及高温条件下的包层结构材料会发生辐照硬化和脆化、嬗变、辐照蠕变、空隙膨胀、应力腐蚀开裂等, 这些会对结构材料的性能产生重大影响^[4-7]。因此, 材料问题成为阻碍核聚变技术应用的关键因素。高熵/中熵合金具有高强度、耐高温、抗辐照、耐腐蚀等一系列优异的性能, 有望成为聚变堆包层结构的候选材料^[8-10]。研究表明, 与面心立方 (fcc) 的高熵合金相比, bcc 结构高熵/中熵合金的空位迁移能与间隙迁移能更加接近, 从而增强了辐照缺陷之间的复合, 使得其抗辐照性能优于 fcc 结构的合金^[11]。Zhang^[12]等人对 2 种新型 bcc 结构的 $\text{Mo}_{0.5}\text{NbTiVCr}_{0.25}$ 和 $\text{Mo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}\text{-Zr}_{0.25}$ 合金注入 10 dpa 的 He^+ , 发现辐照硬化率分别为 19.23% 和 19.18%, 与大多数常规合金相比, 只发生了轻微的辐照硬化^[13-15], 并且在 2 种合金中均未观察到空洞和析出相。此外, 为了减少因高能中子辐照产生

的高放射性、长半衰期废物的数量, 降低发生聚变堆事故的风险, 还要求包层结构材料具有低活化的特点。Zhang^[16]等人制备了 $\text{VCrFeTa}_x\text{W}_x$ 低活化高熵合金, 发现随着 W、Ta 含量的升高, 合金强度增加、塑性下降。在 800 °C 的高温条件下, $\text{VCrFeTa}_{0.1}\text{W}_{0.1}$ 合金的屈服强度达到 1033 MPa, 并且具有良好的塑性。EI-Atwani 等^[17]通过计算发现, 氦泡的形成能比纯 W 低 2 倍, 迁移能比纯 W 大 2 倍, 其抗辐照性能明显优于纯钨^[17]。Otto 等人^[18]研究了焓和熵对等原子高熵合金相稳定性的相对影响, 发现只有当合金组织为单相、近似理想固溶体时, 构型熵对总吉布斯自由能的贡献才占主导地位, 单是构型熵本身通常无法覆盖控制相稳定性的竞争驱动力。德国马普所的 Pradeep 等^[19]提出了使用最小吉布斯自由能准则设计出非等原子比高熵合金, 在大范围使用非等原子组成的同时只略微降低了构型熵。Melnick 等^[20]发现依据最小吉布斯自由能设计出的非等原子比合金比依据最大混合熵设计出的等原子比中熵合金的热力学稳定性高, 而且还可获得稳定的单相固溶体结构, 具有更优异的机械性能。Sun 等人^[21]发现, 依据吉布斯自由能最小原则计算出的非等比低活化 $\text{Fe}_{10.78}\text{Ti}_{9.93}\text{Cr}_{8.10}\text{V}_{28.42}\text{W}_{42.77}$ 合金由单一的 bcc 固

收稿日期: 2021-12-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51971021, 11775017); 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2019YFE03120004)

作者简介: 罗新蕊, 女, 1996 年生, 硕士生, 北京科技大学, 北京 100083, E-mail: xinruiluo@163.com

溶体相组成, 与等原子比的 FeTiCrVW 合金相比具有更好的相对稳定性、塑韧性和抗辐照性能。目前低活化高熵/中熵合金成为核聚变堆领域中的研究重点。

本研究针对聚变堆包层低活化的要求以及未来工程应用的实际需求, 选取了低活化、低成本的 Fe、Cr 和 V 元素来进行成分设计。此外, 与常规的依据最大混合熵设计出的等原子比中熵合金不同, 考虑到依据最小吉布斯自由能设计出的非等原子比合金的热力学稳定性高, 而且还可以获得稳定的单相固溶体结构, 具有优异的机械性能^[22]。本研究依据 Melnick 提出的高熵合金热力学理论公式^[20], 使用 Matlab 软件基于吉布斯自由能最小原则, 设计出具有低成本、低活化的单相 bcc 结构非等原子比的 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 中熵合金。然后采用真空熔炼的方法制备样品, 并对样品依次进行均匀化退火、热轧及轧后热处理, 以获得性能优异、组织稳定的单相 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 中熵合金。

1 实验

分别采用第一性原理和吉布斯自由能最小原则对 FeCrV 合金进行优化的成分设计。采用高频真空电弧熔炼炉进行样品制备。每个铸锭反复熔炼 5 次, 以保证合金的均匀化。为减弱组织偏析, 将铸态样品真空封管, 在 800 °C 均匀化处理 25 h。将均匀化后的样品在 950 °C 进行热轧, 变形量为 70%, 最后将热轧的样品去应力退火 2 h。

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析合金的相结构, 靶材及波长分别为 Cu 和 0.154 06 nm, 扫描速度为 20°/min, 衍射角范围为 20°~90°。分别采用 9XB-PC 光学显微镜 (OM)、蔡司 ZEISSEVO18 型扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对样品进行显微组织分析。使用 SEM 配套的布鲁克 Quantax 电制冷能谱 (EDS) 仪对具有特征结构的组织进行元素组成及含量分析。使用 EBSD 分析样品的晶粒结构、晶粒取向分布。采用 VTD401 维氏硬度计测试合金的硬度, 加载载荷为 200 g, 保荷时间为 15 s。每个试样测试 15 个点, 去掉最高值和最低值, 获得样品的平均硬度值。采用 WDW-20D 压缩试验机测试样品的压缩性能, 取尺寸为 2 mm×2 mm×4 mm 的柱状样品, 以 1 mm·min⁻¹ 的压缩速度进行室温压缩性能测试。

2 结果与分析

2.1 成分优化

在确定形成单相固溶体的前提下, 采用第一性原理使吉布斯自由能 (ΔG) 最低, 计算出 FeCrV 合金体系最佳的原子配比。计算公式如下:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{mix}} + \Delta H_{\text{el}} - T_{\text{m}} \Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中, ΔH_{mix} 为混合焓, ΔH_{el} 为晶格畸变能, T_{m} 为合金的熔点, ΔS_{mix} 为混合熵, 它们分别可以通过公式 (2)~(7) 计算。其中, 混合焓 ΔH_{mix} 为:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i,j=1,i \neq j}^n c_i c_j \Omega_{ij} \quad (2)$$

$$\Omega_{ij} = 4 \Delta H_{\text{mix}}^{ij}$$

式中, c_i 、 c_j 分别为 i 、 j 组元的原子分数, $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ 为 i 、 j 组元组成的二元等比合金的混合焓。

晶格畸变能 ΔH_{el} 为:

$$\Delta H_{\text{el}} = \sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{(V_i - V)^2}{2V_i} \quad (3)$$

式中, B_i 为第 i 种组元的体积模量, V 为合金的平均原子体积, 其计算公式为:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n c_i B_i V_i}{\sum_{i=1}^n c_i B_i} \quad (4)$$

式中, V_i 为 i 组元的体积, 其计算公式为:

$$V_i = V_{0i} [1 + \alpha_i (T_{\text{m}} - T_0)]^3 \quad (5)$$

式中, α_i 为 i 种组元的线膨胀系数, T_0 为室温, T_{m} 为合金的熔点, 其计算公式为:

$$T_{\text{m}} = \sum_{i=1}^n c_i T_{\text{m}}^i \quad (6)$$

式中, T_{m}^i 为 i 组元的熔点。

混合熵 ΔS_{mix} 为:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (7)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数。

Zhang 等人^[23]提出采用合金所含元素的原子半径的均方差表示高熵合金结构上的晶格畸变 δ , 其计算公式为:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2} \quad (8)$$

式中, r_i 为 i 组元的原子半径 $r_i = (V_{0i})^{1/3}$, r 为合金的

平均原子半径 $r = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ 。研究发现, $\delta=0.66\%$ 可以作为形成固溶体的判据, 当 $\delta < 0.66\%$ 时, 合金形成无序固溶体结构。计算过程中用到的各组元的热力学参数列于表 1 和表 2 中^[24,25]。

用 Matlab 软件根据公式 (1)~(8) 计算出 FeCrV 合金的各个热力学参数, 然后选择 fmincon 函数进行

表 1 Fe、Cr、V 元素的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of Fe, Cr and V elements

Element	T_m^i / K	B_i / GPa	V_i / cm^3	$\alpha_i / \times 10^{-6} K^{-1}$
Fe	1811	170	7.09	11.8
Cr	2180	160	7.23	4.9
V	2183	160	8.32	8.4

表 2 Fe-Cr、Fe-V、Cr-V 元素之间的 ΔH_{mix}^i

Table 2 Values of ΔH_{mix}^i between the elements of Fe-Cr, Fe-V and Cr-V

Element	$\Delta H_{mix}^i / kJ \cdot mol^{-1}$
Fe-Cr	-1
Fe-V	-7
Cr-V	-2

命令编辑，最后计算出合金在吉布斯自由能最小值时对应的元素配比为 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ (at%)。计算结果列于表 3 中。

利用最小吉布斯自由能准则设计出的非等原子比 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金，按照此成分配比进行熔炼、均匀化处理、热轧以及去应力退火，并研究制备过程对 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金微观组织及性能的影响规律，希望

获得组织稳定、性能优异的单相 bcc 固溶体中熵合金。

2.2 相结构

图 1 为 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金铸态、均匀化态、热轧态、去应力退火态样品的 XRD 图谱。对比 PDF 数据库，可知 4 个状态的 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金均为单一的单相 bcc 固溶体相，这与依据最小吉布斯自由能的准则设计的结果相吻合。高混合熵抑制了合金析出金属间化合物，形成结构简单的单相 bcc 无序固溶体。并且合金在经过均匀化退火、热轧、去应力退火处理后，均没有第二相析出，这与本研究成分设计希望获得稳定的单相固溶体结果相吻合。

2.3 力学性能测试

$Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金各个状态下的维氏硬度如图 2 所示。均匀化处理后合金的硬度 ($HV_{0.2}$) 为 4628.54 MPa，与铸态合金硬度 ($HV_{0.2}$) 4369.82 MPa 相比，均匀化后合金的硬度有一定程度的提高。合金经热轧及去应力退火处理后硬度有略微变化。 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金 4 个状态下的硬度均高于 316L 不锈钢、17-4 PH 不锈钢、Hastelloy 等传统耐热合金^[26]。

图 3 为 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金不同热机加工状态下的室温压缩应力-应变曲线。压缩过程中，随着试验力的增大，圆柱样品被压成“腰鼓状”，最后变成“饼状”，始终未发生断裂，所有样品的压缩塑性均大于

表 3 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of the $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ alloys

Alloy	$\Delta G / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H_{mix} / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H_{el} / kJ \cdot mol^{-1}$	$\delta / \%$	$\Delta S_{mix} / J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	T_m / K
FeCrV	-20.01	-4.44	3.23	2.39	9.13	2058
$Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$	-20.11	-4.83	3.30	2.45	9.08	2047

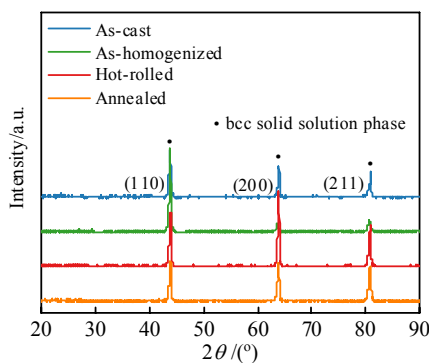


图 1 铸态、均匀化态、热轧态、去应力退火态 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-cast, as-homogenized, hot-rolled and annealed $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ alloys

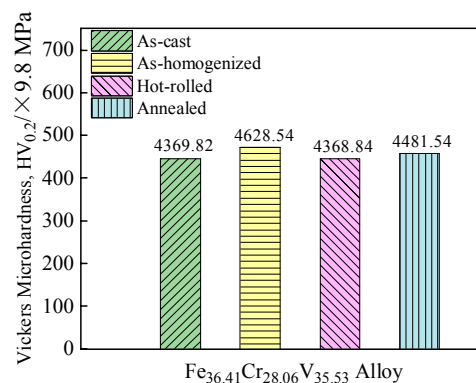


图 2 $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ 合金不同热机处理的维氏硬度
Fig.2 Vickers microhardness of $Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}$ alloys

50%，该合金表现出非常优异的压缩塑性。合金的屈服强度列于表 4 中。均匀化态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金样品的屈服强度 (988.3 MPa) 明显高于铸态 (789.7 MPa)，热轧态样品的压缩强度增大为 1044.6 MPa，退火后强度有所下降，但仍有 958.2 MPa，实现了强度和塑性的良好配合。

图 3a 中显示铸态样品与均匀化态样品的压缩曲线屈服阶段出现锯齿状波动。Carroll^[27]等人把在不同的温度和应变速率下高熵合金的应力应变曲线不同的锯齿形状总结为 A、B、C 3 类 Portevin-Le Chatellier (PLC) 带，如图 4 所示。图 3b 为图 3a 中压缩应力-应变曲线锯齿状波动部分的放大图，表现为应力突然上升然后出现应力下降，为 A 类锯齿曲线的特点。Chen^[28]等人在 NbTiMoN 高熵合金在不同应变速率下 (5×10⁻⁵、5×10⁻⁴、5×10⁻³、5×10⁻² s⁻¹) 的室温压缩应力-应变曲线发现了相同的锯齿状波动现象，锯齿状波动位于弹性变形到塑性变形的过渡区。

2.4 微观组织及成分分析

图 5 为不同状态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的金相照片。铸态合金中晶粒为明显的长条枝晶状，晶粒尺寸较大 (图 5a 和 5b)，为典型的高熵合金树枝状铸态组织。与铸态相比，均匀化后树枝晶减少，晶粒内部存

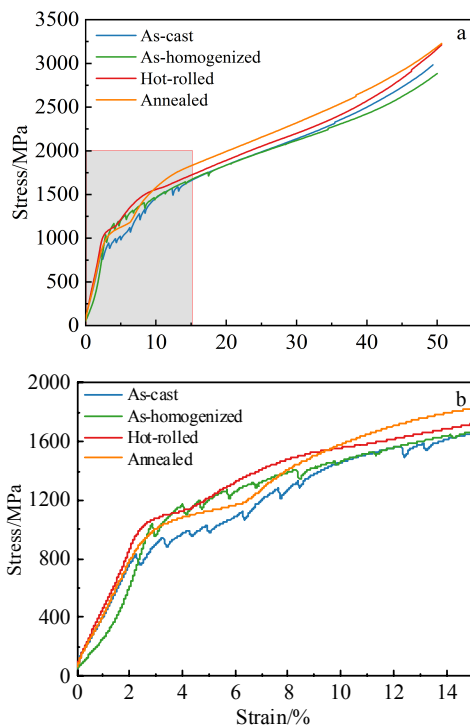


图 3 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金室温压缩应力-应变曲线
Fig.3 Compression stress-strain curves of Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloys at room temperature

表 4 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的压缩屈服强度

Alloy	$\sigma_{0.2}$ /MPa
As-cast	789.7
As-homogenized	988.3
Hot-rolled	1044.6
Annealed	958.2

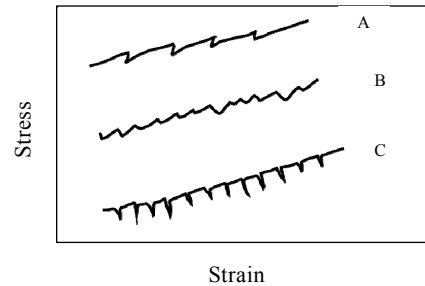


图 4 锯齿的 3 种类型

Fig.4 Three types of serrations

在没有特定方向短小的树枝状结构 (图 5c 和 5d)，应力集中有所改善，降低了裂纹萌生的概率。热轧处理使 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的组织发生了较大改变，在晶界处出现了大量破碎的亚晶，这些亚晶表明晶粒通过晶界成核 (图 5e 和 5f)，组织呈项链状结构^[29]。热轧去应力退火后的晶粒及晶界处的亚晶普遍有一定程度的长大 (图 5g 和 5h)。

为进一步研究 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金在不同状态的组织特点及演化规律，使用扫描电子显微镜对不同热处理的样品进行了显微组织的形貌观察及分析，并使用配套的 EDS 对具有特征结构的组织进行元素组成及含量表征，结果如图 6~图 13 所示。铸态合金的 SEM 结果 (图 6) 表明，合金晶粒呈现明显的长条状，且晶粒尺寸较大。晶粒内均匀分布着大量的、细小的不连续偏析组织。图 7 为铸态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金标记位置 1(亮白区域)和位置 2(基体区域)的 EDS 成分分析。可知，亮白区域成分与基体合金相近，是由微弱的成分偏析引起的。

图 8 为均匀化退火 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的 SEM 照片，铸态时形成的大量偏析在均匀化后明显减弱，仅存在一些短小的偏析枝晶结构。图 9 为均匀化 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金标记位置 1(亮白区域)和位置 2(基体)的 EDS 能谱分析。可知，铸态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金基体中 Fe、Cr、V 元素的含量 (at%) 与理论值 (Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}) 相差分别为 7.0%、3.0%和 9.5%，均匀化处理后，Fe、Cr、V 元素的含量与理论值相差

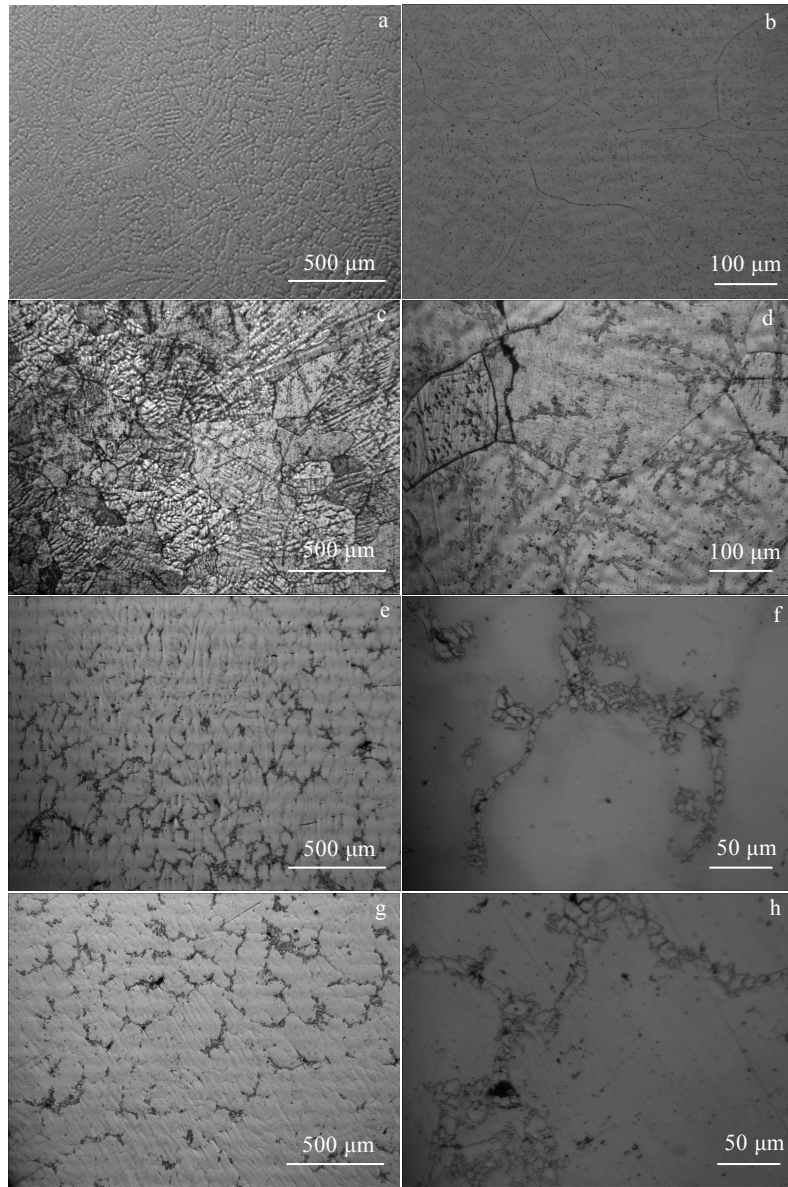


图 5 $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 合金 OM 照片

Fig.5 OM images of the $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ alloys: (a, b) as-cast; (c, d) as-homogenized; (e, f) hot rolled; (g, h) annealed

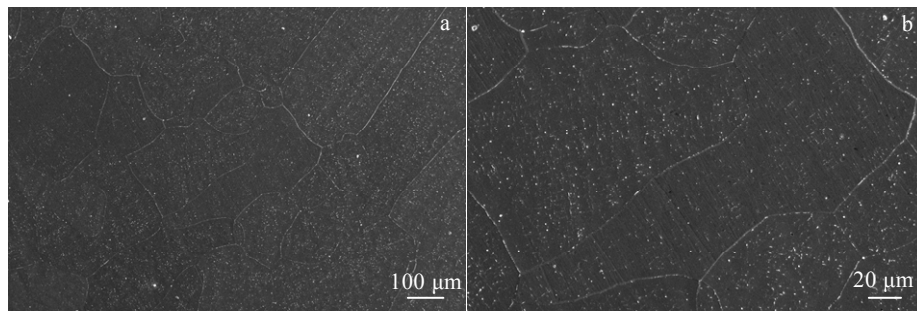


图 6 铸态 $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ 合金的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the as-cast $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ alloy

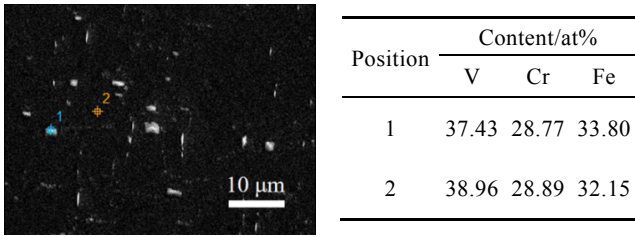


图 7 铸态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金标记位置的 EDS 分析结果
Fig.7 EDS analysis results of marked positions of the as-cast Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy

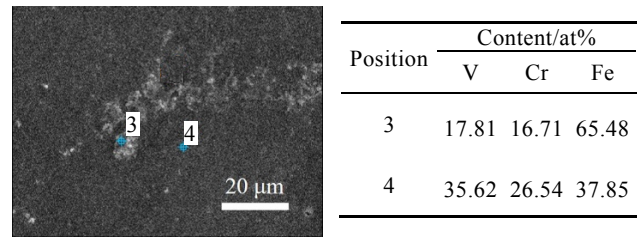


图 9 均匀化 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金标记位置的 EDS 分析结果
Fig.9 EDS analysis results of marked positions of the as-homogenized Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy

分别为 2.2%、5.4%和 6.5%。整体来看经过均匀化处理, 合金的元素偏析程度减弱。均匀化后的基体成分与铸态基体成分(位置 2)相比, 更加接近合金理论成分(Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}), 均匀化后基体(位置 4)成分偏析减弱。其中部分区域 Fe 含量较高, Cr、V 含量较低, 出现了偏析, 这可能是在腐蚀过程中元素脱落造成的。一方面均匀化处理后, 合金树枝晶减少, 组织趋向于更加规整均匀; 另一方面偏析元素扩散固溶进基体中形成无序固溶体, 为了减少中熵合金中多种主元随机占位产生的晶格畸变能和保持局部原子的应力平衡, 合金产生了晶格畸变, 高熵合金里显著的固溶强化作用及严重的晶格畸变阻碍了位错的运动。二者共同作用提高了均匀化退火态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的硬度和强度。元素偏析在变形过程中可能与位错相互作用, 使得 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的压缩应力-应变曲线上出现锯齿状波动(图 3)。

热轧后大量破碎的细小亚结构不规则分布在晶界上, 晶内存在形状不规则、小尺寸的亚晶(图 10)。这些亚晶在合金变形过程中会阻碍位错的运动, 提高合金的强度。对图 11 中的晶界(位置 5、位置 6)和基体(位置 7)进行能谱成分分析发现图 11 中晶界区域(位置 5、6)中的 V、Cr 含量较高, Fe 含量较低, 是一种没有固定成分比例的富含 V 的偏析, 热轧过程中没有第二相析出。分布于晶界处的亚结构会聚集大量的杂质、溶质原子、位错等缺陷, 处于亚稳状态, 在高温状态下容易聚集长大, 成为再结晶晶粒的核心。

与热轧态合金相比, 去应力退火态合金晶界上仍分布有大量细小破碎的亚结构(图 12)。从图 12 中可以看出, 这些亚结构的尺寸有一定程度的增大, 导致去应力退火状态的合金的强度略微降低。对晶界处的亚结构(图 13 中位置 8)及基体(图 13 中位置 9)进行

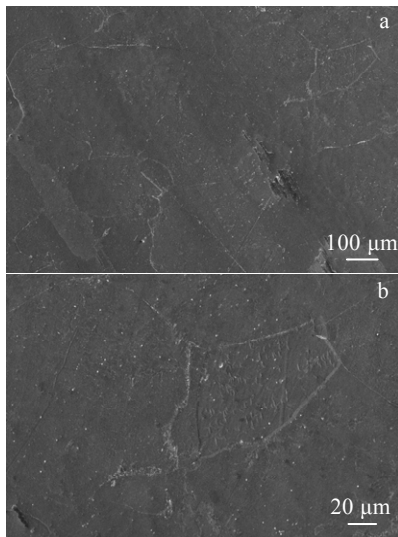


图 8 均匀化 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the as-homogenized Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy

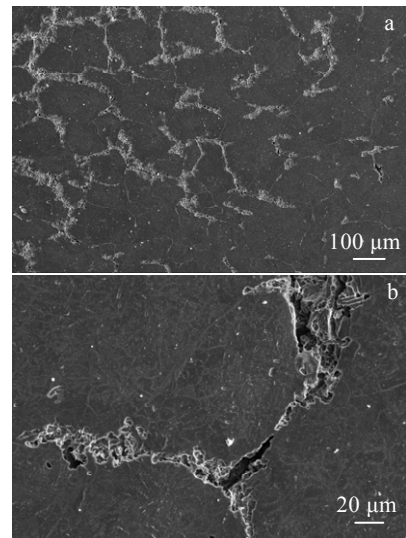


图 10 热轧态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的 SEM 照片

Fig.10 SEM images of the hot-rolled Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy

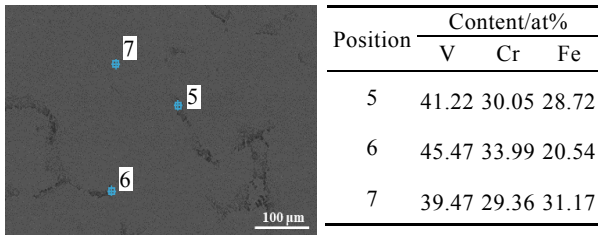


图 11 热轧态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的标记位置的 EDS 分析结果

Fig.11 EDS analysis results of marked positions of the hot-rolled Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy

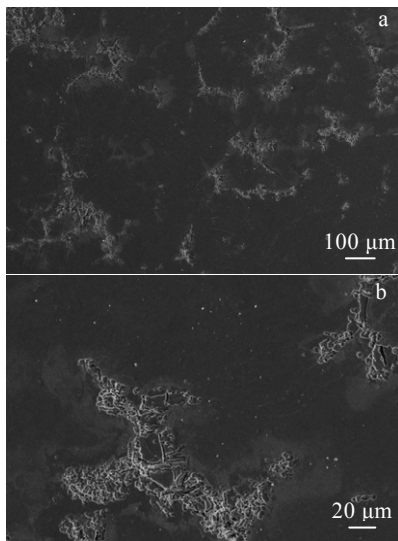


图 12 热轧退火态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的 SEM 照片

Fig.12 SEM images of the annealed Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy

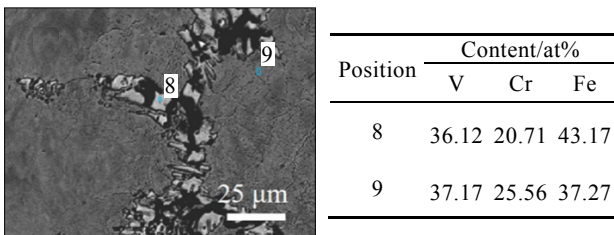


图 13 热轧退火态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金标记位置的 EDS 分析结果

Fig.13 EDS analysis results of marked positions of the annealed Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy

成分分析,发现亚结构处(位置 8) Fe、V 元素含量高, Cr 元素含量低,这与保温过程中 Fe-V 的混合焓最低,易于结合有关。去应力退火后基体成分(位置 9)与热轧态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金基体成分(图 11 中位置 7)相比,元素偏析程度有一定的减弱。

由图 6~图 13 可知,与热轧态和退火态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金相比,铸态和均匀化态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金晶体内部元素存在一定程度的偏析,这些偏析溶质元素在压缩变形的过程中可能与基体中的位错相互作用,使合金的应力-应变曲线上出现锯齿状波动。目前锯齿流变行为的机制解释主要分为 3 类^[30],一是溶质原子的动态应变时效;二是孪生过程中,孪晶在高应力状态下形核,在低应力状态下生长;三是位错与析出相间的剪切作用。本研究中铸态和均匀化态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金在压缩过程中出现的锯齿流变现象的机制属于第 1 类。铸态及均匀化态合金中分布不均匀的溶质原子在合金变形过程中与位错的动态相互作用,使得铸态及均匀化态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金在室温压缩过程中出现的锯齿流变现象。位错在运动过程中,拖动材料内溶质原子气团与位错一起运动,并存在一个气团被拖住的极限速度。当位错运动速度大于该速度时,位错将脱离气团,导致流变应力下降,直至其它溶质原子扩散到位错重新形成气团钉扎位错,使得流变应力上升。而热轧态和退火态 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金中晶粒内部的元素偏析状况得到明显缓解,其压缩应力-应变曲线没有出现锯齿流变行为。

采用 EBSD 进一步分析了 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的晶粒尺寸、晶粒取向、大小晶界分布情况(图 14)。由图 14a 表明合金经过热轧处理后,晶粒破碎形成大量的亚结构位于晶界处,通过动态再结晶过程组织由树枝晶向等轴晶转变。晶粒尺寸统计(图 14c)数据显示热轧后合金的平均晶粒尺寸为 23.5 μm,与均匀化态合金的晶粒尺寸(图 8)相比,晶粒明显细化。根据高熵合金的 Hall-Petch 关系^[31],晶粒细化明显提高了热轧态合金的压缩屈服强度。Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的极图(图 14b)表明合金中存在(111) <112>、(111) <110> 织构,织构强度为 3.559。图 14d 为 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的晶界分布统计图,显示小角度晶界的占比为 19.46%,大部分晶粒边界是取向角大于 15°的大角晶界,说明热轧后发生了再结晶但再结晶不完全。这主要是因为高熵合金的迟滞扩散效应阻碍晶粒形核长大,提高了合金的再结晶温度。

利用 TEM 分析了 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的微观组织。图 15 为合金的高分辨 TEM 照片,没有观察到第二相。这说明 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金中成分不均匀造成了的偏析,并没有形成第二相;高分辨傅里叶转换图表明合金为 bcc 固溶体相,这与 XRD 的结果(图 1)相一致。采用 EDS 分析基体的成分,发现与理论设计成分相比,只存在微弱的成分偏析。

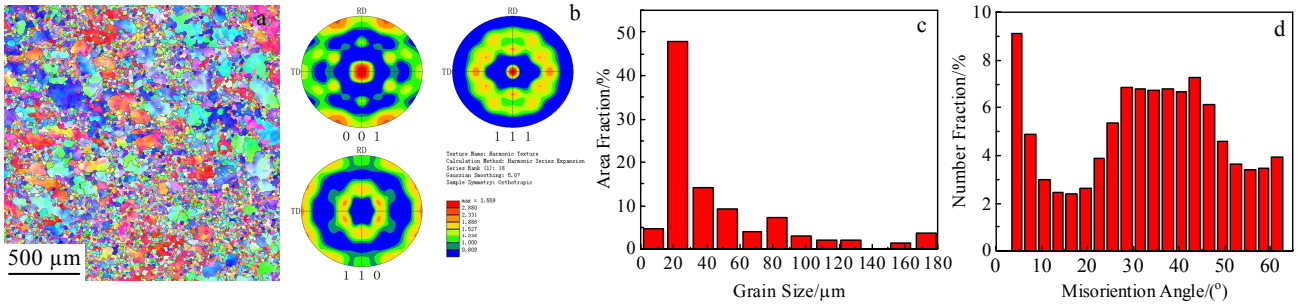


图 14 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的 EBSD 分析

Fig.14 EBSD analysis of the Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} alloy: (a) inverse pole figure; (b) pole figure; (c) statistical diagram of grain size; (d) statistical diagram of grain boundary distribution

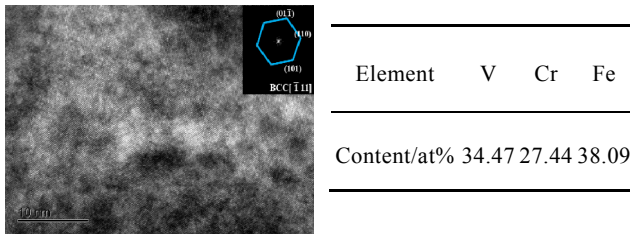


图 15 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金的 HRTEM 照片和傅里叶转换及 EDS 分析结果

Fig.15 HRTEM image-FFT and EDS results of the Fe_{36.41}Cr_{28.06}-V_{35.53} alloy

XRD、SEM 和 TEM 分析结果表明, 采用熔炼法制备的 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 合金中为 bcc 结构的单相固溶体, 基体中仅存在一定程度的成分偏析, 经过不同的热机加工处理后, 合金没有第二相析出。此外, 该合金表现出优异的力学性能。这说明本研究采用吉布斯自由能最小值原则设计出的 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53} 中熵合金比较合理, 试验结果和理论计算结果吻合得比较好。

3 结 论

1) 本研究在确定形成单相固溶体的前提下, 选取低活化、低成本的 Fe、Cr、V 元素基于吉布斯自由能最小值原则计算出了 FeCrV 合金体系最佳的原子配比 Fe_{36.41}Cr_{28.06}V_{35.53}。

2) 采用真空熔炼的方法制备样品, 并对样品依次进行均匀化退火、热轧及轧后热处理。发现 Fe_{36.41}Cr_{28.06}-V_{35.53} 合金在不同状态下均为单相 bcc 固溶相, 在后续热机处理过程中没有第二相析出, 合金具有优异的相稳定性。与依据最小吉布斯自由能的准则设计的结果相吻合。

3) 与铸态合金硬度(HV_{0.2}) 4369.82 MPa 相比, 均匀化处理后合金的硬度(HV_{0.2})提高到 4628.54 MPa, 压缩屈服强度由 789.7 MPa 提高至 988.3 MPa。均匀化处理后, 部分偏析固溶入基体内, 树枝晶减少, 基体偏析程度减弱, 提高了合金的强度和硬度。铸态及均匀化态合金晶粒内存在微弱的成分偏析, 偏析元素在变形过程中可能与位错相互作用, 使合金的压缩应力-应变曲线上出现锯齿状波动。

4) 热轧后样品的抗压缩强度增大为 1044.6 MPa。热轧后大量破碎的亚结构在晶界处形成, 通过动态再结晶过程组织由树枝晶向等轴晶转变, 平均晶粒尺寸减小到 23.5 μm, 晶粒细化进一步提高了合金的强度。去应力退火后压缩屈服强度有所下降, 但仍有 958.2 MPa。不同热机加工状态合金的压缩塑性均大于 50%, 实现了强度和塑性的良好配合。

参考文献 References

[1] Wu Y, Chen Z, Jin M *et al.* *Nature Energy*[J], 2016, 1: 154
 [2] Verberck B. *Nature Physics*[J], 2021, 596(7872): 341
 [3] Zhang T, Li Y T, Chen Y *et al.* *Applied Energy*[J], 2021, 292: 116 896
 [4] Eriguchi K. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2021, 60(4): 040 101
 [5] Wang C X, Tracy C L, Ewing R C. *Applied Physics Reviews*[J], 2020, 7(4): 041 311
 [6] Little E A. *Materials Science and Technology*[J], 2006, 22(5): 491
 [7] Duffy D M. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*[J], 2010, 368(1923): 3315
 [8] Chang Haitao(畅海涛), Li Wanpeng(李万鹏), Yang Tao(杨涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与

- 工程)[J], 2020, 49(9): 3273
- [9] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [10] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), Hou Shuo(侯硕) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 333
- [11] Zhao S J. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 44(9): 133
- [12] Zhang Z J, Han E H, Xiang C H. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 84(25): 230
- [13] Zhang X L, Zhang C H, Ding Z N et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 531: 152 014
- [14] Bai X, Wu S J, Liaw P K et al. *Metals*[J], 2017, 7(1): 25
- [15] Xu C L, Zhang L, Qian W J et al. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48: 758
- [16] Zhang W R, Liaw P K, Zhang Y. *Entropy*[J], 2018, 20(12): 951
- [17] El-Atwani O, Alvarado A, Unal k et al. *Materials Today Energy*[J], 2021, 19: 100 599
- [18] Otto F, Yang Y, Bei H et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 2628
- [19] Pradeep K G, Tasan C C, Yao M J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 648: 183
- [20] Melnick A B, Soolshenko V K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 223
- [21] Sun Z P, Li X Z, Wang Z M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 533: 152 078
- [22] Sun Z P, Cui H C. *Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2018, 27: 3394
- [23] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [24] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [25] Cui Huachun(崔华春). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2018
- [26] Yeh J W, Chen S K, Lin S J et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [27] Carroll R, Lee C, Tsai C W et al. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 16 997
- [28] Chen Y S, Yang X, Dahmen K A et al. *Entropy*[J], 2014, 16: 870
- [29] Zheng Yuewu(郑跃武), Chu Zhibing(楚志兵), Li Yajie(李亚杰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2063
- [30] Zhang Y, Liu J P, Chen S Y et al. *Progress in Materials Science*[J], 2017, 90: 358
- [31] Chen S Y, Tseng K K, Tong Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 795: 19

Composition Design, Microstructures Evolution and Properties of Low-Activation Single-Phase $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ Medium-Entropy Alloys

Luo Xinrui¹, Wang Hui², Pei Shichao¹, Yang Fan¹, Zheng Dandan¹, Chen Yuxiang¹, Li Ningyu¹, Chang Yongqin¹
 (1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)
 (2. Institute for Advanced Study Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: According to the requirements of low activation materials and reducing cost, Fe, Cr and V elements are selected to design a single-phase medium entropy alloy with non-equal atomic ratio of $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ based on minimizing Gibbs free energy. The alloys were synthesized by vacuum melting method followed by hot-rolling and heat treatments. It is found that $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ alloy is single-phase bcc solid solution in different treatment states. No any phase transformation is detected. It reveals that the phase structure of the alloy is quite stable, which is in good agreement with the design results. The hardness of the $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ alloy is higher than that of the traditional heat-resistant alloys, and the compressive plasticity of the alloys in different treatment states is more than 50%, which achieves a good match of strength and plasticity. Due to the interaction between segregation elements and dislocations, the compressive stress-strain curve of the alloy exhibits serrated flow behavior during the compression deformation process. The microstructures of the $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ alloy were characterized in details, and the mechanism of the excellent properties for the alloy was also explained.

Key words: $\text{Fe}_{36.41}\text{Cr}_{28.06}\text{V}_{35.53}$ alloy; Gibbs free energy; low-activation; microstructure

Corresponding author: Luo Xinrui, Master, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: xinrui_luo@163.com