

一种超高强韧性富Fe多主元合金组织性能研究

张思邈, 伊广震, 刘天豪, 赵苗青, 宋胜男, 杜兴蒿

沈阳航空航天大学材料科学与工程学院 辽宁沈阳 110136

摘要: 研究了富Fe的多主元合金(高熵钢)的组织性能,发现Fe₄₀Ni₃₀Co₁₀Cr₈Al₅Ti₇合金通过冷轧及时效热处理后,在室温下可获得优异的拉伸性能,屈服强度达到1750MPa,伸长率达到11%。观察得知,冷轧及时效处理态微观组织由面心立方基体的异质结构和共格析出的L12结构有序强化相组成。通过观察分析,该合金通过细晶体强化、位错强化,以及有序相沉淀强化的综合作用,可获得优异的力学性能,而在形变过程中高密度层错产生的应变强化,使合金获得优异的塑性,凸显了L12结构有序强化相对于Fe的多主元合金(高熵钢)产生的强韧化作用。

关键词: 富Fe的多主元合金; 强化机制; 变形机制; 异质结构

Investigation on microstructure and properties of an ultra-strong ductile Fe-rich multi-principal component high-entropy alloy

ZHANG Simiao, YI Guangzhen, LIU Tianhao, ZHAO Miaoqing, SONG Shengnan, DU Xinghao

School of Materials Science & Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, Liaoning, China

Abstract: This study has investigated the microstructure and properties of Fe-rich multi-principal-element alloys (high entropy steels). It was found that excellent tensile properties can be obtained at room temperature through cold rolling and aging heat treatment in Fe₄₀Ni₃₀Co₁₀Cr₈Al₅Ti₇, with a yield strength of 1750MPa and a uniform tensile elongation of 11%. The microstructure of the alloy after cold rolling and aging heat treatment was observed to be composed of a heterogeneous structure of a face centered cubic (FCC) matrix and a precipitated L12-structure strengthening phase. The ultrahigh yield strength is the result of the combination of refined-grain strengthening, dislocations strengthening and precipitation-hardening. The high-density stacking faults generated during deformation resulted in excellent tensile ductility of the alloy. This study shows the importance of L12-type ordered precipitates on the improvement of strength and plasticity on the Fe-rich multi-principal-element alloys (high entropy steels).

Keywords: Fe-rich multi-principal-element alloys; strengthening mechanism; deformation mechanism; heterogenous structure

基金项目: 沈阳航空航天大学大学生创新创业训练计划支持项目(X202310143089); 辽宁省科技厅军民融合重点项目(2020JH2/107)。

第一作者: 张思邈, 本科, 主要研究方向为高性能金属材料, E-mail: Z2473454367@126.com。

通信作者: 杜兴蒿, 教授, 博士, 主要研究方向为高性能金属材料, E-mail: xhdu@sau.edu.cn。

1 序言

超级钢具有超高强度(屈服强度 $\geq 1.725\text{GPa}$)并且有稳定的塑性变形能力(伸长率 $>10\%$,在变形过程中有应变硬化行为),一直是用于承受大载荷关键结构金属材料(比如火箭壳体、飞机起落架、高性能管道、发动机主轴及高强紧固件等)所追求的目标。目前,超高力学性能已经在一些超级钢中实现并得到工程化使用,但往往由于强度的提高,均匀塑性迅速下降^[1, 2]。原因在于,传统的高强度钢的强化主要来自于马氏体相及B2型NiAl相。这两种相均存在硬度高、韧性差的特征,在提供合金钢高强度的同时,对塑性损害较大^[3, 4]。

本文针对特种装备对材料超高强度、高韧性等综合性能的要求,拟打破传统合金分类的界限,以优异的使用性能为问题导向,研究富Fe的多主元合金(高熵钢)的强韧化机制及其制备工艺,以应用为目标,开发具有优异性能的富Fe廉价的合金材料。具体措施是通过合金设计,以L12型有序化合物作为基体的强化相,实现沉淀强化。L12型有序化合物作为强化相,可与基体形成共格结构,使合金保持足够的塑性^[5, 6]。

2 试验材料及步骤

设计两种合金的牌号为:Fe50Ni20Co10Cr8Al5Ti7(以下简称Fe50合金);Fe40Ni30Co10Cr8Al5Ti7(以下简称Fe40合金)。

Fe50合金Fe的摩尔含量为50%,是合金的主导元素;Fe40为高熵合金,其中高摩尔分数过渡元素Fe、Ni、Co、Cr的加入目的是使合金基体保持面心立方相;而Al、Ti的加入是促进L12结构有序强化相的形成。以高纯Fe、Ni、Co、Cr、Al、Ti为原料,使用真空电弧熔炼吸铸系统将上述金属原料在高纯度Ar气环境下进行电弧熔炼,为了保证成分的均匀性,至少熔炼5次以上,每次熔炼均对样品进行翻转。将液态金属液吸铸到尺寸为 $100\text{mm} \times 15\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的铜模中制成板状试样。由于Ni、Co、Ti元素的扩散速率较慢,且需消除枝晶偏析等缺陷,因此对吸铸的试样在Ar气环境下进行 $1100^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ 的均匀化处理。将均匀化处理后的板状试样在室温下进行多道冷轧处理,整个变形量为90%,每次下压量为0.025mm。为了获得

不完全再结晶结合不连续析出的双重异质结构,使合金在不过度牺牲塑性的前提下,获得超高的屈服强度,本研究选择较低温度的退火(时效)工艺: $700^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ 。

使用电火花线切割制备标距12.5mm、宽度3mm、厚度0.75mm的板状拉伸试样。拉伸试验均在MTS Alliance RT 30拉伸试验机上进行,应变速率设置为 $1 \times 10^{-3}/\text{s}$,拉伸的环境温度为室温。

本研究的物相采用配备单色仪的X射线衍射仪(XRD, DX-2700BH) X射线衍射(XRD)分析,且对腐蚀后的样品使用配备X射线能谱仪(EDS)的扫描电镜(Zeiss-sigma, SEM)观察合金的微观组织形貌并进行成分分析。利用透射电镜进一步观察合金的微观组织并研究合金的变形机制及强韧化机制。将拉断试样标距段截面的TEM试样手工打磨至 $50\mu\text{m}$,然后利用冲样器冲切成 $\phi 3\text{mm}$ 的圆片,最后用双喷电解减薄仪进行减薄。双喷电解溶液为 $6.8\%\text{HClO}_4 + 93.2\%\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的混合溶液,试验温度为 -35°C ,电流设定为30mA。减薄后的样品利用工作电压为200kV的透射电镜(JEM 2100F, TEM)进一步观察其微观组织。

3 试验结果

3.1 拉伸性能测试

室温下Fe50、Fe40多主元合金工程应力-应变曲线如图1所示。由图1可知,室温下Fe40合金经退火处理后展现出优异的强度-塑性组合,屈服强度为1750MPa、抗拉强度为1862MPa、伸长率达到11%,综合性能优于传统的超高强度钢材料(伸长率 $<5\%$)^[3, 4]。相比较而言,Fe50合金则表现为较低的拉伸性能。为此,本文重点研究Fe40合金。

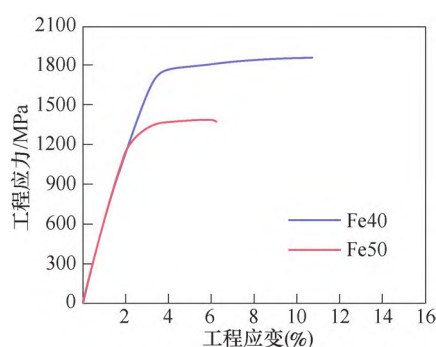


图1 富Fe多主元合金在室温下的工程应力-应变曲线

3.2 Fe40合金的微观组织表征

图2所示为Fe40合金经过轧制及热处理后1000倍光学显微镜下的金相组织。由图2可清楚地看到，不同结构晶粒的分布，包括较大尺寸的回火区域（15~30 μm ）和较小尺寸的亚微米级再结晶晶粒（平均晶粒尺寸约为0.5 μm ）。从组织分布上看，经过形变热处理，合金形成了由粗大回火组织和细小再结晶晶粒组成的异质结构，为典型的不完全再结晶组织。

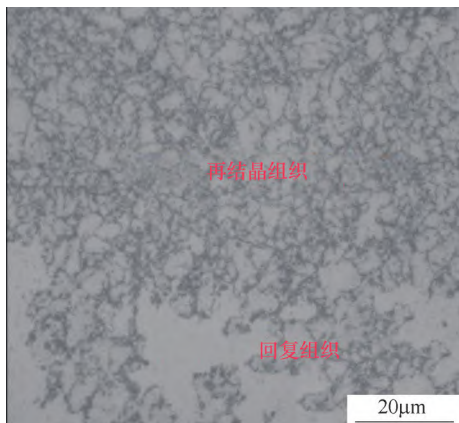
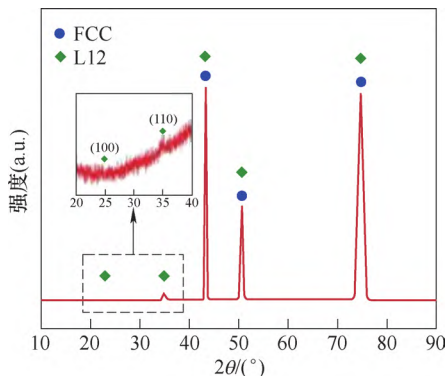


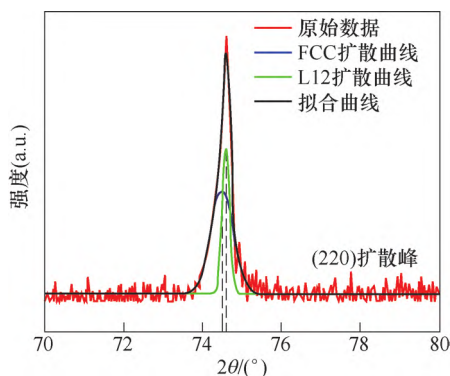
图2 Fe40合金经轧制及热处理后光学显微镜下的金相组织

为确定试样中物相的组成，对合金试样进行XRD检测，结果如图3所示。图3a所示为合金试样的图谱，通过寻峰和标准PDF卡比对，确定Fe40合金经过形变热处理后组织是由FCC相和L12型相组成。为了进一步确定FCC相（面心立方相）和L12型相（金属间化合物相）的共格关系，利用布拉格方程和晶面间距公式来计算出相应的晶格常数，对合金试样在（220）的高晶面指数XRD衍射峰进行了高斯拟合；图3b所示分别为合金在（220）高晶面指数的FCC相和L12型相的高斯拟合图。从图3b可以确定FCC相和L12型相所对应的 2θ ，根据布拉格方程和晶面间距公式来计算出相应的晶格常数。经计算，FCC相和L12型相的错配度为0.11%，属于共格关系。

为解析图3a中XRD图谱中出现的L12结构相，本研究对制备态合金进行了高倍TEM观察（见图4）。TEM观察（见图4a）显示制备态合金具有高密度细小的析出相，平均尺度在20nm左右，体积分数为35%左右。对该区域进行选区衍射，得知该析出相拥有L12晶体结构（见图4b）。

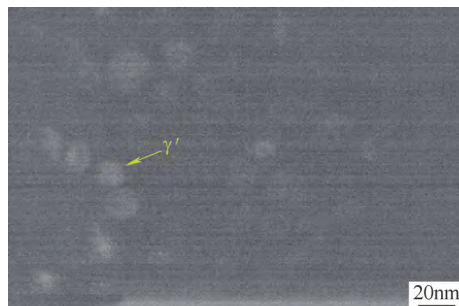


a) 图谱

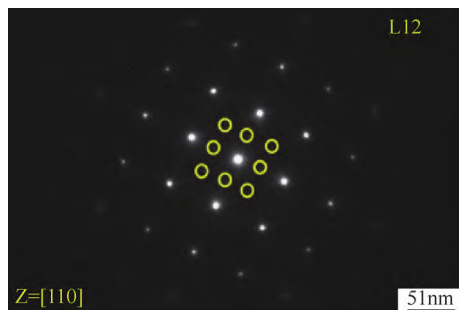


b) 在（220）高晶面指数的FCC相和L12型相的高斯拟合图

图3 Fe40合金试样XRD数据



a) 高倍TEM观察



b) 选区衍射图

图4 时效后Fe40合金的析出相

4 讨论

本文研究的合金为Co、Cr、Fe、Ni、Al和Ti等

6种元素组成的多主元高熵合金。其中, Co、Cr、Ni 3种元素的原子半径和电负性相近, 且所形成的固溶体具有单一的FCC晶体结构。由于FCC结构的单相高熵合金在室温下具有优异的塑性和应变硬化能力, 因此是进一步沉淀强化的良好基体合金, 而L12型强化相的共格析出是强韧化FCC结构的单相高熵合金最为有效的手段之一^[7]。本文选择Al、Ti这两种元素, 可以同Ni元素形成L12强化相, 其基本构型为Ni₃(Al, Ti)。从上面的XRD拟合数据得到, L12强化相与FCC基体能保持高度的共格关系, 对合金可起到优异的强化效果。除此之外, 由超细再结晶组织及粗大的回复组织组成的异质结构, 也对合金获得高强度做出贡献^[8]。因此, 合金的屈服强度主要来源于再结晶的细晶强化, 回复区域的位错强化, 以及γ'相颗粒的有序强化。下面分别对这3种强化进行分析计算。

4.1 细晶强化

根据YOSHIDA^[9]的研究得知, 合金基体的FeCoCrNi合金遵循的Hall-Petch关系为

$$\sigma_y = 123 + 276d^{-1/2} \quad (1)$$

故此, 细晶强化对合金的屈服强度的贡献为520MPa。

4.2 沉淀强化

沉淀强化效应主要归因于γ'相颗粒有序强化, 可以通过式(2)计算, 即

$$\Delta\sigma_{\text{order}} = 0.81M\left(\frac{\gamma_{\text{APB}}}{2b}\right)\left(\frac{3\pi f}{8}\right)^{1/2} \quad (2)$$

式中 M ——泰勒指数(多晶FCC基体中泰勒指数为3.06);

γ_{APB} ——合金中沉淀相粒子反相畴界面能(可被估算为120mJ/m²)^[10];

b ——位错的柏氏矢量(由XRD数据可以估算为0.254nm);

f ——沉淀相粒子体积分数(约为35%)。

基于上述计算, 确定了γ'相有序强化对屈服应力的贡献为406.5MPa。

4.3 位错强化

Fe40合金经时效处理后微观组织显示出部分再结晶的组织特征, 这意味着由冷轧处理引入的位错没有得到完全消除。这些可动位错在变形过程中相互作用并阻碍其自身运动。位错强化影响可用

Bailey-Hirsch公式(3)表示^[6], 即

$$\Delta\sigma_{\text{dis}} = M\alpha G\rho^{1/2} \quad (3)$$

式中 α ——FCC型金属常数($\alpha=0.2$);

G ——FeCoCrNi-AlTi体系合金的剪切模量($G=87\text{GPa}$)^[10];

ρ ——位错密度。

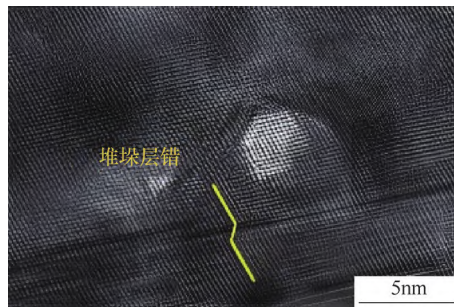
采用Williamson-Hall方法^[11]粗略估算了位错密度为 $6.58 \times 10^{15}\text{m}^{-2}$, 计算出由位错强化引起的屈服强度增加为852.5MPa。

综合细晶强化、沉淀强化及位错强化, 得到估算的屈服强度值约为1779MPa, 与试验值对应很好。

为了研究Fe40合金在高应力水平下具有很高的高应变硬化率, 本研究对合金变形组织特征进行了TEM观察, 如图5所示。由图5可知, 在塑性变形阶段, TEM观察到高密度层错位错。在Fe40合金中, 由于基体FCC相中Co、Cr的偏聚会大幅降低基体的层错能, 以及高密度的纳米沉淀相可促进可动位错以Shockley分位错进行滑移, 进而形成层错, 层错可以阻碍位错的滑动^[12]。除此之外, 在低层错能的金属中, 位错的平面滑移通常会导致强烈和持续的硬化行为, 直到最终断裂^[13, 14], 与本研究的力学行为表现相似。



a) 高密度层错



b) 层错结构的高分辨图像

图5 形变后Fe40合金的微观组织的TEM观察

上述研究结果表明,该富Fe合金为多主元合金,在形变中启动了多重强韧化机制,弥补了超强钢等合金虽然具有极高的强度性能但塑性较低的缺点。本研究中,Fe40合金的强韧性明显优于Fe50合金,原因在于Fe50合金的Fe含量过高,降低了合金的熵值,使合金基体倾向于形成单相Fe的晶体结构(BCC),同时Ni含量的减少,抑制了共格L12相的析出,从而减弱了合金的强韧性。另外,该研究中富Fe合金的组成元素均为非贵金属,而且廉价的Fe元素含量很高,在技术成熟的情况下其生产可以大幅度降低成本,能广泛推广和大范围的应用。

5 结束语

富Fe的Fe40Ni30Co10Cr8Al5Ti7多主元合金通过冷轧及时效处理,在室温下可获得优异的拉伸性能,屈服强度达到1750MPa,伸长率达到11%。合金的组织由面心立方基体的异质结构和析出的L12结构强化相组成,在形变过程中激活的多重强化机制以及高密度层错的生成,使合金获得优异的拉伸性能。该高强韧合金为开发廉价高强度高熵钢合金系提供了新的选择。

参考文献:

- [1] GARRISON W M. Ultrahigh-strength steels for aerospace applications[J]. JOM, 1990, 42: 20-24.
- [2] MORRIS J W. Maraging steels: Making steel strong and cheap[J]. Nature Materials, 2017, 16: 787-789.
- [3] JIANG S H, WANG H, WU Y, et al. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation[J]. Science Foundation in China, 2017, 544 (2): 460-464.
- [4] LUO H W, SHEN G H. Progress and perspective of ultra-high strength steels having high toughness[J]. Acta Metall Sin, 2020, 56 (4): 494-512.
- [5] DU X, LI W, CHANG H, et al. Dual heterogeneous structures lead to ultrahigh strength and uniform ductility in a Co-Cr-Ni medium-entropy alloy[J]. Nature Communications, 2020, 11 (1): 2390.
- [6] GEORGE E P, CURTIN W, TASAN C C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms[J]. Acta Materialia, 2020, 188: 435-474.
- [7] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. Science, 2018, 362: 933-937.
- [8] SLONE C E, MIAO J, GEORGE E P, et al. Achieving ultra-high strength and ductility in equiatomic CrCoNi with partially recrystallized microstructures[J]. Acta Materialia, 2019, 165: 496-507.
- [9] YOSHIDA SHUHEI, IKEUCHI TAKUTO, BHATTACHARJEE TILAK, et al. Effect of elemental combination on friction stress and Hall-Petch relationship in face-centered cubic high/medium entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 171: 201-215.
- [10] POLLOCK T, ARGON A. Creep resistance of CMSX-3 nickel base superalloy single crystals[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1992, 40 (1): 1-30.
- [11] HE J, WANG H, HUANG H, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. Acta Materialia, 2016, 102: 187-196.
- [12] LIU S, WU Y, WANG H, et al. Transformation-reinforced high-entropy alloys with superior mechanical properties via tailoring stacking fault energy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 444-455.
- [13] LI P, LI S X, WANG Z G, et al. Unified factor controlling the dislocation evolution of fatigued face-centered cubic crystals[J]. Acta Materialia, 2017, 129: 98-111.
- [14] WANG Z. Cyclic deformation response of planar-slip materials and a new criterion for the wavy-to-planar-slip transition [J]. Philosophical Magazine, 2004, 84 (3-5): 351-379.

MW 20240516