

# 硼添加对 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金 压缩性能的影响

杨静, 马胜国, 赵聃, 吴桂英

(1. 太原理工大学 应用力学研究所, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 机械与运载工程学院 材料强度与结构冲击山西省重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 太原理工大学 力学国家级实验教学示范中心, 山西 太原 030024)

**摘要:**采用真空电弧熔炼炉制备  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  ( $x$  为摩尔分数,  $x=0, 0.1, 0.3$ ) 高熵合金, 通过 X 射线衍射分析、光学电镜和扫描电镜观察以及压缩性能的测试, 分析了少量硼加入对  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  高熵合金微观组织和压缩性能的影响。结果表明, 少量硼加入使单相的  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  高熵合金析出了第二相, 显著地提高了  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  的压缩强度, 而压缩塑性没有下降。当加入摩尔分数为 0.1 的硼后, 合金屈服强度增加了 1.2 倍; 而加入摩尔分数为 0.3 的硼后, 合金屈服强度增加了 4.3 倍。

**关键词:**高熵合金; 硼添加; 微观组织; 压缩性能; 析出强化

**DOI:** 10.14158/j.cnki.1001-3814.20190090

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2020)6-0070-03

## Effect of Boron-doping on Compression Properties of $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ High Entropy Alloy

YANG Jing, MA Shengguo, ZHAO Dan, WU Guiying

(1. Institute of Applied Mechanics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Material Strength and Structural Impact, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Mechanics Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:**  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  ( $x$  is mole fraction,  $x=0, 0.1, 0.3$ ) high entropy alloys (HEAs) were prepared by vacuum arc-melting furnace. XRD, OM, SEM and compression tests are conducted to investigate the effects of small amount of boron-doping on the microstructure and mechanical behavior of  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  HEA. The results show that small amount of boron-doping makes the second phase of the single-phase  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  high-entropy alloy precipitate, which significantly improve the compression strength of  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  HEA without sacrificing the compression plasticity. The yielding strength of boron-doped alloys with a mole fraction of 0.1 is increased by 1.2 times, while the boron content is 0.3, it is increased by 4.3 times.

**Key words:** high-entropy alloy; boron-doping; microstructure; compression property; precipitation strengthening

传统合金包含一种或者两种主要组成元素, 其对化学组成和组织结构的优化能力有限。2004 年, Yeh<sup>[1]</sup>率先发现了高熵合金和等原子多组分合金的

可行性。高熵合金从发现伊始, 便受到了广泛地关注。这种新型合金是指由五种或者五种以上主要元素构成, 每种元素含量为 5%~35%, 由于高混合熵对固溶的影响, 这些多组元合金形成了简单固溶相, 而不是复杂相<sup>[2]</sup>。高熵合金由于其多组元特性, 可进行独特的设计, 优化其化学组成和组织结构, 得到高强度、高断裂韧性、以及优良的低温和高温性能<sup>[2-7]</sup>。其中, 高强度和高塑性的合金在工程当中具有重大的应用价值。通常, 单相的合金呈现良好的塑性, 强度却相对较低。通过引入孪晶和形变马氏体可强化合金<sup>[8-9]</sup>, 然而, 这两种强化方式对合金的强化程度

收稿日期: 2019-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51501123, 11602158); 山西省“1331 工程”重点创新团队基金项目(2018)

作者简介: 杨静(1993-), 女, 山西吕梁人, 硕士研究生, 主要研究方向: 高熵合金的力学性能; 电话: 18335160200;

E-mail: 664941598@qq.com

通讯作者: 马胜国(1983-), 男, 山东潍坊人, 讲师, 博士, 主要研究方向: 新型金属材料(如高熵合金、非晶合金等)的冲击动力学行为; 电话: 13503544997; E-mail: mashengguo@tyut.edu.cn

有限,不能充分满足结构应用的需求。另一种可选择的方法是通过在基体合金中引入第二相来强化金属<sup>[10-11]</sup>,这种强化方式对金属的强化作用具有巨大的潜力。 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  作为单相的面心立方(FCC)相高熵合金已经被深入研究<sup>[12]</sup>,其具有良好的塑性和较低的强度。本文在  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  高熵合金的基础上添加硼,进而引入第二相,使合金得到强化;并且研究了不同摩尔分数的硼添加对合金微观结构和力学性能的影响。

## 1 实验材料和方法

采用高真空电弧熔炼法在高纯氩气气氛中熔炼组元金属的混合物,合金成分为  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  ( $x$  为摩尔分数,  $x=0, 0.1, 0.3$ ), 其中 Al、Co、Cr、Fe、Ni 采用纯度超过 99.9% 的纯金属, B 采用纯度为 99% 的硼铁, 为保证熔炼均匀, 每块合金至少翻转和熔炼 5 次。

熔炼均匀后, 将  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  吸铸到  $\phi 3\text{mm} \times 10\text{mm}$  的棒状模具中, 从锭子上切出尺寸为  $\phi 3\text{mm} \times 3\text{mm}$  的压缩样; 将  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  ( $x=0.1, 0.3$ ) 成分的锭子从中间位置上切出尺寸为  $\phi 3\text{mm} \times 3\text{mm}$  的压缩样, 用材料试验机 (INSTRON 5969) 在室温下以  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的速率进行压缩实验, 测量试样的压缩性能。用带有 Cu-K $\alpha$  辐射的 X 射线衍射仪 (PHILIPS APD-10D, XRD) 分析不同硼含量的合金的相组成, 扫描角度为  $20^\circ \sim 100^\circ$ , 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ 。用光学电镜 (4XC, Shanghai, China, OM) 和扫描电

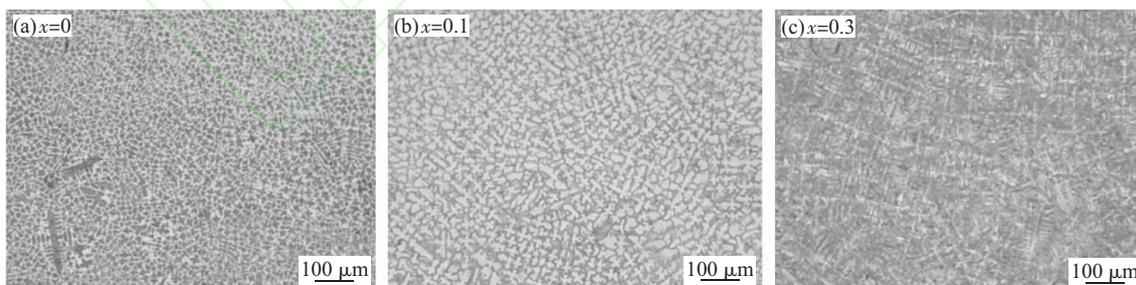


图2  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  高熵合金的光学电镜图  
Fig.2 OM images of  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  HEAs

学电镜图。可看出,  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  (图 2(a)) 吸铸过程中产生偏析, 呈现树枝晶和枝晶间两部分。 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$  (图 2(b)) 同样由枝晶和枝晶间两部分组成; 而  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_{0.3}$  (图 2(c)) 由于析出大量的第二相, 看不到两相的分界。

为了进一步观察第二相的微观组织形态, 对  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$  以及  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_{0.3}$  进行了扫描

电镜 (PHILIPS APD-10D, SEM) 分析合金的微观组织, 并用扫描电镜附带的能谱仪 (EDS) 测定微区成分。

## 2 结果和讨论

### 2.1 B含量对合金相组成以及微观组织的影响

图 1 为  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  的 X 射线衍射图。结果显示, 当  $x=0$  时,  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$  形成了简单的固溶体结构, 呈单一的 FCC 相, 含五种晶面指数的衍射峰 (111) (200) (220) (311) (222), 这与前人的研究结果一致<sup>[12]</sup>。随着硼的添加, 当  $x=0.1$ 、 $x=0.3$  时出现了除 FCC 相之外的第二相沉淀, 经过标定, 第二相为类似于  $\text{Cr}_2\text{B}$  型的金属间化合物。硼含量越高, 第二相的峰值越高。

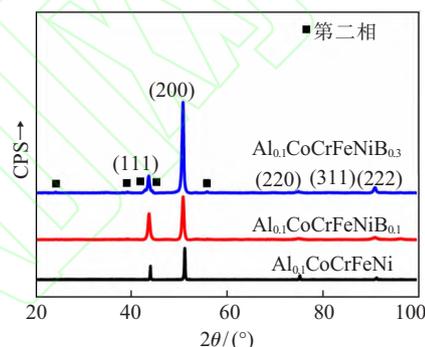


图1  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.3$ ) 高熵合金的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.3$ ) HEAs

为了研究第二相的微观形态和不同硼含量合金的微观组织, 对  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  进行了光学电镜观察以及扫描电镜观察。图 2 为  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_x$  的光

电子显微观察。图 3 为  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$  和  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_{0.3}$  的扫描电镜图片。从图 3(a)、(b) 可看出, 大量的第二相在  $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNiB}_{0.1}$  的晶界析出, 由棒状的组织排列而成, 并且晶粒内部也有少量的第二相。不同于在晶界处呈棒状的第二相, 在晶粒内部, 第二相呈球状, 并且越靠近晶粒内部, 第二相的含量越少, 这说明第二相从晶界处析出向晶粒内部扩散。随着

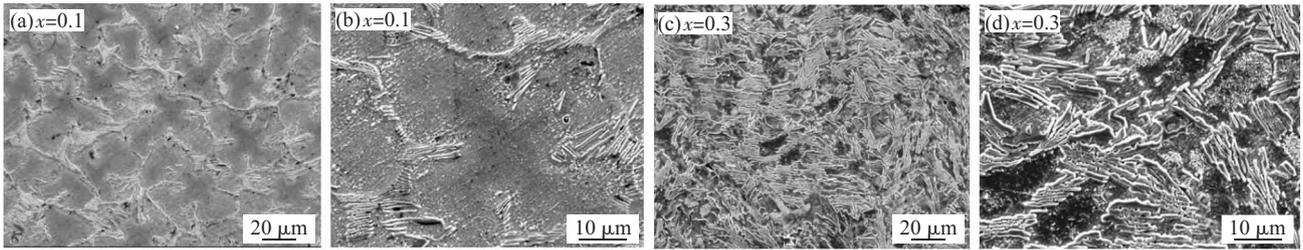


图3 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub> 高熵合金的扫描电镜图  
Fig.3 SEM images of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub> HEAs

硼含量增加,如图3(c)、(d)所示,Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>0.3</sub>中第二相增加,在合金中分布不均匀,呈紧密排列的棒状和紧密堆积的球状,几乎看不到基体相。

对合金进行了EDS分析来进一步验证合金第二相的组成成分,结果如表1所示。分析表明,Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>0.1</sub>和Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>0.3</sub>析出的第二相成分相似,富含B元素和Cr元素。

表1 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub> (x=0.1, 0.3) 高熵合金的成分(质量分数,%)

Tab.1 Chemical composition of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub> (x=0.1, 0.3) HEAs (wt%)

合金	区域	B	Cr	Fe	Ni	Co	Al
Al <sub>0.1</sub> CoCr-FeNiB <sub>0.1</sub>	名义成分	2.3	23.8	23.8	23.8	23.8	2.4
	第二相	61.4	21.2	6.9	9.2	0.5	0.7
Al <sub>0.1</sub> CoCr-FeNiB <sub>0.3</sub>	名义成分	6.8	22.7	22.7	22.7	22.7	2.4
	第二相	59.4	26.8	8.0	5.4	0.2	0.3

## 2.2 B含量对合金压缩性能的影响

为了研究不同硼含量对合金压缩性能的影响,进行了静态压缩实验,图4为Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub> (x=0, 0.1, 0.3)在应变速率为1×10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>时的压缩应力-应变曲线。可以看出,随着硼含量的增高,合金的屈服强度增强。x=0时,屈服强度为206MPa;x=0.1时,屈服强度达到461MPa,与x=0相比,增加了约1.2倍;x=0.3时,屈服强度达到1101MPa,即合金的屈服强度

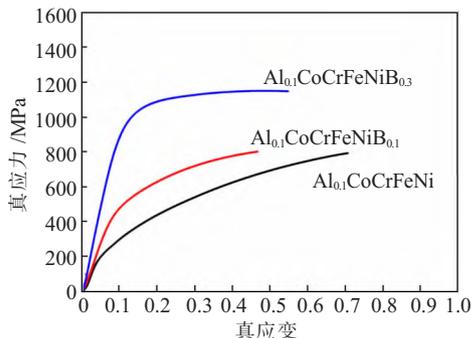


图4 Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub>(x=0, 0.1, 0.3)的真压缩应力-真应变图  
Fig.4 True compressive stress-strain curves of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub>(x=0, 0.1, 0.3) HEAs

增加了约4.3倍。且随着硼含量的增加,合金仍然保持良好的压缩塑性。这说明了微量的硼添加即可大幅增强材料的压缩强度,并且没有牺牲材料的压缩塑性。可将这一显著的强化归因于多个方面。首先,第二相析出对基体合金具有强化作用<sup>[13-14]</sup>,第二相的析出阻碍合金的位错运动,使金属变形需要克服更大的阻碍,而使金属强化。其次,硼的添加使合金发生强烈的晶格畸变,同样导致位错运动困难,使合金得到强化<sup>[15]</sup>。

## 3 结论

(1) 在Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi高熵合金基础上添加微量的硼,使Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi高熵合金在晶界处析出第二相沉淀,并且第二相向晶粒内部扩散。一方面,第二相沉淀抑制了合金变形时位错的运动;另一方面,硼添加使合金发生晶格畸变。在不牺牲材料压缩塑性的情况下,材料的强度得到了大幅提高。

(2) Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNiB<sub>x</sub>添加硼摩尔分数为0.1的硼,Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi的屈服强度增加了1.2倍;添加摩尔分数为0.3的硼,其屈服强度增加了4.3倍。

## 参考文献:

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5):299-303.
- [2] Hsu C Y, Yeh J W, Chen S K, et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl<sub>0.3</sub>Fe alloy with boron addition [J]. Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science), 2004, 35(5):1465-1469.
- [3] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 375-377(1):213-218.
- [4] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9):1758-1765.

(下转第76页)

深更大,而且可观察到一些断裂过程中产生的台阶。

通过以上断口分析,大变形量试样的拉伸断口具有以下特点:裂纹起源于试样内部;断口表面更加粗糙,裂纹扩展路径更长;韧窝更深、尺寸更大。以上三方面原因导致两相区大变形量试样的拉伸性能优于小变形量的。

### 3 结论

(1) 不同条件下的组织演变主要表现为片状 $\alpha$ 相的球化过程,随两相区变形量的增加,球化分数逐渐增加。

(2) 室温拉伸性能受两相区变形量影响明显,强度和塑性都随变形量的增加而增加;强度和塑性与变形程度之间呈线性关系。

(3) 试样呈现韧性断裂特征,大变形量(70%)下,裂纹起源于内部,断口表面更加粗糙,韧窝更深更大。这些都导致断裂过程中更多的能量消耗。

#### 参考文献:

- [1] 张赛飞,赵兴东,徐强,等.  $\beta$  锻 TC17 钛合金的高周疲劳研究[J]. 热加工工艺,2015,44(19):123-126.
- [2] 杨晓康,王快社,王萌,等. TC17 钛合金热变形行为及其修正

J-C 本构模型[J]. 金属热处理,2018,43(10):20-24.

- [3] Xu J W, Zeng W D, Ma H Y, et al. Static globularization mechanism of Ti-17 alloy during heat treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds,2018,736:99-107.
- [4] 何俊,惠瑞拓,曾卫东,等. TC17 钛合金加热过程中的有限元模型 [J]. 钛工业进展,2019,36(2):8-11.
- [5] Xu J W, Zeng W D, Jia Z Q, et al. Coarsening kinetics and morphological evolution in a two-phase titanium alloy during heat treatment [J]. Journal of Materials Engineering and Performance,2016,25:734-743.
- [6] Liu H J, Zhou L. Microstructure zones and tensile characteristics of friction stir welded joint of TC4 titanium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2010,20:1873-1878.
- [7] Wang T, Guo H Z, Wang Y W, et al. Influence of processing parameters on microstructure and tensile properties of TG6 titanium alloy [J]. Materials Science and Engineering A,2010,528(2):736-744.
- [8] 罗文忠,孙峰,赵小花,等. 固溶处理对 Ti60 合金组织及拉伸性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2017(12):3967-3971.
- [9] Ghavam M H, Morakabati M, Abbasi S M, et al. Flow behavior modeling of IMI834 titanium alloy during hot tensile deformation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2015,25:748-758. 

(上接第 72 页)

- [5] Otto F, Yang Y, Bei H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys [J]. Acta Materialia,2013,61(7):2628-2638.
- [6] Otto F, Dlouhy A, Somsen C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. Acta Materialia,2013,61(15):5743-5755.
- [7] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. Science,2014,345(6201):1153.
- [8] Li Z, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. Nature,2016,534:227-230.
- [9] Liu R, Zhang Z J, Li L L, et al. Microscopic mechanisms contributing to the synchronous improvement of strength and

plasticity (SISP) for TWIP copper alloys[J]. Scientific Reports, 2015, 5:9550.

- [10] He J Y, Wang H, Huang H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties [J]. Acta Materialia,2016,102:187-196.
- [11] Liu W H, Lu Z P, He J Y, et al. Ductile CoCrFeNiMo<sub>x</sub> high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases [J]. Acta Materialia,2016,116:332-342.
- [12] Wu S W, Wang G, Yi J, et al. Strong grain-size effect on deformation twinning of an Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy [J]. Materials Research Letters,2016,45:1-8.
- [13] Gladman T. Precipitation hardening in metals [J]. Metal Science Journal,1999,15(1):30-36.
- [14] Ardell A J. Precipitation hardening [J]. Metallurgical Transactions A,1942,13(2):75-83.
- [15] Yeh J W. Recent progress in high-entropy alloys [J]. European Journal of Control,2006,31(6):633-648. 