

快速发展中的高熵溶体合金*

张勇[†] 周云军 陈国良

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室 北京 100083)

摘要 多主元高熵合金是依据等原子比、高混合熵这样的合金设计理念而发展起来的,与传统的单主元合金或两主元金属间化合物不同,它一般由 5 种以上主要元素构成,各种组元协同起作用,这使得其组织和性能特点在许多方面有别于传统合金. 现有的研究表明,作为一个材料研究的新兴领域,高熵合金有着很高的研究价值与应用前景. 文章介绍了高熵合金的定义、组织、性能特点及其应用,并介绍了该方向的一些最新研究进展.

关键词 混合熵, 等原子比, 多主元, 固溶体

Fast moving prospects of multi-principal component alloys with high mixing entropy

ZHANG Yong[†] ZHOU Yun-Jun CHEN Guo-Liang

(State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract Multi-component high-entropy alloys have been developed based on the strategy of equi-atomic ratio and high mixing entropy. They are generally composed of over five kinds of major components, and have distinctive microstructure and properties. According to current research, high-entropy alloys have both scientific significance and application potential. In this paper their definition, microstructure, properties and applications are reviewed, together with a description of the latest research results.

Keywords entropy of mixing, equi-atomic ratio, multi-component, solid solution

1 引言

迄今为止,人类已开发的合金系包括以铁为主的钢铁材料,以铝为主的铝合金,以及钛-铝等二元金属间化合物体系等众多合金系^[1-3]. 这些合金设计时都是基于某些主要的性能要求,选择一种或两种主要元素,同时在合金化过程中添加少量其他元素来满足一些次要性能^[4]. 通过这种设计策略,人们积累了很多基于一种或两种元素的合金发展知识,现有关于结晶相的生成、结构和性质的理论也主要是基于这些合金.

目前合金体系的发展已趋近饱和,要再创造出新的合金系似乎日趋艰难. 要突破合金发展的瓶颈,途径之一就是突破传统的合金设计理念. 上世纪 90 年代开始提出的多组元高熵合金设计理念就是在传统的多元合金设计思想的基础上对传统的合金发展框架的突破而形成的一种新的合金发展思路^[5].

2 高熵合金的定义

熵是热力学上代表混乱度的一个参数,混乱度越大,熵就越大. 一个物质系统的熵,包括原子排列混合熵以及原子振动组态、电子组态、磁矩组态等所贡献的熵. 对于合金而言,合金熵的计算以原子排列的混合熵为主.

根据玻尔兹曼关于熵变与系统混乱度的假设,对于一个包含 N 种元素的等原子比合金体系,从纯元素状态转变为随机互溶状态的混合熵的增量为

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln N, \quad (1)$$

式中 $R = 8.31 \text{ J/K mol}$ 表示气体常数.

* 教育部新世纪优秀人才基金 批准号 NCET-05-0105 资助项目
2007-11-26 收到初稿, 2008-02-25 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: yongzhangustb@gmail.com

图 1 为根据上述混合熵增量方程计算得到的混合熵与等原子比合金中组元数的函数关系. 在图 1 中, 在随机互溶状态下, 二元等原子比合金与五元等原子比合金的混合熵分别为 5.76 J/K mol 和 13.37 J/K mol . 对于有序金属间化合物, 由于原子之间的混合方式非常有限, 所以其混合熵应该小一些.

根据图 1 的特点, 高熵合金倾向于设计成为包含 5 种到 13 种金属元素的多主元合金系统. 之所以把 5 种元素作为下限是考虑到包含 5 种元素的多主元合金系统的混合熵已经足够抵消大多数合金系统的混合焓, 从而确保固溶体相的生成. 而当元素超过 13 种时, 图 1 中的曲线趋于稳定, 这表示增加组元个数并不会大幅度地增加合金系统的混合熵.

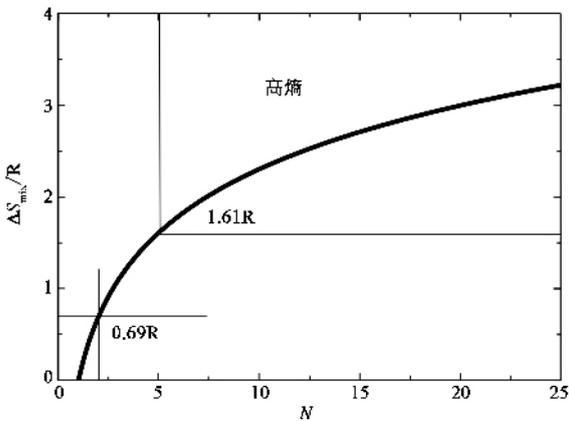


图 1 等原子比合金按正则溶体得到的混合熵和组元数 N 的关系, 纵坐标的单位 R 为气体常数 $R = 8.31 \text{ J/K mol}$

高熵合金可以设计成等原子比合金或近等原子比合金, 也就是说, 高熵合金中每种组元元素的原子分数不一定完全相等, 不过应该介于 5% 和 35% 之间, 按照这样的标准就可以极大地扩展可能的高熵合金系统的种类.

根据上面给出的高熵合金的定义, 可以根据随机互溶状态的混合熵把整个合金系统粗略地分为三类, 即:

- (1) 以 1 种或 2 种元素为主要组成元素的低熵合金;
- (2) 包含 2 种到 4 种主要元素的中熵合金(常用合金);
- (3) 包含至少 5 种主要组成元素的高熵合金, 如图 2 所示.

值得注意的是, 所谓随机互溶状态是指在液态溶液或高温固溶体状态下, 能量足够高从而使得不同的元素能够随机占据结构中的位置. 因此, 高熵合

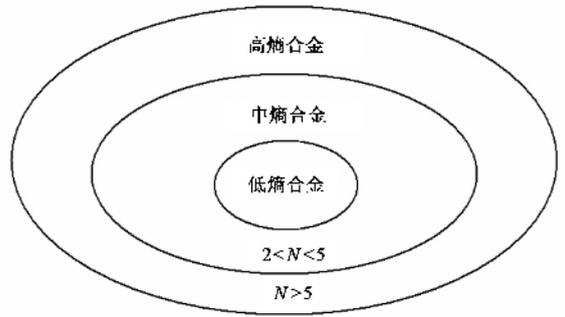


图 2 以混合熵划分的合金世界^[6]

金是指具有随机互溶状态导致的高熵特征的包含多种主要组成元素的合金类型^[7].

由此可见, 多组元高熵合金的设计自由度很大, 可选择的合金元素多种多样. 利用这些元素不但可配成同类或异类不同元素、不同特性的“多组元高熵合金”, 还可添加微量元素(包括类金属元素如 C, Si 等)以改善合金的组织与性能.

3 高熵合金的微观组织特点

通常认为包含多种主要元素的合金会形成复杂而且硬脆的微观组织, 因此人们很少关注这类多主元合金. 事实上发现由几种化学相容性较好的元素组成的高熵合金只生成很少几种固溶体相, 甚至是单一的相, 这种现象可以归因于高的混合熵的作用. 生成相的数目远小于由吉布斯相律确定的最大数目, 这就意味着高的混合熵增进了元素间的相溶性, 从而避免发生相分离而导致多种金属间化合物或复杂相的生成.

图 3(a)(b)为 $\text{Ti}_x\text{CrFeCoNiAl}$ 和 $\text{Al}_x\text{TiVCrMnFeCoNiCu}$ 合金系的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 可见其中的部分成分的合金凝固后并没有形成数目众多的金属间化合物, 而是形成了以简单的体心立方或面心立方相为主的结构, 其相组成相当简单.

图 4 所示为 CrFeCoNiAl 和 $\text{Al}_2\text{TiVCrMnFeCoNiCu}$ 合金高熵合金的微观组织形貌. 由图 4 可知, CrFeCoNiAl 合金组织呈单相, 而 $\text{Al}_2\text{TiVCrMnFeCoNiCu}$ 合金在 BCC 基体上析出部分以铜为溶剂的端际固溶体. 两种合金的组织都相对简单, 并没有出现多相共存的现象.

常用合金的研究也认为: 多组元的合金中将形成种类繁多的金属间化合物或者分别由各种基体元素之间相互形成的端际固溶体, 使得合金结构极其复杂^[10, 11]. 这说明, 对这些成分的高熵合金来说, 组织中所生成的相数远远小于吉布斯相律的预测值. 这种现

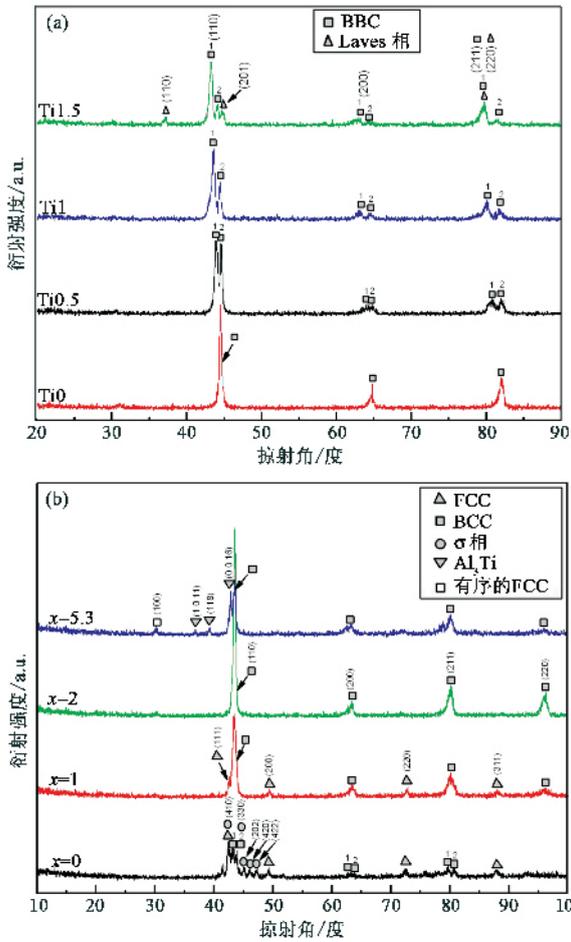


图3 X射线衍射分析结果 (a) $Ti_xCrFeCoNiAl$ 合金系^[8]; (b) $Al_xTiVCrMnFeCoNiCu$ 合金系^[9]

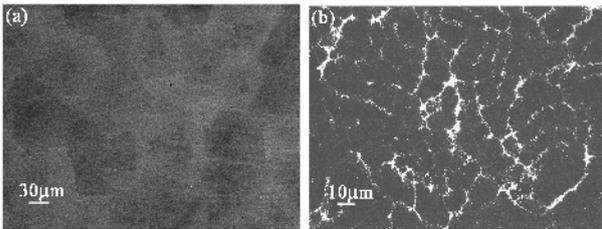


图4 (a) $CrFeCoNiAl$ 合金^[8] (b) $Al_2TiVCrMnFeCoNiCu$ 合金微观组织形貌^[9]

象可以根据 Gibbs 自由能方程得到很好的解释：

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

式中混合焓与混合熵处于相互竞争的地位,在高温阶段混合熵起主导作用.因此,随机互溶状态下高熵合金较大的混合熵就会相当程度地扩展端际固溶体的溶解范围,从而形成简单的多组元互溶相.这种情况在高温阶段尤为明显^[12].

图5表示包含6种主要元素的体心立方结构.事实上,这样一个包含多种元素的晶格一定是严重

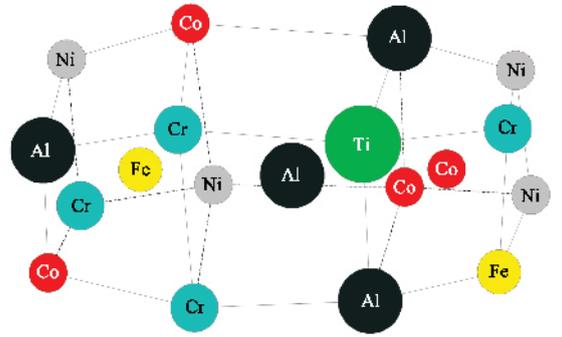


图5 包含6种主要元素的面心立方晶格

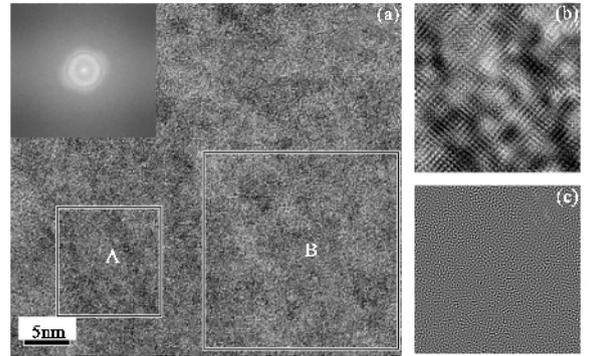


图6 (a)高熵合金 $TiVCrMnFeCoNiCu$ 的高分辨电子显微镜照片,左上角为选区电子衍射照片,A为纳米晶区域,B为非晶区域 (b)为图(a)中A区域纳米晶区域的反快速傅里叶变换照片 (c)为图(a)中B区域非晶区域的反快速傅里叶变换照片

畸变的,因为所有原子都是溶质原子而且原子尺寸都不一样.可以预料,如果原子尺寸差别足够大,畸变的晶格将会坍塌而形成非晶相,因为晶格畸变能太高而无法保持晶体的构型.无论在晶体结构中还是在非晶态结构中,这种畸变效应都会影响材料的力学、热学、电学、光学乃至化学性能.例如,高熵合金中的晶格畸变效应会导致高的固溶硬化、热阻、电阻以及X射线漫散射^[7].

此外,在高混合熵的作用下,有些成分的高熵合金在铸态就会析出纳米相结构甚至形成非晶态结构,如图6所示.合金纳米化倾向的主要原因与动力学理论有关.因为当高熵合金熔解时,所含元素混乱排列成为无序液体,凝固后,由于多元素的扩散及重分配,导致析出物的成核及长大延迟,从而有利于纳米相的形成.对于快速凝固或真空镀膜而言,由于原子大小差异会造成晶格扭曲,高熵合金更能展现纳米化,甚至非晶化的倾向^[7].

合金相变取决于原子扩散,且需要元素之间的协同扩散才能达到不同相的平衡分离.这种必要的协同扩散,以及阻碍原子运动的晶格畸变,都会限制高熵

合金中的有效扩散速率. 在高熵合金的冷却形成过程中, 冷却时的相分离在高温区间通常被抑制而会延迟到低温区间. 这也就是铸态的高熵合金基体中往往出现纳米析出物的原因所在. 在镀膜技术中, 缓慢扩散效应体现在多组元系统容易形成非晶态结构, 因为晶态相的形核和生长过程都会受到抑制.

总之, 高熵合金的相组成不完全是由其固有的高混合熵特性来控制的, 还有其他因素也在其中起作用, 其具体机制非常复杂, 尚需进一步研究.

4 高熵合金的性能

高熵合金有许多独特的性质, 通过适当的合金

表 1 Ti_xCrFeCoNiAl 合金系常温下的压缩特性(表中 E 为杨氏模量, σ_y 为屈服强度, σ_{max} 为压缩强度, ϵ_e 为弹性变形, ϵ_p 为塑性变形. 表中还列出了多种高强度合金的相关力学参数以资对比^{[8]1)})

合金	微观组织	E /GPa	σ_y /GPa	σ_{max} /GPa	ϵ_e /%	ϵ_p /%
CrFeCoNiAl	体心立方固溶体	127.01	1.502	2.826	1.01	26.92
Ti _{0.5} CrFeCoNiAl		177.74	2.259	3.135	1.12	23.22
TiCrFeCoNiAl		90.08	1.856	2.582	1.74	8.77
Ti _{1.5} CrFeCoNiAl	体心立方固溶体 + 拉维斯相	159.76	2.220	2.721	1.28	5.34
Mg ₆₁ Cu _{9.3} Y _{4.7} Zn ₅	大块非晶 + 原位长周期	19.20	0.550	1.163	2.90	18.50
Ti ₆₀ Cu ₁₄ Ni ₁₂ Sn ₄ Nb ₁₀	纳米晶 + 原位树枝晶	66.10	1.312	2.401	2.20	14.50
Zr _{56.2} Ti _{13.8} Nb ₅ Cu _{6.9} Ni _{5.6} Be _{12.5}	大块非晶 + 原位树枝晶	110.00	1.300	1.700	1.20	6.81
Cu ₄₈ Zr ₄₈ Al ₄	大块非晶 + CuZr 相	102.80	1.198	1.882	2.20	5.32
Ti ₄₀ Zr ₂₅ Ni ₃ Cu ₁₂ Be ₂₀	大块非晶	90.00	1.680	1.780	1.80	3.20
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	大块非晶	96.30	1.637	1.755	1.83	0.26
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5.5} B _{31.5}	大块非晶	268.00	5.185	5.185	2.12	—

表 2 3 种喷涂用高熵合金的铸造硬度^[13]

合金代号	组成	硬度 (HV)
B8	NiCoFeCrSiAlTi - 1	880
C1	NiCoFeCrSiAlTi - 2	888
C3	NiCoFeCrSiAlTi - 3	1045

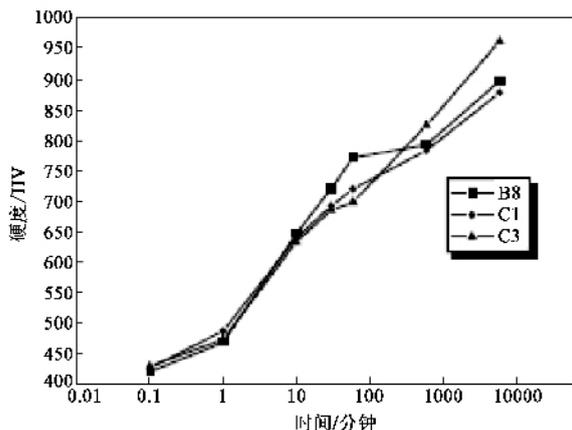


图 7 三种喷涂用高熵合金在 800 时表现出罕见的高温时效硬化^[13]

配方设计, 可获得高强度、高硬度和耐腐蚀等各种特性, 其特性可与传统合金相媲美.

4.1 力学性能

由表 1 可知, Ti_xCrFeCoNiAl 合金系具有极好的综合力学性能, 特别是 Ti_{0.5}CrFeCoNiAl 合金, 屈服强度高达 2.26 GPa, 压缩塑性达到 23%, 其综合力学性能不亚于目前已报道过的绝大多数高强合金.

表 2 为 3 种喷涂用高熵合金的铸造硬度. 由表 2 可以看出, 它们具有高硬度, 喷涂后更呈现罕见的高温析出硬化现象, 且不会退火软化, 如图 7 所示.

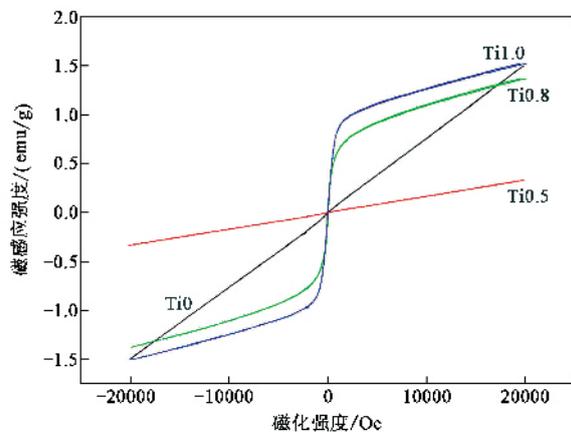


图 8 Ti_xCrFeCoNiCu 合金系在室温条件下的磁化曲线^[14]

4.2 磁性能

由图 8, 9 可知, 对于 Ti_{0.8}CrFeCoNiCu 合金和 TiCrFeCoNiCu 合金, 其磁化曲线上除了居里温度外, 在 19—23 K 的温度区间内还出现了超顺磁转变的特征温度——阻塞温度 (blocking temperature T_B). 虽然 T_B 太低限制了上述两种合金作为超顺磁材料

的实用价值,不过这给我们提出了采用调整合金成分的方法来改善其磁学性能的思路。

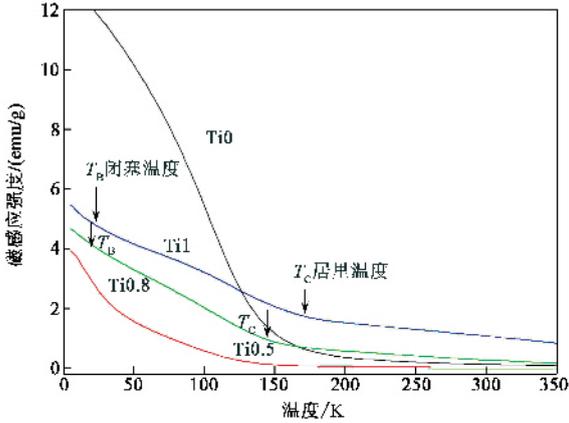


图9 从室温冷却到低温过程中 $Ti_xCrFeCoNiCu$ 合金系磁矩 (M)随温度(T)变化的曲线^[14]

表3为三种高熵合金溅镀薄膜的磁学及电学特性。可见它们具有各向异性的软磁性以及高的电阻率。

表3 三种高熵合金溅镀薄膜的磁学及电学性质^[13](表中 B_s 为饱和磁感应强度 H_k 为各向异性磁化强度 H_c 为矫顽力)

高熵合金	能量/W	退火状态	B_s/T	H_k/Oe	H_c/Oe	$\rho/\mu\Omega \cdot cm$
FeCoNiAlB	40	300°C, 1h	1.3	25	5	420
FeCoNiAlCrSi	40	300°C, 1h	0.9	20	5	830
FeCoNiAlCrSi	53	300°C, 1h	1.3	20	1.7	290

4.3 抗腐蚀性能

如表4所示,高熵合金与不锈钢一样具有优异的耐腐蚀性,在高浓度硫酸、盐酸、硝酸中不发生腐蚀现象。

表4 多元高熵合金耐腐蚀性能(√表示耐腐蚀)^[5, 13]

高熵合金	抗腐蚀性		
	HCl/ (1mol/L)	H ₂ SO ₄ / (1mol/L)	HNO ₃ / (1mol/L)
CuTiVFeNiZrCo	√	√	√
Al TiVFeNiZrCo	√	√	√
MoTiVFeNiZrCo	√	√	√
CuTiVFeNiZrCoCr	√	√	√
Al TiVFeNiZrCoCr	√	√	√
MoTiVFeNiZrCoCr	√	√	√
CuTiVFeNiZrCoCrPd	√	√	√
Al TiVFeNiZrCoCrPd	√	√	√
MoTiVFeNiZrCoCrPd	√	√	√

图10为CrFeCoNiAl和Ti_{1.5}CrFeCoNiAl合金的阳极极化曲线,可见其腐蚀机制多样化,既有钝化也有高自腐蚀电位导致的高抗酸液腐蚀性能。

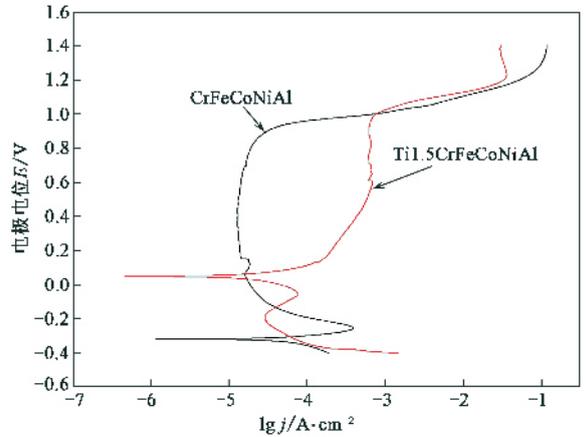


图10 CrFeCoNiAl和Ti_{1.5}CrFeCoNiAl合金在浓度为0.5mol/L的H₂SO₄溶液中的阳极极化曲线

5 高熵合金的潜在应用

高熵合金拥有很多优异的特性,并可通过适当的成分设计进行强化,其性能不亚于传统合金,潜在的应用前景十分广泛。高熵合金的实际应用除可利用其良好的力学性能外,还可利用其光学、电学和磁学等各种物理、化学特性。例如:高硬度且耐磨耐高温的工具、模具和刀具;高尔夫球头的击打面、油压气压杆、钢管及轧压筒的硬面;高频变压器、马达的各种磁性器件;工厂、轮船的耐蚀高强度材料;涡轮叶片、焊接材料、热交换器及高温炉的材料;超高大楼结构的耐火骨架以及微机电元件等。图11是高熵合金已经取得的一些应用举例。



图11 高熵合金的应用实例^[6]

高熵合金的设计思想是一种全新的概念,这可能引发人们在这方面进行更多的探索,从而极大地扩展合金研究领域。同时,现有工作已经证明:高熵

