

DOI: 10.11883/bzycj-2020-0293

CoCrFeNiAl_x系高熵合金的 动态力学性能和本构关系*

马胜国^{1,2,3}, 王志华^{1,2,3}

- (1. 太原理工大学机械与运载工程学院应用力学研究所, 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. 太原理工大学机械与运载工程学院力学国家级实验教学示范中心, 山西 太原 030024)

摘要: 高熵合金, 以其独特的合金设计和优异的综合性能, 成为当下材料研究的热点。本文利用高真空电弧熔炼法成功制备出了 CoCrFeNiAl_x ($x=0, 0.6, 1$) 系高熵合金, 并通过分离式霍普金森压杆对其进行一系列不同应变速率下的动态压缩试验。通过 X 射线、扫描电镜和透射电镜分析, 深入探索了该合金系的晶体结构、微观组织和变形特征。最后, 利用修正后的 Johnson-Cook (J-C) 本构模型, 获得了该体系高熵合金的动态本构关系。

关键词: 高熵合金; 动态冲击; 本构关系; 变形机理

中图分类号: O347; TG146.4

国标学科代码: 13015

文献标志码: A

Dynamic mechanical properties and constitutive relations of CoCrFeNiAl_x high entropy alloys

MA Shengguo^{1,2,3}, WANG Zhihua^{1,2,3}

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

Abstract: High-entropy alloys (HEAs), due to their unique alloy-design concepts and excellent comprehensive properties, are becoming a research hotspot nowadays. However, previous reports were scarcely focused on the dynamic mechanical loading of the HEAs, that is the applied strain rates often were limited in the quasi-static regime. In this research, CoCrFeNiAl_x HEAs were successfully prepared by vacuum arc melting pure elements in a high-purity argon atmosphere on a water-cooled Cu hearth. Each ingot was remelted at least five times to ensure its chemical homogeneity. Cylindrical samples with a diameter of three millimeters were then synthesized by copper-mould suction casting. Quasi-static compressive tests at room temperature were conducted by using an Instron 5969 testing machine, wherein the test specimens with an aspect ratio of 1 : 1 were cut from the cylindrical samples along the longitudinal direction by electrical discharge machining. As a comparison, dynamic compression experiments with various strain rates were carried out at room temperature by the split Hopkinson pressure bar (SHPB). For characterization, crystal structure, microstructure and deformation characteristics were investigated in detail by a combination of X-ray diffraction (XRD), scanning-electron microscopy (SEM), and transmission-electron microscopy (TEM)

* 收稿日期: 2020-08-24; 修回日期: 2021-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(51501123, 11390362); 山西省“1331工程”重点创新团队建设计划。

第一作者: 马胜国(1983—), 男, 博士, 副教授, mashengguo.cumt@163.com

通信作者: 王志华(1977—), 男, 博士, 教授, wangzh077@163.com

analyses. The XRD results reveal that simple solid solution structures, in forms of face-centered cube (FCC) and/or body-centered cube (BCC), were obtained in the current alloys. All the alloys exhibit positive strain-rate sensitivity and excellent work-hardening ability. Interestingly, three isolated deformation mechanisms were detected by TEM analysis, that is combined dislocation slip plus deformation twinning dominates the plastic deformation in the CoCrFeNi alloy (with FCC structure) for both quasi-static and dynamic loading conditions, however, such phenomenon was only observed in the CoCrFeNiAl_{0.6} alloy (with FCC plus BCC structure) under dynamic loading. As for the CoCrFeNiAl alloy (with BCC structure), single dislocation slip accounts for the plastic deformation in both quasi-static and dynamic loading conditions. Moreover, the dynamic constitutive relations of CoCrFeNiAl_x HEAs were obtained by the modified John-Cook (J-C) constitutive model.

Keywords: high-entropy alloy; dynamic loading; constitutive relation; deformation mechanism

高熵合金, 又名多主元合金, 它突破了传统合金的设计理念, 通常由五种或五种以上的合金元素以等原子比或类等原子比设计而成^[1-2]; 其独特的设计策略使其往往具有简单的固溶体结构和优异的综合性能, 如高的强度和硬度, 优异的断裂韧性, 良好的抗摩擦、抗疲劳、抗腐蚀特性, 以及潜在的高低温力学性能等^[3-5]。

目前, 高熵合金力学性能的研究还主要基于准静态加载^[6-8], 即加载应变速率通常在 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 之间。Zhao 等^[9] 利用晶体塑性模型初步分析了 CoCrFeNi 和 Al_{0.3}CoCrFeNi 两种面心立方结构 (face-centered cubic, FCC) 的高熵合金在准静态加载下的位错密度演化情况。Chen 等^[10] 通过机械合金化法成功合成了具有室温优异力学性能的 AlCuNiFeCr 高熵合金涂层。Varvenne 等^[11] 采用修正的 Labusch 模型对具有伪二元结构的 CoCrFeNiAl_x 和 CoCrFeNiMnAl_x 高熵合金进行了准静态载荷下的强度预测, 研究发现模型预测和实验结果具有很好的吻合性。然而我们知道, 材料在真正服役下的环境不是一成不变的, 而是一个动态变化的过程, 而且经常会受到突然性的冲击载荷的作用, 如碰撞、跌落、高速撞击甚至是爆炸等。因此, 研究高速率动态加载下的合金力学行为, 可以很好的应对材料在实际服役过程中遇到的突发事件, 更好的发挥高熵合金潜在的力学性能, 如 Li 等^[12] 研究了 Al_{0.1}CoCrFeNi 和 Al_{0.3}CoCrFeNi 高熵合金在温度区间 (77~298 K) 内的夏比冲击韧性。通过与传统的金属和合金作对比分析, 发现该合金在整个温度区间内都具有优异的夏比冲击功, 最高可达 420 J。作者认为, 在低温 77 K 下, 机械纳米孪晶的形成有效地保证了合金的冲击韧性。Li 等^[13] 研究发现, Al_{0.3}CoCrFeNi 高熵合金在应变速率为 $1\ 800 \text{ s}^{-1}$ 下具有很高的应变硬化、应变率敏感性和优异的抵抗外界剪切失效的能力, 因而研究者认为该合金具备作为未来弹道冲击防护材料的潜力。Zhang 等^[14] 在 AlCoCrFeNiTi_{0.5} 高熵合金的基础上, 通过适当增加 Cr 和 Fe 的含量, 在降低合金成本的同时获得了具有双体心立方结构 (body-centered cubic, BCC) 的 AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}NiTi_{0.5} 高熵合金, 并且研究了其在动态载荷下的力学行为和本构关系。

此外, 在材料动态力学性能测试方面, 分离式霍普金森压杆 (split Hopkinson pressure bar, SHPB) 技术由于其巧妙地解耦了应力波和应变率效应, 并能观测和分析材料变形、失效的过程, 可实测材料在一定应变率范围内的应力应变曲线, 是最常用的试验方法之一^[15-16]。据此, 本文利用 SHPB 试验技术对制备出的 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金进行高速动态冲击, 并通过有效调节 Al 的含量, 可以实现从 FCC 到 FCC+BCC 再到 BCC 结构为一体的高熵合金动态力学性能研究。在此基础上, 进一步探讨应变速率对 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金的力学行为和变形机理的影响。

1 合金制备与实验方法

1.1 合金制备

采用质量分数为 99.9% 以上的 Co、Cr、Fe、Ni、Al 为原材料, 在高纯氩气保护下, 利用真空电弧熔炼法制备 CoCrFeNiAl_x ($x=0, 0.6, 1$ 时, 合金分别简称为 Al₀、Al_{0.6}、Al₁, 合金密度分别为 8.183、7.204 和 6.724 g/cm³) 合金铸锭。每个母锭至少重复熔炼 4 次, 以确保合金成分的均匀性。然后通过铜模吸铸法获得 $\varnothing 3 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 的合金圆棒。所有的压缩试样均从合金棒材上截取, 试样尺寸为 $\varnothing 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。

1.2 实验方法

利用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)来分析合金的相结构组成,扫描范围为 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。通过扫描电子显微镜(scanning-electron microscopy, SEM)来观察合金的显微组织。采用透射电子显微镜(transmission-electron microscopy, TEM)来分析变形后合金的微观结构。通过万能试验机进行室温准静态压缩试验,应变速率分别为 1×10^{-4} 和 $1\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ 。利用分离式霍普金森压杆技术进行室温动态压缩试验,应变速率范围为 $1\times 10^3\sim 4\times 10^3\text{ s}^{-1}$ 。为了确保试验数据的可重复性,每 1 个应变速率对应的试样数为至少 3 个,并且每种工况下均采用近似相同的子弹冲击速度。此外,分离式霍普金森压杆的工作原理是气枪激发子弹射击进而高速冲击输入杆,这样输入杆打击样品使其变形,输出杆受压后连同吸收杆打击缓存装置(输入杆和输出杆均采用镍基高温合金,以确保其在冲击过程中保持足够的强韧性),同时整个过程中伴随着一维弹性应力波的入射、反射和透射过程,作为 3 个脉冲信号被记录在超动态应变仪上,这样获得的原始数据包括加载速率、应力波形等均被计算机记录,最后通过智能测量分析仪和数据处理系统获得高速加载后的应力-应变曲线。

2 结果与分析

2.1 相结构与微观组织

图 1 为 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金的 XRD 图谱。由图中可以看出,CoCrFeNi(简称为 Al₀)和 CoCrFeNiAl(简称为 Al₁)均为单一的固溶体相结构,其中 Al₀为 FCC 固溶体结构,晶格常数为 3.565 Å; Al₁为 BCC 固溶体结构,晶格常数为 2.878 Å。而 CoCrFeNiAl_{0.6}(简称为 Al_{0.6})为 FCC+BCC 两相混合的固溶体结构,对应的晶格常数分别为 3.593 Å和 2.876 Å。结果表明,Al 元素的添加促使了 BCC 固溶体的形成。这是因为 Al 的原子半径较大($r_{\text{Al}}=1.43\text{ Å}$, $r_{\text{Fe}}=1.24\text{ Å}$, $r_{(\text{Co,Cr,Ni})}=1.25\text{ Å}$),大尺寸原子的加入造成了显著的晶格畸变,而晶格畸变能的增加促使合金体系能量的升高,最终导致了相变(FCC→BCC)的发生。

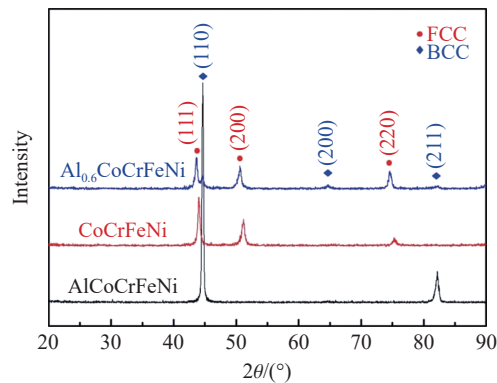
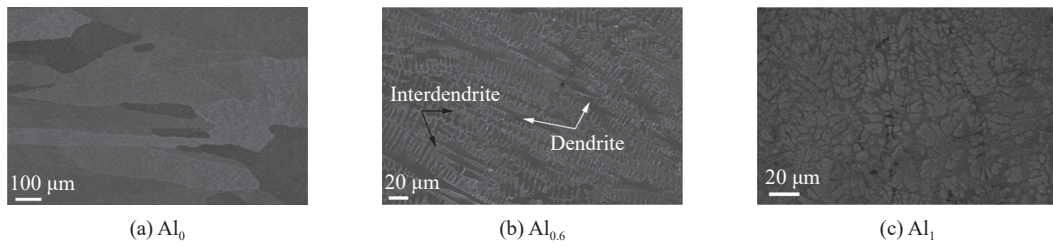


图 1 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金的 XRD 图谱

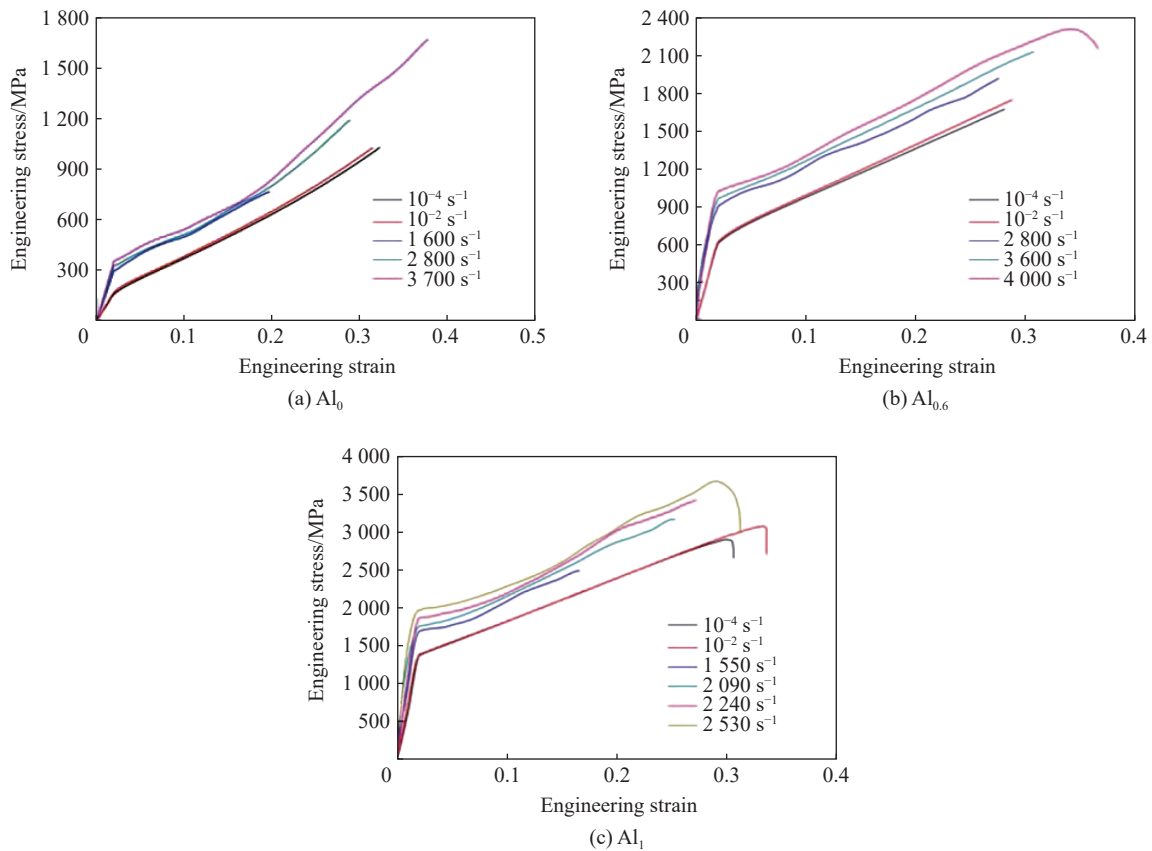
Fig. 1 XRD patterns of CoCrFeNiAl_x high-entropy alloys

图 2 所示为 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金的微观组织 SEM 图,其中图 2(a)~(c) 分别对应 Al₀, Al_{0.6} 和 Al₁。从图中可以看出,随着 Al 含量的增加,合金的微观组织发生了明显的变化。Al₀ 为单一的柱状晶组织形貌,具有明显的择优生长取向和较大的晶粒尺寸(50~100 μm); Al_{0.6} 开始出现树枝晶组织特征,其中枝晶基体为 FCC 固溶体相,而枝晶间为 BCC 固溶体相; Al₁ 为典型的树枝晶组织形貌,枝晶基体发生了一定的熟化现象,枝晶臂宽度为 5~10 μm。这表明,Al 元素的添加导致合金在凝固过程中发生了明显的成分过冷(凝固时由于溶质再分配造成固液界面前沿溶质浓度的变化),合金组织由柱状晶向树枝晶转变。这可能是由于 Al 的加入带来了合金体系明显的原子尺寸差异,同时 Al-Ni 原子对较大的负混合焓效应(-22 kJ/mol)也使得合金在凝固过程中容易发生溶质原子的偏聚^[17]。此外,Al 的加入也使得合金的晶粒尺寸得到了一定的细化。

图 2 CoCrFeNiAl_x系高熵合金的微观组织 SEM 图Fig. 2 SEM images of CoCrFeNiAl_x high-entropy alloys

2.2 力学行为与本构关系

图 3 为 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金在不同应变速率下的压缩真应力-应变曲线。由图 3 中可以看出, 无论是准静态还是动态压缩条件下, 随着 Al 含量的增加, 合金的屈服强度有了明显的提升, 特别是当应变速率为 $2\,530\text{ s}^{-1}$ 时, Al₁ 的压缩屈服强度达到了 $1\,931\text{ MPa}$ 。在提升强度的同时, 不可避免地牺牲了部分塑性, 其中 Al₀ 在整个压缩过程中均没有发生断裂, 表现出优异的合金塑性; Al_{0.6} 只在应变速率为 $4\,000\text{ s}^{-1}$ 时, 发生了合金断裂, 然而在断裂前仍然保持了 40% 的压缩塑性; Al₁ 在准静态条件下和在应变速率为 $2\,530\text{ s}^{-1}$ 时均发生了试样断裂, 此时合金的压缩塑性仍然大于 30%。这是因为 Al 的加入一方面促使合金发生了显著的晶格畸变和固溶强化效应, 这由此带来了合金强度的大幅度提升; 另一方面导致合金发生了相转变, 使软而韧的 FCC 相逐渐变成了硬而脆的 BCC 相, 可动滑移系数量的减少使得合金塑性有了一定的下降。此外, 还可以看到, 所有合金均表现出明显的正应变率敏感性, 这在随后的图 4 中将进一步得到证实。

图 3 CoCrFeNiAl_x系高熵合金在不同应变速率下的工程应力-应变曲线Fig. 3 Engineering stress-strain curves of CoCrFeNiAl_x high-entropy alloys at various strain rates

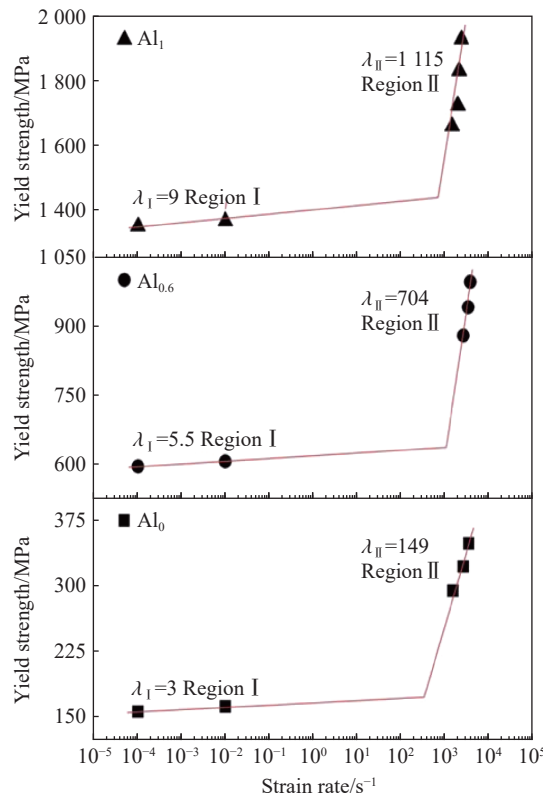


图 4 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金在两种不同区域下的屈服强度应变率敏感性

Fig. 4 Strain-rate sensitivity of yield strength at two regions for CoCrFeNiAl_x high-entropy alloys

图 4 为 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金在两种不同区域下的屈服强度应变率敏感性。图中直线斜率表示的是应变率敏感系数 ($\lambda = \frac{\partial \sigma}{\partial \lg \dot{\epsilon}}$, σ 为应力, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率), 其中区域 I 为低应变速率区, 区域 II 为高应变速率区, 对应的应变率敏感系数分别记为 λ_I 和 λ_{II} 。由此可以得到, 3 种合金的应变率敏感系数分别为 $\lambda_I=3$ 、 $\lambda_{II}=149$ (Al₀), $\lambda_I=5.5$ 、 $\lambda_{II}=704$ (Al_{0.6}) 和 $\lambda_I=9$ 、 $\lambda_{II}=1115$ (Al_I)。这表明, 相比准静态加载, 高熵合金在动态条件下具有更高的应变率敏感性, 特别是 Al_I 合金。这可能是由于两种条件下热激活机制不同所致。热激活是指位错借助于自身的能量起伏而有可能越过的某些能垒。一般认为, 激活能 ΔG 与应变率 $\dot{\epsilon}$ 之间存在如下关系^[18]:

$$\Delta G = kT \ln \frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}} \quad (1)$$

式中: k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, $\dot{\epsilon}_1 = b\rho_m d\gamma$, 其中, b 为柏氏矢量, ρ_m 为可动位错密度, d 为位错克服障碍移动距离, γ 为位错线振动频率。

由式(1)可知, 在温度 T 和 $\dot{\epsilon}_1$ 变化不大的情况下, 随着应变速率的增加, 热激活能将逐渐降低。对于低应变速率区, 激活能较大, 位错可以有效地克服障碍, 热激活能被充分利用, 故外加应力较小, 屈服强度较低, 且对应变率不敏感。而对于高应变速率区, 激活能较小, 位错有效克服障碍的能力有限, 故外加应力较大, 使屈服强度增加, 且对应变率十分敏感。此外, 通过与传统的 304L 不锈钢和 Inconel 690 镍基高温合金作比较分析, 研究发现, 具有双相结构的 Al_{0.6} 高熵合金表现出类似的应变率敏感性^[19]。

Johnson-Cook(J-C)模型是一个经验的唯象本构模型, 这种模型能较好的描述金属材料的加工硬化、应变率和温度软化效应。该模型的基本表达式为^[20]:

$$\sigma = \left(A + B\epsilon_p^n \right) \left(1 + C \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \left[1 - \left(\frac{T - T_r}{T_m - T_r} \right)^m \right] \quad (2)$$

式中: ε_p 为等效塑性应变, $\dot{\varepsilon}_0$ 为参考应变率 ($\dot{\varepsilon}_0=10^{-4} \text{ s}^{-1}$); A 为屈服应力; B 、 n 为应变强化系数; C 为应变率敏感性系数, m 为温度软化系数; T_r 为室温 ($T_r=T_0=298 \text{ K}$), T_m 为试样熔点 (Al_0 、 $\text{Al}_{0.6}$ 和 Al_1 的熔点分别为 1 858、1 737 和 1 673 K)。

考虑到材料在动态加载过程中容易发生绝热温升, 应变能所产生的热量在很短时间内来不及释放, 从而导致局部温度的升高和材料的软化, 其表达式为^[21]:

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{\rho c_p} = \frac{\beta}{\rho c_p} \int_0^{\varepsilon_p} \sigma d\varepsilon_p \quad (3)$$

式中: ΔQ 为吸收的热量, ρ 为材料密度 (Al_0 、 $\text{Al}_{0.6}$ 和 Al_1 的密度分别为 8.183、7.204 和 6.724 g/cm^3), c_p 为定压比热 (Al_0 、 $\text{Al}_{0.6}$ 和 Al_1 的定压比热分别为 0.42、0.499 和 0.517 $\text{ J/g}\cdot\text{K}$), β 为塑性功转化成热能的效率, 一般取 β 为 0.9。 $\int_0^{\varepsilon_p} \sigma d\varepsilon_p$ 为应力应变曲线包围的积分面积。

于是, 进一步将式(3)代入到式(2)中, 可以得到修正后的 J-C 本构模型为:

$$\sigma = (A + B\varepsilon_p^n) \left(1 + C \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \exp \left[\frac{-0.9 \left(1 + C \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)}{\rho c_p (T_m - T_0)} \left(A\varepsilon_p + \frac{B\varepsilon_p^{n+1}}{n+1} \right) \right] \quad (4)$$

再将图 3 中的实验数据代入到式(4)中, 即可以获得 3 种合金 (依次为 Al_0 、 $\text{Al}_{0.6}$ 和 Al_1) 最终的 J-C 本构关系分别为:

$$\sigma = (156 + 785\varepsilon_p^{0.96}) \left(1 + 0.06 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \exp \left[\frac{-0.9 \left(1 + 0.06 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)}{\rho c_p (T_m - T_0)} (156\varepsilon_p + 401\varepsilon_p^{1.96}) \right] \quad (5)$$

$$\sigma = (594 + 971\varepsilon_p^{0.71}) \left(1 + 0.03 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \exp \left[\frac{-0.9 \left(1 + 0.03 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)}{\rho c_p (T_m - T_0)} (594\varepsilon_p + 568\varepsilon_p^{1.71}) \right] \quad (6)$$

$$\sigma = (1347 + 2437\varepsilon_p^{0.89}) \left(1 + 0.015 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \exp \left[\frac{-0.9 \left(1 + 0.015 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)}{\rho c_p (T_m - T_0)} (1347\varepsilon_p + 1289\varepsilon_p^{1.89}) \right] \quad (7)$$

图 5 为动态载荷作用下获得的真应力-应变曲线与修正后的 J-C 本构方程拟合曲线的比较。由图中可以看出, 实验值与拟合值具有很好的吻合度, 证实了该模型的有效性。这表明, J-C 模型可以很好地描述 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金的动态流变行为^[19,22]。

2.3 微观变形机理

由图 3 可知, CoCrFeNiAl_x 系高熵合金在准静态和动态条件下均表现出显著的加工硬化行为, 在高速加载下具有优异的强塑性结合。为了探究其潜在的微观变形机理, 有必要作进一步的透射电镜分析。图 6 为 CoCrFeNi 高熵合金在应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 下的 TEM 图。由图 6(a)~6(b) 可以看出, Al_0 合金在准静态载荷下产生了大量的位错墙和位错胞。从图 6(c)~6(d) 可以看到, 在局部区域发现有少量变形孪晶的生成, 而图 6(c) 中的选区衍射分析 (selected area electron diffraction, SAED) 图进一步证实了孪晶的产生。图 6(e) 为变形孪晶的高分辨 TEM (high-resolution TEM, HRTEM) 图, 其孪晶厚度为 5~10 nm。图 6(f) 为图 6(e) 中虚线框的反傅里叶变换 (inverse fast Fourier transform, IFFT) 图。可以明显地看到, 在孪晶界两端原子呈镜面对称排列, 这些证据进一步证明了变形孪晶的产生。显然, 大量位错的生成成为合金的塑性变形提供了滑动力, 同时位错与位错、位错与孪晶的交互作用 (位错容易在孪晶界处塞积) 又构成了滑移阻力, 这使得合金具有优异的加工硬化能力。

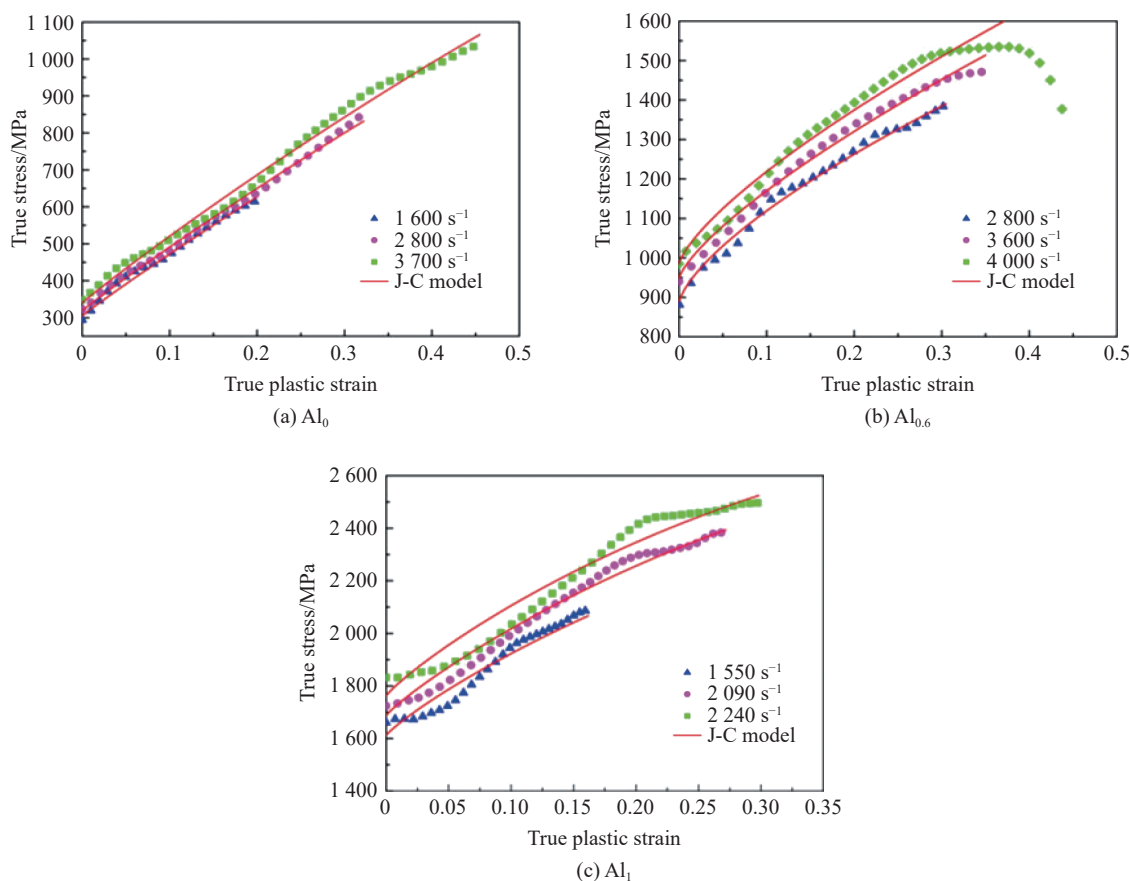
图 5 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金的动态流变应力与相应 J-C 模型Fig. 5 Comparison between dynamic flow stresses and the J-C model of CoCrFeNiAl_x high-entropy alloys

图 7 为 CoCrFeNi 高熵合金在应变速率为 2800 s^{-1} 下的 TEM 图。由图 7(a) 可知, 在动态加载下, 大量的位错相互缠结构成了高密度的位错胞和位错墙。显然, 应变速率越大, 热激活作用越小, 位错滑移所受的阻力越大, 位错与位错之间的交互作用越强, 由此带来合金显著的强化效应。而从图 7(b) 和 7(c) 中可以看到, 与准静态相比, 合金内部产生了大量的变形孪晶, 并且局部区域有二次孪晶的生成, 其孪晶厚度明显小于一次孪晶, 为 $1\sim 2\text{ nm}$, 如图 7(d) 所示, 这也在随后的图 7(e)~(f) 中得到了证实。显然, 二次孪晶的生成有效地阻碍了位错的运动, 由此产生所谓的动态霍尔配齐效应 (dynamic Hall-Petch effect)。此外, 在图 7(f) 中的孪晶界附近还发现有少量的堆垛层错 (stacking faults, SF)。研究表明, 二次或多次孪晶的生成会导致位错运动受到的阻力更大, 位错与孪晶的交互作用更强, 使其更容易在孪晶界处塞积, 部分可成为不可动位错, 起到类似“钉扎”的作用^[23]。此外, 还可以看到, 无论是准静态还是动态载荷下, Al₀ 合金均有变形孪晶产生, 从而可以起到协调变形的作用, 具有明显的孪晶诱导塑性 (twinning-induced plasticity, TWIP) 效应。这主要是由于 Al₀ 合金具有比较低的堆垛层错能 (stacking fault energy, SFE) 为 $20\sim 30\text{ mJ/m}^2$ ^[3], 合金在变形过程中容易发生全位错的分解, 进而形成扩展位错; 同时交滑移和攀移得到有效抑制, 位错移动阻力变大, 由此诱发孪晶的生成。

图 8 为 CoCrFeNiAl_{0.6} 高熵合金在应变速率为 $1\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 和 3600 s^{-1} 下的 TEM 图。图 8(a) 为 $1\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 下的明场相, 从图中可以看出, 在 FCC 区域中有高密度位错墙和位错胞的生成, 在 BCC 区域中主要以位错胞的形式出现, 两种相区均没有发现变形孪晶, 这表明此时合金的塑性变形以位错滑移为主导。图 8(b) 为 3600 s^{-1} 下的明场相, 可以看到合金内部出现了大量细小的位错胞, 进一步将 FCC 区域作适当的放大处理, 即图 8(c), 可以看出在 FCC 相区中发现了一次变形孪晶, 其孪晶厚度为 $5\sim 10\text{ nm}$, 而类似结果在

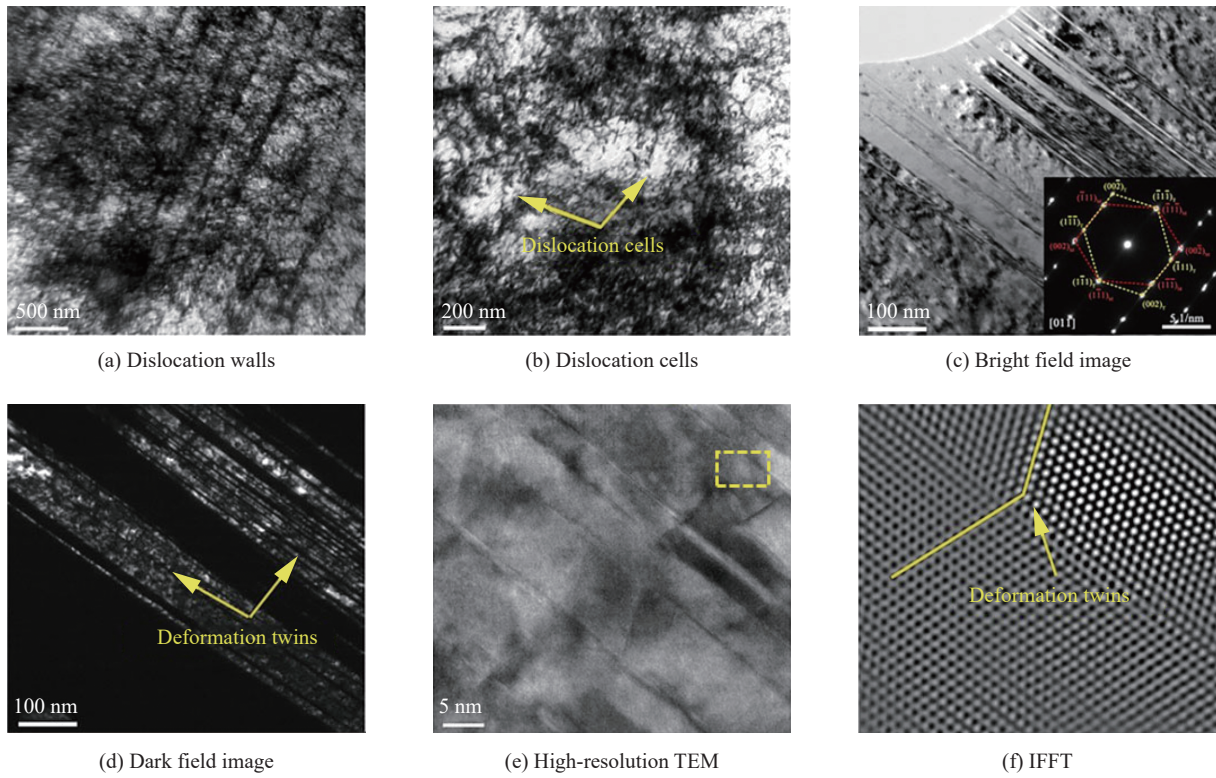


图 6 CoCrFeNi 高熵合金在应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 下的 TEM 图
 Fig. 6 TEM images of the CoCrFeNi high-entropy alloy at the strain rate of $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

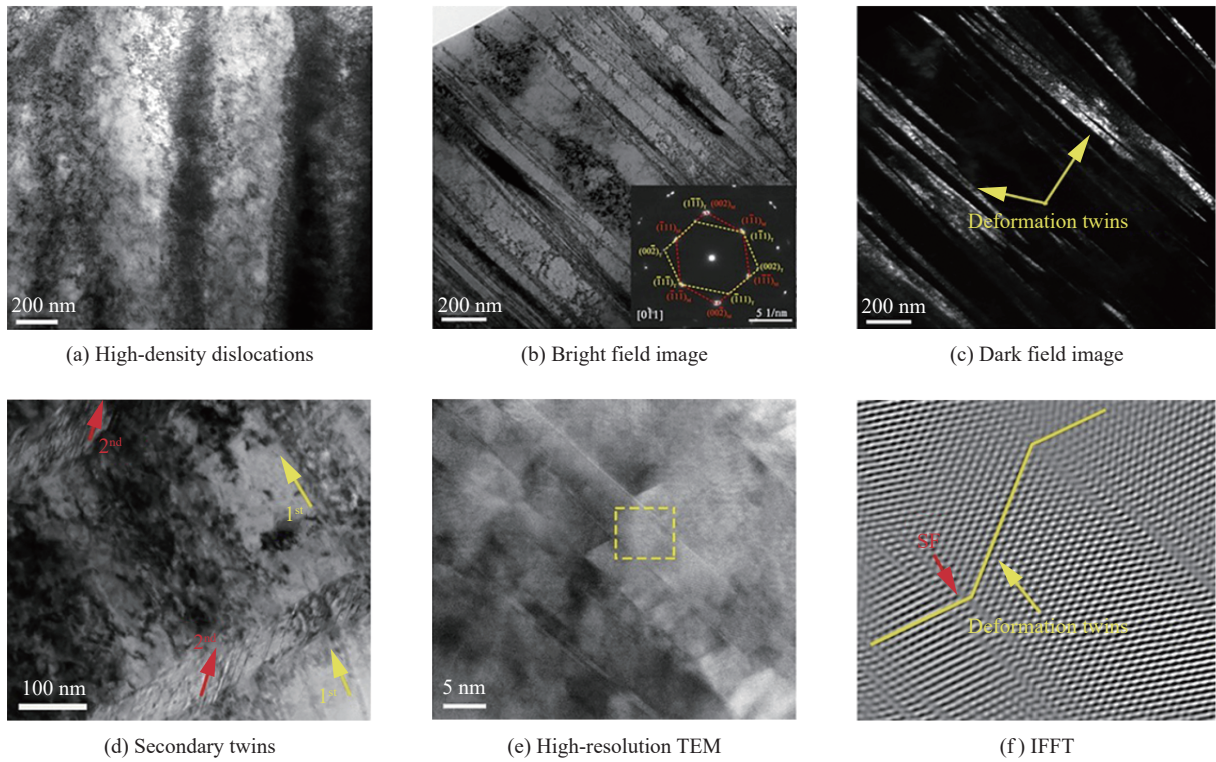


图 7 CoCrFeNi 高熵合金在应变速率为 2800 s^{-1} 下的 TEM 图
 Fig. 7 TEM images of the CoCrFeNi high-entropy alloy at the strain rate of 2800 s^{-1}

BCC 相区中并没有观察到。而图 8(d) 的选区衍射分析则进一步证明了 FCC 相中变形孪晶的生成。这表明, 在 Al_{0.6} 合金的动态塑性变形中, BCC 相为单一的位错滑移, 而 FCC 相为位错滑移和变形孪晶的共同作用, 表现出一定的 TWIP 效应。有文献已经报道, Al_{0.6} 高熵合金的堆垛层错能约为 150 mJ/m² [24]。显然, 如此高的层错能, 合金本身是不太容易产生孪晶的。然而, 对于 Al_{0.6} 合金而言, 由于 Al-Ni 原子对的负混合焓效应, 使其凝固过程中容易发生元素偏聚, 最终导致 BCC 相区富集 Al 和 Ni 元素, 而 FCC 相区富集 Fe、Co、Cr 元素。而 Al 和 Ni 均为高层错能形成元素^[10](Al 的 SFE 约为 86 mJ/m², Ni 的 SFE 约为 120~130 mJ/m²), 这使得 BCC 相的层错能很高, 而 FCC 相的层错能较低。此外, 在动态载荷作用下, 位错移动速度快, 位错更容易发生塞积和交互作用, 从而导致局部的应力集中, 这也有助于变形孪晶的形核。

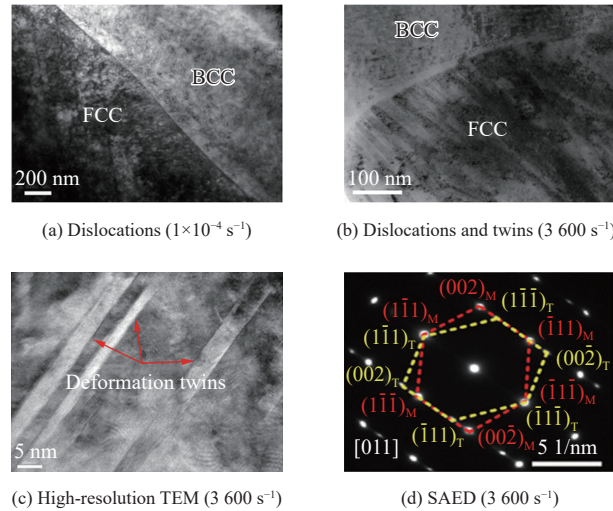
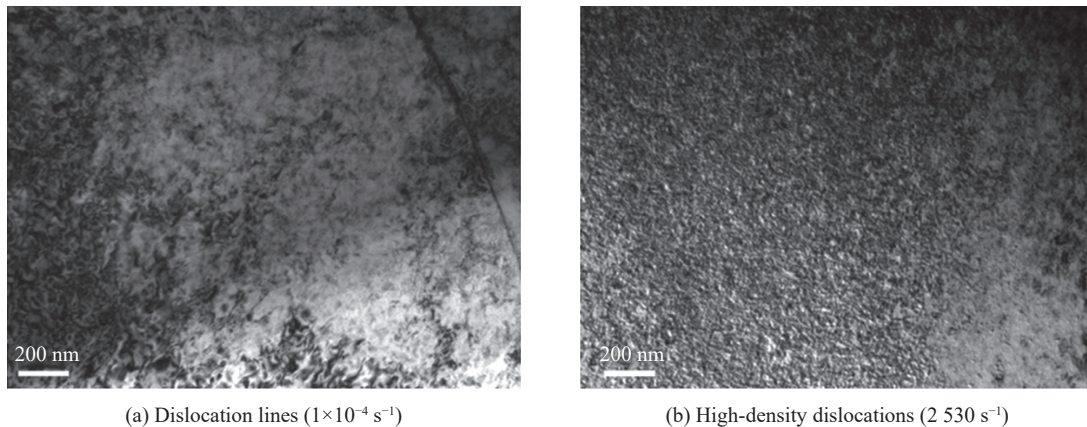


图 8 CoCrFeNiAl_{0.6} 高熵合金在应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 3600 s^{-1} 下的 TEM 图^[19]

Fig. 8 TEM images of the CoCrFeNiAl_{0.6} high-entropy alloy at the strain rates of $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and 3600 s^{-1}

图 9 为 CoCrFeNiAl 高熵合金在不同应变速率下的 TEM 图。由图 9(a) 可以看出, 在应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 下, 合金内部分布有大量的位错滑移线和局部的缠结位错。图 9(b) 为应变速率在 $2.53 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 时的 TEM 图。从图中可见, 在高应变速率加载下, 位错移动速度快, 合金变形时间短, 正负型位错相遇而抵消的几率降低, 从而容易造成局部的应力集中, 进而诱发位错的增殖与塞积, 形成高密度位错群, 这使得合金的强度得到显著提升。分析可知, Al₁ 高熵合金在两种加载条件下的塑性变形机制均为位错滑移^[25]。



(a) Dislocation lines ($1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

(b) High-density dislocations (2530 s^{-1})

图 9 CoCrFeNiAl 高熵合金在不同应变速率下的 TEM 图^[25]

Fig. 9 TEM images of the CoCrFeNiAl high-entropy alloy at different strain rates^[25]

通过以上分析可知, 添加 Al 元素和不同加载方式较大地影响了合金的强化机制, 如表 1 所示。当 Al 含量为 0 时, 合金为单一的 FCC 固溶体结构, 极低的 SFE 促使合金在两种加载条件下均表现出显著的 TWIP 效应, 特别是在高速冲击下会诱发二次孪晶甚至多重孪晶的出现。当 Al 摩尔比为 13% 时, 合金发生了相分离, 为 FCC 和 BCC 双相固溶体结构, 并且 FCC 相为贫 Al 相, 具有较低的 SFE; 而 BCC 相为富 Al 相, 具有较高的 SFE。这使得合金在准静态加载时, 在两种相区内均为典型的位错强化; 而在动态加载下, 只有 FCC 相区具有一定的 TWIP 效应, 呈现出位错与孪晶的协同强化。而当 Al 摩尔比为 20% 时, 合金为单一的 BCC 固溶体结构, 极高的 SFE 导致合金在塑性变形过程中难以发生全位错的分解, 进而难以形成层错和孪晶; 合金在两种加载条件下均为单一的位错强化。

表 1 3 种高熵合金在 2 种加载方式下的强化机制比较

Table 1 Comparison of strengthening mechanisms for the three HEAs under two loading conditions

合金	相组成	强化机制(低应变速率)	强化方式(高应变速率)
Al ₀	FCC	位错+孪晶, 具有TWIP效应	位错+孪晶, 具有TWIP效应
Al _{0.6}	FCC	位错	位错+孪晶, 具有TWIP效应
	BCC	位错	位错
Al ₁	BCC	位错	位错

3 结 论

本文利用真空电弧熔炼法成功制备出了 CoCrFeNiAl_x 系高熵合金, 并通过准静态和动态压缩实验研究了不同应变速率对其力学行为和变形机理的影响, 最后采用修正的 J-C 模型对这三种合金的塑性流变行为进行了本构描述。结果表明, CoCrFeNiAl_x 系高熵合金均为简单的固溶体相结构, 其中 Al₀ 和 Al₁ 分别为单一的 FCC 和 BCC 固溶体, 而 Al_{0.6} 为 FCC+BCC 双相固溶体。随着 Al 元素的添加, 合金的微观组织形貌由柱状晶逐渐向树枝晶转变。CoCrFeNiAl_x 系高熵合金都具有明显的加工硬化行为和正应变速率敏感性, 特别是当应变速率为 2 530 s⁻¹ 时, Al₁ 的压缩屈服强度达到了 1 931 MPa, 同时合金的压缩塑性仍然大于 30%。TEM 分析表明, Al₀ 合金在两种加载方式下的塑性变形机制均为位错滑移和孪晶强化, 具有明显的 TWIP 效应; Al_{0.6} 合金在准静态下为位错滑移, 而在动态条件下为 BCC 相的位错滑移和 FCC 相的位错滑移与孪晶强化, 具有一定的 TWIP 效应; Al₁ 合金在两种载荷条件下均为位错滑移。利用修正的 J-C 模型可以较好的描述这三种高熵合金在高应变速率范围下的塑性流变行为。

参考文献:

- [1] YE H 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. DOI: 10.1002/adem.200300567.
- [2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375–377: 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [3] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61(8): 1–93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [4] LI Z Z, ZHAO S T, RITCHIE R O, et al. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 102: 296–345. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.12.003.
- [5] 张勇, 陈明彪, 杨潇. 先进高熵合金技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [6] SHAHMIR H, HE J Y, LU Z P, KAWASAKI M, et al. Evidence for superplasticity in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 685: 342–348. DOI: 10.1016/j.msea.2017.01.016.
- [7] SONI V, SENKOV O N, GWALANI B, et al. Microstructural design for improving ductility of an initially brittle refractory high entropy alloy [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 8816. DOI: 10.1038/s41598-018-27144-3.

- [8] LIU J P, GUO X X, LIN Q Y, et al. Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures [J]. *Science China Materials*, 2019, 62: 853–863. DOI: 10.1007/s40843-018-9373-y.
- [9] ZHAO D, FANG H Q, JIN T, et al. Constitutive modeling and strain hardening of CoCrFeNiAl_x high-entropy alloys [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6: 1065h3. DOI: 10.1088/2053-1591/ab42e8.
- [10] CHEN C L, SUPRIANTO. Microstructure and mechanical properties of AlCuNiFeCr high entropy alloy coatings by mechanical alloying [J]. *Surface and Coating Technology*, 2020, 386: 125443. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125443.
- [11] VARVENNE C, CURTIN W A. Strengthening of high entropy alloys by dilute solute additions: CoCrFeNiAl_x and CoCrFeNiMnAl_x alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 138: 92–95. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.05.035.
- [12] LI D Y, ZHANG Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures [J]. *Intermetallics*, 2016, 70: 24–28. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.11.002.
- [13] LI Z, ZHAO S, DIAO H, et al. High-velocity deformation of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy: remarkable resistance to shear failure [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42742. DOI: 10.1038/srep42742.
- [14] ZHANG T W, JIAO Z M, WANG Z H, et al. Dynamic deformation behaviors and constitutive relations of an AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}NiTi_{0.5} high-entropy alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 136: 15–19. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.03.039.
- [15] 郭子涛, 高斌, 郭钊, 等. 基于 J-C 模型的 Q235 钢的动态本构关系 [J]. *爆炸与冲击*, 2018, 38(4): 804–810. DOI: 10.11883/bzycj-2016-0333.
- GUO Z T, GAO B, GUO Z, et al. Dynamic constitutive relation based on J-C model of Q235 steel [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2018, 38(4): 804–810. DOI: 10.11883/bzycj-2016-0333.
- [16] 郭鹏程, 李键, 曹淑芬, 等. 大应变率范围内 AM80 镁合金的变形行为及组织演变 [J]. *爆炸与冲击*, 2018, 38(3): 586–595. DOI: 10.11883/bzycj-2016-0266.
- GUO P C, LI J, CAO S F, et al. Deformation behavior and microstructure evolution of an AM80 magnesium alloy at large strain rate range [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2018, 38(3): 586–595. DOI: 10.11883/bzycj-2016-0266.
- [17] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of Bulk Metallic Glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2817–2829. DOI: 10.2320/matertrans.46.2817.
- [18] 唐长国, 朱金华, 周惠久. 金属材料屈服强度的应变率效应和热激活理论 [J]. *金属学报*, 1995, 31(6): 248–253.
- TANG C G, ZHU J H, ZHOU H J. Correlation between yield stress and strain rate for metallic materials and thermal activation approach [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1995, 31(6): 248–253.
- [19] WANG L, QIAO J W, MA S G, et al. Mechanical response and deformation behavior of Al_{0.6}CoCrFeNi high-entropy alloys upon dynamic loading [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 727: 208–213. DOI: 10.1016/j.msea.2018.05.001.
- [20] DODD B, BAI Y. Adiabatic shear localization: frontiers and advances [M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [21] ZENER C, HOLLOMN J H. Effect of Strain Rate upon Plastic Flow of Steel [J]. *Journal of Applied Physics*, 1944, 15(1): 22–32. DOI: 10.1063/1.1707363.
- [22] 王璐. CoCrFeNiAl_x 系高熵合金的动态力学特性 [D]. 太原, 太原理工大学, 2018.
- [23] ZHU L, KOU H, LU J. On the role of hierarchical twins for achieving maximum yield strength in nanotwinned metals [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(8): 081906–081910. DOI: 10.1063/1.4747333.
- [24] CAO T, SHANG J, ZHAO J, et al. The influence of Al elements on the structure and the creep behavior of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys [J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 344–347. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.016.
- [25] 王璐, 马胜国, 赵聃, 等. AlCoCrFeNi 高熵合金在冲击载荷下的动态力学性能 [J]. *热加工工艺*, 2018, 47(24): 86–89. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2018.24.021.
- WANG L, MA S G, ZHAO D, et al. Dynamic mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloys under impact load [J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(24): 86–89. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2018.24.021.

(责任编辑 王易难)