

冷轧变形量对热处理后 CoCrFeMnNi 高熵合金退火孪晶及力学性能的影响

杨煜锋, 杨玉婧, 董勇*, 李传强, 胡永俊
(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 经冷变形与热处理后的 CoCrFeMnNi 高熵合金性能会受到在退火过程中产生退火孪晶的影响, 而孪晶形貌与种类的变化与冷变形量和热处理条件相关。探究了高温短时热处理下, 冷变形量对退火孪晶及力学性能的影响。采用真空中频感应熔炼炉制备了 FCC 单相 CoCrFeMnNi 高熵合金, 样品经均匀化退火后使用两辊轧机沿同一方向进行多次冷轧, 得到不同变形量的样品。样品在 900 °C 条件下退火 1 h, 采用金相显微镜、X 射线衍射与透射电子显微镜对样品的微观组织形貌进行表征以观察样品中退火孪晶的变化, 在室温下对样品进行了静态单轴拉伸试验, 研究了不同变形量对于退火孪晶的影响以及退火前后力学性能的变化。结果表明, 退火孪晶的种类和数量会随变形量变化: 变形量 30% 的样品内部晶粒尺寸大, 退火孪晶的种类和数量最少; 变形量 80% 的样品晶粒尺寸与 30% 的样品相近, 但退火孪晶数量、种类多; 变形量 50% 的样品晶粒尺寸最小, 退火孪晶数量与种类中等。未经热处理的样品其抗拉强度与变形程度呈正相关, 抗拉强度最高可达到 1 333.44 MPa, 经 900 °C × 1 h 退火处理后, 其抗拉强度与变形程度呈负相关, 抗拉强度最高为 585.81 MPa。结果表明, CoCrFeMnNi 高熵合金在高温短时间的热处理条件下具有良好的相稳定性, 轧制和退火后均为 FCC 单相结构, 没有析出相产生。冷变形后的样品在热处理后样品内部发生了再结晶, 晶粒的尺寸大小与退火孪晶的数量和种类以及样品的力学性能会随着变形量的不同产生变化。同时, 合金内部产生的小尺寸退火孪晶起到了存储位错的作用。

关键词: 高熵合金; 冷轧; 退火孪晶; 再结晶; 晶粒尺寸; 相稳定性; 拉伸试验; 力学性能

中图分类号: TG139

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)05-0736-06

引文格式: 杨煜锋, 杨玉婧, 董勇, 等. 冷轧变形量对热处理后 CoCrFeMnNi 高熵合金退火孪晶及力学性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(5): 736-741.

YANG Yufeng, YANG Yujing, DONG Yong, et al. The Influence of Cold-Rolling and Heat Treatment to the Annealing Twins and Mechanical Property in the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(5): 736-741.

0 引言

传统合金通常由一种元素作为主体, 在其中加入少量其他元素对其进行改性, 从而得到满足预期性能的合金。但当添加元素过多时, 各元素之间相互反应会产生多种化合物, 使得材料性能受到影响^[1]。因此, 为使材料性能达到预期, 合金的元素组成、元素比例尤为重要。叶均蔚^[2]等提出了多主元高熵合金 (High Entropy Alloys, HEAs) 的设计理念, 多主元高熵合金是一种由五种或五种以上元素按照等原子比或近等原子比, 元素之间形成固溶体的具有较高混合熵的合金。高熵合金的研究方向基

本集中在块体、涂层、粉末、薄膜, 近年来还有学者在高熵合金的建模方面进行了研究^[2-7]。

高熵合金中的简单固溶体结构包括面心立方结构 (FCC)、体心立方结构 (BCC) 以及密排六方结构 (HCP), 多相结构则由 B2、L12+B2、FCC+BCC 等组成^[8]。CoCrFeMnNi 是经典的 FCC 高熵合金之一, 在其原始性能的基础上, 有不少学者对如何提升其性能进行了相关研究。Sun 等^[9]对 CoCrFeMnNi 高熵合金进行冷轧处理, 制备了超细晶高熵合金, 使其在低温状态下的力学性能得到大幅提升, 验证了高熵合金的性能还能进一步提高。Saha 等^[10]研究

收稿日期: 2024-03-04

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (2022A1515012591; 2022A0505050052)

作者简介: 杨煜锋, 硕士研究生, 研究方向为高熵合金。E-mail: 347784430@qq.com。

通信作者: 董勇, 博士, 讲师, 研究方向为高熵合金。E-mail: dongyong5202@163.com。

了热轧对 CoCrFeMnNi 高熵合金组织和织构的影响,与冷轧相比,热轧后的层状结构与晶粒尺寸均有所增加,经退火处理后,试样的力学性能有所提升,说明热轧可以作为一种调整 CoCrFeMnNi 高熵合金组织和性能的有效工艺路线。虽然已有较多关于通过冷轧改变 FCC 型 CoCrFeMnNi 高熵合金显微组织和力学性能的研究,但不同轧制变形量对其显微组织和力学性能的影响的研究仍较少。本研究通过冷轧制备不同变形量的 CoCrFeMnNi 高熵合金,观察在相同热处理条件下的显微组织形貌以及退火前后力学性能的变化,探究变形量对退火孪晶及力学性能的影响。

1 实验设计

选用纯度为 99.99% (质量分数) 的 Co、Cr、Fe、Mn、Ni 纯金属为原材料,以原子比例称重,将纯金属至于坩埚中,利用真空中频感应熔炼炉在高纯氩气保护下熔炼 CoCrFeMnNi 高熵合金圆台形铸锭,将铸锭反复熔炼 5 次以保证铸锭成分均匀,利用电火花线切割将母锭切割为多个 12 mm×12 mm×100 mm 的块体备用,并将块体在 1 000 °C 下均质化退火 4 h 以保证轧制原材料的成分均匀性。利用两辊轧机对块体进行冷轧处理,每次下压量控制在 0.5 mm 以下,沿同一方向对样品进行反复冷轧,在多次冷轧后分别得到变形量为 30%、50%、80% 的样品。将冷轧后的样品放置于马弗炉中进行热处理,马弗炉以 10 °C·min⁻¹ 的升温速度升至 900 °C,保温 1 h 后随炉缓慢冷却至室温。热处理后的样品利用电火花线切割技术在样品中心部位切割出 10 mm×10 mm×5 mm 的块体,利用 800#、1000#、1500#、2000# 的水砂纸进行粗磨、细磨,使用粒径为 0.5 μm 的金刚石抛光膏进行抛光。抛光完成后超声清洗 5 min,采用 D8 Advance X 射线衍射仪测试合金的相结构,扫描范围为 30°—100°,扫描步长为 8 (°)·min⁻¹。使用腐蚀液对样品表面进行腐蚀,腐蚀液采用王水酒精溶液。腐蚀完成后放置于 DMi8C 智能型数字式倒置金相显微镜下观察轧制面显微组织,观察面示意图如图 1 所示。为了进一步研究 CoCrFeMnNi 高熵合金经冷轧和热处理后的微观组织,对冷轧变形量 80% 并经热处理后的样品于 Talos F200s 场发射透射电子显微镜下进行了 TEM 表征,通过机械研磨将块体厚度减少至 80 μm 以下,再利用电解双喷仪对其进行减薄穿孔(使用电解液为高氯酸酒精溶液)。

在室温下利用日本津岛公司生产的 AGS-X Plus100KN 万能试验机对冷轧前后及退火后的试样

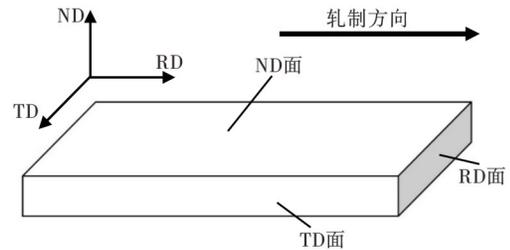


图 1 轧制与观察平面示意图

Figure 1 Schematic diagram of the rolling and viewing plane.

进行静态单轴拉伸试验,拉伸试样尺寸如图 2 所示,厚度为 1 mm,初始应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。为获得可重复的试验数据,所有的拉伸试验至少重复 3 次。

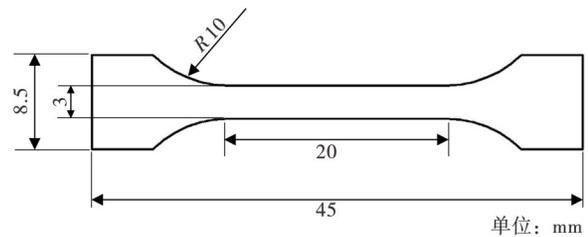


图 2 拉伸试样示意图

Figure 2 Schematic diagram of the tensile specimen

2 结果与分析

2.1 显微形貌分析

图 3 为经冷轧得到的不同变形量及热处理后的 CoCrFeMnNi 高熵合金样品的 XRD 衍射图谱。从图 3 可见,不同变形量的 CoCrFeMnNi 高熵合金及各变形量样品在 900 °C 退火 1 h 后依然保持为单相

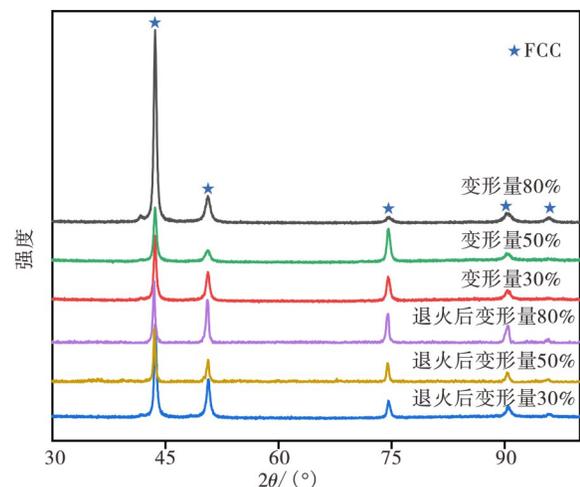


图 3 不同变形量样品热处理前后的 X 射线衍射图谱

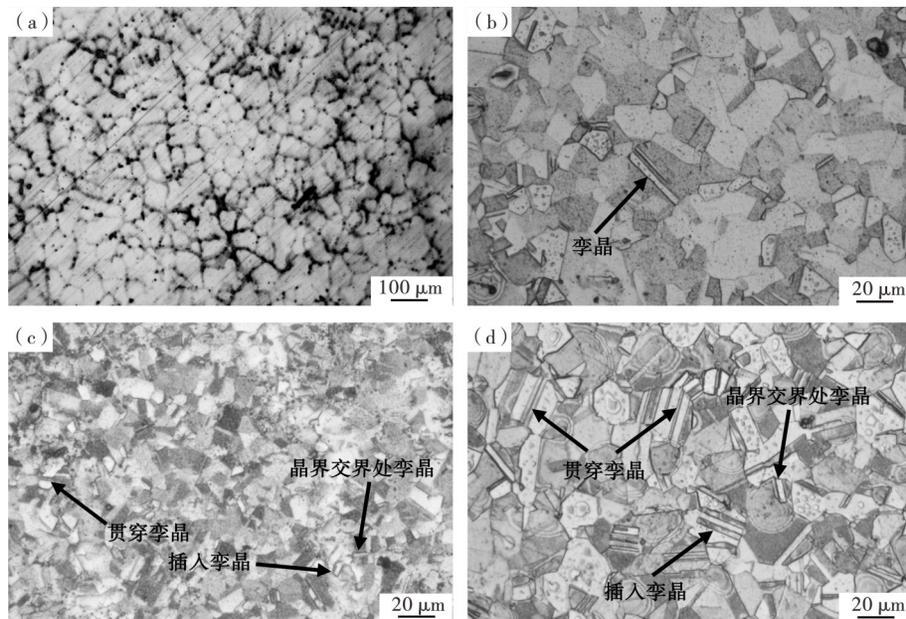
Figure 3 X-ray diffraction pattern of sample with different deformation

FCC,在样品中没有出现其他相结构,证明了该合金在高温进行短时间热处理的相稳定性,单一相结构有利于变形程度和退火孪晶数量关系的表征。CoCrFeMnNi高熵合金的相稳定性与热处理条件相关,短时间的高温退火不会对其相结构产生影响,与热处理前一致,只有在温度降低至600—800℃并保温72 h及以上时,焓与熵的竞争才会对高熵合金中的相结构产生影响,可能会在晶界或枝晶间隙析出第二相^[11]。选用热处理温度900℃、保温时间1 h,避免了在CoCrFeMnNi高熵合金中产生第二相,有效维持了冷轧及热处理前后相结构的一致性。

将铸态CoCrFeMnNi高熵合金及不同变形量样品在经900℃×1 h热处理后的样品置于金相显微镜下进行观察,其结果如图4所示。从图4可见,经热处理后变形量50%的样品晶粒尺寸最小,变形量30%与80%的样品晶粒尺寸接近。合金热处理后的晶粒尺寸受到热处理前变形程度的影响,铸态CoCrFeMnNi高熵合金的平均晶粒尺寸在100 μm左右,各变形量的样品经过热处理后的晶粒尺寸均小于铸态时的平均晶粒尺寸,变形量30%与80%样品的平均晶粒尺寸约为20 μm,变形量50%样品在10 μm左右,变形程度的增加增强了再结晶对晶粒的细化作用。当变形量80%时,样品变形程度过大,晶粒在发生再结晶后尺寸重新增加,此时晶粒尺寸主要受到合金内部由于热处理而产生织构的影

响^[12-14]。在金属塑性变形过程中,能量大部分以热量的形式散发出去,少部分储存在材料内部,变形量的不同使得样品内部储存的能量大小存在差异,形变能随着样品变形量的增加而增加,从实验结果来看,本实验中不同变形程度的样品在相同热处理条件下均达到再结晶的能量阈值。

对比显微图像可知,各变形量的样品在相同的热处理条件下所得到的退火状态样品都存在退火孪晶,但各样品退火孪晶的数量、形貌以及宽度存在差异。经热处理后变形量80%样品中退火孪晶数量最多,变形量50%的样品次之,变形量30%的样品最少。退火孪晶的形成主要受到材料堆垛层错能(Stacking Fault Energy)的影响,合金的层错能越低其内部越容易出现层错,而层错的出现有可能会在后续生长为孪晶^[15-16]。CoCrFeMnNi高熵合金为FCC结构,其层错能较低,在经过剧烈塑性变形之后,材料内部会形成大量的层错,层错的数量随着变形程度的增加而增加。这些层错所带来的错排面在晶粒生长过程中为孪晶的生长提供了2个堆砌原子的平面。退火孪晶在生长时根据其所处位置通常分为3种形态:晶界交角处的退火孪晶、贯穿完整晶粒的完整退火孪晶和插入晶粒式的不完整退火孪晶^[17]。退火孪晶的数量与宽度和变形量呈正相关,热处理前的变形程度越大,热处理后样品中退火孪晶的数量和类型越多。



(a)—铸态;(b)—变形量30%;(c)—变形量50%;(d)—变形量80%。

(a)—as-cast;(b)—30% deformation;(c)—50% deformation;(d)—80% deformation.

图4 铸态CoCrFeMnNi高熵合金及不同变形量样品在经900℃×1 h热处理后的OM图

Figure 4 OM images of different deformation samples after annealing at 900 °C×1 h

2.2 力学性能分析

在室温下对各个样品进行准静态单轴拉伸试验,得到应力-应变曲线(见图5)。从图5可见,未经热处理样品的抗拉强度与变形量呈正相关。变形量80%样品的抗拉强度达到了1333.44 MPa,远超其他变形量以及同等变形量下经热处理的样品。在合金发生塑性变形时,其内部的位错密度将会增加,变形程度的改变会引起内部位错密度的改变,合金变形程度的增加会引起合金中位错密度的上升^[18]。在高熵合金的复杂成分以及FCC结构的较低层错能的综合作用下,位错的滑移变得困难进而在合金内部发生缠结,从而导致变形后高熵合金的抗拉强度大幅提升,塑性则显著下降。

经900 °C×1 h热处理后样品的拉伸应力-应变曲线与其在未经热处理时呈现相反的变化趋势,变

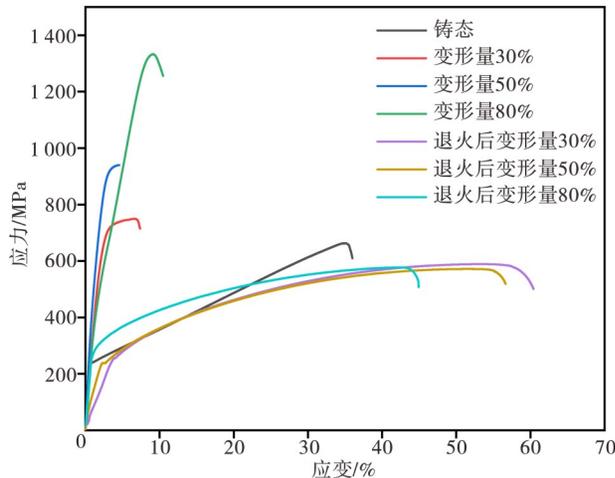


图5 冷轧和经900 °C×1 h热处理后不同变形量样品的应力-应变曲线

Figure 5 Stress-strain curves of samples after rolling and heat treatment after annealing at 900 °C×1 h

形量越大的样品在经过热处理后其抗拉强度与塑性变形能力越差,经过热处理变形量30%的样品抗拉强度最高,为585.81 MPa,延伸率达到了56%,经过热处理变形量80%的抗拉强度略低,为576.38 MPa,延伸率为43%。这是由于在退火过程中,储存在亚晶粒内部的能量使亚晶粒长大为再结晶晶粒,使得位错密度显著降低^[19]。各变形程度样品在经过相同条件的热处理后,由变形带来的位错密度的增加逐渐被抵消,这种抵消现象在变形程度低的样品中表现较明显,从而使得经热处理后样品的拉伸应力-应变曲线呈现与热处理前样品截然不同的变化趋势。经过热处理后的样品内部产生的退火孪晶提升了热处理后高熵合金的强度与延展性^[20]。但在本实验中,含有较多退火孪晶的变形量80%样品的性能低于变形量较小的样品,这可能是由于较大的变形量和大量储存在孪晶内部的位错带来了过大的位错密度,位错之间相互缠结,影响了高熵合金的力学性能。

2.3 透射电镜下的退火试样微观结构

利用透射电子显微镜(TEM)对经900 °C×1 h热处理后形变量80%的样品进行表征,其结果如图6所示。衍射花样显示在经过冷轧与热处理后,CoCrFeMnNi高熵合金为FCC结构,未发现第二相,同时,EDS面扫图像显示在该样品中没有明显的偏析存在,元素分布基本均匀,印证了FCC高熵合金的相稳定性。FCC结构高熵合金的相稳定性在合适的变形程度和热处理温度下会发生改变^[21-22],但本实验热处理温度高、时间短,这在提供原子移动动力的同时又促使晶粒长大速度加快,从而保证了CoCrFeMnNi高熵合金单一FCC相的稳定存在。实验结果表明,在该样品中存在尺寸较小

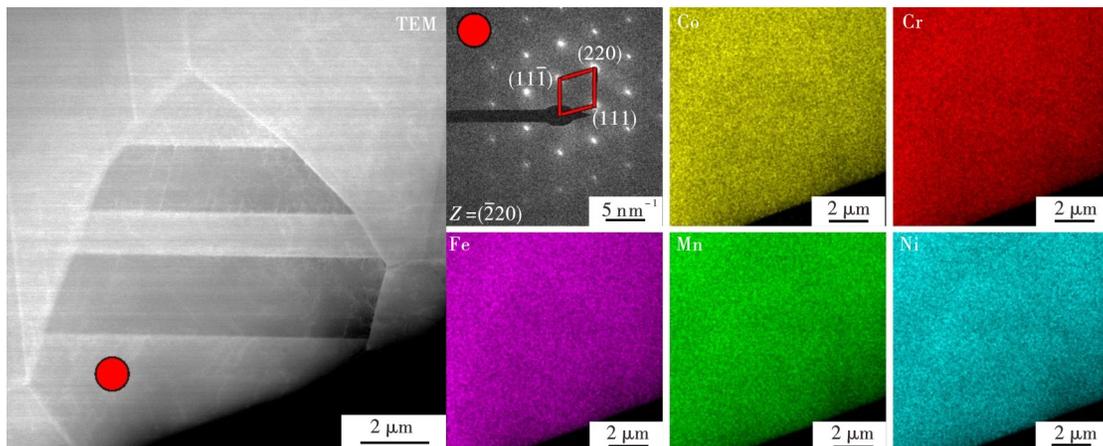


图6 变形量80%样品经900 °C×1 h热处理后的TEM图像

Figure 6 TEM images of 80% deformation sample after 900 °C×1 h

的退火孪晶,其宽度在2 μm 左右,孪晶内部可以容纳更多位错,这有助于提高金属的延展性和加工硬化率^[23]。

3 结论

本文对不同变形量的CoCrFeMnNi高熵合金进行相同条件的热处理,对热处理后样品的形貌进行了观察与分析,总结了在相同热处理条件下变形程度对退火孪晶数量及形貌的影响,并通过室温静态拉伸试验检测了各试样的力学性能,得到以下结论。

(1)CoCrFeMnNi高熵合金在形变热处理后内部会生成小尺寸孪晶,变形程度与热处理条件会对试样中孪晶的形貌、宽度以及数量产生影响,基本对应为:变形程度越大,孪晶数量越多;孪晶宽度越宽,贯穿完整晶粒的完整孪晶越多。在相同热处理条件下,不同变形程度会对合金中的晶粒大小产生严重影响。CoCrFeMnNi高熵合金的变形量为50%时细化作用最明显,变形量为80%时晶粒重新粗化。在轧制和热处理条件下,CoCrFeMnNi高熵合金保持着良好的相稳定性,没有新的相结构产生。

(2)经冷轧得到的高熵合金的抗拉强度和延伸率与变形程度呈正比,抗拉强度最低的是变形量为30%的样品,其抗拉强度为749.52 MPa,最高的是变形量为80%的样品,其抗拉强度为1 333.44 MPa。热处理后样品的抗拉强度和塑性变形能力与变形程度呈负相关,最低为570.26 MPa,最高为585.81 MPa。热处理前样品变形量的增加加剧了样品的加工硬化现象,内部的位错缠结提升了样品的抗拉强度,热处理后变形量为80%的样品受到退火孪晶的影响,其储存位错的能力增加,进而降低了样品的延伸率。

参考文献:

- [1] EL-ATY A A, XU Y, GUO X Z, et al. Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: A review [J]. *Journal of Advanced Research*, 2018, 10: 49-67.
- [2] 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.
- [3] LI J, FANG Q H, LIAW P K. Microstructures and properties of high-entropy materials: Modeling, simulation, and experiments [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(1): 2001044.
- [4] DEL GROSSO M F, BOZZOLO G, MOSCA H O. Determination of the transition to the high entropy regime for alloys of refractory elements [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 534: 25-31.
- [5] 许桐, 陈庆军, 郑作栋, 等. 高熵合金成分设计与性能研究进展 [J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(6): 1039-1050.
- [6] 马清, 张艳梅, 卢冰文, 等. 激光熔覆硬质颗粒增强高熵合金复合涂层研究进展 [J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(5): 583-592.
- [7] 闫巨擘, 赖振国, 谭心, 等. 物理气相沉积高熵合金涂层/薄膜性能研究进展 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(4): 626-636.
- [8] ZHAO Y J, QIAO J W, MA S G, et al. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy [J]. *Materials and Design*, 2016, 96: 10-15.
- [9] SUN S J, TIAN Y Z, AN X H, et al. Ultrahigh cryogenic strength and exceptional ductility in ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloy with fully recrystallized structure [J]. *Materials Today Nano*, 2018, 4: 46-53.
- [10] SAHA J, UMMETHALA G, MALLADI S R K, et al. Severe warm-rolling mediated microstructure and texture of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy: A comparison with cold-rolling [J]. *Intermetallics*, 2021, 129: 107029.
- [11] 张太超, 李俊魁, 王旭彪. CoCrFeMnNi高熵合金的相稳定性 [J]. *金属热处理*, 2018, 43(9): 10-15.
- [12] LIANG X P, WU Q B, LI H Z, et al. Static recrystallization and texture evolution of cold-rolled powder metallurgy CoCrFeNi_{0.07} high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 862: 158602.
- [13] MILYUTIN V A, GERVASYEVA I V. Formation of crystallographic texture in Fe-Ga alloys during various types of plastic deformation and primary recrystallization [J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27: 102193.
- [14] ZHANG R J, ZHANG C, WANG Z Y, et al. Evolution of recrystallization texture in A286 iron-based superalloy thin plates rolled via various routes [J]. *Metals*, 2023, 13(9): 1527.
- [15] SINGH R, SHARMA S, VAJPAI S K. Effect of reversible cyclic plastic deformation and thermal treatment on the microstructure and mechanical properties of SS304L steel [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2020, 73(5): 1227-1237.
- [16] LI B, MING K S, TU K, et al. Combined strengthening from nanoprecipitates, stacking faults and nano-twins enables a strong and ductile medium-entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering*:

- A, 2023, 888: 145828.
- [17] 胡庚祥, 钱苗根. 金属学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [18] THIRATHIPVIWAT P, ONUKI Y, SONG G, et al. Evaluation of dislocation activities and accumulation in cold swaged CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 890: 161816.
- [19] ZHOU J, LIAO H C, CHEN H, et al. Effects of hot-forging and subsequent annealing on microstructure and mechanical behaviors of Fe₃₅Ni₃₅Cr₂₀Mn₁₀ high-entropy alloy [J]. *Materials Characterization*, 2021, 178: 111251.
- [20] ZHANG W, MA Z C, ZHAO H W, et al. Breakthrough the strength-ductility trade-off in a high-entropy alloy at room temperature via cold rolling and annealing [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 800.
- [21] MA D C, GRABOWSKI B, KORMANN F, et al. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one [J]. *Acta Materialia*, 2015, 100: 90-97.
- [22] HE F, WANG Z J, WU Q F, et al. Solid solution island of the Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 131: 42-46.
- [23] LU L, YOU Z S, LU K. Work hardening of polycrystalline Cu with nanoscale twins [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(11): 837-842.

The Influence of Cold-Rolling and Heat Treatment to the Annealing Twins and Mechanical Property in the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy

YANG Yufeng, YANG Yujing, DONG Yong*, LI Chuanqiang, HU Yongjun

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The properties of CoCrFeMnNi high entropy would be affected by annealing twins which formed during the anneal, and the microstructure and types of twins were influenced by the cold deformation degree and heat treatment. This research was designed to study the influences of deformation degree to the twins. FCC single phase CoCrFeMnNi high entropy alloy was prepared by vacuum medium frequency induction melting furnace. The samples in different deformation were obtained by cold-rolling after homogenizing annealing, then the samples were annealed at 900 °C for 1 h. The microstructure characterization of annealing twins in the samples was obtained by optical microscope, X-ray diffraction and transmission electron microscope, and the static uniaxial tensile test at room temperature. The effects of deformation on annealing twins and the changes of mechanical properties before and after annealing were studied. The results show that the 30% deformation sample gets large grain size with a small number and variety of annealing twins. The grain size of 80% deformation sample is similar to the sample with 30% deformation, but the number and type of annealing twins are maximum. The 50% deformation sample shows the smallest grain size with medium quantity and variety of annealing twins. The tensile strength, getting from the tensile test, of the samples without heat treatment was positively correlated with the deformation degree and the highest tensile strength was 1 333.44 MPa, while the tensile strength was negatively correlated with the deformation degree after annealing at 900 °C × 1 h and the highest tensile strength was 585.81 MPa. The result shows that the CoCrFeMnNi high entropy alloy shows satisfying phase stability. The FCC structure was invariable during the cold-rolling and anneal without precipitated phase. The cold deformed samples appeared recrystallization after anneal, which causes the change of grain size, the quantity and variety of annealing twins and the mechanical property. At the same time, the ability of storage dislocation in alloy gets stronger due to the small-sized annealing twins.

Keywords: high-entropy alloy; cold-rolling; annealing twins; recrystallization; grain size; phase stability; tensile test; mechanical property

(学术编辑:常成)