

高熵合金的热处理综述

李承泽, 尤俊华, 白鹤山, 张维维, 刘苏杰

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 高熵合金由于其优异的性能逐渐成为了广大学者的研究热点,而热处理可以有效地消除铸态高熵合金内部的结构缺陷及残余应力从而有效地改善其性能。本文综述了国内外有关高熵合金热处理的研究现状,从析出物、相结构、显微组织等多个方面,讨论了热处理对高熵合金的力学性能、耐磨性能和耐腐蚀性能等方面的影响,提出了高熵合金在热处理过程中需要注意的问题,以期高熵合金的研究提供参考。

关键词: 高熵合金; 热处理; 研究进展; 力学性能

中图分类号: TG139.8

文献标志码: A

文章编号: 1009-6264(2020)05-0001-12

A review of heat treatment of high entropy alloys

LI Cheng-ze, YOU Jun-hua, BAI He-shan, ZHANG Wei-wei, LIU Su-jie

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: The high-entropy alloy has become a research focus of a large number of scholars because of its excellent performance, and the heat treatment can effectively eliminate the structural defects and residual stress in the as-cast high-entropy alloy so as to effectively improve its performance. The research status of heat treatment of high-entropy alloy at home and abroad is reviewed in this paper. The effects of heat treatment on the mechanical properties, wear-resisting property and corrosion resistance of high-entropy alloy are discussed from the aspects of the precipitation, the phase structure, the microstructure and so on, and the problems needing attention in the heat treatment process of high entropy alloys are put forward in order to provide reference for the research of high entropy alloys.

Keywords: high entropy alloys; heat treatment; research progress; mechanical properties

高熵合金是21世纪初兴起的一种新型合金,与其他传统合金相比,高熵合金具有高强度、高硬度、高加工硬化、高耐磨、高温稳定性和耐蚀性等优异性能^[1]。首次制备多主元高熵合金的方法是真空电弧熔铸法,也是迄今为止较为传统、应用最多的方法^[2]。已有的研究表明,现有关于高熵合金的性能研究大多数都为铸态性能,由于在铸造过程中容易出现成分偏析、冷裂缩孔以及内应力大等缺陷,导致高熵合金的应用受到影响^[3]。为了有效地消除材料内部结构缺陷和应力,适当的采用热处理工艺可获得组织和性能更加优异的高熵合金。众所周知,热处理具有使合金产生相的转变以提高性能,而不改变化学成分的特点,故热处理工艺在合金材料的加工上往往是

必不可少的^[4]。本文综述了近几年有关高熵合金的热处理文献,总结了热处理对高熵合金的组织结构、力学性能、耐磨性能以及抗腐蚀性能的影响,对其结果进行研究并分析其影响规律,以期对热处理改善高熵合金的性能研究有所裨益。

1 热处理对高熵合金组织结构的影响

1.1 热处理温度对高熵合金组织结构的影响

高熵合金经热处理后其微观组织结构均会产生一定的变化。研究表明,适当的热处理工艺对高熵合金显微组织有改善的作用,如对微观组织的细化作用,以及产生第二相和金属间化合物的析出。李安敏

收稿日期: 2019-11-20; **修订日期:** 2019-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(51401130);辽宁省高等学校创新人才支持计划(LCR2018016)

作者简介: 李承泽(1995—),男,硕士,主要研究方向为高熵合金,E-mail:lc23541@163.com。

通信作者: 尤俊华(1979—),男,教授,主要研究方向为亚稳材料的设计及应用,E-mail:younjunhua168@163.com。

引用格式: 李承泽,尤俊华,白鹤山,等.高熵合金的热处理综述[J].材料热处理学报,2020,41(5):1-12.

LI Cheng-ze, YOU Jun-hua, BAI He-shan, et al. A review of heat treatment of high entropy alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(5): 1-12.

等^[5]通过对 AlCrFeCoNiCu 高熵合金退火后的组织结构进行分析,发现由 FCC 结构和 BCC 结构的固溶体组成的铸态合金,经进行高于 600 °C 的退火处理后,合金组织开始发生相变,析出金属间化合物,显微组织发生了改变。班煜峰等^[6]研究了热处理对 AlFeCrCoNiMo 高熵合金微观组织的影响,结果表明,合金在铸态和退火态时均为树枝晶结构,经退火后,合金中的 FCC 相减少,原子发生扩散,会在枝晶间析出新的金属间化合物,从而对高熵合金的组织结构产生一定的影响。

同时科研工作者们通过进一步的研究发现,热处理温度不同对高熵合金的组织结构产生了不同程度的影响。吴桂芬等^[7]研究热处理对高熵合金组织结构的影响时,对高熵合金分别进行了不同温度的淬火

处理,结果表明:在淬火加热温度低于 800 °C 时,呈枝晶形貌的高熵合金组织随温度逐渐升高,枝晶相逐渐溶入枝晶间相,使枝晶发生明显细化;而当温度高于 900 °C 后,枝晶相长大,枝晶间相逐渐减少,并有大量新相随之析出。

研究表明高熵合金的组织结构会随热处理温度升高而产生显著变化。孙永哲等^[8]研究了退火温度对冷轧变形 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金组织的影响,发现合金经 600~800 °C 退火后会析出一定量第二相,且退火温度越高第二相的析出愈加明显;同时退火后的合金会首先在冷轧变形条带处发生再结晶,随退火温度升高大部分晶粒逐渐长大,由于热处理前的变形组织不均匀或第二相的析出导致组织中仍存在部分细小晶粒,如图 1 所示。

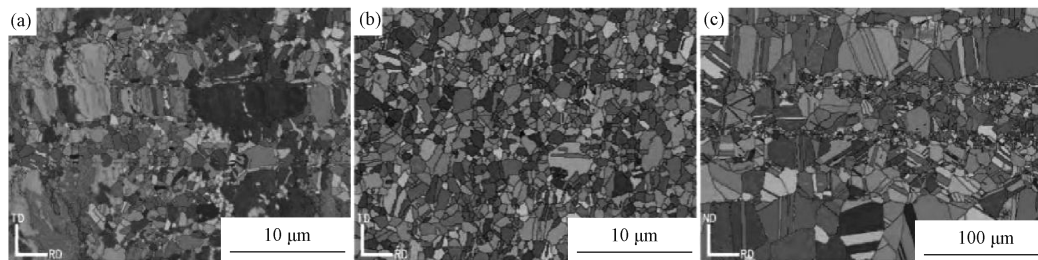


图 1 不同温度退火的高熵合金取向成像图^[8]

Fig.1 Orientation images of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy annealed at different temperatures^[8]

(a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 1000 °C

时效处理温度的设定也会高熵合金的组织结构产生显著的影响,唐群华等^[9]为改善铸态高熵合金的微观缺陷,对 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金进行了不同温度的时效处理,发现时效温度为 600 °C 时,合金的枝晶间组织发生回溶,这是由于合金凝固时大量微观缺陷在晶界处产生导致晶界处不稳定,同时由于高熵合金中各组元半径不同难以发生协同扩散,因此随温度升高扩散系数增大,应变能释放促进组织扩散从而使回溶现象更加明显。时效温度达到 800 °C 后合金组织中开始析出弥散的针状第二相且其数量逐渐增多并粗化。

谢志敏等^[10]研究了不同温度热处理对 $\text{FeCoCrNiMnN}_{0.1}$ 高熵合金组织结构的影响,结果表明,结构为 FCC 基体加 M_7C_3 第二相的铸态合金经热处理后,在其第二相的周围会出现新的析出相,且新相的尺寸随温度升高而增大;同时,由于高温热处理易使原子扩散加剧,因此新相的析出量随温度而增加。

张冲等^[11]对 $\text{FeCoCrNiB}_{0.5}$ 高熵合金进行了不同温度时效处理,在 800 °C 时效处理后,枝晶内析出 M_2B 相脱溶物,随时效温度升高至 1000 °C,析出相逐渐粗化导致树枝晶组织消失。研究表明,多数高熵合金由于原子半径不同,引起严重的晶格畸变,使其处于亚稳态,随热处理温度升高,原子扩散系数增加,不断析出金属间化合物。黄元盛等^[12]通过对退火处理后的 $\text{Al}_3\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeMoNiTi}$ 高熵合金涂层的组织结构分析,发现经 700 °C 退火后,合金由单一的 BCC 结构析出金属间化合物相,涂层为胞粒状,随退火温度升高 BCC 相分解成 FCC 相和金属间化合物,组织呈板块状。吴兴财等^[13]研究了退火处理对 AlCoCrFeNi 高熵合金组织结构的影响,结果表明,经 700 °C 退火后,在如图所示的 X 射线衍射图谱中 (110) 晶面处出现的小峰(如图 2 中 B),即为合金在枝晶间析出的金属间化合物,退火温度越高该衍射峰相对强度越大,化合物析出越明显。

刘亮等^[14]研究了退火温度对 CoCrFeNiMo 高熵合金组织及硬度的影响,研究表明该树枝晶状

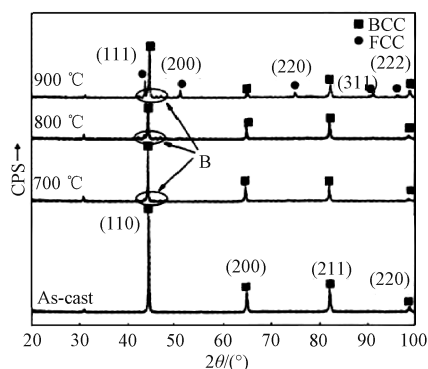


图2 铸态及不同温度退火态 AlCoCrFeNi 高熵合金的 XRD 图谱^[13]

Fig.2 XRD patterns of as-cast and annealed AlCoCrFeNi high entropy alloy^[13]

高熵合金随热处理温度升高,晶体结构无明显变化,FCC 相逐渐减少,而枝晶间的金属间化合物析出量逐渐增加。刘亮等^[19]研究结果表明铸态合金的晶体结构以 FCC 为主,同时夹杂 $\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$ 和 CrFe_4 少量金属间化合物;铸态合金组织形貌为树枝晶,在枝晶间分布着类似于共晶组织的片层状结构,随退火温度升高,合金中 FCC 相逐渐减少,共晶相逐渐增多,最终形成了类似于过共晶的组织形貌;合金的硬度随退火温度的升高先增大后减小,但铸态与退火态的合金的硬度相差不大,说明此合金具有较高的热稳定性以及较好的高温使用性能。

伍冠中等^[15]利用高压扭转工艺(HPT)对铸态 $\text{FeNi}_2\text{CoMo}_{0.2}\text{V}_{0.5}$ 高熵合金进行剧烈塑性变形处理,并对其分别在 400、600、700 及 800 °C 进行 1 h 的等温退火热处理,测试各样品的硬度变化情况,进一步利用扫描电镜和透射电镜观察其组织演变。结果发现: $\text{FeNi}_2\text{CoMo}_{0.2}\text{V}_{0.5}$ 高熵合金经过 HPT 变形后,没有发生相变,仍然是单一相的 FCC 结构;根据其硬度随退火温度的变化规律,可知其再结晶温度为 600 °C;通过晶粒微观组织分析可知,低于 600 °C 退火时,晶粒内部主要发生回复过程,无明显长大的现象;600 °C 以上退火时,随退火温度的提高,晶粒剧烈长大。

Lu 等^[16]又对共晶 $\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}\text{Nb}_{0.75}$ 高熵合金分别在 500、600、700、800 和 1000 °C 下加热 6 h 后淬火。研究发现, $\text{CoFeNi}_2\text{V}_{0.5}\text{Nb}_{0.75}$ 共晶高熵合金在 500 °C 淬火后的显微结构与铸态相比无变化,由 FCC 相和 Fe_2Nb 化合物组成;当淬火温度高于 600 °C 时,有金

属间化合物 NbNi_4 析出,随着淬火温度的提高,金属间化合物 NbNi_4 不断析出,而薄层状共晶区域减少,合金会出现时效硬化,合金 700 °C 淬火后的硬度达到最大值;由于有纤维状组织存在于两白色相之间,合金的淬火温度为 800 °C 时表现出优良的综合力学性能,此时合金的断裂强度、屈服强度和伸长率分别为 2586.6 MPa、2075.18 MPa 和 16.73%;但淬火温度在 1000 °C 时,由于共晶组织粗大,合金的强度会下降。由此表明,对高熵合金进行适当的热处理能使其获得良好的综合性能。

1.2 热处理中的冷却方式对高熵合金组织结构的影响

李田野等^[17]在研究热处理 $\text{CoCrFeMnNi-5\% Mo}$ 高熵合金的组织结构的影响时,对合金进行 1000 °C × 4 h 的热处理后分别采用炉冷、空冷和水冷。由于冷却方式不同即冷速不同,热处理后高熵合金的微观组织发生了变化。通过对铸态及热处理后高熵合金进行 X 射线分析和扫描电镜检测,结果如图 3 和图 4 所示,可以看出,该合金铸态时由单一的 FCC 相组成;经热处理后,析出第二相 σ 形成两相组织;随冷却速度的增大,阻碍了第二相的析出,导致合金中第二相的含量相对减少,且析出位置以及分布形态均发生改变,由晶内析出变为晶界析出,分布形态变为晶界处条状,宽度逐渐减小。综上所述,热处理温度以及冷却方式的不同均会对高熵合金的内部组织结构产生不同程度的影响。

1.3 热处理对高熵合金中非晶相的影响

高熵合金在熔炼时,因其成分中各种种类不同、大小不一的原子摩尔比接近,而造成严重晶格畸变,强大的畸变能导致晶体无法保持其构型,因而极易形成非晶相^[18]。对于具有非晶相的高熵合金,热处理会使其发生非晶结构的晶化转变。梁秀兵等^[19]对 FeCrNiCoCu 高熵合金涂层进行了不同温度的热处理,发现在 500 °C 附近,合金的非晶相会发生晶化出现 BCC 结构固溶体相。许世红等^[20]研究了球磨化高熵合金 MgTiVCrNi 经热处理后其组织结构产生的变化,结果表明,合金经 400~600 °C 退火后,其球磨组织中的非晶相发生晶化转变为 BCC 相,随温度升高其热稳定性逐渐加强。

2 热处理对高熵合金力学性能的影响

随着工业的发展,热处理工艺在高熵合金领域的应用越来越广泛,利用其对合金性能的调制作用,

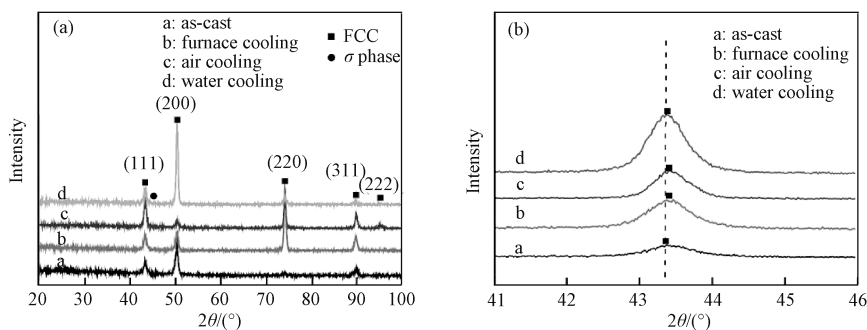


图3 铸态及热处理态 CoCrFeMnNi-5%Mo 高熵合金的 XRD 图谱^[17] (a) 扫描范围 20°~100°; (b) 扫描范围 41°~46°

Fig.3 XRD patterns of as-cast and heat-treated CoCrFeMnNi-5% Mo high-entropy alloy^[17]

(a) scan range of 20°-100°; (b) scan range of 41°-46°

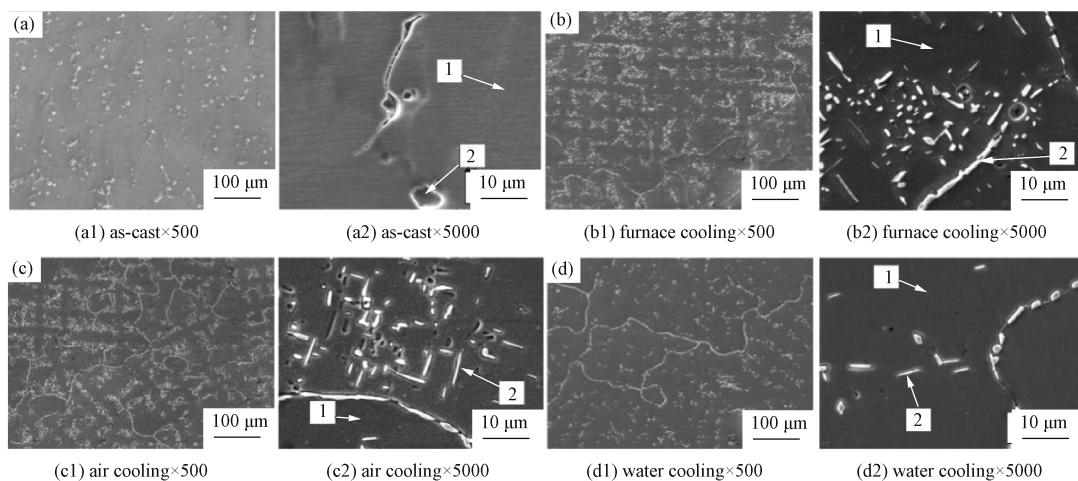


图4 铸态及热处理态 CoCrFeMnNi-5%Mo 高熵合金的 SEM 形貌^[17] (a) 铸态; (b) 炉冷; (c) 空冷; (d) 水冷

Fig.4 SEM images of as-cast and heat-treated CoCrFeMnNi-5% Mo high-entropy alloy^[17]

(a) as-cast; (b) furnace cooling; (c) air cooling; (d) water cooling

进而改善并提高高熵合金的综合性能,使其具有更广阔的应用前景。科研工作者们通过对高熵合金的热处理进行大量研究,结果表明,热处理对高熵合金的组织结构产生显著影响,引起其力学性能发生改变,主要体现在硬度以及压缩性能等方面的改变。刘贵仲等^[21]对 AlFeCuCoNiCrTi_x 高熵合金进行了不同温度的退火处理,并分别测量处理前后的合金的硬度改变,结果表明,当退火温度在 600 °C 附近时,合金硬度较铸态时略微提高。黄祖凤等^[22]研究了高温退火对 FeCoCrNiB 高熵合金涂层硬度的影响,研究发现,该合金具有较好的耐高温软化的性能,经 900 °C 或 1000 °C 退火后,涂层硬度与熔覆态相比均略有降低,仅分别下降 7% 和 9%。

Munitz 等^[23]对 Al-CoCrFeNi 合金进行不同温度的热处理,研究发现在 650~975 °C,合金的枝晶间具

有 BCC 结构的相转变为硬而脆的 σ 相,同时导致合金硬度提高;在 1100 °C 下会使 σ 相转变为具有 BCC 结构的相而使合金软化。

He 等^[24]对 CoCrFe-NiNb_{0.25} 合金在 750 °C 进行热处理时发现合金的强度得到明显提高,而压缩塑性几乎不受影响,合金强度提高的原因是合金中有较弱的 FCC 结构存在。Niu 等^[25]对 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金在 650 °C 下进行热处理发现:合金的拉伸性能和强度随着热处理时间的延长而增强,合金表现出优异的拉伸性能,这是纳米级 B2 相在合金枝晶间析出的结果。王水华等^[26]对 CoCrFeNiCu 高熵合金分别进行了退火、淬火等工艺处理,发现上述工艺均能显著改善合金的性能。其中,600 °C 的高温退火和淬火,优化了晶间结构,提高了合金的力学性能,拉伸后的最大伸长率高达 36%,塑性得到了显著提高。

另有研究表明,随热处理温度的改变,高熵合金的硬度变化趋势不尽相同。赵春凤等^[27]研究了热处理 AlCoCrFeNiTi_{0.5}高熵合金硬度的影响,结果显示,退火后合金硬度较制备态有显著提高,由于热处理使合金内部组织改变产生强化或粗化效果,导致其硬度变化曲线随温度升高形成先上升后下降的趋势,在 800 ℃ 处达到最大值 773.28 HV;同时该研究通过分析首次发现了晶界硬度高于晶粒硬度,产生了晶界硬化现象。翁子清等^[28]为了研究合金涂层的抗高温氧化性能,分别在不同温度下对 FeCrNiCoMn 高熵合金涂层进行退火处理以及硬度检测,发现该涂层熔覆态平均显微硬度为 540 HV,经不同温度退火处理后,其硬度呈现先增大后减小的趋势,在 900 ℃ 处达到最高为 665 HV。Qiao 等^[29]对 AlCoCrFeNi_{0.3}高熵合金进行了热处理并对其力学性能进行了研究,结果表明,热处理使合金中具有 BCC 结构的枝晶相发生转变成具有 BCC 结构的枝晶间相,引起枝晶间硬度较高的元素积累以及枝晶间体积分数增加,从而使合金的平均硬度随热处理温度的升高而增大。

农智升等^[30]对不同温度退火态的 CrCuFeMnTi 高熵合金分别进行硬度测试以及室温压缩实验,结果如表 1 和图 5 所示,铸态合金硬度为 4130 MPa,退火态合金硬度随温度升高先增加后减小,断裂强度较铸态有所提高,但其表现为脆性断裂特征。

表 1 CrCuFeMnTi 高熵合金经过不同退火处理后的合金结构以及维氏硬度值^[30]

Table 1 Microstructure and Vickers hardness of CrCuFeMnTi high entropy alloy after different annealing treatment ^[30]				
Annealing temperature/℃	565	750	900	1100
Structure	hcp+fcc	hcp+fcc	hcp+fcc+bcc	fcc+bcc
Hardness/MPa	4750	4470	3200	1430

Zhang 等^[31]研究了 Al_{0.5}CoCrFeNiSi_{0.2}高熵合金在 700~1100 ℃ 下进行时效处理对合金力学性能的变化,发现在时效温度低于 1000 ℃ 时,在树枝间产生 σ 相,使合金表现出明显的硬化和较低的拉伸应变;而时效温度高于 1000 ℃ 后,由于树枝状组织消失以及微观结构的粗化,产生与上述相反的情况,如图 6 所示。

仍有部分具有较好抗高温软化性能的高熵合金经热处理后,与铸态合金相比硬度无明显改变。初雅杰等^[32]研究了不同温度下热处理对 AlFeCrCoNiTi 高熵合金涂层硬度的影响,结果表明,涂层硬度逐渐降

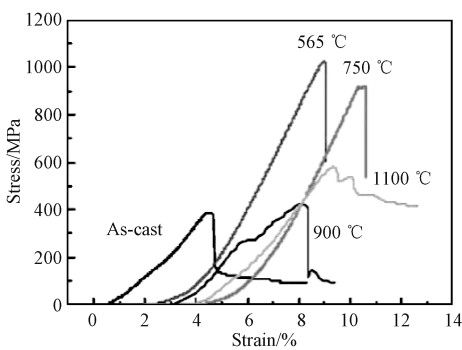


图 5 CrCuFeMnTi 合金铸态及退火态的室温压缩应力-应变曲线^[30]

Fig.5 Compression stress-strain curves of the as-cast and annealed CrCuFeMnTi alloy at room temperature^[30]

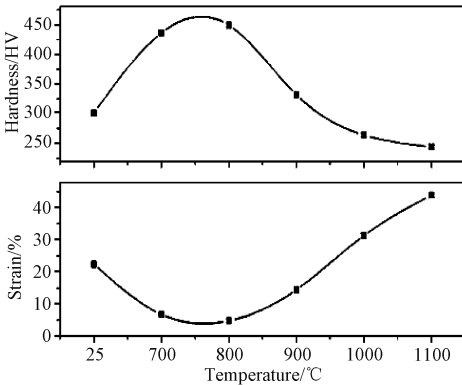


图 6 不同温度下时效态 Al_{0.5}CoCrFeNiSi_{0.2}高熵合金拉伸应变与硬度曲线^[31]

Fig.6 Tensile strain and hardness curves of Al_{0.5}CoCrFeNiSi_{0.2} high entropy alloy aged at different temperatures^[31]

低但下降幅度较小,与铸态相比仅存在细微变化。

此外,一些高熵合金经不同温度热处理后,其抗压强度以及塑性会呈现一定的变化趋势。张海波等^[33]对铸态及不同温度热处理态高熵合金 Fe₄₀Cr₃₀Ni₂₀Al₅Ti₅进行室温压缩试验,结果如图 7 所示,经 600 ℃ 和 800 ℃ 热处理的合金抗压强度较铸态有较大的提升,塑性略微降低,温度达到 1000 ℃ 时,强度与铸态合金相差不大。张越等^[34]经过研究发现,CoCrFeNiAl 高熵合金经退火后压缩断裂强度明显提高,塑性变化不大,在 600 ℃ 退火后达到最大,温度进一步提高强度略有降低。唐群华等^[35]对 Al_{0.5}CoCrFeNiB_{0.2}高熵合金分别进行不同温度的退火和淬火处理,研究表明,合金经退火后室温抗拉强度提高与相同温度下淬火处理相比较明显,相反,淬火态塑性优于退火态。由此可以发现,经热处理后的高

熵合金,其硬度、抗压强度以及塑性等力学性能较铸态合金有显著改善。

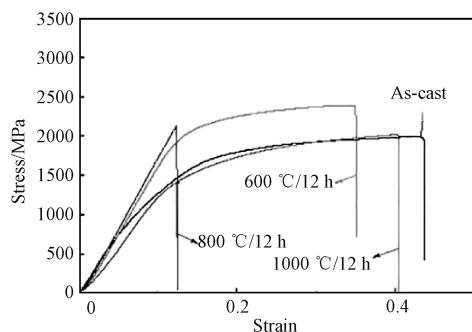


图7 铸态和热处理态 $\text{Fe}_{40}\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Al}_5\text{Ti}_5$ 室温压缩曲线^[33]

Fig.7 Compression curves at room temperature of as-cast and heat treated $\text{Fe}_{40}\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Al}_5\text{Ti}_5$ alloy^[33]

Li 等^[36]对 $\text{AlCrFeNi}_2\text{Ti}_{0.5}$ 高熵合金分别于在 600、700、800 和 1000 °C 下进行 6 h 的退火处理,研究表明在 1000 °C 退火后,可以观察到合金的显微组织中在枝晶内含有均匀分布的沉淀微粒,而在枝晶间则是单相的固溶强化相。在二者的作用下,合金的抗拉强度增大到 600 MPa;同时,沉淀微粒在枝晶内的均匀分布可减少应力集中,塑性得到提高,伸长率是铸态合金的两倍,实现了高熵合金强度和塑性的共同提高。

Nong 等^[37]研究了对 AlCrCuFeMnTi 高熵合金在 590、750、955 和 1000 °C 分别在每个温度保持时间为 4 h 进行连续退火,实验结果表明 AlCrCuFeMnTi 经退火被加热到 1100 °C 后,两个碳六角结构保持不变。退火组织和铸态组织均表现出典型的枝晶形态和相似的元素偏析。合金的硬度随退火温度的升高而降低,而铸态合金的强度经退火处理后明显提高。

Zhang 等^[38]研究了 $\text{CoCrMoNbTi}_{0.4}$ 高熵合金在不同退火温度下的微观组织变化、相稳定性、和力学性

能。热处理后合金的显微硬度和抗压强度显著地提高了。特别地,由于弥散分布的第二相的体积分数提升,合金退火温度在 1200 °C 时,其硬度和抗压强度分别达到了 (959 ± 2) HV0.5 和 1790 MPa。特别是,其表现出有前途的高温力学性能,当加热到 1473 K (1200 °C) 高温时,压缩断裂强度高于 580 MPa,不发生断裂的应变超过 20%。研究表明,目前的耐火材料 HEAs 作为一种新型的高温结构材料具有巨大的工程应用潜力。

热处理针对不同制备方式的高熵合金也会产生不同的影响,Zhang 等^[39]对比研究了热处理对电弧熔融合和激光熔覆两种制备方式下 $\text{CoCrNiFeAl}_{1.8}\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{Si}_{0.1}$ 高熵合金硼化物析出和力学性能的影响。热处理在 800 °C 和 1200 °C 之间可以同时提高电弧熔融合金的硬度和断裂韧性,由于硼化物的球状化处理,溶解,再沉淀,因此增加在 BCC 固溶体中硼原子溶解度和纳米沉淀析出。相比之下激光熔覆合金在相同温度范围内热处理后,由于基体中硼的溶解度降低,硬度降低。

3 热处理对高熵合金耐蚀性的影响

部分铸态高熵合金内部晶格畸变严重,导致出现较多空位、位错等微观缺陷,易引起合金腐蚀;热处理工艺可较好的改善这些缺陷,减轻晶格畸变,提高合金扩散系数,使组织扩散均匀,降低晶界面应变能,减少缺陷的产生,从而提高合金耐蚀性。温鑫等^[40]对 NiCrCoTiV 高熵合金在不同温度下进行热处理后,分别于 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中进行电化学实验,对合金的耐蚀性展开研究,结果表明,合金经热处理后耐蚀性有所提高,热处理温度越高,合金组织扩散越均匀,使耐蚀性能逐渐提高,如图 8 所示,经 700 °C 热

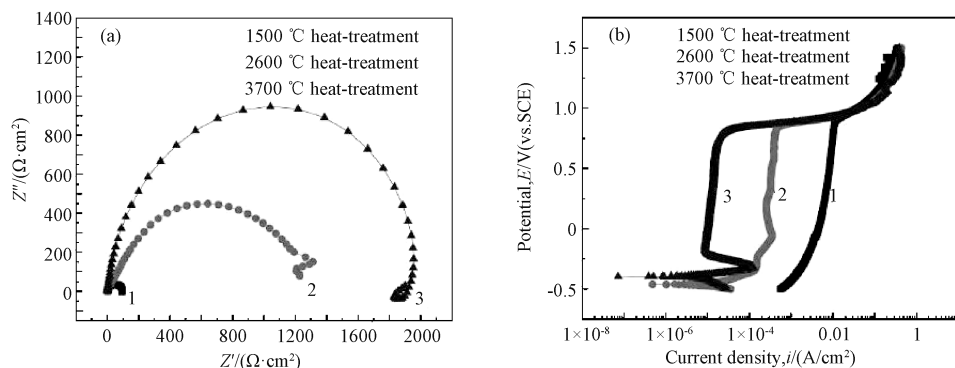


图8 不同温度热处理后高熵合金在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的电化学实验结果^[40] (a) 阻抗谱; (b) 极化曲线

Fig.8 Electrochemical experiment results of high entropy alloy after heat treatment at different temperatures in 1 mol/L H_2SO_4 solution^[40] (a) impedance spectrum; (b) polarization curve

处理后,阻抗曲线半径最大,其极化曲线具有最大的腐蚀电位和最小的腐蚀电流密度,耐蚀性达到最佳。

蒋淑英等^[41]通过实验测得了铸态及退火态 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的室温极化曲线如图 8 所示,分析发现,铸态和 3 种退火态合金均表现出较好的耐蚀性,经 800 °C 退火后的合金耐蚀性达到最优。谢红波等^[42]对铸态和回火态 AlFeCrCoCu 高熵合金以及 304 不锈钢进行电化学测试研究其耐腐蚀性能,试样分别在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀的表面形貌如图 10 所示,结果表明合金耐蚀性均优于 304 不锈钢,且合金经回火处理后元素扩散加剧,缺陷减少,耐蚀性较铸态有所提高,在 800 °C 最好。

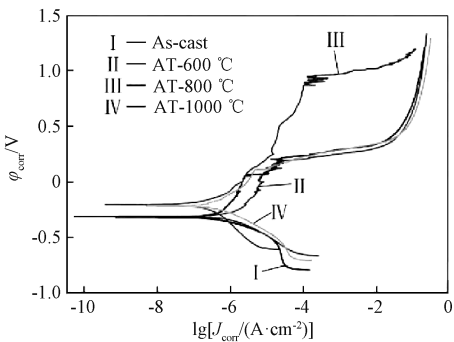


图 9 铸态和退火态合金在 3.5% NaCl 溶液中的室温极化曲线^[42]

Fig.9 Polarization curves of as-cast and annealed alloys in 3.5% NaCl solution at room temperature

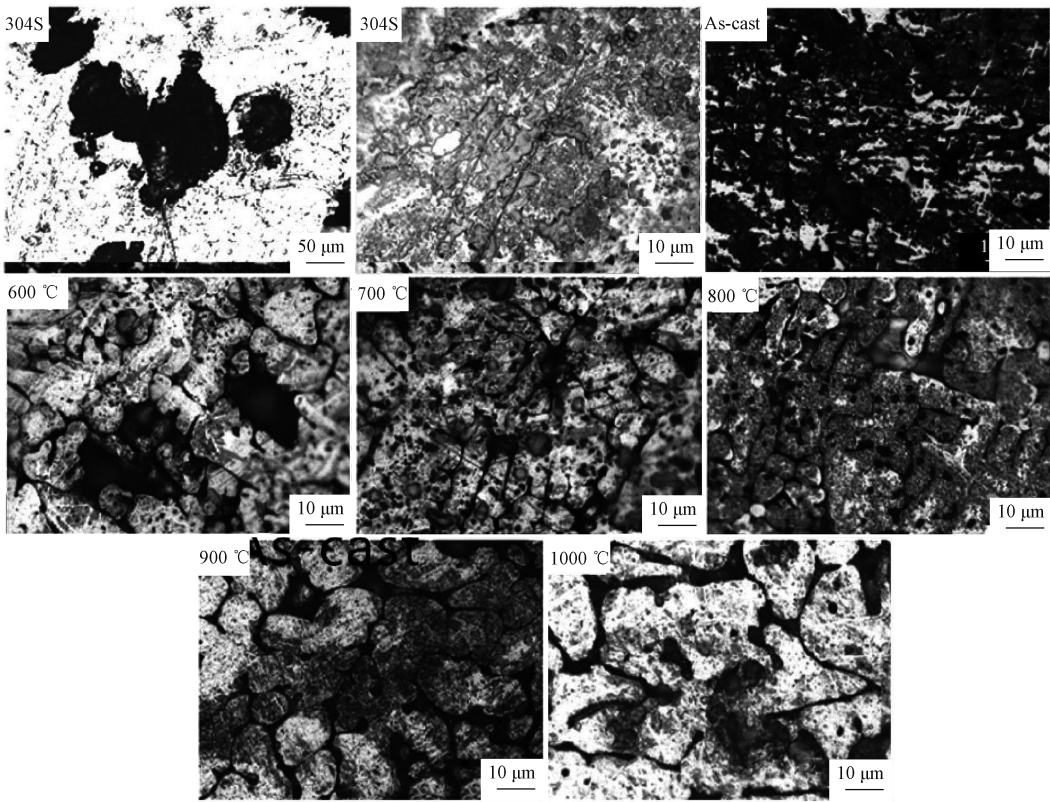


图 10 304 不锈钢和铸态及不同温度回火后的 AlFeCrCoCu 合金在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后的形貌^[42]

Fig.10 Surface morphology of 304 stainless steel and as-cast and tempered AlFeCrCoCu alloys after corrosion in 3.5% NaCl solution^[42]

Lin 等^[43]采用电位极化法对铸态以及时效态 $\text{Cu}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金进行耐蚀性测试,结果表明,由于 FCC 基体中形成富铜相析出物的偏析,使铸态以及 350~950 °C 时效态合金在 3.5% NaCl 溶液中产生严重腐蚀,随时效温度升高至 1100~1350 °C 时,富铜相溶入 FCC 基体中,合金耐蚀性有了明显提高。

4 热处理对高熵合金耐磨性的影响

一般来说,材料硬度对耐磨性能有很大影响,合金内部的晶格畸变和晶界偏聚容易引起硬度沿晶界分布不均匀,从而影响合金的耐磨性。马国峰等^[44]对不同退火条件下 $\text{FeCoNiAlCrCu}_{0.5}$ 高熵合金的摩擦磨损进行研究,结果表明热处理后富 Cu 相析出在晶界处会产生偏聚,导致合金硬度分布不均匀,从而使

合金耐磨性较铸态降低。田彦文等^[45]研究了退火对 FeCoCrNiMo_{0.1} 高熵合金耐磨损性能的影响,如图 11 所示,结果表明,经 350 °C 退火后合金耐磨性较铸态时略有下降,随着温度的升高,变形孪晶数量增加,引起屈服强度提高,使磨损量逐渐减少,耐磨性有所提高。

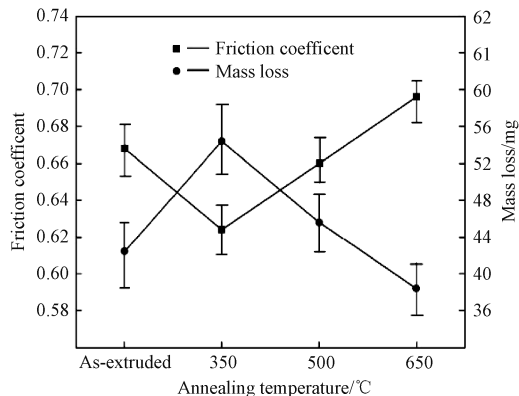


图 11 FeCoCrNiMo_{0.1} 合金摩擦磨损性能^[45]

Fig.11 Tribological wear properties of FeCoCrNiMo_{0.1} alloy^[45]

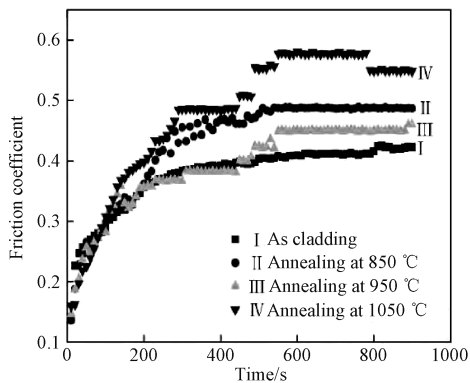


图 12 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层退火前后的摩擦因数曲线^[47]

Fig.12 The friction coefficient curves of high melting point MoFeCrTiWAlNb high entropy alloy coating before and after annealing^[47]

同时由于高熵合金优异的耐磨性,近年来被大量制备成金属防护涂层投入使用。尚晓娟等^[46]对 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层在不同温度下进行退火处理,分析结果发现,950 °C 退火后摩擦因

数曲线相对较平稳,涂层耐磨性较好,且与铸态相比,退火态涂层耐磨性略有降低。Lin 等^[47]采用超音速空气等离子喷涂技术制备了 FeCoCrNiAl 高熵合金涂层,并对其进行了 600 °C 和 900 °C 的真空热处理研究,结果表明,经真空热处理后促进了涂层的合金化过程使其硬度有所提高,从而提高了涂层的耐磨性。

5 结语

目前,有关高熵合金的热处理研究较为浅显,针对热处理对高熵合金的作用机理尚无统一的定论,因此明确高熵合金在热处理过程中的转变机制是一个至关重要的问题。

以上文献表明,热处理可从析出物、相结构、显微组织等多个方面对高熵合金产生作用,进而可对高熵合金的力学性能、耐磨性能和耐腐蚀性能等方面产生影响,如可以细化组织,转变非晶相,提高材料的力学性能和耐腐蚀性能等。但热处理对高熵合金的影响还与高熵合金的元素种类和热处理方式有很大的关系。为了明确热处理在改善高熵合金作用,在实际研究中还应注意以下两个方面:

1) 高熵合金的元素类型:虽然在上述文章中提到的热处理对高熵合金的作用方式较为类似,但不同元素类型的高熵合金在热处理后仍有较大的差异,因此明确高熵合金中的不同元素在高熵合金在热处理中的作用机理十分重要;

2) 热处理的方式:从上述的文章可总结出,目前高熵合金的热处理可大致分为退火处理、时效处理或直接称之为热处理,经研究文章发现,其处理方式大多为将制备出的高熵合金经过不同的加热温度后,再经不同冷却的方式进行冷却,进而观察其组织与性能的变化,其并无明显界限;在通过研究不同热处理方式的定义可知,不同的热处理方式均是从以现有合金的相图为基础的,而目前的高熵合金却没有相图;因此明确高熵合金不同热处理的新定义,明确其作用机理,对日后高熵合金热处理的研究有着十分重要的意义,这也将对高熵合金投入实际生产具有重大意义。

参 考 文 献

[1] 周航,杨少锋,杨亚楠,等.高熵合金的研究进展及发展趋势[J].热加工工艺,2018,47(18):5-9.

ZHOU Hang, YANG Shao-feng, YANG Ya-nan, et al. Research progress and development trend of high entropy alloy [J]. Hot

- Working Technology, 2018, 47(18): 5-9.
- [2] 朱海云, 孙宏飞, 李业超. 多主元高熵合金的研究现状与发展[J]. 新材料产业, 2008(9): 67-70.
ZHU Hai-yun, SUN Hong-fei, LI Ye-chao. Research progress and development of high-entropy alloys with multi-principal elements [J]. Advanced Materials Industry, 2008(9): 67-70.
- [3] Yang X, Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2/3): 233-238.
- [4] 薛虎东. 热处理和元素含量对高熵合金组织和性能的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
XUE Hu-dong. Influence on the microstructure and properties of the high-entropy alloys by heat treatment and elements [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [5] 李安敏, 张喜燕, 刘乐林, 等. 退火对 AlCrFeCoNiCu 高熵合金组织与性能的影响[J]. 机械工程材料, 2012, 36(7): 14-16.
LI An-min, ZHANG Xi-yan, LIU Le-lin, et al. Effect of annealing on microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, 36(7): 14-16.
- [6] 班煜峰, 刘贵仲, 董鑫涛, 等. 热处理对 AlFeCrCoNiMo 高熵合金微观组织与硬度的影响[J]. 锻压技术, 2017, 42(7): 136-140.
BAN Yu-feng, LIU Gui-zhong, DONG Xin-tao, et al. Influence of heat treatment on microstructure and hardness of high entropy alloy AlFeCrCoNiMo [J]. Forging and Stamping Technology, 2017, 42(7): 136-140.
- [7] 吴桂芬, 唐群华, 柯跃前, 等. 淬火温度对 Al_{0.5}CoCrFeNiSi_{0.2} 高熵合金组织结构的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(3): 422-427.
WU Gui-fen, TANG Qun-hua, KE Yue-qian, et al. Effect of quenching temperature on the microstructure of high-entropy Al_{0.5}CoCrFeNiSi_{0.2} alloy [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 30(3): 422-427.
- [8] 孙永哲, 田笑, 魏亚风, 等. 热处理对冷轧变形 Al_{0.3}CoCrFeNi 高熵合金组织与力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(9): 18-23.
SUN Yong-zhe, TIAN Xiao, WEI Ya-feng, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy with cold rolling [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(9): 18-23.
- [9] 唐群华, 赵亚光, 蔡建宾, 等. 时效处理对 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金微观组织和力学性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(4): 47-50.
TANG Qun-hua, ZHAO Ya-guang, CAI Jian-bin, et al. Effect of aging treatment on microstructures and mechanical properties of Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(4): 47-50.
- [10] 谢志敏, 饶湖常, 王海燕, 等. 热处理对 FeCoCrNiMnCo_{0.1} 高熵合金组织结构与力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 226-230.
XIE Zhi-min, RAO Hu-chang, WANG Hai-yan, et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of FeCoCrNiMnCo_{0.1} high-entropy alloy [J]. Hot Working Technology, 2017, 46(4): 226-230.
- [11] 张冲, 陈国进, 戴品强. 时效对激光熔覆 FeCoCrNiB_{0.5} 高熵合金激光涂层组织和硬度的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(9): 146-151.
ZHANG Chong, CHEN Guo-jin, DAI Pin-qiang. Effects of aging on microstructure and hardness of FeCoCrNiB_{0.5} high-entropy alloy coating prepared by laser cladding [J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(9): 146-151.
- [12] 黄元盛, 温立哲. 退火处理对 Al₃CoCrCu_{1/2}FeMoNiTi 高熵合金激光涂层组织和性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(7): 162-166.
HUANG Yuan-sheng, WEN Li-zhe. Effect of annealing on the microstructure and property of Al₃CoCrCu_{1/2}FeMoNiTi high-entropy alloy laser coating [J]. Surface Technology, 2016, 45(7): 162-166.
- [13] 吴兴财, 张伟强, 秦力, 等. 退火处理对 AlCoCrFeNi 高熵合金组织结构及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2015, 44(8): 220-222.
WU Xing-cai, ZHANG Wei-qiang, QIN Li, et al. Effects of annealing treatment on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy [J]. Hot Working Technology, 2015, 44(8): 220-222.

- [14] 刘亮,张越,赵作福,等.热处理对 CoCrFeNiMo 高熵合金组织与硬度的影响[J].金属热处理,2016,41(8):29-32.
LIU Liang,ZHANG Yue,ZHAO Zuo-fu,et al.Effect of heat treatment on microstructure and hardness of CoCrFeNiMo high entropy alloy[J].Heat Treatment of Metals,2016,41(8):29-32.
- [15] 伍冠中,聂金凤,赵永好.热处理对高压扭转 FeNi₂CoMo_{0.2}V_{0.5} 高熵合金微观组织演变及力学性能的影响[J].热加工工艺,2019,48(14):159-162.
WU Guan-zhong,NIE Jin-feng,ZHAO Yong-hao.Effects of heat treatment on microstructure evolution and mechanical properties of hpt deformed FeNi₂CoMo_{0.2}V_{0.5} high-entropy alloy by high pressure torsion[J].Hot Working Technology,2019,48(14):159-162.
- [16] Lu Y,Gao X,Jiang L,et al.Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range[J].Acta Materialia,2017,124:143-150.
- [17] 李田野,姚小飞,吕煜坤,等.热处理对 CoCrFeMnNi-5%Mo 高熵合金组织及性能的影响[J].西安工业大学学报,2019,39(1):80-85.
LI Tian-ye,YAO Xiao-fei,LÜ Yu-kun,et al.Effect of heat treatment on microstructure and properties of CoCrFeMnNi-5%Mo high entropy alloy[J].Journal of Xi'an Technological University,2019,39(1):80-85.
- [18] 王康康,王荣峰,吴瑞瑞,等.高熵合金的研究进展[J].中国重型装备,2017(3):49-51+54.
WANG Kang-kang,WANG Rong-feng,WU Rui-rui,et al.Research development of high-entropy alloy[J].China Heavy Equipment,2017(3):49-51+54.
- [19] 梁秀兵,陈永雄,张志彬,等.热处理对 FeCrNiCoCu 高熵合金涂层的影响[J].装甲兵工程学院学报,2013,27(4):96-99.
LIANG Xiu-bing,CHEN Yong-xiong,ZHANG Zhi-bin,et al.Effect of heat treatment on FeCrNiCoCu high-entropy alloy coating[J].Journal of Academy of Armored Force Engineering,2013,27(4):96-99.
- [20] 许世红,邱建平,常国华,等.机械合金化和热处理对高熵合金 MgTiVCrNi 微观组织演化和相结构的影响[J].甘肃高师学报,2015,20(2):44-49.
XU Shi-hong,QIU Jian-ping,CHANG Guo-hua,et al.Effect of mechanical alloying and treatment on the microstructure evolution and phase structure of the entropy alloys MgTiVCrNi[J].Journal of Gansu Normal Colleges,2015,20(2):44-49.
- [21] 刘贵仲,李伟,罗晓艳,等.AlFeCuCoNiCrTi_x 高熵合金的退火组织及硬度变化[J].材料导报,2009,23(12):51-54.
LIU Gui-zhong,LI Wei,LUO Xiao-yan,et al.Study on behaviors of annealed microstructure and hardness development in AlFeCuCoNiCrTi_x high-entropy alloys[J].Materials Review,2009,23(12):51-54.
- [22] 黄祖凤,张冲,唐群华,等.退火对激光熔覆 FeCoCrNiB 高熵合金涂层组织结构与硬度的影响[J].表面技术,2013,42(1):9-13.
HUANG Zu-feng,ZHANG Chong,TANG Qun-hua,et al.Effects of annealing on the microstructure and hardness of laser cladding FeCoCrNiB high-entropy alloy Coating[J].Surface Technology,2013,42(1):9-13.
- [23] Munitz A,Salhov S,Hayun S,et al.Heat treatment impacts the micro-structure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J].Journal of Alloys and Compounds,2016,683:221-230.
- [24] He F,Wang Z J,Niu S Z,et al.Strengthening the CoCrFeNiNb_{0.25} high entropy alloy by FCC precipitate[J].Journal of Alloys and Compounds,2016,667:S0925838816301542.
- [25] Niu S,Kou H,Guo T,et al.Strengthening of nanoprecipitations in an annealed Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy[J].Materials Science and Engineering A,2016,671:82-86.
- [26] 王水华,张勇.多种工艺对 COCrFeNiCu 高熵合金组织及拉伸性能的影响[C]//2011 中国材料研讨会论文摘要集,2011.
- [27] 赵春风,吴波,杨上金,等.热处理工艺对 AlCoCrFeNiTi_{0.5} 高熵合金的显微组织和硬度的影响[J].广西大学学报(自然科学版),2014,39(2):407-416.
ZHAO Chun-feng,WU Bo,YANG Shang-jin,et al.Effect of heat treatment on microstructure and hardness of AlCoCrFeNiTi_{0.5} high entropy alloy[J].Journal of Guangxi University(Natural Science Edition),2014,39(2):407-416.
- [28] 翁子清,董刚,张群莉,等.退火对激光熔覆 FeCrNiCoMn 高熵合金涂层组织与性能的影响[J].中国激光,2014,41(3):65-70.

- WENG Zi-qing, DONG Gang, ZHANG Qun-li, et al. Effects of annealing on microstructure and properties of FeCrNiCoMn high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(3): 65–70.
- [29] Qiao J W, Wang Y F, Wang R Q, et al. Tailoring microstructures and mechanical properties of AlCoCrFeNiTiO. 3 high-entropy alloys by heat treatment[C]//中国材料大会 2012 第 21 分会场:非晶合金与高熵合金论文集, 中国山西太原, 2012: 64–70.
- [30] 农智升, 张波, 朱景川. 退火对 CrCuFeMnTi 高熵合金组织结构和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(9): 2827–2832.
- NONG Zhi-sheng, ZHANG Bo, ZHU Jing-chuan. Effect of annealing on microstructures and mechanical properties of CrCuFeMnTi high entropy alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(9): 2827–2832.
- [31] Zhang C, Wu G F, Dai P Q. Phase transformation and aging behavior of Al_{0.5}CoCrFeNiSi_{0.2} high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(5): 1918–1925.
- [32] 初雅杰, 李晓泉, 李建, 等. 退火温度对激光熔覆 AlFeCrCoNiTi 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(6): 91–95.
- CHU Ya-jie, LI Xiao-quan, LI Jian, et al. Effects of annealing temperature on microstructure and properties of AlFeCrCoNiTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2018, 39(6): 91–95.
- [33] 张海波, 李超. 热处理对 Fe₄₀Cr₃₀Ni₂₀Al₅Ti₅ 高熵合金微观组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(6): 229–231.
- ZHANG Hai-bo, LI Chao. Effects of heat treatment on microstructure and properties of Fe₄₀Cr₃₀Ni₂₀Al₅Ti₅ high entropy alloy[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(6): 229–231.
- [34] 张越, 刘亮, 商剑. 退火温度对 CoCrFeNiAl 高熵合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(9): 36–39.
- ZHANG Yue, LIU Liang, SHANG Jian. Effect of annealing temperature on microstructure and properties of CoCrFeNiAl high entropy alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(9): 36–39.
- [35] 唐群华, 蔡建宾, 吴桂芬, 等. 热处理对 Al_{0.5}CoCrFeNiB_{0.2} 高熵合金组织结构及力学性能的影响[J]. 铸造, 2011, 60(1): 24–27.
- TANG Qun-hua, CAI Jian-bin, WU Gui-fen, et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al_{0.5}CoCrFeNiB_{0.2} high-entropy alloy[J]. Foundry, 2011, 60(1): 24–27.
- [36] Li J, Hui J, Lu Y P, et al. Mechanical properties improvement of AlCrFeNi₂Ti_{0.5} high entropy alloy through annealing design and its relationship with its particle-reinforced microstructures [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2015, 31(4): 397–402.
- [37] Nong Z S, Zhu J C, Yang X W, et al. Effects of annealing on microstructure, mechanical and electrical properties of AlCrCuFeMnTi high entropy alloy[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2013, 28(6): 1196–1200.
- [38] Zhang M N, Zhou X L, Zhu W Z, et al. Influence of annealing on microstructure and mechanical properties of refractory CoCrMoNbTi_{0.4} high-entropy alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(4): 1313–1327.
- [39] Zhang H, Tang H, He Y Z, et al. Effect of heat treatment on borides precipitation and mechanical properties of CoCrFeNiAl_{1.8}Cu_{0.7}B_{0.3}Si_{0.1} high-entropy alloy prepared by arc-melting and laser-cladding[J]. JOM-Journal of the Minerals, 69(11): 2078–2083.
- [40] 温鑫, 金国, 庞学佳, 等. 热处理对真空热压烧结 NiCrCoTiV 高熵合金组织结构及耐腐蚀性能的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(12): 79–83.
- WEN Xin, JIN Guo, PANG Xue-jia, et al. Effect of heat treatment on microstructure and corrosion resistance of NiCrCoTiV high-entropy alloy prepared by vacuum hot-pressing sintering[J]. Materials Review, 2017, 31(12): 79–83.
- [41] 蒋淑英, 林志峰, 许红明. 铸态和退火态 Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5} 高熵合金的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(2): 326–333.
- JIANG Shu-ying, LIN Zhi-feng, XU Hong-ming. Microstructure and properties of as-cast and annealed Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5} high-entropy alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(2): 326–333.
- [42] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰, 等. 回火工艺对 AlFeCrCoCu 高熵合金组织及耐蚀性能的影响研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(4): 51–56.

- XIE Hong-bo, LIU Gui-zhong, GUO Jing-jie, et al. Research on effects of tempering process on microstructure and corrosion resistance of AlFeCrCoCu high-entropy alloy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(4): 51–56.
- [43] Lin C M, Hsien-Lung Tsai, Hui-Yun Bor. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy[J]. Intermetallics, 2010, 18(6): 1244–1250.
- [44] 马国峰, 傅鸿博, 牛建平, 等. 热处理对 FeCoNiAlCrCu_{0.5} 高熵合金显微组织及摩擦性能的影响[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2015, 27(5): 345–349.
- MA Guo-feng, FU Hong-bo, NIU Jian-ping, et al. Effect of annealing on microstructure and friction and wear properties of FeCoNiAlCrCu_{0.5} high entropy alloys[J]. Journal of Shenyang University(Natural Science), 2015, 27(5): 345–349.
- [45] 田彦文, 任俊业, 黄千里, 等. 退火温度对包套挤压 FeCoCrNiMo_{0.1} 高熵合金组织与摩擦性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23(5): 482–487.
- TIAN Yan-wen, REN Jun-ye, HUANG Qian-li, et al. Effects of annealing temperature on the microstructure and friction properties of FeCoCrNiMo_{0.1} high-entropy alloy fabricated by canned extruding[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2018, 23(5): 482–487.
- [46] 尚晓娟, 刘其斌, 郭亚雄, 等. 退火对激光熔覆 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(11): 101–107.
- SHANG Xiao-juan, LIU Qi-bin, GUO Ya-xiong, et al. Effect of annealing on microstructure and properties of laser cladding MoFeCrTiWAlNb high-melting-point high-entropy alloy coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(11): 101–107.
- [47] Lin D Y, Zhang N N, He B, et al. Influence of laser re-melting and vacuum heat treatment on plasma-sprayed FeCoCrNiAl alloy coatings[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017, 24(12): 1199–1205.