

引文格式: 梁加森, 张震, 谢跃煌, 等. 微纳结构CoCrFeNi基高熵合金粉末冶金制备及强韧化机理研究[J]. 航空制造技术, 2023, 66(18): 61-73.

LIANG Jiamiao, ZHANG Zhen, XIE Yuehuang, et al. Strengthening and toughening mechanism of heterogeneous structured CoCrFeNi based high entropy alloy prepared by powder metallurgy[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(18): 61-73.

微纳结构 CoCrFeNi 基高熵合金粉末冶金 制备及强韧化机理研究*

梁加森^{1,2}, 张震^{1,2}, 谢跃煌^{1,2}, 周阳^{1,2}, 王俊^{1,2}, 张德良³

(1. 上海交通大学, 上海 200240;

2. 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240;

3. 东北大学, 沈阳 110819)

[摘要] 针对 CoCrFeNi 基高熵合金强塑性失配问题, 提出了基于高能球磨、放电等离子体烧结和热挤压相结合的粉末冶金制备方法, 探究了制备工艺参数对晶粒尺寸、第二相颗粒和孪晶组织演变的影响规律, 分别制备出由粗晶、细晶和纳米颗粒构成的多尺度异构 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金, 以及包含超细晶、纳米颗粒和纳米孪晶的 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金。拉伸力学性能显示, 两种高熵合金屈服强度和断后伸长率分别高达 1298 MPa 和 13%, 以及 1507 MPa 和 7%, 均实现了较好的强塑性均衡。最后, 基于对霍尔佩奇系数修订, 建立了纳米颗粒增强超细晶 CoCrFeNi 基高熵合金强化模型, 揭示了纳米颗粒与微纳异构组织耦合强韧化机制, 以及超细晶、纳米颗粒与纳米孪晶协同强韧化机理, 并进一步发现纳米孪晶能够增加高熵合金流变应力, 使新的变形孪晶形核, 从而诱发多级变形行为。

关键词: 高熵合金; 微纳结构; 粉末冶金; 组织调控; 强韧化

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2023.18.061



梁加森

工程师, 博士, 硕士生导师, 主要从事高性能金属微纳结构设计及粉末冶金制备技术研究。

高熵合金是在研究非晶合金过程中发现的一类新型无序固溶体合金, 其原子占位具有随机无序性, 如图 1 所示。由于高混合熵的特性, 高熵合金往往倾向于形成 FCC 或 BCC 固溶体结构, 而不是形成金属间化合物或其他有序相。叶均蔚等^[1]将高熵合金定义为由 5 种或 5 种以上主元按等原子比或近等原子比组成, 每种主元的原子数分数在 5%~35% 之间。随着研究的逐渐深入, 人们对高熵合金又有了新的理解和认识。美国空军实验室的 Senkov 博士和田纳西大学的 Egami 教授分别制备出了

NbMoTaW^[2]、NbTiVZr^[3] 四元高熵合金和 ZrNbHf^[4] 三元高熵合金, 这些合金均为单相无序固溶体结构, 混合熵也明显高于传统合金。由于具有主元等原子比或近等原子比的特点, 高熵合金往往表现出与传统金属合金不同的特性^[5]: (1) 热力学上的高熵效应; (2) 动力学上的迟滞扩散效应; (3) 结构上的晶格畸变效应; (4) 性能上的“鸡尾酒”效应。因此, 作为一种全新的合金设计理念, 高熵合金有望突破当前金属材料的理论瓶颈, 拓展新型金属材料的开发以及未来在更多领域应用的可能性。

* 基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3404001); 国家自然科学基金(51971143)。

在众多高熵合金中,面心立方(FCC)结构的CoCrFeNi基高熵合金由于具有优异的低温韧性,格外引人关注。美国Lawrance Berkeley和Oak Ridge国家实验室在*Science*上发表的论文^[6]显示,CoCrFeNiMn高熵合金在拉伸变形时并没有表现出随温度下降的“韧脆转变”,并且其断裂韧性在液氮温度下超过 $200 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,处于目前已知材料的最高水平,如图2所示。Luo等^[7]的研究表明,CoCrFeNiMn高熵合金还具有非常优异的抗氢脆性能,然而与传统金属材料类似,CoCrFeNi基高熵合金在室温强度增加的同时也伴随着塑性下降,强塑性失配问题在CoCrFeNiMn高熵中依然存在。如何在提升CoCrFeNi

基高熵合金强度的同时不明显牺牲其塑性,一直以来都是金属材料领域的研究热点。

Ma^[8]通过对晶粒的微纳尺度调控,利用微米级到纳米级多尺度晶粒异构来提升金属材料应变强化能力,可以有效解决金属材料强塑性失配问题。但是,传统的合金设计理念限制了强塑性匹配异构金属材料的开发。而基于多主元高熵合金的全新设计理念扩展了合金成分范围,为开发高强度高塑性新型合金带来更多可能性。除了晶粒尺寸调控以外,通过向软基体中引入第二相纳米硬质颗粒^[9],或通过时效析出引入与基体共格/半共格的纳米析出相^[10],利用纳米粒子与位错的交互作用,也能达

到金属强韧化效果。此外,作为一种特殊的晶界,孪晶界与位错的相互作用与普通晶界不同。在塑性变形中,孪晶界不仅可以阻碍位错的运动,提高材料的强度,而且还可以通过与位错反应改善材料塑性^[11-12]。并且,随着孪晶尺寸下降,其强韧化效果更加显著,因此,通过对高熵合金晶粒尺寸、第二相颗粒以及孪晶等微观组织进行微纳结构调控,可以充分发挥高熵合金组织强韧化潜力,在微米到纳米尺度下诱发多级组织的耦合作用,从而产生额外的强化作用和塑性提升效果。

当前,高熵合金的制备工艺主要有熔铸、粉末冶金、增材制造、快速凝固、定向凝固等。其中,粉末冶金作为一种低温固相制备方法,制备的材料具有固溶度高、组织均匀、晶粒细小、热稳定性好等优点,因此受到广泛关注。Liu等^[13]采用粉末冶金工艺制备出全致密的CoCrFeNi高熵合金,研究显示,制备材料为单相FCC结构,晶粒细小且均匀,抗拉强度约750 MPa,断后伸长率超过50%,综合力学性能优于采用传统熔铸工艺制备的CoCrFeNi高熵合金。Hadraba等^[14]通过向CoCrFeNiMn元素混合粉末中添加少量Y、Ti、O,利用粉末

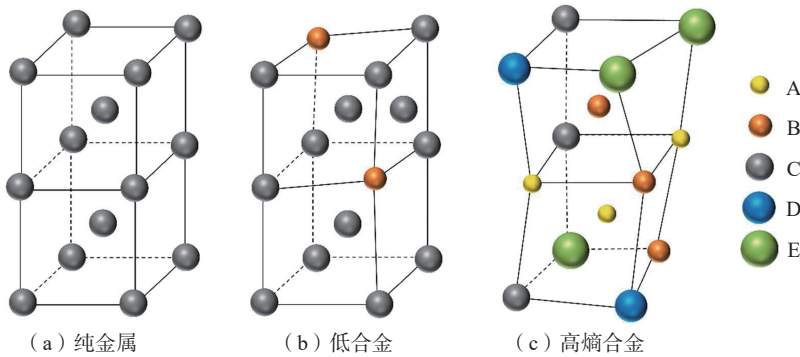
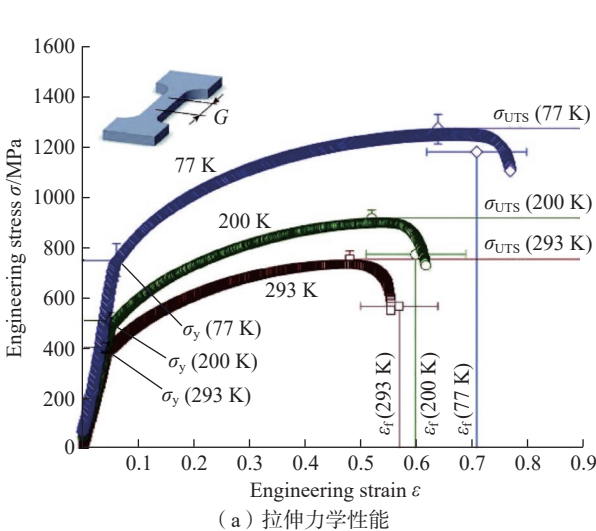
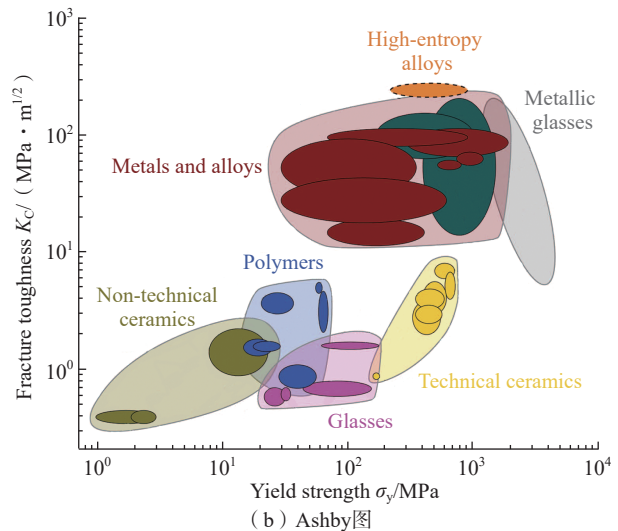


图1 高熵合金与传统金属原子占位与结构对比

Fig.1 Comparison of atomic occupation and structure between high entropy alloy and traditional metal



(a) 拉伸力学性能



(b) Ashby图

图2 CrMnFeCoNi高熵合金力学性能^[6]

Fig.2 Mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy^[6]

冶金工艺制备出 ODS-CoCrFeNiMn 高熵合金, 研究发现, 制备的高熵合金晶粒细小, 室温和 800 °C 下的屈服强度分别提升了 30% 和 70%。

综上, 本文针对 CoCrFeNi 基高熵合金强塑性失配问题, 提出基于粉末冶金技术的 CoCrFeNi 基高熵合金制备及微纳结构调控思路, 利用晶粒、第二相颗粒、孪晶等显微结构从微米级到纳米级的多尺度耦合作用, 激发 CoCrFeNi 基高熵合金组织额外的强化机制和应变硬化能力, 从而获得优异的强塑性结合。同时, 本文对微纳结构 CoCrFeNi 基高熵合金强化机制和塑性提升机理也进行了系统研究和探讨。

1 CoCrFeNi 基高熵合金粉末冶金制备

高熵合金的粉末冶金制备过程通常包括粉末球磨、粉末热压烧结或放电等离子体烧结, 以及粉末热机械固结(热挤压、热锻、热轧等)。图 3^[15] 为本文利用粉末球磨、放电等离子体烧结和热挤压制备 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金的工艺示意图。

1.1 高能球磨

球磨是粉末加工的重要技术手段。通过对球磨参数的调整, 可以实现对元素粉末的机械混合或机械合金化。图 4^[15] 为不同球磨时间 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金粉末的 XRD 图谱。可以看出, 机械混合 6 h 后,

粉末 XRD 图谱清晰地呈现出各组成元素的衍射峰, 表明在机械混合过程中粉末之间没有发生合金化。随着球磨时间的延长, 混合粉末中各元素衍射峰逐渐消失, 并形成较强的 FCC 衍射峰和弱的 BCC 衍射峰, 表明粉末在球磨过程中发生了机械合金化, 形成近乎单相固溶体结构。同时, 随着球磨时间的增加, FCC 衍射峰出现明显宽化并左移, 这主要是由于高能球磨过程中剧烈塑性变形诱发晶粒细化和晶格应变增加所致。随着球磨时间从 12 h 增加到 60 h, 粉末晶粒尺寸从 167 nm 下降至 72 nm, 而晶格应变则从 0.54% 增加至 1.27%; 随着球磨时间进一步增加, 粉末晶格应变量和晶粒尺寸均未发生明显变化, 表明球磨过程已达到平衡状态。

1.2 放电等离子体烧结

放电等离子体烧结是通过将直流脉冲电压施加到粉体上, 并利用在粉体间产生的瞬时等离子体高温来实现粉末的快速烧结和致密化。利用放电等离子体烧结技术能够制备出性能优异的高熵合金材料。例如, Ji 等^[16] 采用放电等离子体烧结制备出超细晶 CoCrFeNiMn 高熵合金, 研究发现, 材料维氏硬度为 646HV, 压缩强度高达 1987 MPa。Laurent-Brocq 等^[17] 利用放电等离子体烧结工艺制备出包含有粗晶和细晶的 CoCrFeNiMn 高熵合金, 并通过纳米

压痕测试了材料的加载-卸载曲线, 发现放电等离子体烧结制备的高熵合金硬度明显高于传统熔铸法制备的样品。Liu 等^[18] 也采用放电等离子体烧结制备出超细晶 CoCrFeNiMn 高熵合金, 力学性能测试结果显示, 材料抗拉强度超过 1000 MPa, 断裂延伸率大于 6%。此外, Yim 等^[19] 利用放电等离子体烧结方法制备出纳米 TiC 颗粒增强的 CoCrFeNiMn 高熵合金, 研究发现, 添加 TiC 颗粒以后, 高熵合金晶粒尺寸从 10.6 μm 下降到 5.1 μm, 压缩屈服强度和断裂强度分别从 507 MPa 和 1527 MPa 提高到 698 MPa 和 2216 MPa, 而材料塑性基本保持不变。

尽管利用放电等离子体烧结制备高熵合金已有大量研究报道, 但放电等离子体烧结很难完全实现高熵合金粉末之间的冶金结合, 制备材料通常具有较高硬度或强度, 但塑性较差。将放电等离子体烧结后的高熵合金进行热机械固结, 不仅能够提升高熵合金的冶金质量, 还可以调控材料微观结构, 获得从微米到纳米尺度的显微组织, 从而进一步提升材料综合力学性能。

1.3 热机械固结

热机械固结是通过粉末施加较大的塑性变形, 诱使粉末表面氧化膜破碎, 从而实现粉末颗粒的快速固结和材料致密化。本研究利用自行设计和研发的多功能粉末热机械固

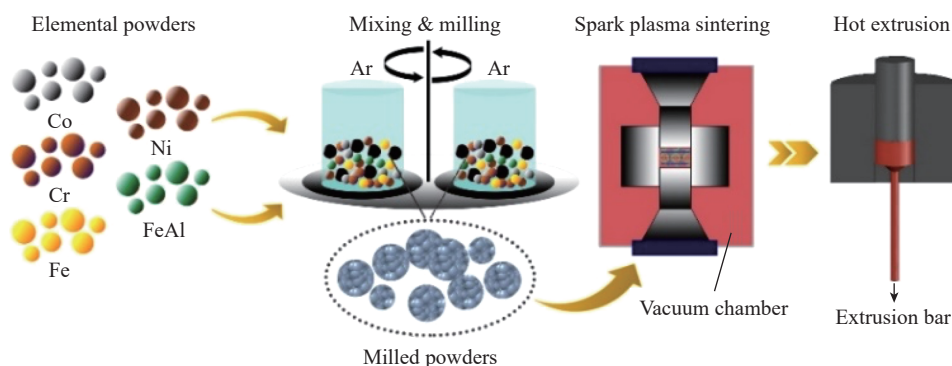


图 3 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金制备工艺示意图^[15]

Fig.3 Schematic diagram of fabrication processes of CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloy^[15]

结装置,制备出具有较好综合力学性能的高熵合金材料,如表 1 所示^[15,20-21]。可以看出,制备的 CoCrFeNiMn 高熵合金样品屈服强度、抗拉强度和断后伸长率分别为 820 MPa、981 MPa 和 10.6%。添加少量的 Ti 元素后,CoCrFeNiMn 高熵合金综合力学性能进一步提升,屈服强度、抗拉强度和断后伸长率分别为 1243 MPa、1363 MPa 和 10%。强塑性提升的主要原因是由于 Ti 元素的添加不仅细化了晶粒,而且将制备过程中形成的粗大氧化物和碳化物颗粒转化为纳米尺度的 TiC (O) 颗粒。此外,利用高能球磨、放电等离子体烧结和热挤压工艺还制备出了 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金样品。研究表明,材料抗拉强度和断后伸长率为 1122 MPa 和 12.9%,展现出较好的强塑性均衡。对 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金样品进行热处理后发现,材料力学性能进一步提升,抗拉强度和断后伸长率分别为 1135 MPa 和 17.3 %。

2 CoCrFeNi 基高熵合金微观结构调控

2.1 晶粒尺寸调控

Ashby^[22] 和 Wu 等^[23] 的研究表明,异构组织能够在粗晶和细晶界面处产生应变梯度来协调应力和应变分配,从而产生背应力强化,带来更好的加工硬化能力和强塑性匹配。但如何基于晶粒尺寸调控,科学合理调配粗晶和细晶尺寸大小与体积占比,充分发挥异构组织的应变强化能力,一直以来都是研究难点。

本研究对比了不同球磨工艺对 CoCrFeNi 高熵合金晶粒尺寸影响(图 5),发现机械混合粉末在经热机械固结后并未完成合金化,显微组织包含 FCC 和 BCC 混合结构,两相晶粒尺寸分别为 1.28 μm 和 1.24 μm ,如图 5 (a) 所示;而机械合金化粉末经热机械固结后完成了合金化,基体呈单相 FCC 结构,晶粒尺寸较小,为 784

nm,如图 5 (b) 所示;研究还发现,改变热挤压温度对高熵合金微观组织也会产生较大影响。在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 热挤压时,CoCrFeNi 高熵合金的组织特征为均匀的等轴超细晶组织,等轴晶

的形成可能与挤压过程中塑性变形引起的动态再结晶有关,如图 5 (c) 所示;当挤压温度升至 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时,CoCrFeNi 高熵合金样品再结晶程度增加,变形织构基本消失,再结晶晶

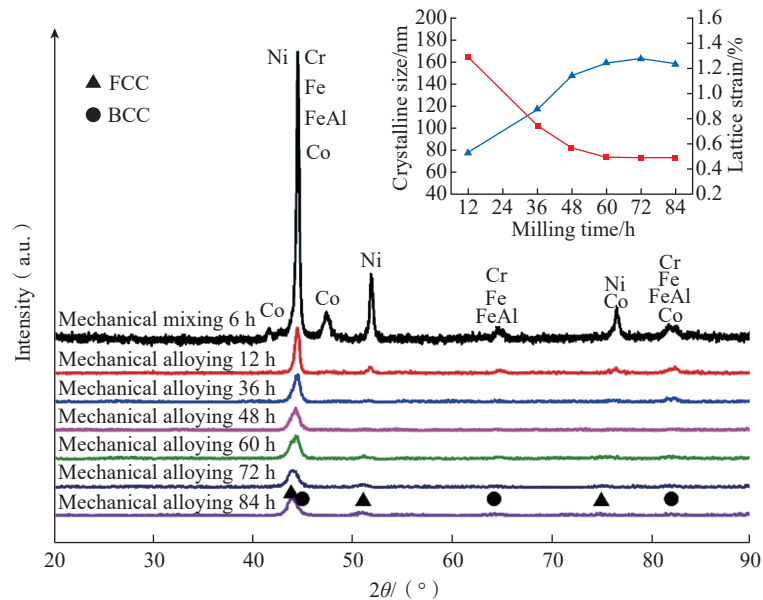


图 4 机械混合和机械合金化 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金粉末的 XRD 图谱^[15]

Fig.4 X-ray diffraction patterns of mechanically mixed and alloyed CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloy powders^[15]

表 1 CoCrFeNi 基高熵合金样品拉伸力学性能^[15,20-21]

Table 1 Tensile mechanical properties of CoCrFeNi based high entropy alloy samples^[15,20-21]

样品	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	断后伸长率/%
CoCrFeNiMn	820±26	981±14	10.6±0.8
CoCrFeNiMnTi _{0.15}	1243±11	1363±14	10±3
CoCrFeNiAl _{0.3}	1008±11	1122±14	12.9±1.2
CoCrFeNiAl _{0.3} -HT	950±2	1135±2	17.3±0.6

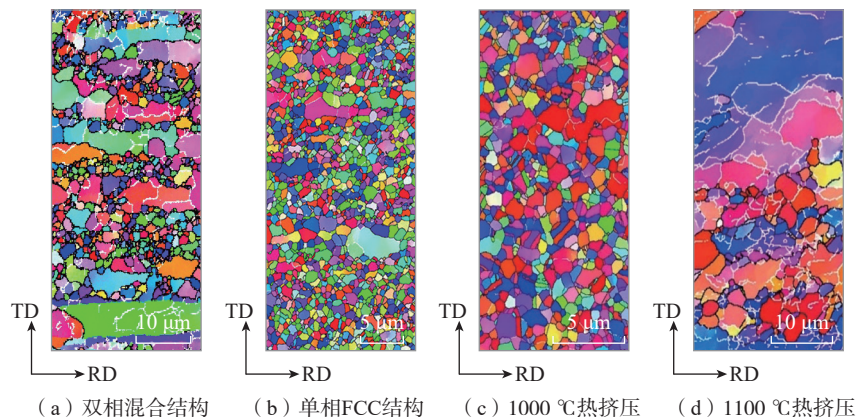


图 5 CoCrFeNi 基高熵合金样品 SEM-EBSD 图片^[15]

Fig.5 SEM-EBSD image of CoCrFeNi based high entropy alloy samples^[15]

粒发生不均匀长大,平均晶粒尺寸从700 nm增至2.5 μm ,如图5(d)所示。此外, Xie等^[24]的研究显示,利用放电等离子体烧结过程中的局部高温效应能够诱发CoCrFeNiMnTi_{0.2}高熵合金晶界快速迁移甚至局部熔化,从而形成包含粗晶和细晶的混晶组织。

在上述研究基础上,基于高能球磨、放电等离子体烧结和热挤压工艺参数调控,最终制备出了包含细晶、超细晶和梯度分布纳米颗粒的多尺度异构CoCrFeNiMnTi_{0.2}高熵合金,如图6所示^[24]。拉伸力学性能测试结果显示,多尺度异构CoCrFeNiMnTi_{0.2}高熵合金屈服强度和断后伸长率分别为1298 MPa和13%,展现出了较好的强塑性匹配。此外, Li等^[25]通过调控球磨和放电等离子体烧结工艺,也制备出超细晶包裹粗晶的异构CoCrFeMn高熵合金。异构组织形成的机理是由于高能球磨产生的塑性变形诱导粉末晶粒细化,尤其是粉末表层塑性变形更加剧烈,从而引起粉末内外晶粒尺寸差异。

2.2 第二相颗粒调控

文献[26-28]的研究表明,纳米颗粒在塑性变形过程中不仅能够有效钉扎位错,促使强度升高,而且在进一步变形时,高密度堆积位错极易在纳米颗粒周围移动并湮灭,促使金属材料塑性提高。但是,由于纳米颗粒活性较高,容易发生团聚,弥散分布较为困难。因此,如何在高熵合金基体中实现纳米颗粒的均匀弥散分布是制约颗粒增强高熵合金强塑性提升的难题。

本研究结合粉末高能球磨和原位自生的技术优势,在高熵合金纳米增强体的调控方面做了初步研究和探索。在利用机械合金化制备CoCrFeNiMn高熵合金粉末时,添加质量分数0.5%的硬脂酸后,发现硬脂酸中的C和O分别与高熵合金中的Cr和Mn反应,生成富Cr的M₂₃C₆碳化物和(Cr, Mn)₃O₄氧化物颗粒。前者颗粒尺寸较大,约为514 nm,主要分布在晶界上,后者颗粒尺寸细小,约为59 nm,在晶界和晶内均有分布,如图7(a)所示;为了避免

大尺寸碳化物的形成,借鉴钢铁材料微合金化思路,在CoCrFeNiMn高熵合金中添加少量Nb和Ti元素后发现,粗大M₂₃C₆颗粒的生成受到抑制。其中, Nb替代Cr与C反应,生成细小的NbC颗粒,颗粒平均尺寸由原来的514 nm降低至139 nm,如图7(b)所示;而Ti则替代Cr和Mn与C和O发生反应,生成纳米级的TiO(C)颗粒,颗粒平均尺寸约为57 nm,并在基体中均匀分布,如图7(c)所示。

Zhang等^[29]发现,经高能球磨、放电等离子体烧结和热挤压制备的CoCrFeNi高熵合金组织由细小的等轴晶和均匀弥散的Cr₂O₃纳米颗粒组成。如图8所示,随着挤压温度从1100 $^{\circ}\text{C}$ 降低到1000 $^{\circ}\text{C}$, Cr₂O₃纳米颗粒发生明显细化,平均颗粒尺寸从140 nm下降到57 nm。在相同挤压温度下(1000 $^{\circ}\text{C}$),添加少量Al元素之后, Cr₂O₃颗粒转变为更加细小的Al₂O₃纳米颗粒,平均颗粒尺寸约30 nm,如图9(a)所示;同时,对添加Al元素的CoCrFeNi高熵合金在

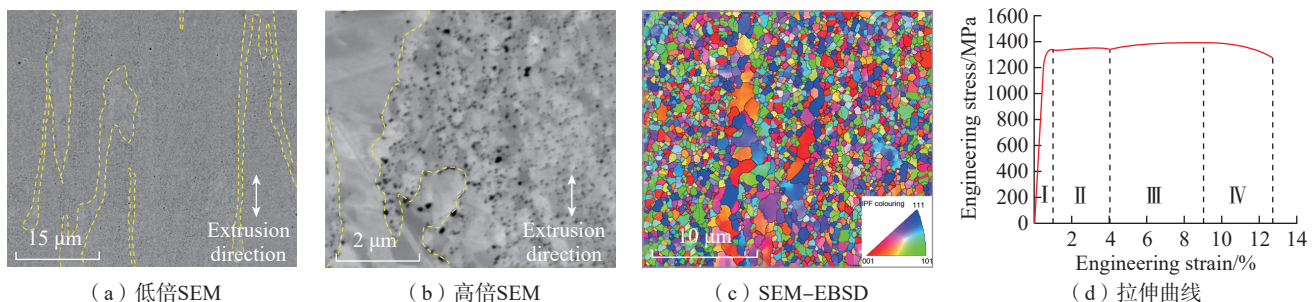


图6 多尺度异构CoCrFeNiMnTi_{0.2}高熵合金微观组织和拉伸力学性能^[24]

Fig.6 Microstructures and tensile mechanical properties of multi-scale heterogeneous CoCrFeNiMnTi_{0.2} high entropy alloy^[24]

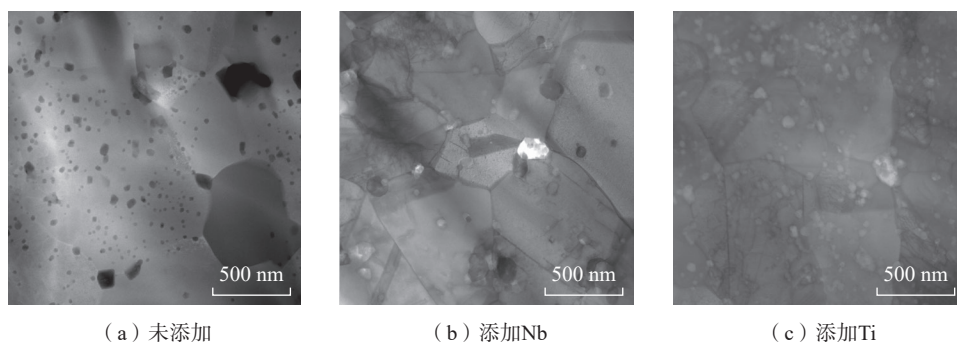


图7 CoCrFeNiMn高熵合金STEM图

Fig.7 STEM images of CoCrFeNiMn high entropy alloy

1100 °C进行 1 h 热处理后发现, Al_2O_3 纳米颗粒平均尺寸约为 33 nm, 没有发生明显粗化, 展现出较好的热稳定性, 如图 9 (b) 所示。拉伸力学性能测试结果显示, $\text{CoCrFeNiAl}_{0.3}$ 高熵合金样品热处理后屈服强度、抗拉强度和断后伸长率均得到明显提升, 分别从 1231 MPa、1283 MPa 和 6.1% 增加至 1335 MPa、1346 MPa 和 7.9%, 如表 2 所示^[29]。

2.3 孪晶组织调控

与晶界相比, 低界面能的共格孪晶界具有更加优异的强韧化效果。孪晶界不仅可以阻碍位错运动, 为位错提供大量存储空间, 还可以与位错交互反应, 增加金属材料协调变形能力。孪晶界阻碍位错带来的强化效果与普通晶界类似, 但微米尺度的孪晶片层往往使得材料强度提升并不明显, 需要通过组织细化来获得与晶粒细化同样的强化效果。

本研究通过将 $\text{CoCrFeNiMnTi}_{0.2}$ 高熵合金样品在液氮温度下进行变形和退火处理, 引入纳米孪晶组织。透射电镜表征结果显示, 低温变形样品中的孪晶片层厚度较小, 大多在 40 nm 以下。经 800 °C 退火处理后, 纳米孪晶密度进一步增加, 平均厚度约为 77 nm。同时发现, 在一个晶粒内部存在有不同取向的纳米孪晶, 这些孪晶界将晶粒划分为平均尺寸约 262 nm 的小区域, 从而起到间接细化晶粒的作用。与不含纳米孪晶的 $\text{CoCrFeNiMnTi}_{0.2}$ 高熵合金相比, 引入纳米孪晶后材料强度和塑性获得同步提升, 屈服强度、抗拉强度和断后伸长率分别从 1362 MPa、1456 MPa 和 5.5% 增加到 1507 MPa、1586 MPa 和 7%, 如图 10 所示^[30]。类似地, 利用纳米孪晶来改善高熵合金强韧性思路也有报道, 例如 Sun 等^[31] 分别在低温和室温下对 CoCrFeMnNi 高熵合金进行 10%~20% 的预变形后发现, 低温预变形组织中有大量孪晶产生, 而室温预变形组织以高密度位错

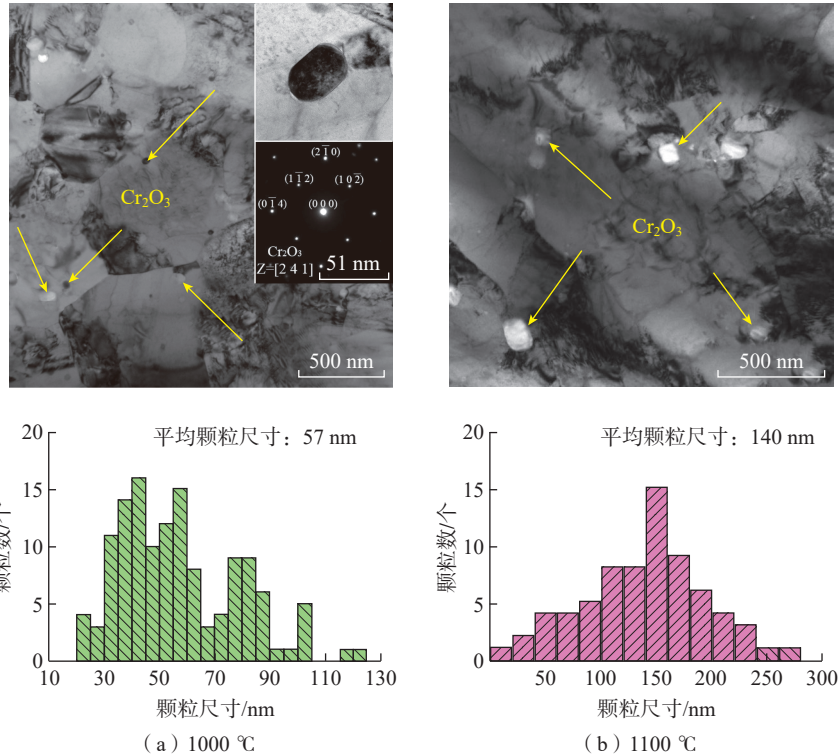


图 8 不同挤压温度下 CoCrFeNi 高熵合金样品的 TEM 明场像和 Cr_2O_3 颗粒尺寸分布^[29]
Fig.8 TEM bright field images and Cr_2O_3 particle size distribution of CoCrFeNi high entropy alloy^[29]

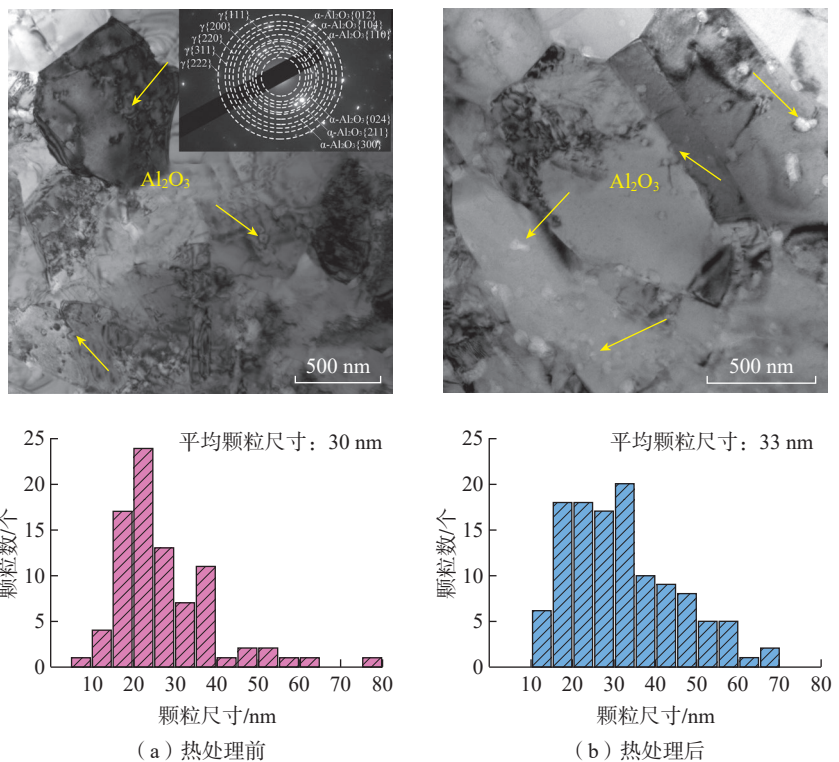


图 9 $\text{CoCrFeNiAl}_{0.3}$ 高熵合金样品 TEM 明场像和 Al_2O_3 颗粒尺寸分布^[29]
Fig.9 TEM bright field images and Al_2O_3 particle size distribution of $\text{CoCrFeNiAl}_{0.3}$ high entropy alloy^[29]

为主,与室温预变形样品相比,低温预变形样品在高密度孪晶的作用下,强度和塑性均有明显提升。

3 微纳结构 CoCrFeNi 基高熵合金强韧化机理

3.1 多机制强化叠加模型

对于金属材料而言,常见的强化机理主要有晶界强化,第二相颗粒强化和位错强化等。其中,晶界强化可用霍尔佩奇公式计算,颗粒强化可用奥罗万强化公式计算,而位错强化则由泰勒公式计算。通常情况下,以上3种强化机制会出现叠加效果,对于强化机制之间的叠加作用,目前主要有以下3种数学模型来描述,即线性模

型、均方根模型和复合模型^[32-36]。对于粉末冶金法制备的超细晶 CoCrFeNi 基高熵合金而言,由于晶粒的急剧细化,晶界体积分数显著增加,纳米颗粒分布在晶界上的概率增大,从而使晶界强化和纳米颗粒强化之间出现交互作用。以上3种基于传统粗晶金属建立的数学模型,无法适用于描述纳米颗粒增强超细晶 CoCrFeNi 基高熵合金强化机理叠加。

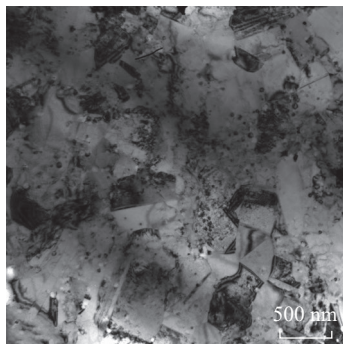
奥罗万强化机理认为,当位错遇到第二相颗粒时,为了绕过颗粒,位错运动阻力将增大,因此材料强度得以提高^[37]。由此可知,晶界颗粒通常无法起到强化作用,因此在计算奥罗万强化时,晶界颗粒不应考虑。对

于计算晶界强化的霍尔佩奇公式,一般可采用位错塞积模型来解释。但是, Murr^[38] 的研究表明,有些材料中位错并没有在晶界塞积。相反,晶界上的台阶在塑性变形时成为位错源并释放位错,如图 11 (a) 所示^[21]。基于此, Li^[39] 提出了晶界位错模型来解释霍尔佩奇公式,并被相关试验证实。而在超细晶材料中,晶粒的过度细化使得 Frank-Read 等传统位错源无法起作用,晶界成为塑性变形时的位错源^[6]。因此,可以将晶界位错模型应用到超细晶高熵合金晶界强化的计算中。相关研究表明,晶界颗粒与基体之间的相界面在一定应力下同样可以释放位错^[21,40-42],如图 11 (b) 所示。基于此,可对霍尔佩奇系数进行修订。此外,由于晶界位错模型是基于泰勒公式推导得出,故晶界强化与位错强化的叠加可直接使用均方根模型。基于以上论述,本研究提出了适用于纳米颗粒增强超细晶高熵合金强化机理叠加的新计

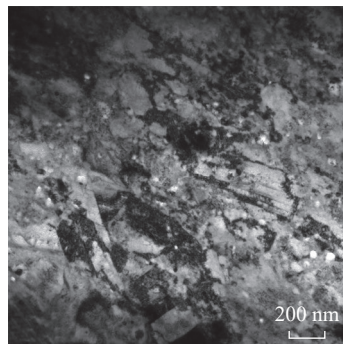
表 2 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金样品拉伸力学性能^[29]

Table 2 Tensile mechanical properties of CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloy samples^[29]

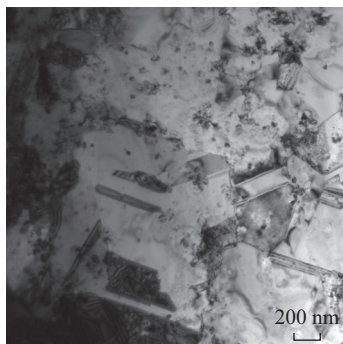
样品	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	断后伸长率/%
CoCrFeNiAl _{0.3}	1231±39	1283±13	6.1±0.5
CoCrFeNiAl _{0.3} -HT	1335±9	1346±2	7.9±0.4



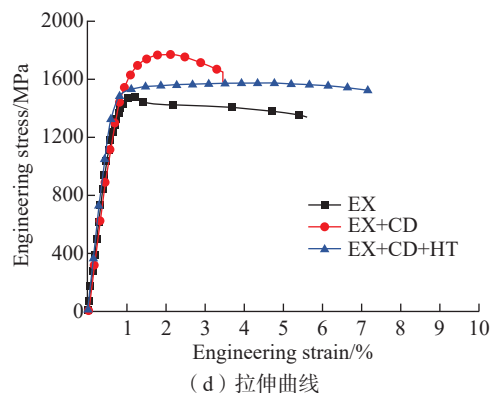
(a) 热挤压样品



(b) 低温变形样品



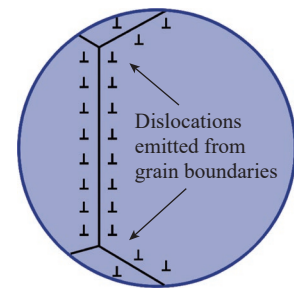
(c) 退火样品



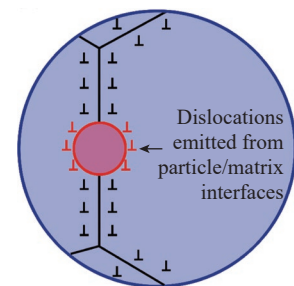
(d) 拉伸曲线

图 10 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金样品透射电镜图片及拉伸曲线^[30]

Fig.10 TEM images and tensile curves of CoCrFeNiMnTi_{0.2} high entropy alloy samples^[30]



(a) 无晶界颗粒



(b) 有晶界颗粒

图 11 金属晶界位错发射示意图^[21]

Fig.11 Schematic drawings illustrating dislocations emitting from grain boundaries of metal^[21]

算模型^[24],即

$$\sigma_{ny} = \sigma_0 + \sqrt{\Delta\sigma_d^2 + \Delta\sigma_g^2} + \Delta\sigma_{or}^2 \quad (1)$$

其中,

$$\Delta\sigma_d = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (2)$$

$$\Delta\sigma_g^2 = \alpha M G b \sqrt{3m \left(1 - \frac{f_{pic} D_g}{2D_{pic}}\right) + m_{pic} \frac{6f_{pic} D_g}{D_{pic}}} \quad (3)$$

$$D_g^{-1/2} = k'_{HP} D_g^{-1/2}$$

$$\Delta\sigma'_{or} = \frac{M \frac{0.4G b}{\pi} \ln \left(\frac{\sqrt{\frac{2}{3}} D_{pic} / b}{\sqrt{1-\nu}} \right)}{\sqrt{\frac{2}{3}} D_{pia} \left(\sqrt{\frac{\pi}{4f_{pia}}} - 1 \right)} \quad (4)$$

式中, σ_{ny} 为叠加强化贡献; $\Delta\sigma_d$ 为位错强化贡献; $\Delta\sigma'_g$ 为修订后的晶界强化贡献; $\Delta\sigma'_{or}$ 为修订后的奥罗万强化贡献; σ_0 为晶格摩擦力; α 为位错网强度系数; M 为泰勒因子; b 为伯氏矢量; G 为剪切模量; ρ 为位错密度; m 为单位面积晶界所释放的位错总长度; k'_{HP} 为修订后的霍尔佩奇系数; D_g 为平均晶粒尺寸; f_{pic} 为晶界颗粒体积分数; D_{pic} 为晶界颗粒的平均尺寸; m_{pic} 为单位面积相界面所释放的位错总长度; ν 为泊松比; D_{pia} 和 f_{pia} 分别为晶内颗粒的平均尺寸和体积分数。

新模型表明,晶内纳米颗粒通过奥罗万机理提高了材料强度,而晶界颗粒则影响霍尔佩奇系数,进而改变晶界强化,其影响取决于相界面带来的相对位错密度增量。新模型计算结果显示,利用粉末冶金工艺制备的超细晶 CoCrFeNiMnTi_{0.15} 高熵合金屈服强度为 1257 MPa,与拉伸试验结果测得的屈服强度 1243 MPa 较为吻合,从而验证了新模型的可靠性。

3.2 微纳异构晶粒与纳米孪晶耦合强化机理

Wu 等^[43]的研究表明,异构材料发生变形时,软区域比硬区域先发生塑性变形,二者之间的变形存在不协调性。为维持软硬两区域界面的连续性,界面处将产生几何必须位错,

这些位错在界面堆积后产生背应力,增加软区强度,进而提高材料整体屈服强度。如上文所述,基于微纳结构调控,不仅能够 CoCrFeNiMn 高熵合金中引入异构晶粒,还能原位析出细小的纳米颗粒。如果这些纳米颗粒分布在细晶区域,不仅可以增大细晶区强度,同时也能够提高其杨氏模量。根据修正混合定律^[44],相比于无纳米颗粒的异构材料,更大的强度和杨氏模量差将增加粗晶和细晶区域间的变形不协调性,使界面处产生更多几何必须位错,进而产生更高背应力,促使材料屈服强度进一步提高。与此同时,无颗粒区在形成时,由于基体和颗粒流动速率不同,硬质颗粒流动速率较慢,极易在界面附近聚集,形成无颗粒区域和颗粒聚集区域,随着变形的进行,界面附近颗粒聚集逐渐增多,并沿界面到基体内呈梯度分布,这种颗粒分布梯度将导致应变梯度,从而产生额外的背应力。

Zhu 等^[45]的研究表明,异质界面处的几何必须位错在产生背应力的同时,还产生了前应力。这种前应力的方向与外加应力方向一致,并直接作用在硬区域上,从而使硬区域软化。如果硬区域的强度不足以抵抗前应力,则界面位错将被“推”到硬区域,进而导致背应力下降。本研究发现,富含纳米颗粒的超细晶区与无纳米颗粒的粗晶区之间具有较大强度差,可有效抵抗前应力。此外,纳米颗粒在提高细晶区强度的同时,还可以钉扎位错,抑制超细晶内位错在晶界附近湮灭,从而改善超细晶材料加工硬化能力,如图 12 所示^[24]。因此,通过在异构基体中引入梯度分布的纳米颗粒,能够将上述 3 种纳米颗粒增加背应力的机理耦合在一起,从而在提高高熵合金强度的同时改善塑性,实现较好的强塑性均衡。

3.3 超细晶、纳米颗粒与纳米孪晶协同强化机制

除了利用微纳尺度晶粒与纳米

颗粒之间的耦合作用来强韧化高熵合金以外,利用超细晶、纳米颗粒与纳米孪晶之间的协同作用,也能实现高熵合金强塑性的同步提升。如前文所述,本研究通过将粉末冶金法制备的 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金进行低温变形和退火处理,获得了高密度的纳米孪晶组织。孪晶界既可以释放位错,也可以阻碍位错运动,其强化效果与普通晶界类似,故可认为二者的强化效果可以一同计算。如图 13 所示^[29],晶粒内部不同取向的孪晶界将晶粒划分为尺寸更小的区域,若将该区域视为尺寸更小的晶粒,需要把霍尔佩奇公式中的晶粒尺寸修正为小区域的尺寸,即可计算出孪晶界和晶界的强化效果。经计算可知,孪晶界和晶界的强化贡献为 957 MPa,与试验结果 865 MPa 较为接近。少量误差产生的原因可能是由于制备样品中晶界和孪晶界上的纳米颗粒数量有所增加,在一定程度上降低了霍尔佩奇系数,弱化了晶界和孪晶界强化效果。但该结果仍有力表明,孪晶界可视为一种特殊的晶粒细化手段,将 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金晶粒从 755 nm 细化到 262 nm,从而显著提高了材料的屈服强度。此外,经计算可知,纳米颗粒和位错还分别提供了 356 MPa 和 92 MPa 的强化贡献。因此,在超细晶、纳米颗粒与纳米孪晶的协同作用下,CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金的屈服强度高达 1507 MPa。

如前文所述,晶内纳米颗粒具有钉扎位错的作用,这种钉扎作用抑制位错湮灭,进而改善材料加工硬化能力,如图 13 (b) 所示。由图 13 (d) 可以看出,CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金样品变形后,孪晶界附近出现大量的位错及其残留物。高分辨 TEM 图像表明,该处存在柏氏矢量为 1/3[111] 的弗兰克不全位错和堆垛层错。Lu^[11] 和 You^[46] 等的研究表明,当位错在塑性变形过程中遇到孪晶界时,

可以在孪晶界处塞积甚至穿过孪晶界,也可以沿孪晶界运动或在孪晶内部进行受限运动。在第1种情况时,位错将与孪晶反应并产生新的位错或层错。如 $1/2[101]$ 可分解为

肖克莱不全位错和弗兰克不全位错 ($1/2[101] \rightarrow 1/6[12\bar{1}] + 1/3[111]$)^[12]。此外,弗兰克不全位错还可以进一步分解为压杆位错和肖克莱不全位错 ($1/3[111] \rightarrow 1/6[011] + 1/6[211]$), 并产

生一个堆垛层错^[47]。其中不可动的位错及其残留物(如弗兰克不全位错和层错)可以有效阻碍位错运动,从而提高材料的加工硬化能力^[11]。但是,对于平行于拉伸方向的孪晶界

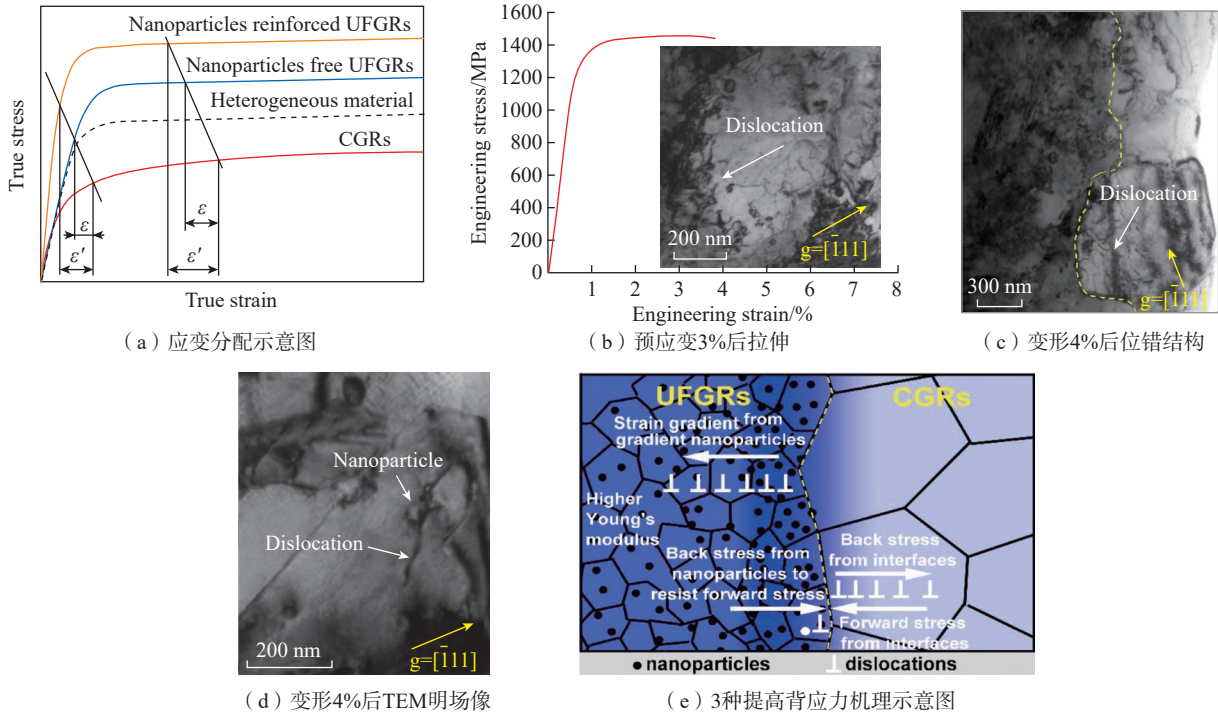


图 12 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金组织性能及强韧化机理^[24]

Fig.12 Microstructure properties and toughening mechanism of CoCrFeNiMnTi_{0.2} high entropy alloy^[24]

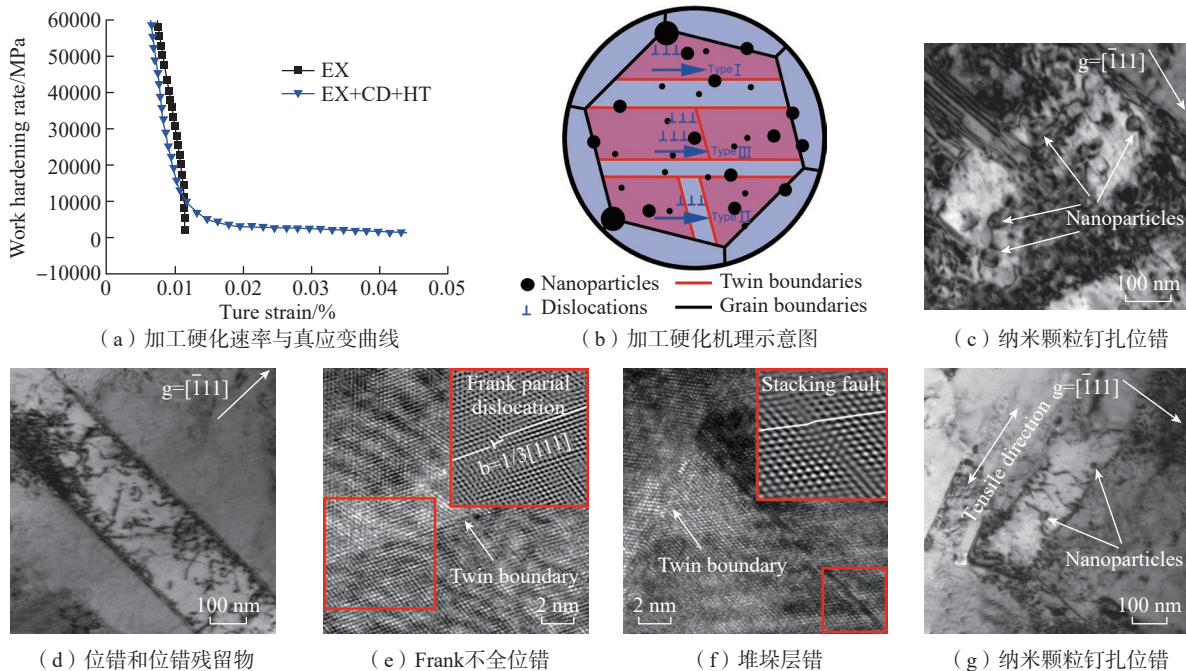


图 13 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金应变曲线及显微结构表征^[29]

Fig.13 Tensile curves and microstructure characterization of CoCrFeNiMnTi_{0.2} high entropy alloy^[29]

而言,贯穿位错的受限运动是其主要的变形机理,这种受限运动降低了孪晶界储存位错的能力。如图 13 (g) 所示,孪晶内部的纳米颗粒可以抑制贯穿位错的运动,减少位错在晶界处的湮灭数量,进而改善材料塑性。此外,晶粒内部的孪晶界具有不同的方向,这种特殊结构也可以进一步抑制贯穿位错的运动。因此,在由纳米颗粒、超细晶和纳米孪晶构成的微纳结构 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金中,上述 3 种机理被耦合在一起,其协同作用有效抑制了位错在晶界处湮灭,促使 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金保持较高的加工硬化能力,从而有助于塑性提升^[29]。

3.4 纳米孪晶诱发多级变形机理

高熵合金独特的合金设计理念使其拥有较为广泛的成分调控空间。同时,较低的层错能也促使更多的位错分解和位错反应发生,从而实现多种变形机制共存。研究表明,通过位错滑移、孪生及相变等多级变形机制共同协调变形,可以实现高熵合金强度和塑性的同步提升^[10,48],从而有助于解决 FCC 高熵合金强塑性失配难题。

目前,实现高熵合金多级变形的

方式较为单一,主要是通过层错能的调控和变形条件来控制^[49]。由于不同层错能范围可激发不同类型的变形机制,而层错能的调控主要依靠于成分调节。因此,无论是基于主元成分调整还是间隙元素添加的层错能调控,都给某些限定成分的高熵合金设计带来限制。另一方面,从变形条件的角度来说,极端条件下的变形(如低温和高应变速率)也能诱发高熵合金多级变形机制共存。例如,CoCrFeMnNi 高熵合金低温变形时,由于位错滑移和变形孪晶共存,其低温断裂韧性达到目前材料领域已知最高水平^[6]。CoCrFeMnNi 高熵合金在高应变速率剪切变形时,能够引发层错、变形孪晶、马氏体相变甚至固态非晶的萌生,产生了极强的协调变形能力^[50]。这种多级变形行为之间可能存在一定的演变关系,并受应力和应变量的直接影响,即随着应力和应变的持续增加,位错滑移、孪生及固态相变等变形机制依次发生,交替主导塑性变形。但这种高应力应变状态通常在极端条件下才能实现,这也给高熵合金的使用环境带来较大局限性。

针对当前诱发高熵合金多级变形策略的局限性,本研究提出了一种简便易行的诱发 FCC 高熵合金多级变形的办法,即先利用低温变形在高熵合金中引入大量孪晶组织,然后将含有孪晶的高熵合金样品在室温下进行塑性变形。研究发现,纳米孪晶的引入提高了 CoCrFeNi 高熵合金流变应力,在应变量为 5% 的室温准静态拉伸变形条件下就能激发位错滑移、微带和纳米孪生,如图 14 所示^[51]。这一发现证实了在室温准静态变形条件下诱发传统 FCC 高熵合金启动多级变形机制的可行性。进一步研究表明,预孪生高熵合金样品在 1% 应变时只发生位错滑移,此时对应的流变应力为 776 MPa,低于临界孪生应力值 815 MPa,无法诱发变形孪晶形核。这一发现与 CrCoFeNiMn 高熵合金在初期低温变形中以位错面滑移为主导的塑性变形观察结果相一致。当应变增量增加到 5% 时,由于纳米孪晶的强化贡献,材料承受的流变应力高达 932 MPa,远远高出孪晶形核所需的临界应力,使变形孪晶形核。同时,较高的流变应力也激发微带的出现。

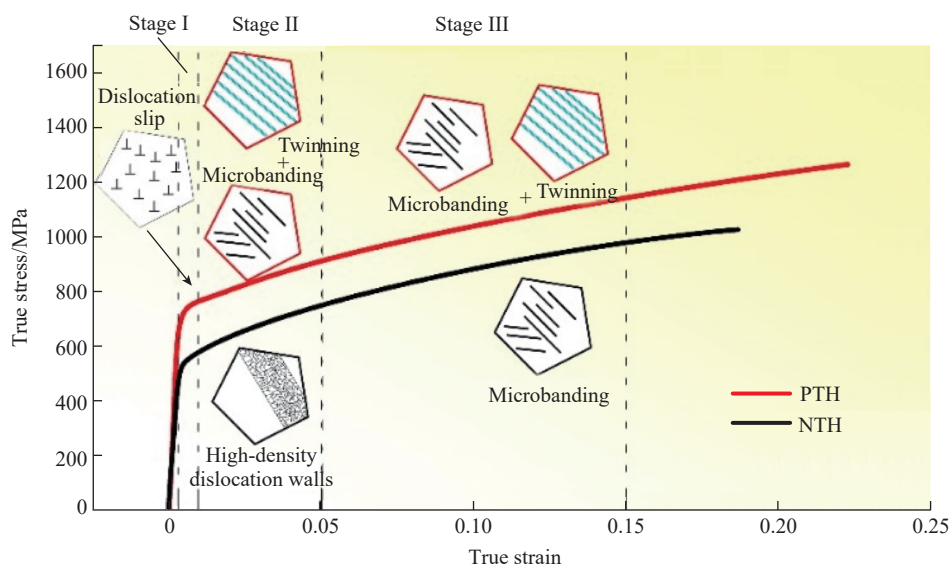


图 14 CoCrFeNi 高熵合金样品不同拉伸应变阶段的微观组织演变^[51]

Fig.14 Schematic sketch of microstructure evolution with increasing strain in CoCrFeNi high entropy alloy samples^[51]

Wang 等^[52]发现,微带与孪生均能提升材料的应变硬化能力。因此,在这一阶段,变形孪生和微带共同协调变形,带来更加优异的应变强化效果。值得注意的是,对于不含预孪晶的高熵合金样品,由于流变应力较低,当应变量为 5% 时,材料内部有大量位错墙出现,此时仍以位错运动来协调变形;随着变形量进一步增加,样品中出现微带,但仍无变形孪晶形核。基于以上研究结果可知,纳米孪晶除了通过与位错交互作用产生强韧化以外,还可以增加高熵合金流变应力,使新的变形孪晶形核,从而诱发多级变形行为,促使高熵合金强塑性进一步提升,这一发现进一步深化了对高熵合金中纳米孪晶强韧化机理的认识和理解。

4 结论

本研究采用基于粉末高能球磨、放电等离子体烧结和热挤压的粉末冶金制备方法,通过对晶粒尺寸、第二相颗粒和纳米孪晶组织调控,制备出高强度微纳结构 CoCrFeNi 基高熵合金样品,得到如下主要结论。

(1) 制备出由粗晶、细晶和纳米颗粒构成的多尺度异构 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金样品,材料屈服强度和断后伸长率分别为 1298 MPa 和 13%,显示出较好的强塑性均衡,并揭示了纳米颗粒钉扎位错与异构组织背应力强化相耦合的高熵合金强韧化机制。

(2) 通过对粉末冶金样品进行低温变形和退火处理,制备出包含超细晶、纳米颗粒和纳米孪晶的 CoCrFeNiMnTi_{0.2} 高熵合金样品,材料屈服强度在高达 1507 MPa 的同时仍保持较好的断后伸长率 7%,并进一步揭示了晶内纳米颗粒钉扎位错与纳米孪晶与位错反应协同强韧化机理。

(3) 基于对霍尔佩奇系数修订,建立了纳米颗粒增强超细晶 CoCrFeNi 基高熵合金强化模型,试验结果与新

模型计算结果较为吻合,从而验证了新模型的可靠性。

(4) 发现纳米孪晶除了通过与位错交互作用产生强韧化以外,还可以增加高熵合金流变应力,使新的变形孪晶形核,从而诱发高熵合金多级变形行为,有利于强塑性提升。

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.
- [2] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758–1765.
- [3] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 565: 51–62.
- [4] NAGASE T, ANADA S, RACK P D, et al. MeV electron-irradiation-induced structural change in the bcc phase of Zr–Hf–Nb alloy with an approximately equiatomic ratio[J]. *Intermetallics*, 2013, 38: 70–79.
- [5] YE H J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Annales De Chimie Science Des Matériaux*, 2006, 31(6): 633–648.
- [6] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [7] LUO H, LU W J, FANG X F, et al. Beating hydrogen with its own weapon: Nanotwin gradients enhance embrittlement resistance of a high-entropy alloy[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1003–1009.
- [8] MA E. Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys[J]. *JOM*, 2006, 58(4): 49–53.
- [9] LIU G, ZHANG G J, JIANG F, et al. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 344–350.
- [10] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. *Science*, 2018, 362(6417): 933–937.
- [11] LU L, YOU Z S, LU K. Work hardening of polycrystalline Cu with nanoscale twins[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(11): 837–842.
- [12] LU L, SHEN Y F, CHEN X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper[J]. *Science*, 2004, 304(5669): 422–426.
- [13] LIU B, WANG J S, LIU Y, et al. Microstructure and mechanical properties of equimolar FeCoCrNi high entropy alloy prepared via powder extrusion[J]. *Intermetallics*, 2016, 75: 25–30.
- [14] HADRABA H, CHLUP Z, DLOUHY A, et al. Oxide dispersion strengthened CoCrFeNiMn high-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 689: 252–256.
- [15] ZHANG Z, WANG Q Q, MU D, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloy produced by ball milling in combination with thermomechanical consolidation[J]. *Materials Characterization*, 2022, 187: 111833.
- [16] JI W, WANG W M, WANG H, et al. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. *Intermetallics*, 2015, 56: 24–27.
- [17] LAURENT-BROCQ M, GOUJON PA, MONNIER J, et al. Microstructure and mechanical properties of a CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by milling and spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 780: 856–865.
- [18] LIU Y, WANG J S, FANG Q H, et al. Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder[J]. *Intermetallics*, 2016, 68: 16–22.
- [19] YIM D, SATHIYAMOORTHY P, HONG S J, et al. Fabrication and mechanical properties of TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composite by water atomization and spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 389–396.
- [20] XIE Y H, ZHOU D S, LUO Y F, et al. Fabrication of CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix composites by thermomechanical consolidation of a mechanically milled powder[J]. *Materials Characterization*, 2019, 148: 307–316.
- [21] XIE Y H, LUO Y F, XIA T, et al. Grain growth and strengthening mechanisms of ultrafine-grained CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix nanocomposites fabricated by powder metallurgy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,

2020, 819: 152937.

[22] ASHBY M F. The deformation of plastically non-homogeneous materials[J]. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1970, 21(170): 399–424.

[23] WU X L, JIANG P, CHEN L, et al. Extraordinary strain hardening by gradient structure[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(20): 7197–7201.

[24] XIE Y H, LIANG J M, ZHANG D L, et al. Sustaining strength-ductility synergy of CoCrFeNiMn high entropy alloy by a multilevel heterogeneity associated with nanoparticles[J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 390–394.

[25] LI G D, LIU M W, LYU S Y, et al. Simultaneously enhanced strength and strain hardening capacity in FeMnCoCr high-entropy alloy via harmonic structure design[J]. Scripta Materialia, 2021, 191: 196–201.

[26] CHEN L Y, XU J Q, CHOI H, et al. Processing and properties of magnesium containing a dense uniform dispersion of nanoparticles[J]. Nature, 2015, 528(7583): 539–543.

[27] 居志兰, 花国然, 戈晓岚. SiC_p 粒径及含量对铝基复合材料拉伸性能和断裂机制的影响[J]. 机械工程材料, 2008, 32(2): 27–29, 73.

JU Zhilan, HUA Guoran, GE Xiaolan. Influence of SiC_p size and content on tensile properties and fracture mechanism of SiC_p/Al composites[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008, 32(2): 27–29, 73.

[28] CAO G P, KONISHI H, LI X C. Mechanical properties and microstructure of Mg/SiC nanocomposites fabricated by ultrasonic cavitation based nanomanufacturing[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2008, 130(3): 1.

[29] ZHANG Z, XIE Y H, HUO X Y, et al. Microstructure and mechanical properties of ultrafine grained CoCrFeNi and CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloys reinforced with Cr₂O₃/Al₂O₃ nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 816: 141313.

[30] XIE Y H, XIA T A, ZHOU D S, et al. A novel nanostructure to achieve ultrahigh strength and good tensile ductility of a CoCrFeNiMn high entropy alloy[J]. Nanoscale, 2020, 12(9): 5347–5352.

[31] SUN S J, TIAN Y Z, LIN H R, et al. Revisiting the role of prestrain history in

the mechanical properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 801: 140398.

[32] KIM C S, SOHN I, NEZAFATI M, et al. Prediction models for the yield strength of particle-reinforced unimodal pure magnesium (Mg) metal matrix nanocomposites (MMNCs) [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48 (12): 4191–4204.

[33] MEENASHISUNDARAM G K, NAI M H, GUPTA M. Effects of primary processing techniques and significance of hall-petch strengthening on the mechanical response of magnesium matrix composites containing TiO₂ nanoparticles[J]. Nanomaterials, 2015, 5 (3): 1256–1283.

[34] FERGUSON J B, SCHULTZ B F, VENUGOPALAN D, et al. On the superposition of strengthening mechanisms in dispersion strengthened alloys and metal-matrix nanocomposites: Considerations of stress and energy[J]. Metals and Materials International, 2014, 20 (2): 375–388.

[35] ZHANG Z, CHEN D L. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength [J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (7): 1321–1326.

[36] RAMAKRISHNAN N. An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites[J]. Acta Materialia, 1996, 44 (1): 69–77.

[37] MEYERS M A, CHAWLA. K K. Mechanical behavior of materials[M]. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2008.

[38] MURR L E. Some observations of grain boundary ledges and ledges as dislocation sources in metals and alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1975, 6 (3): 505.

[39] LI J C. Petch relation and grain boundary sources[J]. Trans Metall Soc AIME, 1963, 227: 239–247.

[40] MA D C, GRABOWSKI B, KÖRMANN 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.

[41] 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.

[42] LIU W H, WU Y, HE J Y, et al. Grain growth and the Hall-Petch relationship in a high-

entropy FeCrNiCoMn alloy[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(7): 526–529.

[43] WU X L, ZHU Y T. Heterogeneous materials: A new class of materials with unprecedented mechanical properties[J]. Materials Research Letters, 2017, 5(8): 527–532.

[44] KUANG S, KANG Y L, YU H, et al. Stress-strain partitioning analysis of constituent phases in dual phase steel based on the modified law of mixture[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, 16(4): 393–398.

[45] ZHU Y T, WU X L. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress[J]. Materials Research Letters, 2019, 7(10): 393–398.

[46] YOU Z S, LI X Y, GUI L J, et al. Plastic anisotropy and associated deformation mechanisms in nanotwinned metals[J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 217–227.

[47] MARQUIS E A, MEDLIN D L, LÉONARD F. Stabilization of extended stacking faults by {111}/{112} twin junction interactions[J]. Acta Materialia, 2007, 55(17): 5917–5923.

[48] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. Nature, 2016, 534(7606): 227–230.

[49] LI W D, XIE D, LI D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2021, 118: 100777.

[50] SHI P J, ZHONG Y B, LI Y, et al. Multistage work hardening assisted by multi-type twinning in ultrafine-grained heterostructural eutectic high-entropy alloys[J]. Materials Today, 2020, 41: 62–71.

[51] ZHANG Z, JIANG Z H, XIE Y H, et al. Multiple deformation mechanisms induced by pre-twinning in CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2022, 207: 114266.

[52] WANG Z W, BEI H B, BAKER I. Microband induced plasticity and the temperature dependence of the mechanical properties of a carbon-doped FeNiMnAlCr high entropy alloy[J]. Materials Characterization, 2018, 139: 373–381.

通讯作者: 王俊, 教授, 博士生导师, 研究方向为高温合金精密铸造。

Strengthening and Toughening Mechanism of Heterogeneous Structured CoCrFeNi Based High Entropy Alloy Prepared by Powder Metallurgy

LIANG Jiamiao^{1,2}, ZHANG Zhen^{1,2}, XIE Yuehuang^{1,2}, ZHOU Yang^{1,2}, WANG Jun^{1,2}, ZHANG Deliang³

(1. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Advanced High-Temperature Materials and Precision Forming, Shanghai 200240, China;

3. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

[ABSTRACT] In this study, a microstructure control strategy by combining powder high-energy ball milling, spark plasma sintering and hot extrusion was proposed. The influence of preparation process parameters on the evolution of grain size, second phase particles and twins was investigated. A CoCrFeNiMnTi_{0.2} high entropy alloy with multi-scale heterogeneous microstructure containing coarse grains, fine grains and nanoparticles, and a CoCrFeNiMnTi_{0.2} high entropy alloy consisting of ultrafine grains, nanoparticles and nano-twins were prepared. The tensile mechanical properties showed that the yield strength and elongation to fracture of the high entropy alloys were up to 1298 MPa and 13%, and 1507 MPa and 7%, respectively, achieving a good trade-off between strength and plasticity. Lastly, based on the revision of the Holpage coefficient, a strengthening model for nanoparticle reinforced ultrafine grain CoCrFeNi-based high entropy alloy was established. A new coupling mechanism between nanoparticles and heterogeneous structure, as well as a synergetic mechanism of ultrafine grains, nanoparticles and nano-twins were discussed. It was also found that nano-twins could increase the flow stress of high entropy alloy, resulting in multi-level deformation behavior by inducing nucleation of new deformation twins.

Keywords: High entropy alloy; Heterogeneous structure; Powder metallurgy; Microstructure control; Strengthening and toughening

(责编 七七)

(上接第 60 页)

Properties and Geometrical Dimensions of TA7 ELI High Pressure Pump Shell by Hot Isostatic Pressing Forming Through Powder Metallurgy Route

LU Zhengguan¹, JIANG Wenshan², ZHANG Jing², CUI Xiaoxiao¹, SHANG Xuewen^{1,3}, XU Lei¹

(1. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Beijing Aerospace Propulsion Institute, Beijing 100076, China;

3. University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

[ABSTRACT] TA7 ELI (extra low interstitial) high pressure pump shell was prepared by powder metallurgy near-net shaping technology under the hot isostatic pressing parameters of 930 °C/120 MPa/3 h. The effects of different batches of powder on the properties of TA7 ELI alloy were compared (surface morphology of the powder was cellular in shape, and their D_{50} values are 67 μm and 74 μm), and the powder shrinkage law of high pressure pump was studied using finite element method. The cutting of the formed high pressure pump shell was performed for dimensional analysis and microstructure observation. The results show that the mechanical properties of TA7 ELI alloy prepared by powder metallurgy is comparable to the properties of wrought alloy. The particle size deviation of two batches of powder shows no significant influence on tensile properties, the microstructure of high pressure pump shell is homogeneous, the hardness value of the characteristic section fluctuates little, and the maximum deviation between the measured results and the predicted results of the key dimensions of the flow channel inside the shell is 5.37%.

Keywords: Powder metallurgy near-net shaping with hot isostatic pressing; TA7 ELI (extra low interstitial); Tensile properties; Cutting analysis; Finite element method; Powder particle size

(责编 七七)