

文章编号:1000-1638(2025)01-0037-08

DOI:10.13484/j.nmgdxzbk.20250105

Ti、Cr、Zr、Hf 元素对 FeMnNiCu-X 高熵合金微结构、相变和硬度的影响*

冯 苗¹,李维雅¹,赵春旺²

(1. 内蒙古工业大学理学院,呼和浩特 010051; 2. 佛山大学材料与能源学院,广东 佛山 528000)

摘要:研究了 FeMnNiCu、FeMnNiCuTi、FeMnNiCuCr、FeMnNiCuZr、FeMnNiCuHf 多组元高熵合金的微观组织结构、相变及硬度。结果表明:五组合金呈现双相/多相固溶体,均有面心立方(FCC)结构产生,FeMnNiCu、FeMnNiCuTi、FeMnNiCuZr、FeMnNiCuHf 四组合金均呈现枝晶状结构,FeMnNiCuCr 合金呈现岛屿状结构,五组合金组织成分偏析严重,Cu 元素具有较强的偏析倾向。合金具有较大的硬度,其硬度与组织结构密切相关,且均与添加元素原子半径成正比。FeMnNiCu、FeMnNiCuTi、FeMnNiCuCr 三组合金相变温度位于 1050 °C 左右,FeMnNiCuZr、FeMnNiCuHf 合金相变温度位于 900 °C 左右。

关键词:高熵合金; 微观结构; 相变行为; 维氏硬度

中图分类号:O469; TG139 **文献标志码:**A

对于合金的研究多数选取一种或两种元素为基体,添加少量其他元素改变其显微组织及性能,过多合金元素会导致多种结构复杂的脆性金属间化合物形成,从而恶化其性能,这种理念使多元素合金的发展受到阻碍^[1]。随着科技的发展,普通合金在硬度、屈服强度等方面无法满足工业发展需求^[2],寻找性能优异的新型合金是当前热点课题之一。20 世纪 90 年代,有研究者提出高熵合金概念,打破了传统合金设计模式,不再拘泥于以某一种元素为主,而是多主元合金设计理念,采用 5 种及 5 种以上为主元素,以等摩尔比熔炼出新型合金,每种元素的量是理想平衡的^[3],高熵合金的微观结构由简单的面心立方(FCC)、体心立方(BCC)、密排六方(HCP)固溶相组成^[4]。除了由于多组分系统中原子含量接近相等而导致的高熵外,定义高熵合金的另一个要求是组成元素的原子半径差异很小。结果表明,高熵合金具有高混合熵^[5]、晶格畸变^[6]、缓慢扩散和鸡尾酒效应^[7]等特点,这些特点使得高熵合金具有优异的力学性能^[8]、良好的耐腐蚀性能^[9]和耐磨性^[10]等,使其在工具、模具和机械部件等许多应用中具有巨大的潜力^[11]。据推测,当合金元素的数量大于 5 时,构型熵对总自由能的贡献变得足够高,足以克服金属间化合物形成的焓,因此,单一的固溶体状态变得稳定,取代了多相微观结构^[12]。在这种多组分合金中,当每种合金元素的数量相等时,构成熵达到最大^[13]。因此,高熵合金研究的重点放在由理想等比例的多主元素组成的合金上。

高熵合金作为多主元素合金,元素的选取对合金的性能有显著的影响,主要原因为元素的含量会影响基体相的结构,高熵合金设计主要集中在过渡族元素、难熔元素、稀有金属元素三大体系^[14]。

* 收稿日期:2024-01-25; 修回日期:2024-05-27

基金项目:国家自然科学基金项目(51261017); 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZY20080); 内蒙古工业大学科学研究项目(BS201931)

作者简介:冯 苗(1998—),女,山东潍坊人,2021 级硕士研究生。E-mail:f15666235861@163.com

通信作者:李维雅(1979—),女,内蒙古呼和浩特人,副教授,博士。主要从事固体力学研究。E-mail:liwy@imut.edu.cn

Fe、Mn、Cu 元素是常见的高熵合金组成成分。Ni 元素为高温合金中的常见元素,其与大部分合金具有良好的相容性,还可增强合金的韧性^[15]。Cr 元素在金属中耐腐蚀性较好,将其作为高熵合金的组成元素可改善合金的耐腐蚀性和力学性能^[16]。Ti 元素具有硬度大、密度小等特点,在高熵合金中加入 Ti 元素可降低合金密度,增强合金硬度、屈服强度等^[17]。Zr、Hf 元素原子半径大,可使高熵合金产生较大晶格畸变,增强合金硬度。Fe、Mn、Ni、Cu、Ti、Cr、Zr、Hf 作为过渡族元素,各元素在地壳中含量丰富且价格较为低廉,熔炼较为简单。实验表明,对合金进行适当热处理,合金微观结构发生改变可优化其性能^[18]。本文对 FeMnNiCu、FeMnNiCuTi、FeMnNiCuCr、FeMnNiCuZr、FeMnNiCuHf 五种高熵合金进行 800 °C/1 h 退火处理,探究各元素对合金显微组织以及力学性能的影响规律,采用同步热分析技术对合金进行相变分析,为后续探究高熵合金提供理论指导。

1 实验方法

实验中选取纯度均为 99.9% 的 Fe、Mn、Ni、Cu、Ti、Cr、Zr、Hf 作为原料,按等摩尔配比设计 FeMnNiCu-X 高熵合金体系(按表 1 所示成分设计合金),使用水冷铜坩埚在真空电弧熔炼炉获得 100 g 左右的合金铸锭,熔炼全程以氩气作为保护气体,合金反复熔炼 6 次,以确保样品成分的均匀性。使用电火花切割机将铸锭切成厚度为 0.5 mm 的合金薄片,采用退火炉(OTF-1200X 型)在 800 °C 下进行退火处理,保温 1 h,随后在真空石英管炉中自然冷却。使用 2000 #、4000 #、5000 #、7000 # 的水砂纸打磨合金样品表面,使样品表面平整,使用 0.5 μm 的金刚石研磨膏进行抛光处理至样品表面光滑并用无水乙醇进行清洗。

采用 X 射线衍射仪(XRD,德国布鲁克公司,D8ADVANCEX 射线衍射仪,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,Cu 靶波长是 1.5406 Å)获得 X 射线衍射图样,扫描范围为 30°~90°,扫描速度为 5°/min;采用扫描电子显微镜(SEM,QUANTA650FEG,FEI,HILLSBORO,USA)的背散射电子成像观察合金的微观组织,并利用能谱仪(Electronic differential system,EDS)面扫描模式研究合金的成分分布;使用差示扫描量热仪(DSC,404F3,德国 Netzsch 公司)研究合金的相变行为,温度范围为室温至 1400 °C,升温速率为 10 °C/min;合金的硬度采用维氏硬度测定仪(半自动高端数显显微硬度计,AHVD-1000XY,上海钜晶精密仪器制造有限公司)测定,每个试样取 15 次测试结果平均值,加载载荷为 500 g,保压时间为 5 s。

表 1 FeMnNiCu-X 高熵合金名义成分

Table 1 Nominal compositions of FeMnNiCu-X high entropy alloys

合金	摩尔分数/%				
	Fe	Mn	Ni	Cu	Ti/Cr/Zr/Hf
FeMnNiCu	25	25	25	25	0
FeMnNiCuTi	20	20	20	20	20
FeMnNiCuCr	20	20	20	20	20
FeMnNiCuZr	20	20	20	20	20
FeMnNiCuHf	20	20	20	20	20

2 结果分析

2.1 合金微结构

图 1 为 FeMnNiCu-X 五组合金的 XRD 图谱,FeMnNiCu 由两种面心立方结构组成,分别为 FCC1 相和 FCC2 相,两种面心立方结构衍射峰角度相差很小,说明 FCC1 相和 FCC2 相的晶格常数差异很小。FeMnNiCuTi 合金由密排六方(HCP)结构和面心立方(FCC2)结构以及体心立方(B2)结

构成。FeMnNiCuZr 合金由 FCC1 相和 HCP 相构成。FeMnNiCuCr 合金中除了 FCC1 相和 FCC2 相之外,还存在 σ 结构。FeMnNiCuHf 合金由 FCC1 结构和 HCP 结构构成。

图 2 为 FeMnNiCu-X 合金系的 SEM 和 EDS 图。第一、二行是所有合金的 SEM 图,第三行到第七行分别是每种合金的 Fe、Mn、Ni、Cu 和 Ti/Cr/Zr/Hf 元素 EDS 面扫描成分分布图。图中第一列为 FeMnNiCu 合金,从 SEM 图中可以看出,合金由两种相组成,呈枝晶状结构,结合 EDS 和 XRD 可知,深色的枝晶为 FCC 相,记作 FCC1,富集 Fe、Mn 和 Ni;浅色的晶间相富集 Mn、Ni 和 Cu,记作 FCC2。第二列是 FeNiCuMnTi 合金,合金由三种相构成,也呈枝晶状结构,深色的枝晶为 HCP 相,富集 Fe、Mn 和 Ti 元素;浅色的晶间富集 Mn、Ni 和 Cu,为 FCC2 相;图中还有颜色介于二者之间的块状区域,富集 Mn、Ni 和 Ti,为 BCC 相。第三列是 FeMnNiCuCr 合金,合金由三种相组成,呈岛屿状结构。深色岛屿状相为 FCC1 相,富集 Fe、Mn、Ni 和 Cr 元素;浅色相富集 Mn、Ni 和 Cu 元素,为 FCC2 相;在岛屿状相的边缘有少量黑色点状相,为 σ 相,富集 Cr 元素。第四列是 FeMnNiCuZr 合金,合金由两种相组成,浅色相富集 Fe、Ni、Mn 和 Zr,是 FCC1 相;深色相富集 Mn、Cu,为 HCP 相。图中第五列是 FeMnNiCuHf 合金,合金由两种相组成,浅色相富集 Fe、Mn、Ni 和 Hf,是 FCC1 相,深色相富集 Mn、Cu 和 Hf,为 HCP 相。所有合金中 Fe 和 Cu 元素偏析比较严重,分别富集在枝晶和枝间,而 Mn 和 Ni 元素在合金各相中分布相对均匀,添加元素除 Hf 分布均匀外,其余均富集在枝晶相中。

2.2 机理分析

根据混合吉布斯自由能公式对高熵合金形成物进行预测^[19],混合体系中吉布斯自由能公式为

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}},$$

式中 ΔH_{mix} 为混合焓, T 为热力学温度, ΔS_{mix} 为混合熵。可以看出由于高熵合金的混合熵较高从而降低了吉布斯自由能,这使得在凝固过程中,金属间化合物的形成被抑制,更倾向于单相固溶体结构的形成。一般情况下, $\Delta G_{\text{mix}} \leq 0$ 时,多主元合金可形成固溶体^[20], FeNiCuMn-X 合金 ΔG_{mix} 都远小于 0,符合固溶体型多主元合金的形成条件。为了简化多主元合金自由能的计算,含 n 种元素的多组分合金体系的混合焓可确定为^[21]

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}},$$

式中 Ω_{ij} 为 i, j 组元之间的相互作用参数, $c_i c_j$ 为第 i 或第 j 个元素的原子百分数,而 $\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$ 为二元合金的混合焓,相关数值如表 2 所示。根据玻尔兹曼假设,多主元合金正则解的混合焓为^[22]

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i),$$

式中 c_i 为组分的摩尔百分比, $R=8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 为气体常数。对于等原子比合金,混合熵最大。可以通过比较 ΔS_{mix} 和 ΔH_{mix} 的值来判断影响固溶体形成的重要因素。虽然混合焓绝对值较大,但是 $T\Delta S_{\text{mix}}$ 可以与高温下的混合焓相比较,说明在一定温度下,混合热的作用可以抵消混合焓对固溶体形成的影响,即驱动力等于阻力^[23]。在此温度以上,混合热的影响可以克服混合焓的影响,成为影响固溶体形成的主要因素^[24]。因此,固溶体可以先于有序相形成。忽略固态相变,相的形成一般发生在合金的熔化温度 (T_m) 附近,熵项 $T\Delta S_{\text{mix}}$ 采用 T_m ,并将预测各种多组分合金固溶形成的参数 Ω

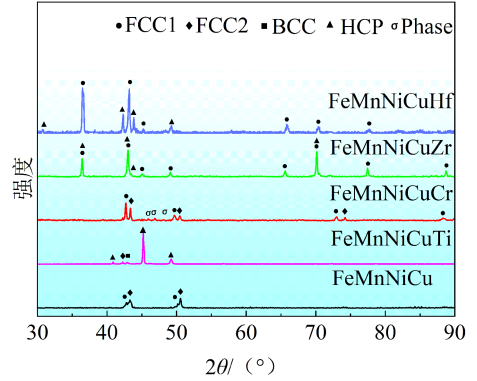


图 1 FeMnNiCu-X 高熵合金 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of FeMnNiCu-X high entropy alloys

定义为^[25]

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|},$$

多组元合金的熔化温度 T_m 采用混合法则计算, 公式为

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i,$$

式中, $(T_m)_i$ 为合金第 i 组分的熔点。

在多组元合金中, 元素选取对固溶体形成有显著影响: 一方面, 较大的原子尺寸差会导致合金晶格畸变严重, 也会导致合金中自由能的增加, 从而降低固溶体的稳定性; 另一方面, 原子尺寸比的显著差异会导致原子在基体中的扩散缓慢, 合金中的原子偏析加剧。为了描述元素合金中原子尺寸差异的综合影响, 将原子半径差 δ 表示为^[26]

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2},$$

其中 c_i 为第 i 组分的原子百分比, r_i 为原子半径, \bar{r} 为平均原子半径。

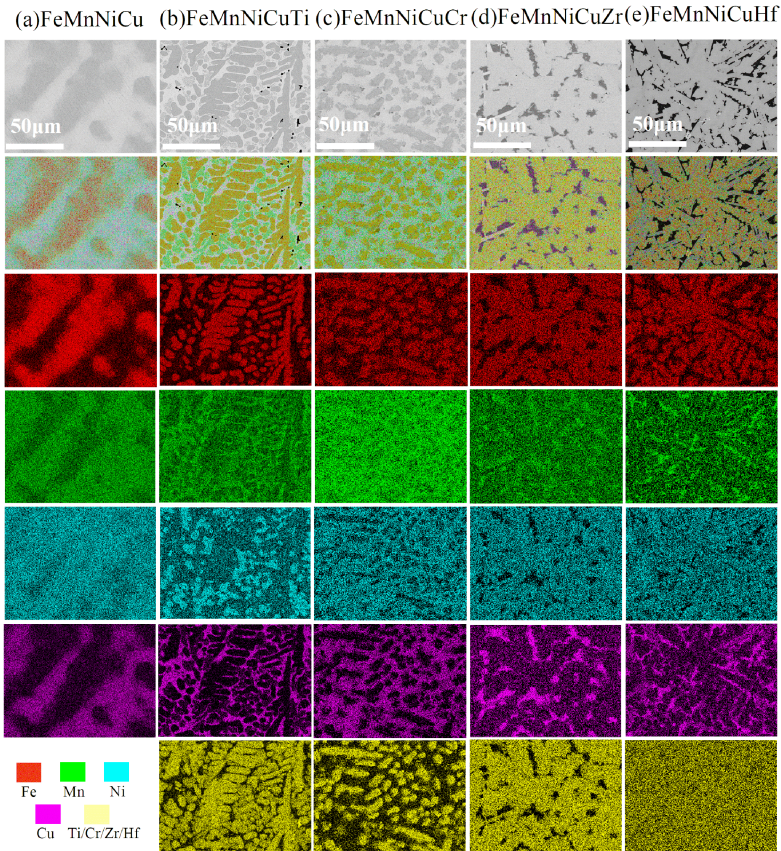


图2 FeMnNiCu-X合金的SEM图和EDS图

Fig. 2 SEM and EDS images of FeMnNiCu-X alloys

上述参数对合金相结构预测皆有重要影响, 多主元合金形成固溶体一般认为有三大原则: (1) 五种及五种以上元素; (2) 合金混合焓介于 $-40 \sim 10$ kJ/mol; (3) 元素间最大原子半径差小于 12% ^[27]。根据以往研究, 多主元合金易形成固溶体的各项参数范围为: $\delta \leq 11\%$ ^[26], $\Omega \geq 1.1$ ^[23], $-15 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ ^[21], $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19$ ^[22]。上述数据仅为合金相结构预测提供参考, 元素特性和高温退火对合金的相变也会产生影响^[24]。FeMnNiCu系合金相关参数数值如表2所示。

由表 2 FeMnNiCu-X 高熵合金相关数值可知,五组合金的原子半径差 δ 、 Ω 值、混合焓(ΔH_{mix})、混合熵(ΔS_{mix}) 均符合高熵合金形成固溶体的取值范围。Ti 元素加入促使 HCP 结构的形成,Cr 元素的加入也会促进 BCC 的形成,在 800 °C 退火下,FeMnNiCuCr 中的 BCC 相变成热稳定的 σ 相。五组合金中都存在 Cu 元素的偏析现象。由表 3 不同元素之间的混合焓可知,由于 Cu 自身性质难以与其他元素形成化合物且与其他元素混合焓较大,导致 Cu 元素与其他元素表现出不同程度的不相容性,Fe 和 Cu 元素之间的混合焓为 13 kJ/mol,其混合熵不足以平衡其混合焓,使得两元素融合困难,因此五组合金都存在 Cu 元素偏析,该现象在含 Cu 高熵合金中普遍存在^[28]。

表 2 FeMnNiCu-X 高熵合金半径差(δ)、混合焓(ΔH_{mix})、混合熵(ΔS_{mix})、平均温度(T_m)和 Ω 值

Table 2 FeMnNiCu-X high entropy alloy radius difference (δ), mixing enthalpy (ΔH_{mix}), mixing entropy (ΔS_{mix}), average temperature (T_m) and Ω value

合金	$\delta/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{mix}}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_m/K	Ω
FeNiCuMn	1.31	2.75	11.52	1329.25	5.545
FeNiCuMnTi	6.22	-9.28	13.38	1402.2	2.021
FeNiCuMnCr	1.17	2.72	13.38	1439.0	7.078
FeNiCuMnZr	10.57	-16.16	13.38	1437.4	1.190
FeNiCuMnHf	9.43	-12.96	13.38	1512.4	1.561

表 3 不同元素之间的化学混合焓和原子半径^[29]

Table 3 Atomic radius and mixing enthalpy of element pairs^[29]

元素	化学混合焓/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$							
	Fe	Ni	Cu	Mn	Ti	Cr	Zr	Hf
Fe(127 pm)	—	-2	13	0	-1	-17	-25	-21
Ni(125 pm)	-2	—	4	-8	-7	-35	-49	-42
Cu(128 pm)	13	4	—	4	12	-9	-23	-17
Mn(135 pm)	0	-8	4	—	2	-8	-15	-12
Ti(145 pm)	-17	-35	-9	-8	—	—	—	—
Cr(127 pm)	-1	-7	12	2	—	—	—	—
Zr(160 pm)	-25	-49	-23	-15	—	—	—	—
Hf(156 pm)	-21	-42	-17	-12	—	—	—	—

2.3 合金硬度

合金硬度与原子半径以及组织结构密切相关,图 3 为 FeMnNiCu-X 五组合金的硬度。由图 3 可知,合金的硬度与元素的原子半径有着密切关系,FeMnNiCu 合金硬度为 214 HV 左右,随着第五种元素的加入,合金硬度随添加元素原子半径的增大而增大,原子半径大的元素加入使合金晶格畸变加剧,合金硬度增加,与谢红波等研究相符^[30]。组织结构对合金硬度的影响也十分显著,表 4 为 FeMnNiCu-X 五组高熵合金各相占比,Ti (145 pm)元素自身具有硬度较大的特点,且 Ti 元素原子半径较大,占据晶格点阵中节点位置,从而使合金晶格畸变加剧且形成了 HCP 结构和 BCC 结构,HCP 结构和 B2 结构的硬度大于 FCC 结构^[21],使得合金硬度大幅度提升。Cr(127 pm)元素的加入,虽未形成严重的晶格畸变,但由于 FeMnNiCuCr 合金退火处理后形成 σ 结构, σ 结构的硬度大于 FCC 结构,使得合金硬度整体增大。Zr(160 pm)、Hf(156 pm)元素原子半径大,合金晶格畸变严重,Hf、Zr 元素加入还使得合金形成 HCP 结构,HCP 结构硬度大于 FCC 结构,因此,FeMnNiCuZr 合金和 FeMn-

NiCuHf 合金的硬度大幅度提高。

表 4 FeMnNiCu-X 五组高熵合金各相占比

Table 4 Proportion of each phase of FeMnNiCu-X five groups of high entropy alloys

合金	相结构/%					
	FCC1	FCC2	BCC	HCP	σ 相	析出相
FeMnNiCu	48.0	52.0	—	—	—	—
FeMnNiCuTi	—	36.4	16.0	47.6	—	—
FeMnNiCuCr	42.0	57.0	—	—	1.0	—
FeMnNiCuZr	—	83.8	—	13.9	—	2.3
FeMnNiCuHf	—	87.0	—	12.6	—	0.4

2.4 相变分析

图 4 为 FeMnNiCu-X 五组合金从室温以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的 DSC 曲线,可以看出,FeMnNiCu 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 时有两个吸热峰,分别对应 FeMnNiCu 的双相组织的相变温度,经分析, $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 左右晶间富 Cu 组织的 FCC2 相发生相变,在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 时合金整体熔化吸热。FeMnNiCuTi 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 发生两次相变,形成枝晶间共析组织, $1245\text{ }^\circ\text{C}$ 到达合金熔点。FeMnNiCuCr 合金在 $980\text{ }^\circ\text{C}$ 左右吸热峰对应富含 Cr 的 σ 相发生相变, $1020\text{ }^\circ\text{C}$ 左右吸热峰对应晶间富 Cu 的组织发生相变, $1240\text{ }^\circ\text{C}$ 到达合金熔点。FeMnNiCuZr 合金位于 $887\text{ }^\circ\text{C}$ 吸热峰对应富 Cu、Mn 的 HCP 相发生相变, $960\text{ }^\circ\text{C}$ 吸热峰对应 Zr、Ni 的白色析出相发生相变, $1330\text{ }^\circ\text{C}$ 为合金熔点。FeMnNiCuHf 合金在 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有一个吸热峰, $1125\text{ }^\circ\text{C}$ 为合金熔点,说明仅在 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 发生相变, $1330\text{ }^\circ\text{C}$ 为合金熔点。

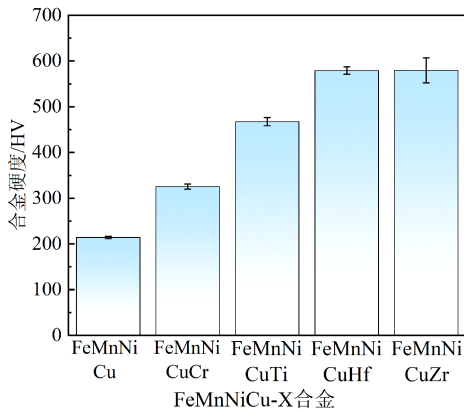


图 3 FeMnNiCu-X 合金硬度图

Fig. 3 Hardness diagram of FeMnNiCu-X alloys

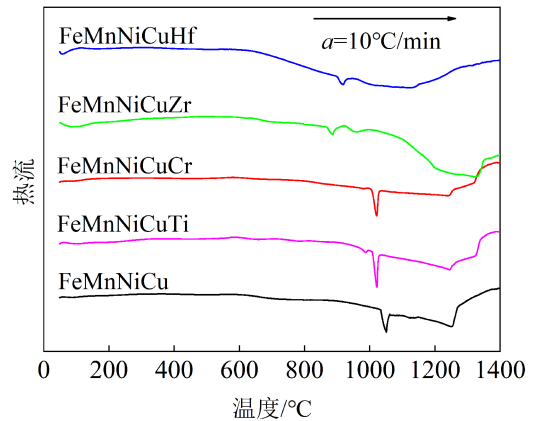


图 4 FeMnNiCu-X 合金的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of FeMnNiCu-X alloys

3 结论

分析 FeMnNiCu-X 五组合金的微观组织、硬度以及相变规律,得到以下结论:

(1) FeMnNiCu-X 五组高熵合金中 FeMnNiCu、FeMnNiCuTi、FeMnNiCuZr、FeMnNiCuHf 四组高熵合金均呈现出枝晶状结构。FeMnNiCu 合金由枝晶 FCC1 相和晶间 FCC2 相构成,FeMnNiCuZr、FeMnNiCuHf 两组合金均由枝晶 FCC 相和晶间 HCP 相构成。FeMnNiCuTi 高熵合金由枝晶 HCP 结构、晶间 FCC 和 BCC 结构构成,还分布些许富 Ti 相的析出。FeMnNiCuCr 高熵合金微观结构中浅灰色的基体为 FCC1 相,中灰色岛屿状为 FCC2 相,深灰的岛屿边缘为 σ 结构。

(2) 合金具有较大的硬度,其硬度与组织结构密切相关,且随着添加元素原子半径的增大而

增大。

(3) FeMnNiCu、FeMnNiCuTi、FeMnNiCuCr 三组合金熔点在 1250 °C 左右,1050 °C 左右富 Cu 元素的 FCC 相发生相变。FeMnNiCuZr 合金熔点在 1330 °C 左右,FeMnNiCuHf 合金熔点在 1125 °C 左右和 900 °C 左右富 Cu 组织发生相变。

参考文献:

- [1] CHEN G, LUO T, SHEN S C, et al. Research progress in refractory high-entropy alloys[J]. Materials Review, 2021, 35(17):17064-17080.
- [2] LUAN H W, ZHAO W, YAO K F. Recent developments on mechanical and functional properties of high entropy alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(1):1-11.
- [3] LIU Z Q, QIAO J W. Research progress of refractory high-entropy alloys[J]. Materials China, 2019, 38(8):768-774.
- [4] ZHANG W, JIANG W, WU S S, et al. Microstructural and mechanical evaluation of nbmotivsi_x ($x = 0, 0.25$) refractory high-entropy alloys at high temperature[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24(6):2101248.
- [5] LI M Y, ZHANG Q, HAN B, et al. Research progress on microstructure, properties and plastic deformation of high entropy alloy with multi-principal elements[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(1):1-8.
- [6] YANG Y, HE Q F. Lattice distortion in high-entropy alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(4):385-392.
- [7] LU Y D, ZHANG X Y, HOU S, et al. Perspective on industrial applications and research progress of high-entropy alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(1):333-341.
- [8] SONG X F, ZHANG Y. Progress of high entropy alloys[J]. Powder Metallurgy Technology, 2022, 40(5):451-457.
- [9] LIN C, YAO Y G. Corrosion-resistant coating based on high-entropy alloys[J]. Metals, 2023, 13(2):205.
- [10] YU L L, ZHANG C C, WANG W L, et al. Research status and prospect of weldability of high entropy alloys [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2023, 35(4):365-374.
- [11] LI J C, MENG X C, WAN L, et al. Welding of high entropy alloys: Progresses, challenges and perspectives[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 68:293-331.
- [12] TORRALBA J M, CAMPOS M. High entropy alloys manufactured by additive manufacturing[J]. Metals, 2020, 10(5):639.
- [13] CHEN J M, JIANG X S, SUN H L, et al. Phase transformation and strengthening mechanisms of nanostructured high-entropy alloys[J]. Nanotechnology Reviews, 2021, 10(1):1116-1139.
- [14] 高炜, 余竹焕, 阎亚雯, 等. 元素掺杂对高熵合金力学性能影响的研究进展[J]. 热加工工艺, 2023, 52(14):13-18, 23.
- [15] BOWDEN D, KRYSIAK Y, PALATINUS L, et al. A high-strength silicide phase in a stainless steel alloy designed for wear-resistant applications[J]. Nature Communications, 2018, 9(1):1374-1389.
- [16] WU H, HUANG S, ZHU C, et al. Influence of Cr content on the microstructure and mechanical properties of Cr_xFeNiCu high entropy alloys[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(2):239-245.
- [17] 徐勇勇, 孙琨, 邹增琪, 等. 选区激光熔化制备 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金的工艺参数及组织性能[J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(1):151-157.
- [18] 金永军, 赵春旺. 退火方式对镍钛钨合金薄膜微结构的影响[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2020, 51(1):57-63.
- [19] 赵堃, 冯小明, 艾桃桃. 高熵合金典型微观结构和性能研究进展[J]. 陕西理工大学学报(自然科学版), 2021, 37(2):1-8, 34.
- [20] QU H Z, GONG M L, ZHANG D D, et al. Effect of heat treatment time on the microstructure and properties of FeCoNiCuTi high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24:4510-4516.
- [21] MARTIN P, MADRID-CORTES C E, CÁCERES C, et al. HEAPS: A user-friendly tool for the design and

- exploration of high-entropy alloys based on semi-empirical parameters[J]. *Computer Physics Communications*, 2022, 278: 108398.
- [22] TAKEUCHI A. Mixing entropy of exact equiatomic high-entropy alloys formed into a single phase[J]. *Materials Transactions*, 2020, 61(9): 1717-1726.
- [23] LIU Y, CAO Y K, WU W Q, et al. Progress of powder metallurgical high entropy alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 2155-2184.
- [24] WEN C, MO W W, TIAN Y W, et al. Research progress on solid solution strengthening of high entropy alloys [J]. *Materials Review*, 2021, 35(17): 17081-17089.
- [25] LIU J Q, WANG X P, SINGH A P, et al. The evolution of intermetallic compounds in high-entropy alloys: From the secondary phase to the main phase[J]. *Metals*, 2021, 11(12): 2054.
- [26] JUAN Y F, ZHANG J, DAI Y B, et al. Designing rules of laser-clad high-entropy alloy coatings with simple solid solution phases[J]. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters*, 2020, 33(8): 1064-1076.
- [27] 郭娜娜, 高绪杰, 王亮, 等. 高熵合金相形成规律与合金设计[J]. *特种铸造及有色合金*, 2019, 39(10): 1072-1076.
- [28] TOKAREWICZ M, GRADZKA-DAHLKE M. Review of recent research on AlCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. *Metals*, 2021, 11(8): 1302.
- [29] 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.
- [30] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰. Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 AlFeCrCoCu-X 高熵合金组织与高温氧化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(1): 103-110.

(责任编辑 朱成军)

Effects of Ti, Cr, Zr and Hf on the Microstructure, Phase Transformation and Hardness of FeMnNiCu-X High Entropy Alloys

FENG Miao¹, LI Weiya¹, ZHAO Chunwang²

(1. School of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. School of Materials and Energy, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: The microstructure, phase transformation and hardness of FeMnNiCu, FeMnNiCuTi, FeMnNiCuCr, FeMnNiCuZr and FeMnNiCuHf multi-component high-entropy alloys were studied. The results show that the five-combination alloys exhibit a dual-phase/multi-phase solid solution, and all have a face-centered cubic (FCC) structure. The four-combination alloys of FeMnNiCu, FeMnNiCuTi, FeMnNiCuZr, and FeMnNiCuHf all exhibit a dendritic structure. The FeMnNiCuCr alloy exhibits an island structure. The composition segregation of the five-combination alloys are serious, and the Cu element has a strong segregation tendency. The alloy has a large hardness, and its hardness is closely related to the microstructure, and is proportional to the atomic radius of the added element. The phase transition temperatures of FeMnNiCu, FeMnNiCuTi and FeMnNiCuCr alloys are about 1050 °C, and the phase transition temperatures of FeMnNiCuZr and FeMnNiCuHf alloys are about 900 °C.

Key words: high-entropy alloy; microstructure; phase transformation; vickers hardness