

Fe₅₀(CoCrNi)_{50-x}Mo_x多主元合金成分调控对其组织与性能影响的研究

王启宇

北京工业大学物理与光电工程学院, 北京

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月6日; 发布日期: 2025年6月16日

摘要

本研究通过掺杂具有较大原子半径的元素钼(Mo), 设计Fe₅₀(CoCrNi)_{50-x}Mo_x (x = 5, 9, 13)多主元合金体系, 系统探究了Mo含量对合金微观组织与力学性能的调控作用。通过冷轧和热处理, 获得部分再结晶异质结构, 使得Fe₅₀(CoCrNi)₄₁Mo₉合金在室温下表现出高屈服强度(1096 MPa)和优异的延展性(19.6%), 展示了强度和延展性的平衡增强。透射电镜(TEM)与电子背散射衍射(EBSD)分析进一步揭示了变形过程中位错在异质界面处的累积与动态再分配行为, 为多主元合金的强韧化设计提供了新思路。

关键词

多主元合金, 钼合金元素, 部分再结晶组织, 拉伸性能

Study on the Effect of Compositional Modulation of Fe₅₀(CoCrNi)_{50-x}Mo_x Multi-Principal Alloys on Their Organization and Properties

Qiyu Wang

School of Physics and Optoelectronic Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

Received: May 6th, 2025; accepted: Jun. 6th, 2025; published: Jun. 16th, 2025

Abstract

In this study, we designed Fe₅₀(CoCrNi)_{50-x}Mo_x (x = 5, 9, 13) multi-principal alloy system by doping

molybdenum (Mo), which is an element with a large atomic radius, and systematically explored the modulation effect of Mo content on the microstructure and mechanical properties of the alloy. A partially recrystallized heterostructure was obtained by cold rolling and heat treatment, resulting in $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{41}\text{Mo}_9$ alloy exhibiting high yield strength (1096 MPa) and excellent ductility (19.6%) at room temperature, demonstrating a balanced enhancement of strength and ductility. Transmission electron microscopy (TEM) and electron backscattering diffraction (EBSD) analyses further reveal the accumulation and dynamic redistribution behavior of dislocations at heterogeneous interfaces during the deformation process, which provides a new idea for the design of toughened multi-principal element alloys.

Keywords

Multi-Principal Alloys, Mo Alloying Elements, Partially Recrystallized Organization, Tensile Properties

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多主元合金因其独特的成分设计和优异的力学性能,近年来成为金属材料领域的研究热点[1]。与传统合金相比, MPEAs 具有高熵效应、晶格畸变效应和缓慢扩散效应等特征,展现出高强度、良好的耐腐蚀性和高温稳定性等优势。然而,大多数面心立方(FCC)结构的 MPEAs 虽然具有优异的塑性,但强度往往不足,难以满足工程应用对材料综合性能的要求[2]。因此,如何通过微观组织调控实现强度与塑性的协同提升,成为 MPEAs 研究的关键科学问题之一[3]。

Mo 元素作为合金化的重要添加元素,其较大的原子半径可引起显著的晶格畸变,影响合金的微观结构和力学性能[4],同时异质结构设计是提高金属材料强塑性的有效策略之一[5][6]。通过引入晶粒尺寸梯度、变形/再结晶区域共存等微观结构特征,可以同时激活多种强化机制(如异质变形诱导硬化、位错积累和动态 Hall-Petch 效应),从而在不显著牺牲塑性的前提下提高材料强度。部分再结晶组织作为一种典型的异质结构,由再结晶细晶区与未再结晶变形区组成,能够通过晶界强化和位错强化机制的协同作用优化材料性能。本研究以单相 FCC 结构的 $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{41}\text{Mo}_9$ 多主元合金为研究对象,通过冷轧和后续退火工艺调控部分再结晶组织,旨在实现强度与塑性的协同优化。利用电子背散射衍射(EBSD)和透射电子显微镜(TEM)等手段系统分析了异质结构的形成及其在变形过程中的演化行为,重点探讨了再结晶细晶区与未再结晶变形区的协同强化机制。研究结果不仅为多主元合金的强韧化设计提供了新思路,也为开发高性能结构材料奠定了理论基础。

2. 材料方法

采用高纯($\geq 99.9\%$)金属(Co、Cr、Fe、Ni 和 Mo)为原料,在氩气气氛下通过真空电弧熔炼制备原子比为 $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{50-x}\text{Mo}_x$ ($x = 5, 9, 13$)的合金锭。为确保化学成分均匀,对锭进行反复熔炼,最少进行六个循环,然后在 1473 K 均匀化 4 小时。然后将样品放入水中淬火。均匀化后,样品被冷轧至最终厚度为 1.2 mm,实现了厚度的总减少 88%。随后,将冷轧板在 745℃ 的温度下退火 10 分钟,以改变合金的微观组织和力学性能。为了清楚和方便起见,这些样品被称为 Mo5、Mo9 和 Mo13,对应于它们各自的编号。

3. 结果

3.1. 拉伸性能

图 1(a)显示了铸造和冷轧退火 $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{50-x}\text{Mo}_x$ ($x = 5, 9, 13$)合金在室温下的工程应力应变曲线。由图可知,同一温度下,随着 Mo 含量的升高,合金的屈服强度下降。具体而言,同一温度下,Mo 含量为 5 时,屈服强度达到最高值 1850 MPa,但在 Mo 含量为 13 时显著下降到 800 MPa,标志着下降了 1050 MPa。同时,断裂应变呈现出相反的趋势:在 Mo 含量为 5 时,断裂应变仅为 1.5%,但在 Mo 含量为 13 时增加到 41.2%。在各种 Mo 含量条件中,Mo9 的样品表现出最平衡的强度和延展性组合,Mo9 合金的屈服强度为 1096 MPa,延展性为 19.6%。这证明了屈服强度和延展性之间的非凡协同作用。

图 1(b)显示了 Mo9 合金的真实应力应变和应变硬化率曲线。应变硬化率曲线可分为三个阶段:第一阶段急剧下降,第二阶段略有增加,第三阶段适度下降。这种多阶段应变硬化行为是异质结构的特征,其中变形激活了异质变形诱导(HDI)硬化机制。HDI 硬化对于在高强度下保持良好的塑性至关重要,这在防止过早颈缩方面特别有利[7]。

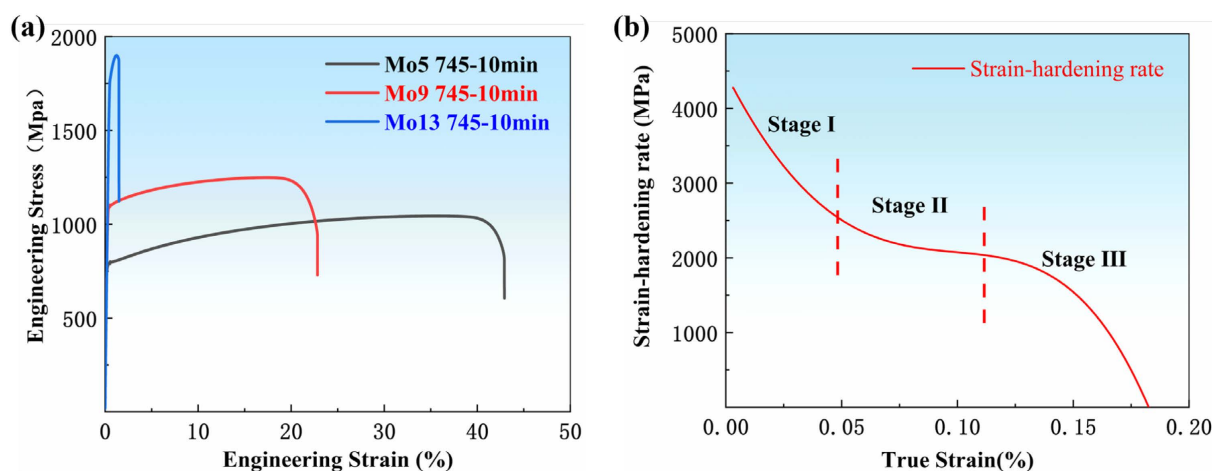


Figure 1. $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{50-x}\text{Mo}_x$ ($x = 5, 9, 13$) room temperature mechanical properties of the alloy. (a) Engineering stress-strain curves of annealed alloys; (b) Strain hardening rate curves for Mo9 samples

图 1. $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{50-x}\text{Mo}_x$ ($x = 5, 9, 13$)合金的室温力学性能。(a) 退火合金的工程应力应变曲线; (b) Mo9 样品的应变硬化率曲线

3.2. 显微结构

图 2 显示了铸造和冷轧退火 $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{50-x}\text{Mo}_x$ ($x = 5, 9, 13$)合金的 XRD 图谱。所有样品的 XRD 图谱一致地表现出单相面心立方(FCC)结构,这是合金固溶结构的特征。值得注意的是,在 20° 至 100° 范围内没有任何额外的衍射峰,这进一步证实了从铸造到冷轧退火状态的过程中没有形成第二相。这一观察表明 $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{50-x}\text{Mo}_x$ ($x = 5, 9, 13$)合金具有良好的相稳定性。

图 3 展示了 Mo5、Mo9 和 Mo13 样品的微观结构。从 IPF 反极图(a, c, e)中可以观察到,随着 Mo 含量的增加,晶粒形态和取向分布发生变化。Mo5 样品的晶粒相对较小且分布较为均匀; Mo9 样品发现未再结晶晶粒,未再结晶大晶粒仍保留较高位错密度,再结晶区域晶粒尺寸有所细化,分布更加均匀, Mo13 样品再结晶晶粒较大,位错密度高。结合 KAM 图(b, d, f)可知, Mo9 样品的未再结晶区域位错密度较高,且与再结晶区域形成了良好的协同作用,部分再结晶组织(Mo9)通过未再结晶区域的高位错密度与再结晶细晶的协同作用,更有利于实现性能优化[8]。

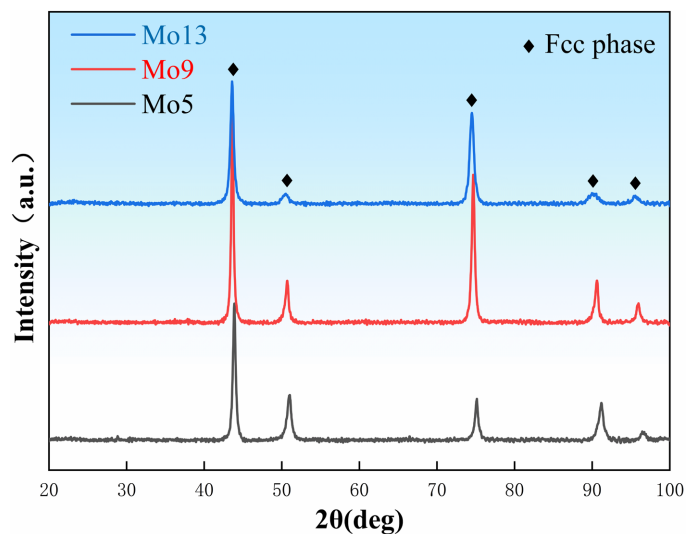


Figure 2. XRD patterns of cast, Mo5, Mo9, and Mo13 samples in range of 20° to 100°
图 2. Mo5、Mo9 和 Mo13 样品在 20° 至 100° 范围内的 XRD 图样

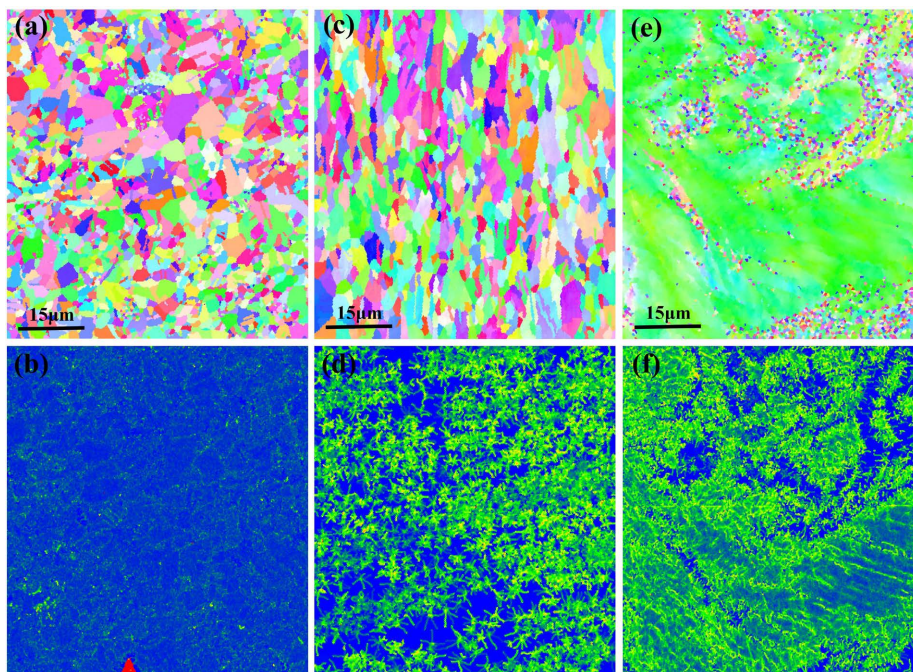


Figure 3. Microstructure of the Mo5 (a~b), Mo9 (c~d), and Mo13 (e~f) samples, respectively. (a, c, e) the IPF maps; (b, d, f) KAM images

图 3. Mo5 (a~b)、Mo9 (c~d) 和 Mo13 (e~f) 样品的微观结构。(a, c, e) IPF 反极图; (b, d, f) KAM 图

如图 1 所示, 晶粒结构的调整显著改变了强度和延展性之间的平衡。为了解决 FeCoCrNi 合金固有的低强度问题, 同时保持相当大的延展性, 我们关注 Mo9 样品的微观结构和变形机制。与 Mo13 样品相比, 该样品表现出相对较高的屈服强度, 以及明显较大的延展性。图 4 显示了 Mo9 样品的 TEM 分析。明场 TEM 图像清楚地区分了完全再结晶和部分再结晶区域。在后者中, 位错密度(用白色箭头表示)显示更高, 而再结晶晶粒显示出位错密度的显著降低。同时, 图中也揭示了再结晶晶粒内存在退火孪晶(用绿色箭头表示)。

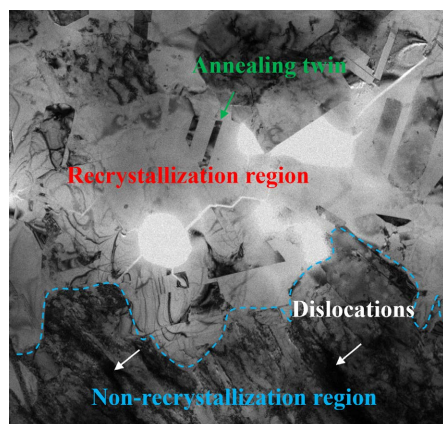


Figure 4. TEM characterization of the Mo9 sample
图 4. Mo9 样品的 TEM 表征

4. 结论

本研究成功制备了 $\text{Fe}_{50}(\text{CoCrNi})_{50-x}\text{Mo}_x$ ($x = 5, 9, 13$) 系列多主元合金，并对其进行了全面的性能和微观结构研究。结果表明，Mo 含量对合金性能和微观结构影响显著，Mo9 合金表现出最优的综合力学性能，屈服强度为 1096 MPa，伸长率达 19.6%。XRD 分析显示合金均为单一 Fcc 相，具有良好的相稳定性。EBSD 和 TEM 分析揭示了 Mo9 合金中未再结晶区域的高位错密度与再结晶细晶、退火孪晶之间的协同作用是其性能优异的关键原因。本研究为多主元合金成分优化设计提供了重要参考，确定了 Mo 在 $(\text{CoNi})_{80-x}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Mo}_x$ 合金体系中的适宜含量，但对于该合金体系在不同环境下的性能稳定性以及更多元素复合添加的影响等问题，仍需进一步深入研究。

参考文献

- [1] Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Thurston, K.V.S., Bei, H., Wu, Z., George, E.P., *et al.* (2016) Exceptional Damage-Tolerance of a Medium-Entropy Alloy CrCoNi at Cryogenic Temperatures. *Nature Communications*, **7**, Article No. 10602. <https://doi.org/10.1038/ncomms10602>
- [2] Liu, W.H., Yang, T. and Liu, C.T. (2018) Precipitation Hardening in CoCrFeNi-Based High Entropy Alloys. *Materials Chemistry and Physics*, **210**, 2-11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.037>
- [3] Zhang, Z., Sheng, H., Wang, Z., Gludovatz, B., Zhang, Z., George, E.P., *et al.* (2017) Dislocation Mechanisms and 3D Twin Architectures Generate Exceptional Strength-Ductility-Toughness Combination in CrCoNi Medium-Entropy Alloy. *Nature Communications*, **8**, Article No. 14390. <https://doi.org/10.1038/ncomms14390>
- [4] Bae, J.W., Park, J.M., Moon, J., Choi, W.M., Lee, B. and Kim, H.S. (2019) Effect of M-Precipitates on the Microstructure and Mechanical Properties of Non-Equiatomic CoCrFeNiMo Medium-Entropy Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **781**, 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.040>
- [5] Sathiyamoorthi, P. and Kim, H.S. (2022) High-Entropy Alloys with Heterogeneous Microstructure: Processing and Mechanical Properties. *Progress in Materials Science*, **123**, Article ID: 100709. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100709>
- [6] Du, X.H., Li, W.P., Chang, H.T., Yang, T., Duan, G.S., Wu, B.L., *et al.* (2020) Dual Heterogeneous Structures Lead to Ultrahigh Strength and Uniform Ductility in a Co-Cr-Ni Medium-Entropy Alloy. *Nature Communications*, **11**, Article No. 2390. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16085-z>
- [7] Hughes, D.A. and Hansen, N. (2018) The Microstructural Origin of Work Hardening Stages. *Acta Materialia*, **148**, 374-383. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.002>
- [8] Wu, S.W., Wang, G., Wang, Q., Jia, Y.D., Yi, J., Zhai, Q.J., *et al.* (2019) Enhancement of Strength-Ductility Trade-Off in a High-Entropy Alloy through a Heterogeneous Structure. *Acta Materialia*, **165**, 444-458. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.012>