

相场法研究 $Al_xCuMnNiFe$ 高熵合金富 Cu 相析出机理*

王凯乐¹⁾ 杨文奎¹⁾ 史新成¹⁾ 侯华¹⁾³⁾ 赵宇宏^{2)1)†}

1) (中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

2) (北京科技大学北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

3) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030025)

(2022 年 12 月 26 日收到; 2023 年 1 月 30 日收到修改稿)

BCC(体心立方)和FCC(面心立方)结构共存的高熵合金通常具有优异的综合力学性能, Al元素可以促进含Cu高熵合金由FCC向BCC结构转变. 本文基于Chan-Hilliard方程和Allen-Cahn方程, 建立 $Al_xCuMnNiFe$ 高熵合金三维相场模型, 模拟了 $Al_xCuMnNiFe$ 高熵合金($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$)在823 K等温时效时纳米富Cu相的微观演化过程. 结果表明, $Al_xCuMnNiFe$ 高熵合金时效时会产生两种复杂核壳结构: 富Cu核/ $B2_c$ 壳以及 $B2_c$ 核/FeMn壳, 通过讨论分析发现形成的 $B2_c$ 对纳米富Cu相的形成起到抑制作用, 这种抑制作用随着Al元素的增加而变大; 结合经验公式做出 $Al_xCuMnNiFe$ 高熵合金富Cu相的屈服强度随时效时间的变化曲线, 得到峰值屈服强度的时效时间和合金体系, 可以为时效工艺提供参考.

关键词: 相场法, 高熵合金, 富Cu相, 弹性能**PACS:** 61.82.Bg, 02.70.-c, 05.70.Ce, 64.60.-i**DOI:** 10.7498/aps.72.20222439

1 引言

高熵合金 (high entropy alloy, HEA) 最早定义为具有 5 种或 5 种以上元素 (每种元素在 5%—35% 之间) 的合金材料, 具有高的混合熵, 可以形成体心立方 (BCC)、面心立方 (FCC)、密排六方 (HCP) 等简单的固溶体结构^[1-3], 具有高强度、高塑性、高耐磨性以及高的抗腐蚀性^[4-7]. 长期以来人们一直关注高熵合金形成的单相固溶体结构, 忽视了高熵合金相分离的过程, 研究表明高熵合金混合熵与混合焓之间的相互竞争, 导致其在熔炼或时效过程中表现出相分离 (包括调幅分解), 并有形成有序第二相沉淀的趋势^[8-10].

Cu 元素有促进凝固前液相分离的趋势, 可以在纳米尺度上析出形成纳米富 Cu 相. 根据 Dabrowa 等^[10]的研究, 添加 Cu 元素会提升 $CoCrFeMoNiCu_x$ 高熵合金的强度, 主要原因是 Cu 元素有较大正混合焓, 可以与许多金属元素形成弱键^[11], 使其易于偏析到枝晶间区域, 从而形成富 Cu 相. Xian 等^[12]进一步研究了 Cu 对 $CrMnFeCoNiCu_x$ 高熵合金的影响, 发现微观组织会出现贫 Cu 枝晶和富 (Cu, Mn) 枝晶, 均匀弥散分布的纳米富 Cu 相会阻碍位错运动, 显著提高屈服强度和硬度, 因此, 研究人员对高熵合金中富 Cu 相与不同元素的作用以及多尺度相分离产生了兴趣.

多尺度分解会导致复杂的有序和无序固溶相的混合, Borkar 等^[13]通过多种实验分析方法研究

* 国家自然科学基金 (批准号: 52074246, 22008224, 52275390, 52205429, 52201146)、国防基础科研项目 (批准号: JCKY2020408B002, WDZC2022-12)、山西省重点研发项目 (批准号: 202102050201011, 202202050201014) 和山西省研究生创新项目 (批准号: 2021Y592) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

$\text{Al}_2\text{CuCrFeNi}_2$ 高熵合金铸态组织的分级演化过程, 发现在凝固过程中 $\text{Al}_2\text{CuCrFeNi}_2$ 高熵合金会形成 $\text{B}_{2\text{e}}$ (有序 BCC 相) 和 β_{e} (无序 BCC 相) 的两相混合物, 随后 $\text{B}_{2\text{e}}$ 相分解为 $\text{B}_{2\text{f}}$ 、板条状 Cu 颗粒、球状 Cu 颗粒和少量的二元 FeCr 的 β_{f2} , β_{e} 相进一步分解为 Cu/ $\text{B}_{2\text{s}}$ 的核/壳复合纳米颗粒, 而 Cu 元素则充当了 $\text{B}_{2\text{s}}$ 的异质形核点, 同样在 FCC 基 $\text{Al}_{0.3}\text{CuFeCrNi}_2$ 高熵合金的微观组织中^[14], Cu 元素也充当 $\text{L}_{12}(\gamma')$ 的异质形核点, 形成富 Cu 相和有序的 $\text{L}_{12}(\gamma')$ 析出相, 可以看出 Cu 元素对有序的 B2 相有促进作用; 在含有 Mn 元素的铸态 CrFeNi $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 高熵合金, Shim 等^[15] 发现了其具有三种微观结构, BCC 的 FeCr 相, FCC 的富 FeCrNi 针状相以及更小的 FCC 的富 CuMnNi 针状相, 三种结构的析出相使得该合金有优异综合力学性能, 兼具抗拉强度和延展率 (1.02 GPa/28%), 因此复杂的有序相和无序相的结合可以使得合金具有优异的综合力学性能. Al 元素的原子半径较大, 可以导致从紧密堆积的 FCC 结构向松散堆积的 BCC 结构的转变, 同时 Al 和 Ni 元素还可以形成有序相, 提高合金的强度; Mn 元素可以稳定 BCC 结构, 抑制 Cu 向枝晶间区的偏析, 提高合金韧性^[15]. 因此, 在高熵合金体系中主要分为两种元素, FCC 相形成元素 Cu, Mn, Ni, Co 以及 BCC 相形成元素 Al, Cr, W, V, Ti, 因为 Co 元素较为昂贵, 故本文参考抗腐蚀性能较好的 FeCuMnNiCr^[7] 高熵合金, 利用过渡族团簇模型设计了有序无序共存的且性价比高的 FeCuMnNiAl 高熵合金.

通过实验来揭示高熵合金微观组织演化规律已经是一种资源密集型方法, 而利用相场建模对高熵合金的微观结构的演变进行定量模拟可以显著降低实验负担, 为合金设计提供可持续的框架^[16]. 相场法可以用于模拟凝固过程的枝晶生长、晶粒取向转变以及析出相的形貌演变, 在处理多种类型的微观结构变化中已成为一种强大的计算方法^[17–27]. 目前高熵合金的相场模型可以模拟位错运动、有序无序转变、不同结构的相变路径以及晶格错配度调控析出相形貌^[28–32], Zeng 等^[28] 利用相场位错动力学模型 (phase field dislocation dynamics, PFDD) 研究 FCC 基高熵合金在 0 °C 下位错运动, 推导出层错界面宽度对合金屈服强度的影响; Kadirvel 等^[29] 利用相场法根据自由能变化设计了耐火高熵合金 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 微观组织相变路径 (phase

transformation pathway, PTP), 结合不同参数分别模拟了有序基体析出无序相和无序基体析出有序相两种不同的结果, 为模拟不同有序无序相奠定基础. Zuo 等^[30] 将 CALPHAD 数据库的热力学和动力学信息拟合成分相关的吉布斯自由能密度数据开发了一种新的形式的相场模型, 该方法成功模拟了 (Al)CrFeNi 中熵合金中 FCC 到 BCC 相变过程, 为基于相场模拟的 HEA/MEA 微观结构优化铺平道路. Li 等^[31] 和 Coutinho 等^[32] 则结合实验验证了 BCC/B2 相的三种共格结构, 根据不同参数的模拟结果讨论了错配度对析出相形貌的影响. 相场模拟可以帮助我们更好地观察形核长大的动态过程, 从热力学能量角度解释相变过程, 有助于增进我们对相变机理的理解.

本工作基于课题组之前的工作^[33–36], 引入相场方法来模拟 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金富 Cu 相的演变, 包括富 Cu 相的偏聚, 长大及粗化过程, 结合元素之间的混合焓验证模拟结果的合理性. 在讨论部分, 根据四个体系的相场模拟结果, 分析 Al 元素对纳米富 Cu 相的形成过程, 统计三个体系不同时间段富 Cu 相的体积分数、数量密度和平均颗粒半径, 结合经验公式得出富 Cu 相的屈服强度随时效时间的演化曲线, 可以为时效工艺提供参考.

2 合金成分及相场模型

2.1 合金成分

$\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金属于过渡族元素中的 Al-TM (transition elements, TM) 高熵合金体系^[37], 该体系主要由 Al 和过渡元素 TM (Mn, Fe, Cu, Ni, Co 等) 组成. 在 Al-TM 高熵合金体系采用团簇法——“团簇+连接原子”模型设计合金成分^[38], 根据 Al_2M_{14} 团簇公式设计了如表 1 的合金体系^[39], 其中 M 中元素 Cu, Fe, Mn, Ni 的比例为 1.5:1.5:1:1, 合金元素成分具体含量如表 1 所列.

表 1 合金元素成分的原子百分含量 (单位: %)
Table 1. Atomic percent of alloying element composition (unit: %).

Alloy system	Al	Cu	Mn	Ni	Fe
$\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}$	7.4	27.8	18.5	18.5	27.8
$\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}$	9.2	27.2	18.2	18.2	27.2
$\text{Al}_{0.6}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}$	10.8	26.8	17.8	17.8	26.8
$\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}$	12.28	26.36	17.5	17.5	26.36

2.2 相场模型

相场法 (phased field method, PFM) 是一种通过界面的连续扩散来控制相分离过程的模拟方法 [26,40,41], 相变过程一般由总自由能来驱动, 其中包括化学能、界面能、弹性能、塑性能和内磁能等 [42]. 经典的 Cahn-Hilliard(C-H) 非线性扩散模型是从二元合金系统中的调幅分解发展而来, 用来描述守恒浓度场, 具体表达如 (1) 式 [34,43], 用 $c_i(\mathbf{r}, t)$ 表示守恒场的成分变化, $i = 1, 2, 3, 4, 5$ 分别代表 Fe, Cu, Mn, Ni, Al 元素, 其中 Fe 的浓度 $c_1 = 1 - c_2 - c_3 - c_4 - c_5$. \mathbf{r} 表示空间中的某一位置, t 表示某一时刻的时间; ∇^2 表示拉普拉斯算子; $\xi_{c_i}(\mathbf{r}, t)$ 表示浓度的热噪声项.

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot M_{ij} \cdot \nabla \cdot \frac{\partial F}{\partial c_i(\mathbf{r}, t)} + \xi_{c_i}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

$$M_{ij} = \sum_k (\delta_{ik} - c_i)(\delta_{jk} - c_j) c_k M_k, \quad (1a)$$

$$D_i^\phi = D_i^{0,\phi} \exp\left(\frac{-Q_i^{0,\phi}}{RT}\right), \quad (1b)$$

$$F = F_{\text{ch}} + F_{\text{el}}. \quad (1c)$$

M_{ij} 表示合金元素的化学迁移率 [44,45], 由 (1a) 式列出, 其中 $i = j = 2, 3, 4, 5, k = 1, 2, 3, 4, 5$, 如果 $i = k, j = k, \delta_{ik} = \delta_{jk} = 1$, 否则 $\delta_{ik} = \delta_{jk} = 0$. 元素 k 的原子迁移率和元素扩散系数有关 [46] $M_k = D_k^\phi / RT$, R 为理想气体常数, T 为热力学温度; $D_i^\phi(T)$ ($\phi = \alpha, \gamma$) 由 (1b) 式列出, 表示是合金元素 i 在 α 和 γ 相中的扩散系数, 其中 $D_i^{0,\phi}$ ($\phi = \alpha, \gamma$) 是合金元素 k 在 α (BCC) 和 γ (FCC) 相中的频率因子; $Q_i^{0,\phi}$ ($\phi = \alpha, \gamma$) 是合金元素 i 在 α (BCC) 和 γ (FCC) 相中扩散激活能, 各组分的频率因子和扩散激活能如表 2 所列.

表 2 合金元素的频率因子和扩散激活能 [52]

Table 2. Frequency factor and activation energy of alloying elements.

Alloy elements		Cu	Mn	Ni	Al
$D_i^{0,\varphi} / (10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	α (BCC)	4.70	14.90	14.00	53.50
	γ (FCC)	4.30	1.78	1.08	2.20
$Q_i^{0,\varphi} / (10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$	α (BCC)	2.44	2.63	2.64	2.71
	γ (FCC)	2.80	2.64	2.73	2.67

$D_i^{0,\varphi}$ -frequency factor; $Q_i^{0,\varphi}$ -diffusion activation energy

与 C-H 方程不同, Allen-Cahn(A-C) 方程为非守恒场, 用结构序参量 $\eta(\mathbf{r}, t)$ 来代表析出相结构

转变, A-C 方程由 (2) 式所示 [47]:

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L_\eta \frac{\partial F}{\partial \eta(\mathbf{r}, t)} + \xi_\eta(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

$\eta(\mathbf{r}, t)$ 表示体系中 BCC 结构 α 相和 FCC 结构 γ 相空间分布, 取值范围为 $0 < \eta < 1$, $\eta = 0$ 时表示 α 相, $\eta = 1$ 时表示 γ 相; $\xi_\eta(\mathbf{r}, t)$ 表示结构序参量的热噪声项; L_η 是表征 α 相和 γ 相之间的相变动力学系数, 设为常数;

总自由能如 (1c) 式所示, 由化学自由能和弹性能组成, 化学自由能 F_{ch} 由 (3) 式给出 [28]:

$$F_{\text{ch}} = \int_V \left\{ [1 - h(\eta)] G_C^\alpha(c_i(\mathbf{r}, t), T) + Wg^2(\eta) + h(\eta) G_C^\gamma(c_i(\mathbf{r}, t), T) + \sum_{i=1}^5 \frac{1}{2} \kappa_c (\nabla c_i)^2 + \frac{1}{2} \kappa_\eta (\nabla \eta)^2 \right\} d\mathbf{v}, \quad (3)$$

$$G_i^\varphi\{c_i(\mathbf{r}, t), T\} = \sum_i G_i^{0,\varphi} c_i + G^{E,\varphi} + RT \sum_i c_i \ln c_i, \quad (3a)$$

$$G^{E,\varphi} = \sum_i \sum_{j>i} L_{i,j}^\varphi c_i c_j + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} L_{i,j,k}^\varphi c_i c_j c_k, \quad (3b)$$

$$h(\eta) = \eta^2 (3 - 2\eta), \quad (3c)$$

$$g(\eta) = \eta (1 - \eta), \quad (3d)$$

式中, $G_C^\alpha\{c_i(\mathbf{r}, t), T\}$ 和 $G_C^\gamma\{c_i(\mathbf{r}, t), T\}$ 分别代表了 α 和 γ 相的 Gibbs 自由能, 由 (3a) 式所示, 包括简单机械混合自由能 $G_i^{0,\varphi} c_i$, 超额自由能 $G^{E,\varphi}$ 以及理想混合熵自由能 $RT \sum_i c_i \ln c_i$; 超额自由能 $G^{E,\varphi}$ [48,49] 由 (3b) 式给出, $L_{i,j}^\varphi$ 和 $L_{i,j,k}^\varphi$ 分别相 φ ($\varphi = \alpha, \gamma$) 的二元和三元相互作用参数, 具体值由附录列出, R 是理想气体常数, 取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $\varepsilon_0(c_i)$ 是由成分不均匀性引起的无应力本征应变, 由 (3c) 式表示, $h(\eta)$, $g(\eta)$ 是两个插值函数 [51], 分别由 (3c) 式和 (3d) 式表示, $Wg^2(\eta)$ 表示 BCC 相和 FCC 相之间的相变势垒; $\sum_{i=1}^5 \frac{1}{2} \kappa_c (\nabla c_i)^2$ 和 $\frac{1}{2} \kappa_\eta (\nabla \eta)^2$ 分别是成分和结构序参数的梯度自由能; 系数 κ_c , κ_η 为成分场和序参数场的梯度自由能系数, 设为常数.

弹性应变能由 (4) 式给出 [53,54]:

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) dV = \frac{1}{2} \int_V C_{ijkl}(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^{\text{el}}(\mathbf{r}) dV, \quad (4)$$

$$C_{ijkl}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(C_{ijkl}^m(\mathbf{r}) + C_{ijkl}^p(\mathbf{r}) \right) + \Delta C_{ijkl}(\mathbf{r}) \Delta c, \quad (4a)$$

$$\varepsilon_{ij}^{\text{el}} = \varepsilon_{ij}^a + \delta\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0, \quad (4b)$$

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}, t) = \delta_{kl} \sum_{i=2}^5 \varepsilon_i^0 (c_i(\mathbf{r}, t) - c_i^0), \quad (4c)$$

$$\sigma_{ij}^{\text{el}} = (C_{ijkl}^0 + \Delta C_{ijkl} \Delta c) (\varepsilon_{ij}^a + \delta\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0). \quad (4d)$$

在(4)式中, F_{el} 为弹性作用能, \mathbf{r} 为空间位置矢量; $\sigma_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r})$ 为弹性应力; $\varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r})$ 为弹性应变; $C_{ijkl}(\mathbf{r})$ 为弹性模量张量; 在考虑弹性不均匀作用时, 弹性模量如(4a)式所示, 其中, $C_{ijkl}^m(\mathbf{r})$ 为基体相的弹性模量张量, $C_{ijkl}^p(\mathbf{r})$ 为析出相的弹性模量张量; $\Delta C_{ijkl}(\mathbf{r})$ 为析出相与基体相之间弹性模量张量的差值. $\Delta c = c - c_0$, c_0 为初始浓度, c 为某一时刻的浓度. $\frac{1}{2} \left(C_{ijkl}^m(\mathbf{r}) + C_{ijkl}^p(\mathbf{r}) \right)$ 是基体相与析出相的平均弹性模量, 用 C_{ijkl}^0 表示. 根据 Khachaturyan 理论, 在外加载荷状态下, 均匀应变由外加应变表示, 此时弹性应变由(4b)式表示, 其中, ε_{ij}^a 是外加应变; $\delta\varepsilon_{ij}$ 表示内部非均匀应变, ε_{ij}^0 为由于成分不均匀所引起的本征应变^[50], 由(4c)式表示, ε_i^0 为合金中 i 与 Fe 的晶格失配确定的常数, 称为晶格错配系数, 可以通过关系式 $\varepsilon_i^0 = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dc_i} \right)$ 得到, c_i^0 为 i 元素的初始浓度; 根据线性胡克定律, 弹性应力最后写为(4d)式的形式.

将(4c)式带入到(4)式中得到弹性能的表达式为

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \int_V (C_{ijkl}^0 + \Delta C_{ijkl} \Delta c) (\varepsilon_{ij}^a + \delta\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0) \varepsilon_{kl}^{\text{el}}(\mathbf{r}) dV. \quad (5)$$

在本模型中, 因为析出相主要为纳米富 Cu 相, 基体与析出相都为立方晶系, 因此, 假设 Mn, Ni, Al 与基体相的弹性常数保持一致, 通过查阅文献, 弹性常数如表 3 所列.

将(3)式和(5)式分别带入(1)式和(2)式中, 利用半隐式傅里叶谱方法进行求解, 基于求解的方程建立了三维演化模型, 模拟参数进行无量纲处理. 本模拟网格数 $Nx = Ny = Nz = 64$, t^* 为无量纲的时间步长. 相场模型参数在表 3 中列出.

3 模拟结果及分析

在初始浓度场中加入一个量级为 $[-0.001, 0.001]$

的随机热涨落来诱导相变, 根据表 3 的模型参数进行三维相场模拟. $\text{Al}_{0.7}\text{CuMnNiFe}$ 体系的模拟结果如图 1 所示, 图 1(a1)—(a5) 代表了 Cu 的析出演化过程, 其中不同色标表示不同的浓度分布, 图 1(b1)—(b5)、图 1(c1)—(c5)、图 1(d1)—(d5) 和图 1(e1)—(e5) 分别代表了在析出过程中 Fe, Mn, Ni, Al 元素随析出相的分布状态, (1)—(5) 分别表示无量纲时效时间 t^* 为 1000, 5000, 10000, 15000 和 20000; 由图 1(a1)—(e1) 可以发现, 在 $t^* = 1000$, 由于初始的噪声起伏下, 富 Cu 颗粒已经聚集如图 1(a1) 绿色球状区域, 同时, Fe, Mn, Ni, Al 在 Cu 相周围也相继聚集如图 1(b1)—(e1) 绿色、蓝紫色和橘黄色区域. 图 2 是随时效时间变化的能量, 如图 2(b) 中红色画圈部分初始噪声相的

表 3 相场模型参数
Table 3. Phase field parameters.

Parameter type	Parameter	Value	Unit
Cahn-Hilliard model ^[55]	κ_c	5.0×10^{-15}	$\text{J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
	κ_η	1.0×10^{-15}	$\text{J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
	Y	2.14×10^{11}	Pa
	V_m	7.09×10^{-6}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
	W	5.0×10^3	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Elasticity constant ^[56]	T	823	K
	C_{11}^m	228	GPa
	C_{12}^m	132	GPa
	C_{44}^m	116.5	GPa
	C_{11}^p	169	GPa
	C_{12}^p	122	GPa
Lattice misfit coefficient ^[55]	C_{44}^p	75.3	GPa
	$\varepsilon_{\text{Cu}}^0$	3.29×10^{-2}	
	$\varepsilon_{\text{Mn}}^0$	5.22×10^{-4}	
	$\varepsilon_{\text{Ni}}^0$	4.75×10^{-4}	
Simulation parameters	$\varepsilon_{\text{Al}}^0$	1.64×10^{-4}	
	dx	1	nm
	dy	1	nm
	dz	1	nm
	Δt	0.01	

κ_c, κ_η -gradient energy coefficient; Y -average stiffness; V_m -molar volume; W -structural transformation barriers; $C_{11}^m, C_{12}^m, C_{44}^m$ -elastic constant of the matrix phase; $C_{11}^p, C_{12}^p, C_{44}^p$ -elastic constant of the precipitated phase; $\varepsilon_i^0 (i = \text{Cu, Mn, Ni, Al})$ - lattice misfit coefficients of Cu, Mn, Ni, Al; dx, dy, dz unit length of simulated meshes; Δt -unit time step

浓度起伏值会使得界面能有个先增大后减少的趋势. 整个相变过程都是自由能驱动进行, 在富

Cu 析出沉淀过程中, 系统的总自由能是下降的 (图 2(a) 黑色曲线).

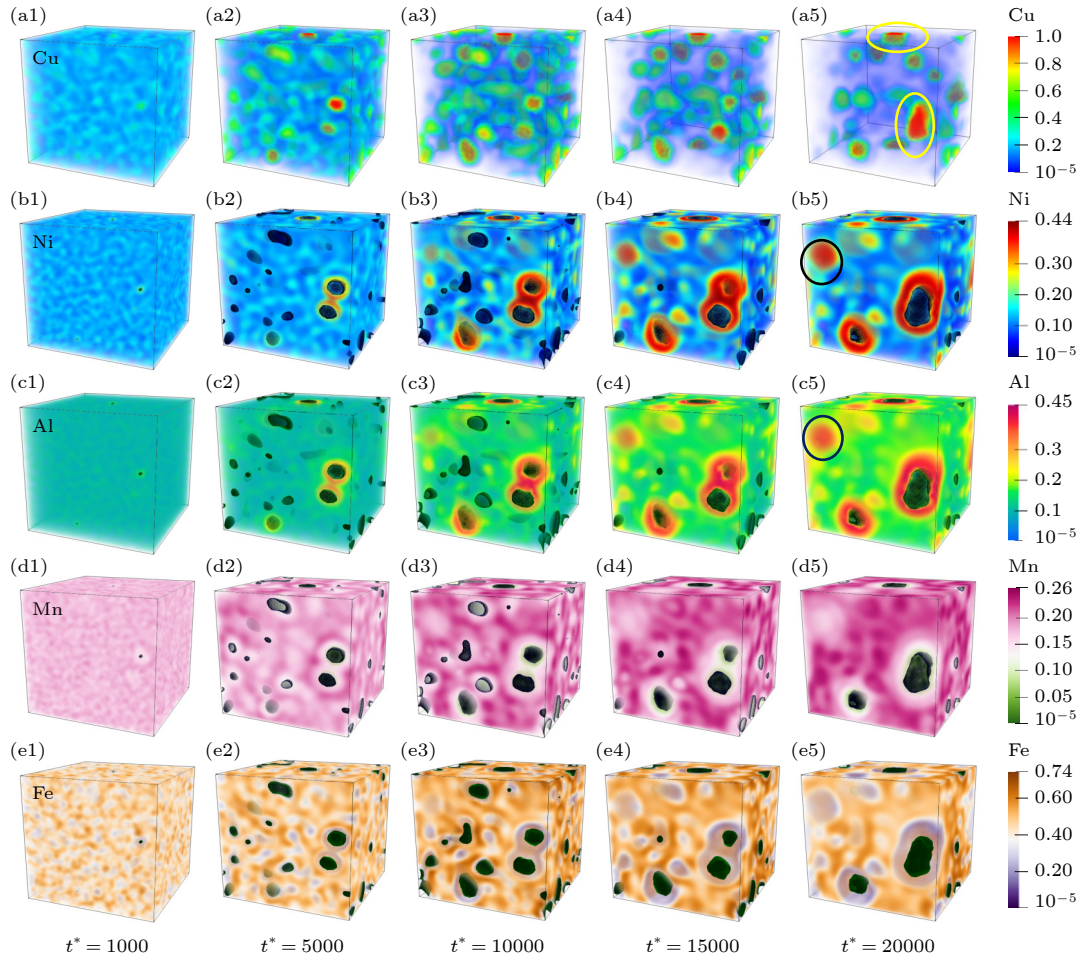


图 1 时效温度为 823 K 时 $\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ 高熵合金三维形貌演化图 (a)–(e) 分别表示元素 Cu, Ni, Al, Mn, Fe 元素以及序参量的形貌; (1)–(5) 表示不同演化时间

Fig. 1. Evolution of three-dimensional morphology of $\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ high entropy alloys at aging temperature of 823 K: (a)–(e) The morphology of elements Cu, Ni, Al, Mn, Fe and order parameters, respectively; (1)–(5) indicates different evolution times.

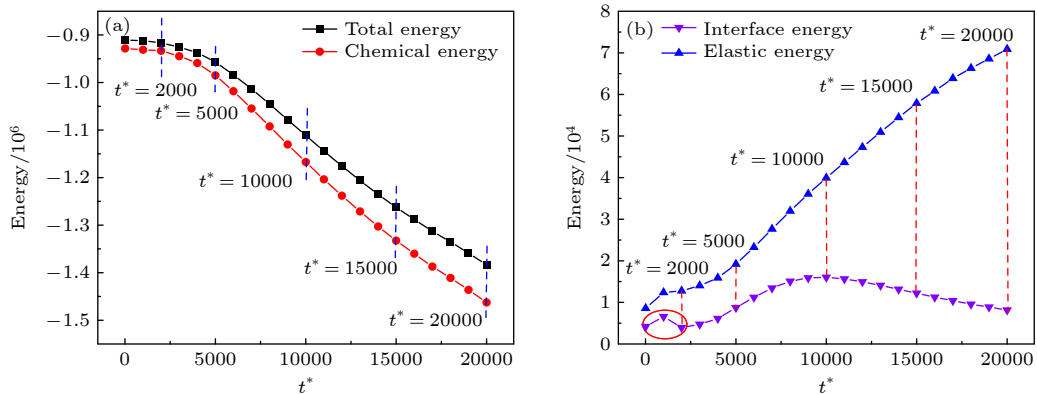


图 2 时效温度为 823 K 时 $\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ 高熵合金在时效过程中 (a) 总自由能与化学自由能 (b) 弹性能与界面能随时间的变化曲线

Fig. 2. Curves of (a) total free energy and chemical free energy (b) elastic energy and interfacial energy with time during aging of $\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ high entropy alloy at aging temperature of 823 K.

析出相体积与形状变化因受周围母相的约束,新相与母相会产生弹性应力和应变场,进而产生弹性应变能^[34],如图2(b)蓝色曲线所示,在所有演化过程中,弹性能均为正,并且时效过程中弹性能呈增大趋势,因此在相变过程中,弹性能和界面能一样会抵消部分相变驱动力,富Cu相是硬质软粒子,在弹性应力场的作用下,富Cu相会垂直或者平行于主应力方向排列,形成球状或者条状.在 $t^* = 5000$ 时,界面能的斜率最大,表明颗粒数量增多,为长大过程,由于弹性能的影响,富Cu颗粒与轴向相互垂直偏聚并长大,形成球状或者短棒状结构,如图1(a2)所示,红色表示Cu浓度较高.

高熵合金元素含量很高,元素之间相互作用会阻碍元素扩散,即产生迟滞扩散效应^[1,2,4,37,57],在富Cu相长大过程中,NiAl元素在贫Cu区聚集为球状,而在富Cu区聚集为壳体,如图1(b2)和图1(c2),Mn,Fe元素则是均匀分布在NiAl外侧形成壳体状.在 $t^* = 10000$ 时(图2(b)),界面能不在增长,开始有下降趋势,表明颗粒数量减少,长大过程基本结束,富Cu相开始粗化,在 $t^* = 10000$ 到 $t^* = 20000$ 期间界面能一直下降,此过程为粗化过程,在粗化过程中有两种趋势,一种是球状富Cu颗粒继续长大,另一种则是小颗粒合并长大如图1(a5)黄色圆圈所示,在这个过程中富Cu区的B₂-NiAl壳和FeMn壳继续变大,贫Cu区域的B₂-NiAl球则是正常长大,在贫Cu区会发生Mn“吞并”Cu颗粒的现象如图1(d5)蓝紫色Mn富集区.

为了进一步分析模拟结果,如图3(a)所示,以 $t^* = 20000$ 的三维模拟结果为基础,分别截取球状、环状B₂相,以及球状短棒状的富Cu相.图3(b)是单个球状富Cu相的三维元素分布图,图3(e)是沿中心轴的线扫的成分曲线,可以看出单个球状富Cu相颗粒直径约为15 nm,在富Cu区域,Cu含量为100%,在富Cu周围包围约10 nm的NiAl壳,NiAl含量最高为40%,元素含量比为1:1,为B₂壳,而Fe-Mn则分布在最外层,形成FeMn在最外侧,中间为B₂-NiAl壳,核心为Cu的球状纳米富Cu核壳结构.我们模拟的结果与文献报道的具有相似之处,由于Cu原子与Al,Fe,Ni等原子的结合能较小,因此在冷却过程中,Cu原子倾向于以团簇形式分离,这导致了这些FCC富Cu纳米析出相的形成^[10],模拟结果与Borkar等^[13]和Gwalani等^[14]的研究相似.图3(d)和图3(g)表示

的是短棒状的纳米富Cu相的形貌图和成分曲线,其形成机理与球状的类似.

图3(c)是贫Cu区的B₂-NiAl相,从模拟图中可以看出,NiAl为核心,FeMn为核壳,结合成分曲线(图3(f))分析可得在NiAl相富集的地方,Cu元素含量很少或者几乎没有,为进一步分析B₂相颗粒的形成原因,截取了B₂-NiAl球形颗粒随时间变化的三维演化图,并做出相应时刻的成分曲线,结果如图4所示.

图4(a)–(f)为不同时刻下B₂-NiAl相的三维形貌,图4(g)–(l)是相对应时刻的成分曲线(黑色箭头方向的线扫图).根据表4中各主元素间的混合焓可知,除了Al元素,Cu与其他3种元素的混合焓 ΔH_{mix} 均为正,Cu-Fe元素间的 ΔH_{mix} 值最大,为13 kJ/mol,表明Cu与其他4种元素均表现为不同程度的不相容性,Cu与Fe最难形成单一固溶体混合相^[58].由于Cu元素在4种元素中具有最大的偏析倾向,在相变过程中,Cu元素会从过饱和固溶体中偏聚形成富Cu相,所以在 $t^* = 1000$ 时,如图4(a)和图4(g)所示,在B₂-NiAl相的时效初期,Fe元素首先聚集有较大的成分波动,Cu则从Fe基体中析出,NiAl和Mn元素则只有较小的成分波动,且三种元素的成分波动趋势一致.在 $t^* = 3000$ 时,如图4(b)和图4(h),Ni-Al因为有最负混合焓,所以在起伏值不大,而Mn和Fe的混合焓居于中间,此时,Mn元素和Fe有相同的成分变化,并且FeMn富集,而NiAl和Cu则分布在外侧;在 $t^* = 5000$ 时,图4(i)黑圈部分,NiAl开始从FeMn相中析出,MnFe开始向周围扩散,Mn扩散的比Fe快,从 $t^* = 10000$ 时可以明显看出(图4(j)),此时核心为NiAl,Mn元素分布在最外侧,Fe则分布在中间.从 $t^* = 15000$ 到20000为粗化的过程,最后形成直径为12 nm的B₂-NiAl核壳结构,核心为NiAl,核壳为FeMn相(图4(f)和图4(l)).

4 讨论

4.1 Al元素对富Cu相析出过程的抑制作用

为了定量分析不同Al含量对Cu相析出过程的影响,统计了Al元素分别为0.4,0.5,0.6,0.7时富Cu析出相的数量密度(number density, N_v),体积分数(volume fraction, f),平均颗粒半径(average particle radius $\langle r \rangle$)如图5(a)–(c),为简化,用

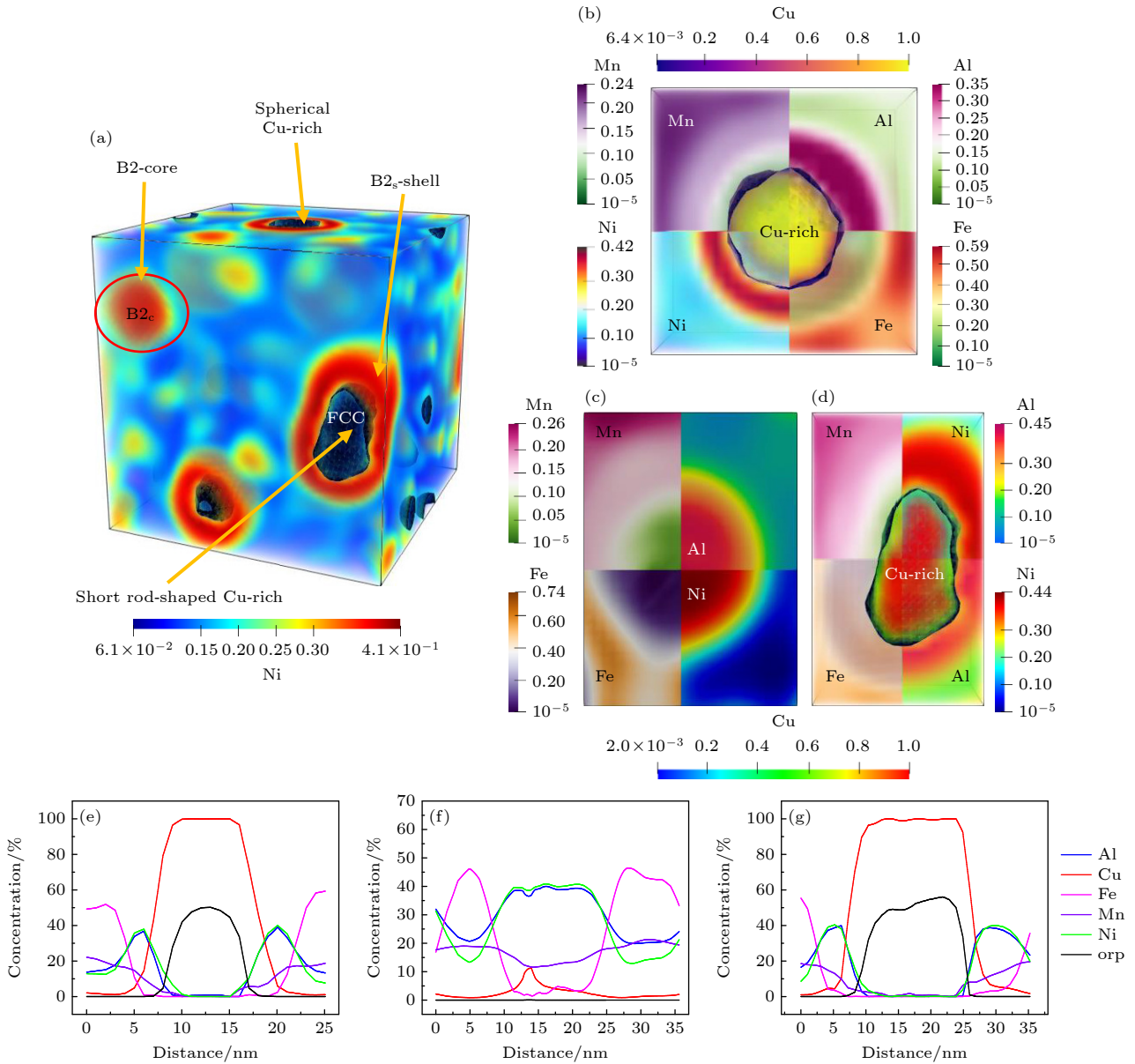


图 3 $t^* = 20000$ 时 $\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ 高熵合金形貌图 (a) Ni 的三维空间分布, 球状的 B2 相和环状的 B2 壳; (b) 球状富 Cu 相及周围元素分布; (c) 球状 B2 相及周围元素分布; (d) 短棒状的富 Cu 相及元素分布; (e) 球状富 Cu 相成分曲线; (f) 球状 B2 相成分曲线; (g) 短棒状富 Cu 相成分曲线

Fig. 3. Morphology of $\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ high-entropy alloy at $t^* = 20000$: (a) Three-dimensional spatial distribution of Ni, spherical B2 phase and annular B2 shell; (b) spherical Cu-rich phase and surrounding elemental distribution; (c) spherical B2 phase and surrounding elemental distribution; (d) short rod-like Cu-rich phase and elemental distribution; (e) spherical Cu-rich phase composition curve; (f) spherical B2 phase composition curve; (g) short rod-shaped Cu-rich phase composition curve.

$\text{Al}_{0.4}$ 表示 $\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ 高熵合金, 其他依次类推, 统计颗粒时将 Cu 浓度大于 0.6 的颗粒认为是富 Cu 颗粒。根据图 5(a) $\text{Al}_{0.4}$ 的曲线可以得出, 在早期的失稳分解 $t^* = 2000$ 以后开始出现颗粒 (图 6(a1)—(a4)), 然后颗粒密度迅速上升; 在 $t^* = 6000$ 时颗粒数量密度值达到峰值, 此过程为富 Cu 相的长大时期, 形貌图如图 6(a2) 所示, 在 $t^* = 6000$ 以后数量密度明显下降, 因为较小的富 Cu

相颗粒能量高, 大的富 Cu 相颗粒能量低, 根据能量越低越稳定原则, 小颗粒逐渐被大颗粒合并, 即 Ostwald 熟化机制, 此过程为粗化过程^[60], 直到 $t^* = 12000$ 后下降趋势才开始平缓; $\text{Al}_{0.5}$ 和 $\text{Al}_{0.6}$ 的总体趋势与 $\text{Al}_{0.4}$ 大致相同, 但是, 随着 Al 含量的增加, 富 Cu 相数量密度到达峰值的时间延迟, $\text{Al}_{0.5}$ 体系在 $t^* = 6000$ 时到达峰值, 而 $\text{Al}_{0.6}$ 在 $t^* = 8000$ 时才到达峰值, 并且峰值数量密度呈下降趋势, 即

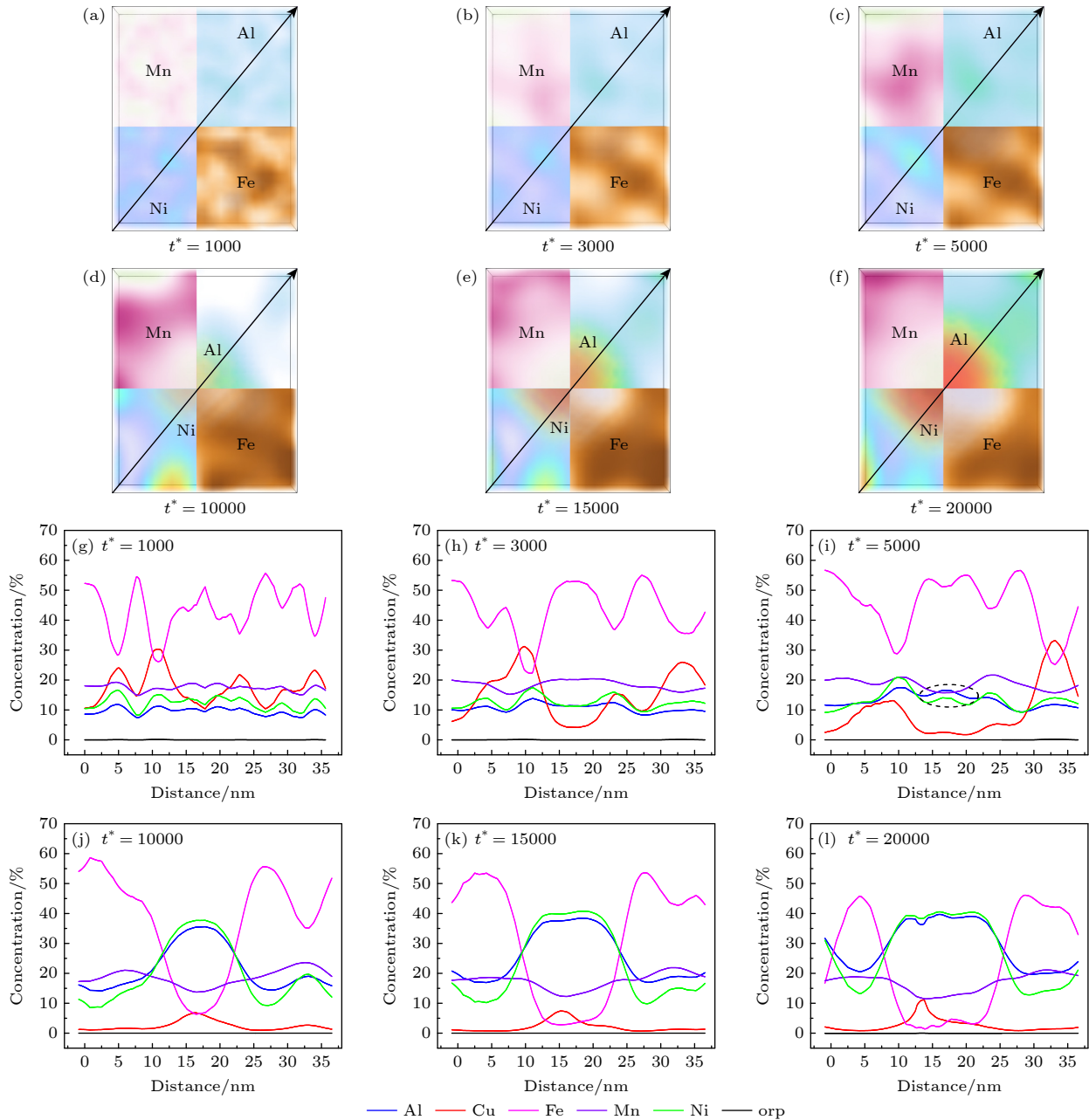


图 4 在时效温度为 823 K 时 $\text{Al}_{0.6}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ 高熵合金 B2-NiAl 演化图 (a)–(f) B2-NiAl 相不同元素不随时间变化得三维演化图; (g)–(l) 相对应时刻的成分曲线

Fig. 4. The evolution of $\text{Al}_{0.6}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ high-entropy alloy B2-NiAl at an aging temperature of 823 K: (a)–(f) The three-dimensional evolution of different elements of B2-NiAl phase without changing with time; (g)–(l) the composition curves obtained at the corresponding time.

表 4 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 中各元素的 ΔH_{mix} [59] (单位: kJ/mol)

Table 4. ΔH_{mix} between elements in $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ alloy (unit: kJ/mol).

Alloy elements	Al	Cu	Mn	Ni	Fe
Al	—	-1	-19	-22	-11
Cu	-1	—	4	4	13
Mn	-19	4	—	-8	0
Ni	-22	4	-8	—	-2
Fe	-11	13	0	-2	—

随着 Al 含量的增加, 富 Cu 相析出数量减少; $\text{Al}_{0.7}$ 体系就更为明显, 在 $t^* = 15000$ 时才达到峰值数量密度 (开始粗化), 并且数量密度的大小下降了很多, 只有 $4.043 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, 说明 Al 抑制了富 Cu 相的偏聚, 分析原因, Al 原子的半径大, 容易富集在晶粒间, Al-Ni 的混合焓较低, 两个原子的结合力强, Ni 原子容易被 Al 原子吸引, 从而可能形成 NiAl 壳, 形成的 NiAl 壳 [61] 会阻碍富 Cu 相的偏聚和长大。

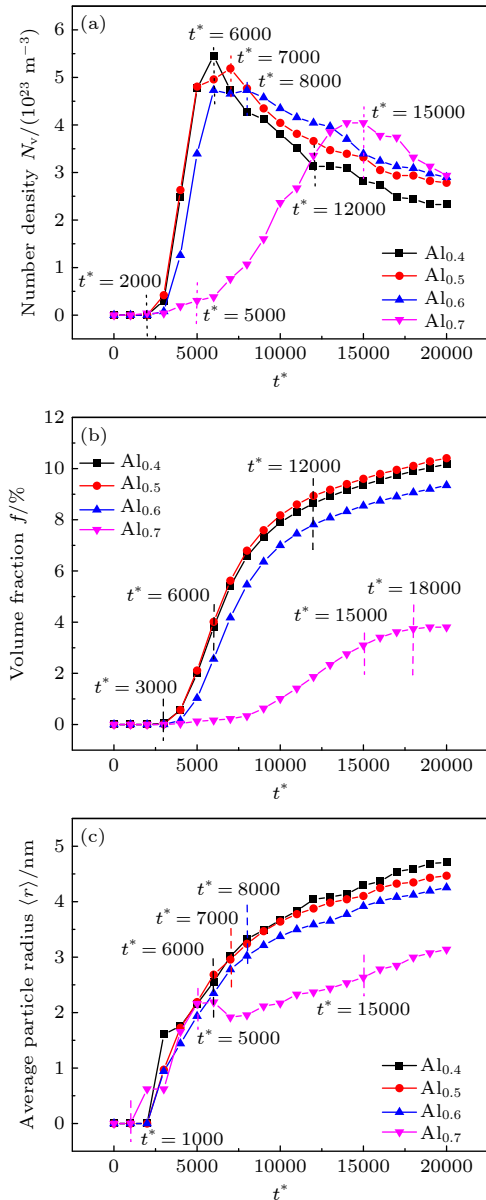


图 5 不同 Al 含量下 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金 (a) 数量密度随时间变化; (b) 体积分数随时间变化; (c) 平均颗粒半径随时间变化

Fig. 5. Variation of (a) number density, (b) volume fraction and (c) average particle radius with time for $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloys with different Al contents.

图 5(b) 是体积分数与时效时间的曲线, 根据 $\text{Al}_{0.4}$ 的体积分数可以得出, 在 $t^*=6000$ 后体积分数斜率开始变缓, 说明为粗化过程, 而在 $t^*=12000$ 时体积分数趋于平缓, 表明富 Cu 相达到稳定状态, 尺寸基本不在变化, 其过程与数量密度分析的一致. 轴向对比分析发现随着 Al 元素的增加, 体积分数呈下降趋势, 进一步说明 Al 抑制了纳米富 Cu 相偏聚长大以及粗化过程.

在图 5(c) 中, 很明显, 曲线可分为三个不同阶

段. 第一阶段为早期相分离阶段, 其中四个体系的 $\langle r \rangle$ 保持不变 ($\langle r \rangle=0$), 因为合金元素在系统中随机分布, 偏析程度较低, 还未聚集成颗粒. 其次, 在第二阶段 $\langle r \rangle$ 曲线迅速上升, 这一阶段为富 Cu 相长大阶段, 在这一阶段中, 这一过程与图 5(a) 的曲线相对应, $\text{Al}_{0.4}$, $\text{Al}_{0.5}$, $\text{Al}_{0.6}$ 三个体系的体积分数分别在 $t^*=6000, 7000, 8000$ 时进入粗化过程. 对比四个体系可以发现 $\text{Al}_{0.7}$ 体系在 $t^*=1000$ 时就已经开始有 Cu 颗粒富集, 可能原因是 Al 和 Ni 在形成 B2 相时先导致 FeMn 元素聚集, 从而导致 Cu 快速从 Fe 中析出, 即 Al 元素增多会加快 Cu 的初始偏聚 (图 4(g)). 还有一个特别的地方是 $\text{Al}_{0.7}$ 体系在 $t^*=5000$ 后出现富 Cu 平均颗粒半径减小的情况, 即在形核长大过程中出现颗粒溶解消散情况, 对比图 4(g) 和图 4(i) 可以得出结论, 在 B2-NiAl 相开始形成时, 会导致先前出现的 Cu 颗粒消散, 出现贫 Cu 区.

第三阶段是最后一个阶段, 即稳态粗化阶段, 较大颗粒单独长大或与周围颗粒合并, 较小颗粒消失. $\text{Al}_{0.4}, \text{Al}_{0.5}, \text{Al}_{0.6}$ 三个体系的粗化阶段相差不大, 但 $\text{Al}_{0.7}$ 明显粗化的时间变短, 原因可能是较多的 B2-NiAl 相以及 B2-NiAl 环阻碍了纳米富 Cu 的粗化, 且 Al 含量越高, 阻碍作用越大.

图 6 是四个合金体系达到初始形核以及各自达到数量密度的三维形貌, 对比图 6(a1)、图 6(b1)、图 6(c1) 和图 6(d1) 可得, 在初始偏聚形核时, $\text{Al}_{0.7}$ 体系有红色的纳米富 Cu 相, 表明在初始时就已经有富 Cu 颗粒的形成, 然后在到达峰值密度 (开始粗化) 之前, 已经有小颗粒消失, 出现贫 Cu 区, 此结论与体积分数得出的结论相同. 对比各自体系到达峰值密度的模拟图 (图 6(a2), 图 6(b3), 图 6(c4), 图 6(d5)) 可以看出 Al 元素对纳米富 Cu 相的影响主要分为两种, 一种是阻碍 Cu 的长大, 表现为 Cu 浓度下降, 另一种是促使 Cu 颗粒的消失, 使得数量密度下降 (图 6(d5)).

4.2 纳米富 Cu 相屈服强度计算

根据第二相阻碍位错运动的经验公式, 对所模拟的富 Cu 相进行了力学性能的计算. 当析出相颗粒半径较小时 ($r \leq 2 \text{ nm}$), 位错表现为切过第二相粒子, 其强化效应可以分为共格强化、化学强化和模量强化三种 [62]. 当富 Cu 相的半径大于 2 nm 时, 富 Cu 相与位错的交互作用转变为奥罗

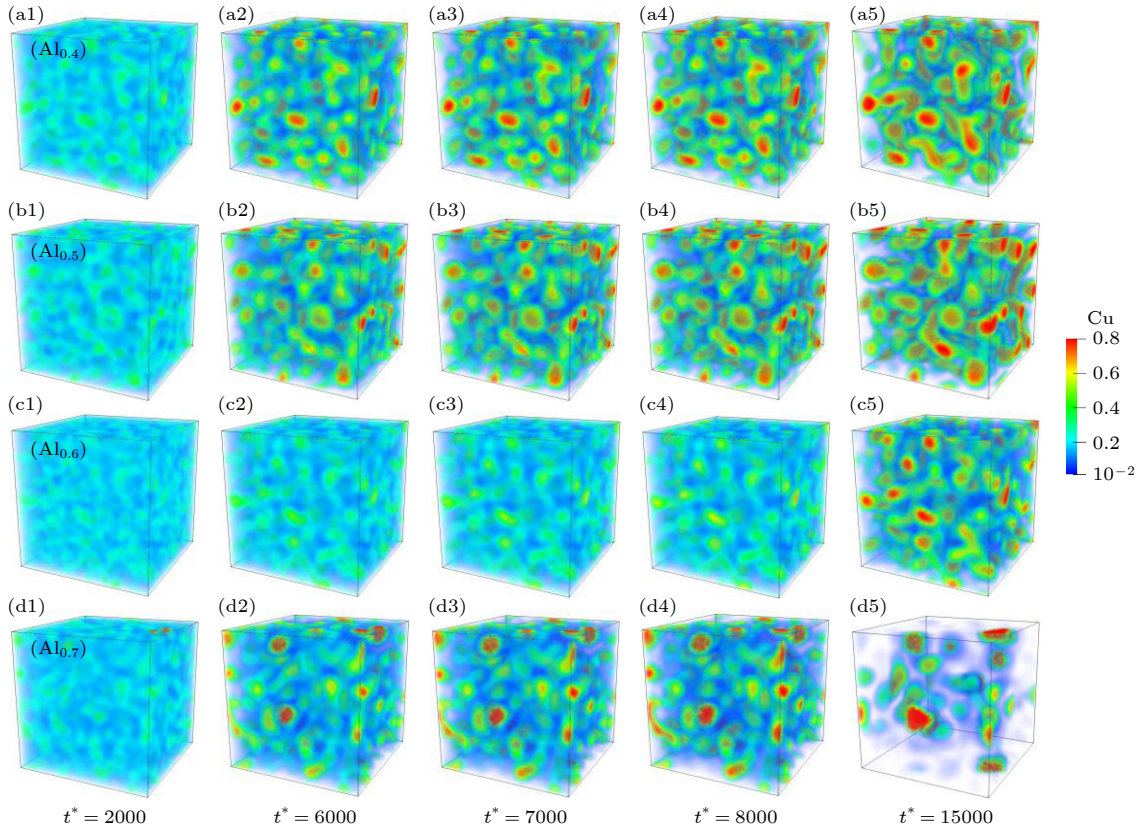


图6 不同合金体系在随时间变化的三维模拟图 (a)–(d) 表示 $\text{Al}_{0.4}$, $\text{Al}_{0.5}$, $\text{Al}_{0.6}$, $\text{Al}_{0.7}$ 四个体系. (1)–(5) 分别表示开始形核时间以及四个体系到达峰值数量密度的时间

Fig. 6. Three-dimensional simulations of different alloy systems over time, (a)–(d) for $\text{Al}_{0.4}$, $\text{Al}_{0.5}$, $\text{Al}_{0.6}$, and $\text{Al}_{0.7}$, respectively; (1)–(5) for the start of nucleation and the time to peak number density for the four systems, respectively.

万绕过机制 (Orowan)^[61]:

$$\sigma_s = \begin{cases} \Delta\sigma_{\text{Coherency}} + \Delta\sigma_{\text{Chemical}} + \Delta\sigma_{\text{Modulus}}, & r \leq 2 \text{ nm}, \\ \Delta\sigma_{\text{Orowan}}, & r > 2 \text{ nm}. \end{cases} \quad (6)$$

共格强化是由于富 Cu 相与基体的共格失配引起的弹性应力场使得的屈服强度升高, 第二相颗粒被剪切后新的颗粒与基体界面区域会产生化学强化, 而模量强化是由于富 Cu 相与基体位错线能量差异引起的, 三种强化方式的公式如下^[63]:

$$\Delta\sigma_{\text{Coherency}} = 4.1MG\varepsilon^{\frac{3}{2}}f^{\frac{1}{2}}\left(\frac{R}{b}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

$$\Delta\sigma_{\text{Chemical}} = \frac{2M}{bLT^{\frac{1}{2}}} \cdot (\gamma_{\text{interfacial}}b)^{\frac{3}{2}}, \quad (8)$$

$$\Delta\sigma_{\text{Modulus}} = M\frac{Gb}{L} \left[1 - \left(\frac{E_p}{E_m} \right)^2 \right]^{\frac{3}{4}}, \quad (9)$$

其中 M 是 Taylor 因子, $M = 3$; G 是 $\alpha\text{-Fe}$ 的剪切模量, $G = 80 \text{ GPa}$; ε 是共格应变变量, $\varepsilon \approx 1.5|\delta|$, δ 为第二相与基体之间的错配度, 富 Cu 相的错配度

为 0.06 ^[64]; f 是第二相的体积分; R 为析出相的半径; N 为析出相的数量密度; b 为 Burgers 矢量, $b = 0.25 \text{ nm}$; T 是位错的线张力, $T = Gb^2/2$; $\gamma_{\text{interfacial}}$ 是界面能, $\gamma_{\text{interfacial}} = 0.37 \text{ J/m}^2$; L 是位错滑移方向上析出相的等效间距, $L = 0.866/(RN)^{\frac{1}{2}}$, R 和 N 分别是析出相的半径和数量密度; E_p 是析出相中位错的线能量; E_m 是基体中位错的线能量:

$$\frac{E_p}{E_m} = \frac{E_p^\infty}{E_m^\infty} \frac{\log \frac{r}{r_0}}{\log \frac{R}{r_0}} + \frac{\log \frac{r}{R}}{\log \frac{r}{r_0}}, \quad (10)$$

式中, r_0 为析出相的内部尺寸, $r_0 = 2.5b$; r 为析出相外部的尺寸, $r = 2r_0$; E_p^∞ 和 E_m^∞ 分别是析出相和基体中位错单位长度的线能量, 根据文献可知, 对于 Fe-Cu 合金, $E_p^\infty/E_m^\infty = 0.6$ ^[65].

当富 Cu 相的半径大于 2 nm 时, 其强化效果可由下式公式计算^[66]:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = 0.84 \left(\frac{2T}{Rb \cdot \sqrt{2\pi/(3f)}} \right), \quad (11)$$

其中 T 是位错线张力, $T = Gb^2/2$; R 是析出相半径; b 是 Burgers 矢量, $b = 0.25 \text{ nm}$; f 是富 Cu 相的体积分数.

图 7 是通过图 5 数据计算的强度值, 对比图 7(a) — (c) 可以得出, 在平均颗粒半径小于等于 2 nm 的强化机制下, 主要强化方式为模量强化, 其次是化学强化, 共格强化影响最小, 随着时效时间的增加, 四种合金体系的强化都呈快速增长的趋势, 即当析出相尺寸较小时, 其屈服强度随颗粒尺寸增大而增大. 当平均颗粒半径大于 2 nm 时, 四种合金

体系的强度表现为先快速上升, 然后缓慢下降, 最后基本不变, 即在形核长大阶段, 屈服强度是增大的, 粗化时, 强度开始缓慢下降, 最后稳定后保持不变. 四种强化加和做出图 7(e) 的屈服强度随时效时间的演化曲线, 四种体系都有两个屈服峰值, 一个是在平均颗粒半径为 2 nm 时, 另一个是在开始粗化时, 根据曲线, 可以得到不同合金体纳米富 Cu 相的峰值屈服强度, 即 $\text{Al}_{0.4}$ 在 $t^* = 4500$ 时可以达到 1166 MPa, 对比 $\text{Al}_{0.7}$ 可以看出, 随着 Al 含量的增加, 纳米富 Cu 相到达峰值的时间延长, 峰值屈

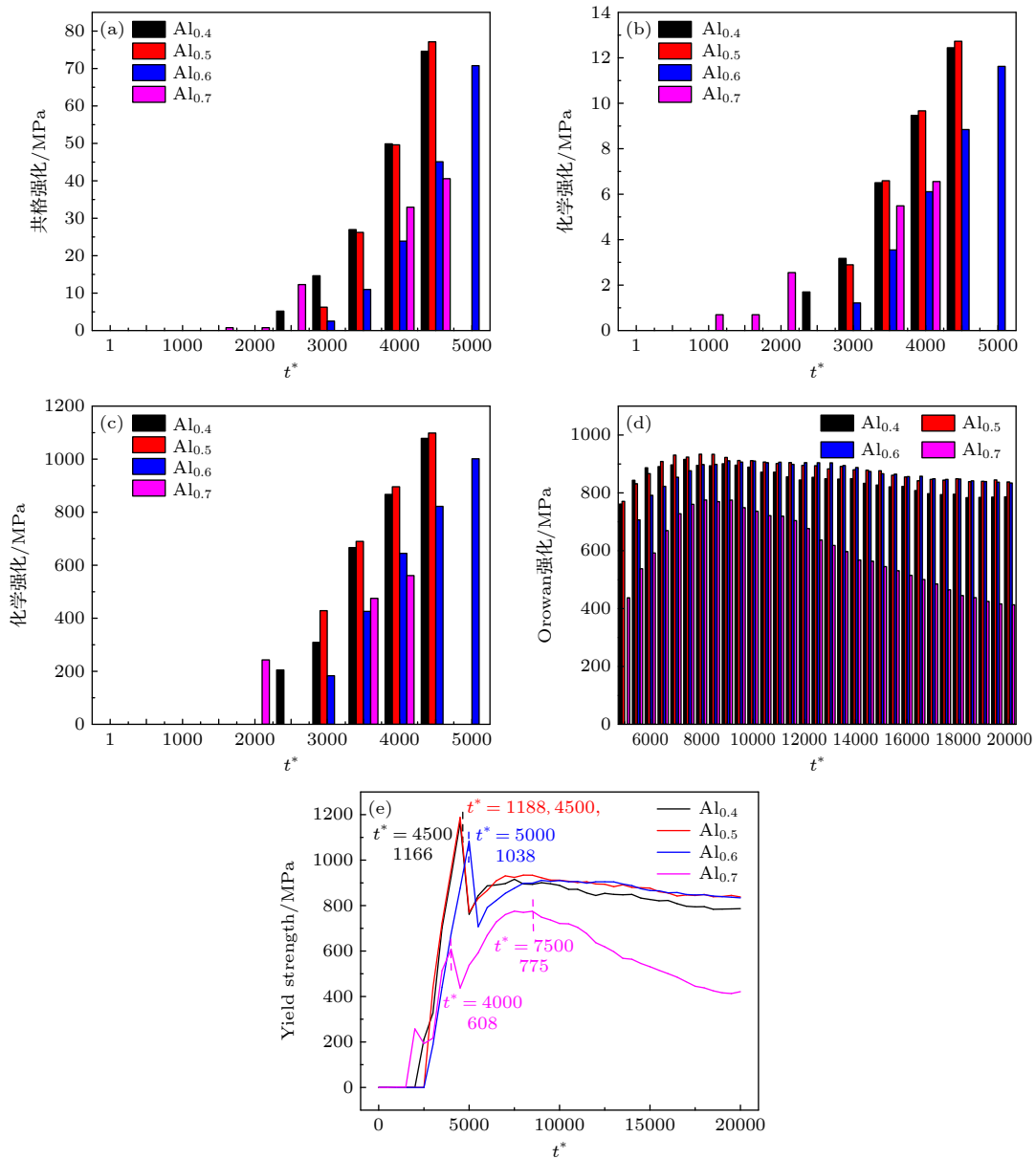


图 7 纳米富 Cu 相在时效过程中 (a) 共格强化、(b) 化学强化、(c) 模量强化、(d) Orowan 强化和 (e) 纳米富 Cu 相屈服强度随时效时间的变化

Fig. 7. (a) Co-grid strengthening, (b) chemical strengthening, (c) modulus strengthening, (d) Orowan strengthening and (e) variation of yield strength of nano-Cu-rich phase with aging time during aging.

表 5 不同合金体系强化的基本数据
Table 5. Basic data on strengthening of different alloy systems.

Alloy system	t^*	$N_v / (\times 10^{23} \text{m}^{-3})$	$f/\%$	r/nm	Strengthening/MPa
$\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$	4500	3.9291	0.0116	1.9148	1166
$\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$	4500	4.0817	0.0123	1.9286	1188
$\text{Al}_{0.6}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$	5000	3.3951	0.0103	1.9343	1038
$\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$	7500	4.04	0.031	2.63	775

When $r \leq 2$ nm, it is a dislocation slicing mechanism, and when $r > 2$ nm, it is a dislocation bypassing mechanism.

服强度下降, 在 $t^* = 7500$ 时达到 775 MPa, 并且达到峰值后下降明显, 可能是 B2-NiAl 相的出现导致 Cu 颗粒溶解形成贫 Cu 区, 纳米富 Cu 相最高的屈服强度是 $\text{Al}_{0.5}$ 合金体系, 可以达到 1188 MPa. 四种合金体系的峰值强度以及峰值强度的时效时间和各项参数列于表 5 中.

通过相场模拟的参数结合经验公式可以计算出纳米富 Cu 相在不同时效时间下的屈服强度, 根据屈服强度的变化可以得出合金最佳的时效时间以及数量密度, 体积分数等参数, 这些参数可以作为宏观尺度计算的输入值, 从而实现时效过程的多尺度模拟. Liu 等^[68] 利用第一性原理计算、相场法以及有限元法结合等温淬火强度模型计算了航空大型构件热处理后的屈服强度, 实现了从纳观到宏观的多尺度模拟; 根据模拟结果可以得到任何时刻的时效组织以及该时刻下的屈服强度, 可以为时效工艺提供参考, 对高熵合金的工艺设计具有一定的指导作用.

5 结 论

在本文研究中, 采用基于 Cahn-Hilliard 方程的相场方法, 结合 CALPHAD 热力学数据, 耦合

弹性应变能, 建立了 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金相场模型. 分别对 $\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$, $\text{Al}_{0.6}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ 和 $\text{Al}_{0.7}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{1.5}$ 四种合金体系的模拟结果进行分析, 主要结论如下:

1) 富 Cu 相的析出为调幅分解过程, 在析出过程中, 富 Cu 相在弹性能, 化学自由能, 界面能的作用下核壳结构, 核心为富 Cu 相核壳为 B2-NiAl 相, FeMn 相分布在最外层; 同时在贫 Cu 区发现 NiAl 核壳结构, 核心为 NiAl 相, 核壳为 FeMn 相;

2) 因为 NiAl 混合焓最负, Al 元素与 Ni 元素具有较大的结合能, 随着 Al 元素的增加, 形成的 B2-NiAl 相以及 NiAl 壳对纳米富 Cu 相的形成起到阻碍作用;

3) 根据相场模拟结果并结合经验公式可以做出纳米富 Cu 相的屈服强度随时效时间的演化图, 可以得到最大屈服强度的合金成分以及峰值屈服强度的时效时间, 可以为时效工艺提供参考.

附 录

1. 纯组元吉布斯自由能^[67]

$$G_1^{0\alpha} = 0, \quad G_2^{0\alpha} = 4017 - 1.255T, \quad G_3^{0\alpha} = -3235.3 + 127.85T - 23.7T \ln T - 0.0074271T^2 + 6000/T, \\ G_4^{0\alpha} = 8715.081 - 3.556T,$$

$$G_5^{0\alpha} = -1193.24 + 218.235446T - 38.5844296T \ln T + 18.531982 \times 10^{-3}T^2 - 5.764227 \times 10^{-6}T^3 + 74092T^{-1},$$

$$G_1^{0\gamma} = -1462.4 + 8.282T - 1.15T \ln T + 0.00064T^2, \quad G_2^{0\gamma} = 0,$$

$$G_3^{0\gamma} = -3439.3 + 131.884T - 24.5177T \ln T - 0.006T^2, \quad G_4^{0\gamma} = 0,$$

$$G_5^{0\gamma} = -11276.24 + 233.048446T - 38.5844296T \ln T + 18.531982 \times 10^{-3}T^2 - 5.764227 \times 10^{-6}T^3 + 74092T^{-1},$$

2. 相互作用参数^[34]

对于 α 相:

$$L_{1,2}^\alpha = 41033 - 6.022T, \quad L_{1,3}^\alpha = -2759 + 1.237T, \quad L_{1,4}^\alpha = -956.63 - 1.28726T + (1789.03 - 1.92912T)(c_1 - c_4),$$

$$\begin{aligned}
 L_{1,5}^\alpha &= -122960 + 31.989T - 2945.2(c_1 - c_5), \quad L_{2,3}^\alpha = 11190 - 6T - 9865(c_2 - c_3), \quad L_{2,4}^\alpha = 8366 + 2.8T, \\
 L_{2,5}^\alpha &= -104600 + 27.5T - (9800 + 20T)(c_2 - c_5), \quad L_{3,4}^\alpha = -51638.31 + 3.64T + 6276(c_3 - c_4), \\
 L_{3,5}^\alpha &= -120077 + 52.851T - (-40652 + 29.276T)(c_3 - c_5), \\
 L_{4,5}^\alpha &= -264500 - 119T + 23T \ln T - (-107000 + 559T - 67T \ln T)(c_4 - c_5) \\
 &\quad + (414000 - 800T + 95T \ln T)(c_4 - c_5)^2 + (-118000 + 970T + 99T \ln T)(c_4 - c_5)^3, \\
 L_{1,2,3}^\alpha &= 30000.0, \quad L_{1,2,4}^\alpha = 0, \quad L_{1,2,5}^\alpha = -15000c_1 + 35000c_2 - 160000c_5, \quad L_{1,3,4}^\alpha = 0, \\
 L_{1,3,5}^\alpha &= 4184, \quad L_{1,4,5}^\alpha = (-27000 + 1.1T)c_1 + (-204500 + 107T)c_4 + (-110700 + 34T)c_5, \\
 L_{2,3,4}^\alpha &= 0, \quad L_{2,3,5}^\alpha = 36000, \quad L_{2,4,5}^\alpha = (-133000 + 40T)c_2 + (-28000 + 40T)c_3 + (-200000 - 100T)c_5, \\
 L_{3,4,5}^\alpha &= (45897.48 - 81.07T)c_3 + (110124.13 - 163.65)c_4 + (187015.11 - 106.26T)c_5.
 \end{aligned}$$

对于 γ 相:

$$\begin{aligned}
 L_{1,2}^\gamma &= 53360 - 12.626T + (11512 - 7.095T)(c_2 - c_1), \quad L_{1,3}^\gamma = (-7762 + 3.865T) - 259(c_1 - c_3), \\
 L_{1,4}^\gamma &= -12054.355 + 3.27413T + (11082.1315 - 4.45077T)(c_1 - c_4) - 725.8051(c_1 - c_4)^2, \\
 L_{1,5}^\gamma &= -76066.1 + 18.6758T - (21167.4 + 1.3398T)(c_1 - c_5), \\
 L_{2,3}^\gamma &= 11820 - 2.3T + (-10600 + 3T)(c_2 - c_3) + (-4850 + 3.5T)(c_2 - c_3)^3, \\
 L_{2,4}^\gamma &= 8366 + 2.802T + (-4359.6 + 1.812T)(c_2 - c_4), \quad L_{2,5}^\gamma = -64400 + 10T - 34000(c_2 - c_5), \\
 L_{3,4}^\gamma &= -58158 + 10.878T + 6276(c_3 - c_4), \quad L_{3,5}^\gamma = -69300 + 25T - 8800(c_3 - c_5), \\
 L_{4,5}^\gamma &= -162408 + 16.213T - (73418 - 36.914T)(c_4 - c_5) + (33471 - 9.837T)(c_4 - c_5)^2 - (-30758 + 10.253T)(c_4 - c_5)^3, \\
 L_{1,2,3}^\gamma &= -68000 + 50T, \quad L_{1,2,4}^\gamma = -73272 + 30.9T, \\
 L_{1,2,5}^\gamma &= (-240000 + 100T)c_1 + (-180000 + 100T)c_2 + (-180000 + 100T)c_5, \\
 L_{1,3,4}^\gamma &= L_{1,3,5}^\gamma = L_{1,4,5}^\gamma = 0, \quad L_{2,3,4}^\gamma = (-115000 + 10T)c_2 - 33000c_3 - 33000c_4, \\
 L_{2,3,5}^\gamma &= 17000, \quad L_{2,4,5}^\gamma = (-100000 - 50T)c_2 + (-50000 - 20T)c_4 + (-240000 - 50T)c_5, \quad L_{3,4,5}^\gamma = 0.
 \end{aligned}$$

参考文献

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P, Vincent A 2004 *Mater. Sci. Eng., A* **375** 213
- [2] Zhang Y 2019 *High-Entropy Materials* (Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd) p215
- [3] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y. 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [4] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L, Chen G L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 253
- [5] Niu S Z, Kou H C, Wang J, Li J S 2021 *Rare Met.* **40** 2508
- [6] Sha M H, Zhang L, Zhang J W, Li N, Li T Z, Wang N 2017 *Rare Met. Mater. Eng.* **46** 1237
- [7] Chen X, Hu J X, Liu Y, Xiang F 2021 *Met. Mater. Int.* **27** 2230
- [8] Pradeep K G, Wanderka N, Choi P, Banhart J, Murty B S, Raabe D 2013 *Acta Mater.* **61** 4696
- [9] Jones N G, Frezza A, Stone H J 2014 *Mater. Sci. Eng., A* **615** 214
- [10] Dąbrowa J, Cieślak G, Stygar M, Mroczka K, Berebt K, Kulik T, Danielewski M 2017 *Intermetallics* **84** 52
- [11] Wu P H, Liu N, Yang W, Zhu Z X, Liu Y P, Wang X J 2015 *Mater. Sci. Eng., A* **642** 142
- [12] Xian X, Lin L, Zhong Z, Zhang C, Chen C, Song K J, Cheng J G, Wu Y C 2018 *Mater. Sci. Eng., A* **713** 134
- [13] Borkar T, Gwalani B, Choudhuri D, Alam T, Mantri A S, Gibson M A 2016 *Intermetallics* **71** 31
- [14] Gwalani B, Choudhuri D, Soni V, Ren Y, Styles M, Hwang J Y, Nam S J, Ryu H, Hong S H, Banerjee R 2017 *Acta Mater.* **129** 170
- [15] Shim S H, Pouraliakbar H, Hong S I 2022 *Scr. Mater.* **210** 114473
- [16] Lahiri A 2022 *J. Indian Inst. Sci.* **102** 39
- [17] Chen L Q 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [18] Chen L Q, Zhao Y H 2021 *Prog. Mater. Sci.* **124** 100868
- [19] Xin T Z, Zhao Y H, Mahjoub R, Jiang J X, Yadav A, Nomoto K, Niu R M, Tang S, Ji F, Quadir Z, Miskovic D, Daniels J, Xu W Q, Liao X Z, Chen L Q, Hagihara K, Li X Y, Ringer S, Ferry M 2021 *Sci. Adv.* **7** eabf3039
- [20] Tian X L, Zhao Y H, Peng D W, Guo Q W, Hou H 2021 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **31** 1175
- [21] Tian X L, Zhao Y H, Gu T, Guo Y L, Xu F Q, Hou H 2022 *Mater. Sci. Eng., A* **849** 143485
- [22] Zhao Y H, Zhang B, Hou H, Chen W P, Wang M 2019 *J.*

- Mater. Sci. Technol.* **35** 1044
- [23] Zhang J B, Wang H F, Kuang W W, Zhang Y C, Li S, Zhao Y H, Herlach D M 2018 *Acta Mater.* **148** 86
- [24] Chen W P, Zhao Y H, Yang S, Zhang D, Hou H 2021 *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **4** 371
- [25] Biner S B, Rao W, Zhang Y 2016 *J. Nucl. Mater.* **468** 9
- [26] Koyama T, Onodera H 2005 *Mater. Trans.* **46** 1187
- [27] Zhao Y H. 2022 *Intermetallics* **144** 107528
- [28] Zeng Y F, Cai X R, Koslowski M 2019 *Acta Mater.* **164** 1
- [29] Kadirvel K, Kloenne Z, Jensen J K, Fraser H, Wang Y 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 171905
- [30] Zuo X J, Coutinho Y, Chatterjee S, Moelans N 2022 *Mater. Theor.* **6** 12
- [31] Li J L, Li Z, Wang Q, Dong C, Liaw P K 2020 *Acta Mater.* **197** 10
- [32] Coutinho Y A, Kunwar A, Moelans N 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 10600
- [33] Zhao Y H, Liu K X, Hou H, Chen L Q 2022 *Mater. Des.* **216** 110555
- [34] Zhao Y H, Sun Y Y, Hou H. 2022 *Prog. Nat. Sci.-Mater. Int.* **32** 358
- [35] Sun Y Y, Zhao Y H, Zhao B J, Yang W K, Li X L 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 11263
- [36] Jiang X A, Zhao Y H, Yang W K, Tian X L, Hou H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 080201 (in Chinese) [蒋新安, 赵宇宏, 杨文奎, 田晓琳, 侯华 2022 物理学报 **71** 080201]
- [37] Luan H W, Zhao W, Yao K F 2020 *Trans. Mater. Heat Treat.* **41** 1 (in Chinese) [栾亨伟, 赵威, 姚可夫 2020 材料热处理学报 **41** 1]
- [38] Pang C, Jiang B B, Shi Y, Wang Q, Dong C 2015 *J. Alloys Compd.* **652** 63
- [39] Hao J M 2020 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [郝家苗 2020 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [40] Chen L Q 2002 *Annual Review of Materials Research* **32** 113
- [41] Kuang W W, Wang H F, Li X, Zhang J B, Qing Z, Zhao Y H 2018 *Acta Mater.* **159** 16
- [42] Cahn J W 1961 *Acta Metall.* **9** 795
- [43] Cahn J W, Hilliard J E 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 258
- [44] Kitashima T, Harada H. 2009 *Acta Mater.* **57** 2020
- [45] Tsukada Y, Koyama T, Murata Y, Miura N, Kondo Y 2014 *Comput. Mater. Sci.* **83** 371
- [46] Deng S, Chen W M, Zhong J, Zhang L J, Du Y, Chen L 2017 *Calphad* **56** 230
- [47] Allen S, Cahn J W 1992 *Acta Metall.* **20** 423
- [48] Chen H L, Mao H, Chen Q 2018 *Mater. Chem. Phys.* **210** 279
- [49] Luo Z, Du Y, Liu Y L, Tang S, Pan Y F, Mao H, Peng Y B, Liu W S, Liu Z K 2018 *Calphad* **63** 190
- [50] Li Y S, Zhu H, Zhang L, Cheng X L 2012 *J. Nucl. Mater.* **429** 13
- [51] Moelans N, Blanpain B, Wollants P 2008 *Calphad* **32** 268
- [52] Neumann G, Tuijn C 2011 *Self-diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data* Elsevier
- [53] Khachaturian A G 1983 *Acta Crystallogr.*
- [54] Shen C, Wang Y 2005 *Handb. Mater. Model.*
- [55] Koyama T, Hashimoto K, Onodera H 2006 *Mater. Trans.* **47** 2765
- [56] Cale W F, Totemeier T C 2003 *Smithells Metals Reference Book* (Oxford: Butter worth-Heinemann)
- [57] Sonkusare R, Swain A, Rahul M R, Samal S, Gurao N P, Biswas k, Singh S S, Nayan N 2019 *Mater. Sci. Eng., A* **759** 415
- [58] Gong Z J, Li C H, Li X N, Li W, Chen W, Zhao D G, Liu R F 2022 *J. Netshape Form. Eng.* **14** 83 (in Chinese) [龚子杰, 李春辉, 李晓宇, 李炜, 陈伟, 赵东国, 刘润芳 2022 精密成形工程 **14** 83]
- [59] Takeuchi A, Inoue A 2007 *Mater. Trans., JIM* **41** 1372
- [60] Li B, Zhang L, Li C L, Li Q L, Chen J, Shun G G, Weng Y Q, Xu B, Hu S Y, Liu W 2018 *J. Nucl. Mater.* **507** 59
- [61] Cheng Y D 2018 *M. S. Thesis* (Xi'an: Xi'an Technological University) (in Chinese) [程一丹 2018 硕士学位论文 (西安: 西安工业大学)]
- [62] Wang X J 2016 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai University) (in Chinese) [王晓姣 2016 博士学位论文 (上海: 上海大学)]
- [63] Jiao Z B, Luan J H, Miller M K, Yu C Y, Liu C T 2015 *Acta Mater.* **84** 283
- [64] Isheim D, Kolli R P, Fine M E, Seidman D N 2006 *Scr. Mater.* **55** 35
- [65] Russell K C, Brown L M 1972 *Acta Metall.* **20** 969
- [66] Hahn S I, Hwang S J 2009 *J. Alloys Compd.* **483** 207
- [67] Dinsdale A T 1991 *Calphad* **15** 317
- [68] Liu X Y, Wang G, Hu Y, Ji Y Z, Rong Y M, Hu Y Z, Chen L Q 2021 *Mater. Sci. Eng., A* **814** 141223

Phase-field-method-studied mechanism of Cu-rich phase precipitation in $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy*

Wang Kai-Le¹⁾ Yang Wen-Kui¹⁾ Shi Xin-Cheng¹⁾

Hou Hua¹⁾³⁾ Zhao Yu-Hong^{2)1)†}

1) (*School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

2) (*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030025, China*)

(Received 26 December 2022; revised manuscript received 30 January 2023)

Abstract

High-entropy alloys with BCC and FCC coexisting structures usually have excellent comprehensive mechanical properties, and Al element can promote the transformation of Cu-containing high-entropy alloys from FCC structure to BCC structure to obtain the BCC and FCC coexisting structures. In order to illustrate the process of phase separation of high entropy alloys, a low-cost Al-TM transition group element high-entropy alloy is selected in this work. Based on the Chan-Hilliard equation and Allen-Cahn equation, a three-dimensional phase field model of $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy is established, and the microscopic evolution of the nano-Cu-rich phase of $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) at 823 K isothermal aging is simulated. The results show that the $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy generates two complex core-shell structures upon aging: Cu-rich core/ B2_s shell and B2_c core/FeMn shell, and it is found through discussion and analysis that the formed B2_c plays an inhibitory role in the formation of the nano-Cu-rich phase, and that this inhibitory role becomes larger with the increase of Al element. Combining the empirical formula, the curve of yield strength of the Cu-rich phase varying with the aging time is obtained for the $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy, and the overall yield strength of the high-entropy alloy has a rising-and-then-falling trend with the change of time, and the aging time of the peak yield strength and the alloy system are obtained from the change of the curve, so that the best alloy system and aging time of the high-entropy alloy can provide a reference for aging process.

Keywords: phase field method, high entropy alloy, Cu-rich phase, elastic energy

PACS: 61.82.Bg, 02.70.-c, 05.70.Ce, 64.60.-i

DOI: 10.7498/aps.72.20222439

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52074246, 22008224, 52275390, 52205429, 52201146), the National Defense Basic Scientific Research Program of China (Grant Nos. JCKY2020408B002, WDZC2022-12), the Key Research and Development Program of Shanxi Province (Grant Nos. 202102050201011, 202202050201014), and the Shanxi Graduate Innovation Project, China (Grant No. 2021Y592) .

† Corresponding author. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

相场法研究 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金富Cu相析出机理

王凯乐 杨文奎 史新成 侯华 赵宇宏

Phase-field method studied mechanism of Cu-rich phase precipitation in $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy

Wang Kai-Le Yang Wen-Kui Shi Xin-Cheng Hou Hua Zhao Yu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 076102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222439

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222439>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

相场法研究 $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ 合金富Cu相析出的内磁能作用机理

Mechanism of internal magnetic energy of Cu-rich phase precipitation in $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ alloy by phase field method

物理学报. 2022, 71(8): 080201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212087>

相场法研究Fe-Cu-Mn-Al合金富Cu相析出机制

Phase field study of effect of Al on Cu-rich precipitates in Fe-Cu-Mn-Al alloys

物理学报. 2021, 70(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201843>

$\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ 中熵合金沉淀过程微扩散相场法模拟

Microscopic phase-field simulation for precipitation process of $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ medium entropy alloy

物理学报. 2020, 69(14): 140201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200154>

Fe-Cr合金辐照空洞微结构演化的相场法模拟

Phase-field modeling of irradiated void microstructure evolution of Fe-Cr alloy

物理学报. 2021, 70(5): 054601 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201457>

温度对CoCrFeMnNi高熵合金冲击响应和塑性变形机制影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of temperature effects on shock response and plastic deformation mechanism of CoCrFeMnNi high-entropy alloys

物理学报. 2022, 71(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221621>

含钨难熔高熵合金的制备、结构与性能

Preparation, structures and properties of tungsten-containing refractory high entropy alloys

物理学报. 2021, 70(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201986>