

相调控视角下 AlCrFeNiNb_x 高熵合金的 强化机制及磨损行为*

黄潘毅¹⁾ 刘郅澄¹⁾ 周永强¹⁾ 彭文屹^{1)†} 瞿玉海¹⁾
章爱生¹⁾ 邓晓华²⁾ 张龙鹤¹⁾ 周诗逸¹⁾ 周杰³⁾

1) (南昌大学物理与材料学院, 南昌 330031)

2) (南昌大学空间科学与技术研究院, 南昌 330031)

3) (新余钢铁集团有限公司, 新余 338001)

(2025 年 7 月 22 日收到; 2025 年 9 月 26 日收到修改稿)

为了探索 Nb 元素对 AlCrFeNi 合金的相调控机制, 本研究将实验与第一性原理计算相结合, 系统探究了不同 Nb 含量对 AlCrFeNiNb_x 高熵合金微观组织、力学性能及耐磨性的影响. 结果表明, AlCrFeNiNb_{0.4} 高熵合金具有良好的力学性能与最佳的耐磨性. Nb 的掺杂改变了 AlCrFeNi 合金的磨损机制, 并提高了合金的耐磨性. 这归因于 Nb 对 AlCrFeNi 合金的相调控作用: 一方面诱导高硬度的 Laves 相析出, 另一方面固溶于合金的 BCC 相及 B2 相, 并显著地提升两相的力学性能. 此外, Nb 的掺杂细化了合金的微观组织, 促使其相界面密度提升, 从而综合提升了合金的硬度, 屈服强度以及耐磨性. 第一性原理计算表明 Nb 原子改变了 AlCrFeNi 合金中 BCC 相与 B2 相的电子结构, 从而提升了两相的稳定性, 印证了 Nb 对两相的固溶强化作用. 而 Nb 原子与两相中大部分原子会形成较强的反键, 进一步解释了 Nb 掺杂后合金的微观组织中大量 Laves 相生成的本质原因.

关键词: AlCrFeNiNb_x 高熵合金, 第一性原理, 力学性能, 磨损行为

PACS: 61.66.Dk, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.74.20250978

CSTR: 32037.14.aps.74.20250978

1 引言

高熵合金是指通过 5 种及以上金属元素的等摩尔或近等摩尔混合形成的高混合熵的新型合金^[1-3]. 高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应的协同作用赋予了高熵合金卓越的综合性能^[4-6], 使其在航空航天等极端环境领域展现出巨大应用潜力^[7-11]. 目前, 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法已被广泛地应用于在原子尺度揭示材料的成分、结构与性能之间的关系^[12,13].

AlCoCrFeNi 因其优异的强塑性匹配成为最具代表性的五元高熵合金体系之一, 自 AlCoCrFeNi 高熵体系被发现以来, 其独特的性能优势持续引发研究关注^[14,15]. 但研究发现, AlCrFeNi 合金具有与 AlCoCrFeNi 合金相似的微观组织和力学性能^[16]. 同时, 因合金中不存在 Co 元素, 合金的成本得到了大幅降低, 且其铸造性能得到明显提升, 因而 AlCrFeNi 高熵合金展现出重要的研究价值和广阔的应用潜力^[17]. 还有研究表明, Nb 的添加可通过固溶强化与第二相强化两种机制协同提升合金强度^[18], 另一方面, Nb 诱导形成的共晶组织能有效

* 国家自然科学基金 (批准号: 52301014) 和江西省自然科学基金 (批准号: 20244BAB28013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wenyi.peng@163.com

阻碍裂纹扩展从而提升合金的耐磨性能^[19]. 此外, 目前关于 AlCrFeNi 合金的研究主要集中在实验层面, 基于第一性原理的计算模拟研究仍存在大量空白.

基于此, 本研究将实验与第一性原理相结合, 系统研究了 Nb 对 AlCrFeNi 合金微观组织, 力学性能与耐磨性的影响. 特别地, 本研究重点研究了 Nb 对 AlCrFeNi 合金的相调控作用, 并多尺度地揭示了 Nb 对 AlCrFeNi 合金组织演变与强韧化的影响机理.

2 实验与计算方法

2.1 样品制备与测试方法

前期探索性实验表明, 在 AlCrFeNiNb_x 高熵合金中, x 大于 0.4 时, 合金的脆性极大且不容易成型, 基于此, 本研究采用真空电弧熔炼炉 (K16-404) 制备了 AlCrFeNiNb_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 合金锭, 后续按照 Nb 含量分别将其简称为 Nb0, Nb0.1, Nb0.2, Nb0.3 与 Nb0.4. 采用线切割工艺制取尺寸为 15 mm×20 mm×2 mm 和 $\Phi 3$ mm×5 mm 的试样若干. 使用显微维氏硬度计 (HXS-1000) 对 AlCrFeNiNb_x 高熵合金进行显微硬度测试, 其中载荷为 200 g, 满载时间为 10 s. 使用纳米压痕仪 (Nano Indenter G200) 对相的硬度以及杨氏模量进行检测, 载荷为 100 mN. 使用万能试验机 (MTS) 对 AlCrFeNiNb_x 高熵合金进行室温压缩性能测试, 加载速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 使用摩擦磨损实验仪 (HT-1000) 对试样进行 30 min 磨损性能测试, 其中载荷为 5 N, 对磨材料为 Si₃N₄, 电机频率为 40 Hz, 磨损半径为 5 mm. 使用 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 对 AlCrFeNiNb_x 高熵合金进行物相检测. 使用配备了能谱仪 (EDS, Bruker) 的扫描电子显微镜 (SEM, Fei Quanta 200F) 对 AlCrFeNiNb_x

高熵合金的微观组织以及摩擦磨损形貌进行表征.

2.2 计算软件与方法

BCC 相 (无序) 与 B2 相 (有序) 是 AlCrFeNi 合金的基体相^[20], 根据两相的 EDS 点扫描结果分别构建了 AlCrFeNi 合金中 BCC 相 (图 1(a), mcsqs 方法建模) 与 B2 相 (图 1(c)) 晶体模型. Nb 与 AlCrFeNi 合金主要组成原子半径相似, 因此以置换固溶的形式存在于晶格之中, 其置换位点如图 1(a), (c) 所示. 本文中使用的 Materials Studio 中的 CASTEP^[21] 程序执行第一性原理计算. 在广义梯度近似下, 用 PBE 算法修正交换相关函数, 并用超软赝势描述离子核与价电子之间的相互作用. 在计算中, 使用 BFGS 方法来获得每个晶体模型的稳定结构, 本文中所有算例的计算精度均选择 fine.

3 结果与讨论

3.1 室温磨损试验

图 2(a) 为 AlCrFeNiNb_x 高熵合金摩擦系数曲线, 由图 2 可见, 不同 Nb 含量的合金的磨损过程具有一定的相似性. 随着 Nb 含量的增大, 合金的摩擦系数逐渐降低. 磨损率 (W) 的计算公式^[22] 如下:

$$W = \frac{V}{S \times L}, \quad (1)$$

其中 V 为磨损体积, S 为滑动距离, L 为施加载荷. 如图 2(b) 所示, 随着 Nb 含量的增大, 合金的磨损率逐渐降低, 这表明了 Nb 的掺杂有利于提升合金的耐磨性能. 图 3 展示了 AlCrFeNiNb_x 高熵合金的磨损形貌. Nb0 合金的磨损机制以黏着磨损为主, 由图 3(a) 可见, Nb0 合金的磨损表面出现了大面积的分层和剥落, 这是由于合金在摩擦过程中加工硬化较为严重, 容易产生疲劳裂纹,

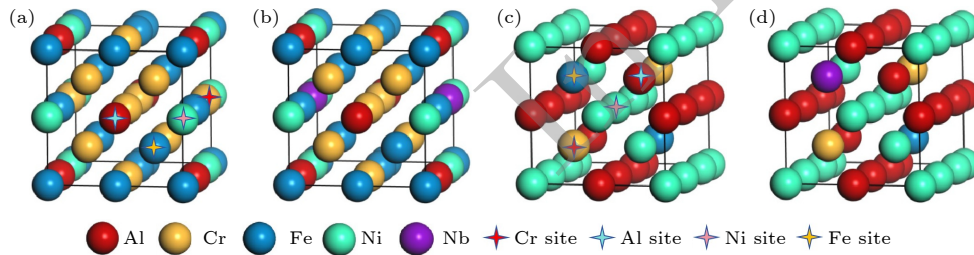


图 1 晶体模型与等效位点 (a) Al₂Cr₈Fe₈Ni₂; (b) Al₂Cr₇Fe₈Ni₂Nb; (c) Al₈Cr₂Fe₂Ni₈; (d) Al₈Cr₂FeNi₈Nb

Fig. 1. Crystal models and equivalents for points: (a) Al₂Cr₈Fe₈Ni₂; (b) Al₂Cr₇Fe₈Ni₂Nb; (c) Al₈Cr₂Fe₂Ni₈; (d) Al₈Cr₂FeNi₈Nb.

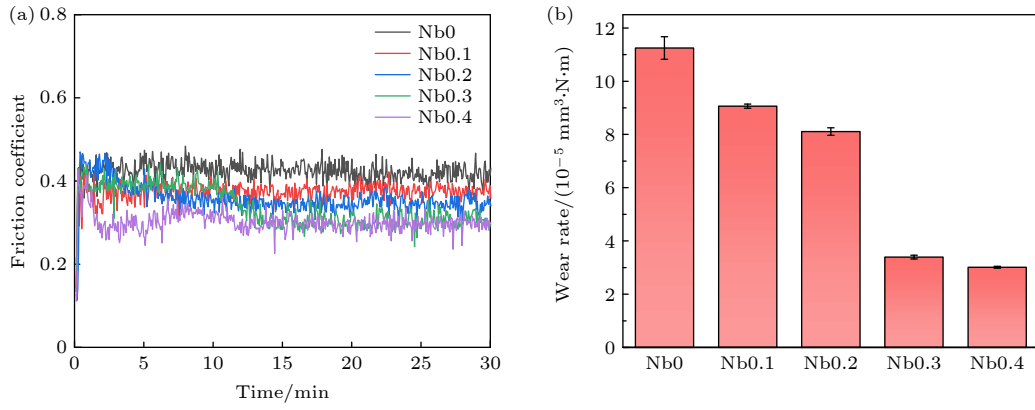


图 2 AlCrFeNiNb_x 高熵合金磨损性能测试 (a) 摩擦系数; (b) 磨损率

Fig. 2. Wear performance test of AlCrFeNiNb_x HEAs: (a) Friction coefficient; (b) wear rate.

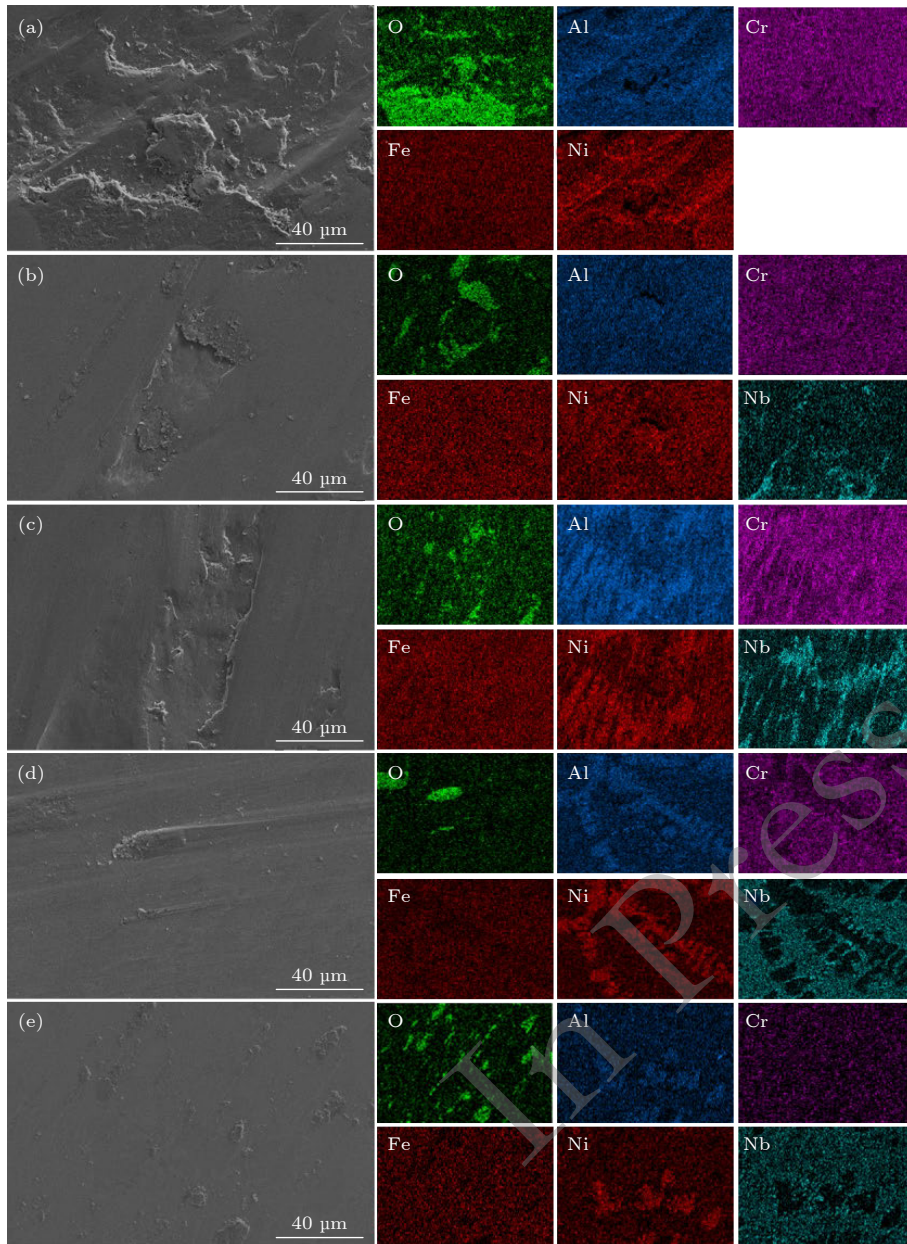


图 3 AlCrFeNiNb_x 磨损 SEM 及 EDS 图 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.1$; (c) $x = 0.2$; (d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.4$

Fig. 3. SEM and EDS plots of AlCrFeNiNb_x HEA wear: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.1$; (c) $x = 0.2$; (d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.4$.

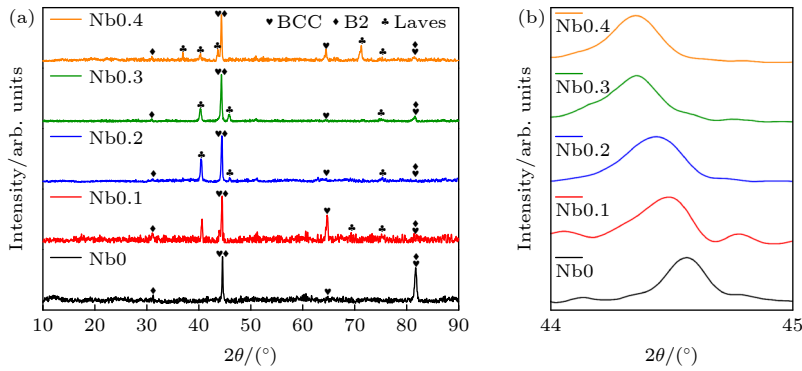


图 4 AlCrFeNiNb_x 高熵合金的 XRD 图谱 (a) 10°—90°; (b) 44°—45°
 Fig. 4. XRD patterns of AlCrFeNiNb_x HEAs: (a) 10°—90°; (b) 44°—45°.

并受到后续剪切力的挤压和撕裂, 由于疲劳而脱落, 形成片状磨屑, 同时在新剥落时会出现表面不平的凹坑. 同时, Nb0 的磨损表面具有较高的 O 元素含量, 说明该合金在磨损过程中还存在一定的氧化磨损. 随着 Nb 含量的增大, 合金的磨损机制由黏着磨损为主逐渐转变为以磨粒磨损为主, 对于 Nb0.3, Nb0.4 两种合金而言, 其磨损表面仅存在少量细小的碎屑, 而无大面积的凹坑与剥落, 说明合金的耐磨性能得到了明显改善. 此外, 磨损表面的 EDS 分析结果还表明, 随着 Nb 含量的提高, 合金氧化磨损的程度亦大幅度降低, 这也说明 Nb 的添加有利于提升合金的抗氧化性能.

3.2 微观组织相貌与物相分析

为深入研究 Nb 对合金耐磨性能影响的机理, 本文对 Nb 掺杂前后合金的微观组织与相结构进行了分析. X 射线衍射结果 (图 4) 表明, 在未添加 Nb 元素 (Nb0) 时, 合金的微观组织中同时存在富 Fe—Cr 的 BCC 相与富 Al—Ni 的 B2 相, 其中 BCC 相 (浅灰色) 与 B2 相 (深灰色) 呈网状分布 (图 5(a)). 由于二者晶格常数相似, 因此它们的衍射峰在很大程度上重叠. 随着 Nb 元素的引入, 合金的组织发生细化, 同时明显可见相界面密度有所增大. 衍射图谱中可检测到 Fe₂Nb 型 Laves 相特征峰, 合金的微观组织中出现了大量的 Laves 相 (亮白色) (图 5(b)—(e)), 各相成分如表 1 所示. 值得注意的是, Nb 元素掺杂后, BCC 与 B2 相的衍射峰整体向低角度方向偏移, 这说明 Nb 元素固溶进入了两相中, 从而引发了显著的晶格畸变效应, 这证实了第一性原理掺杂模型的可靠性.

表 1 各相成分值
 Table 1. Component values at each phase.

Alloys	Phases	Al/%	Cr/%	Fe/%	Ni/%	Nb/%
Nb0	BCC	10.41	44.02	37.57	7.99	0
	B2	37.96	9.03	13.15	39.86	0
Nb0.1	BCC	10.77	46.23	35.73	6.70	0.57
	B2	32.70	13.13	16.97	35.86	1.34
	Laves	9.33	22.83	31.60	10.86	25.37
Nb0.2	BCC	9.13	46.35	36.03	6.23	2.26
	B2	32.27	13.85	16.60	35.92	1.36
	Laves	10.41	23.43	29.39	11.05	25.72
Nb0.3	BCC	10.30	42.97	36.25	7.04	3.45
	B2	37.34	10.14	13.26	37.81	1.45
	Laves	10.73	23.36	29.40	10.84	25.67
Nb0.4	BCC	10.79	39.49	35.14	7.36	7.23
	B2	34.32	12.44	15.00	36.80	1.47
	Laves	11.45	23.53	27.58	11.20	26.24

3.3 力学性能

随着 Nb 含量的增大, AlCrFeNi 合金的显微硬度以及屈服强度呈显著上升趋势 (图 6), 其中 Nb0.4 合金的显微硬度高达 691.2 HV, 屈服强度为 1877.4 MPa. 显然, 微观组织的细化以及相界面密度的增大有效地对合金起到了强化作用 [23]. 在此基础上, 结合合金的 BSE 以及 EDS 图, 利用配备了光学显微镜的纳米压痕仪, 对 Nb0 及 Nb0.1 两种合金进行纳米压痕测试. 纳米压痕测试结果 (图 7) 表明, 一方面, Laves 相具有较高的硬度与弹性模量, 另一方面, 合金组织中的 BCC 相及 B2 相的弹性模量和硬度随 Nb 的添加而提高, 这再一次地验证了 Nb 元素的固溶强化效应, 这也进一步地解释了 Nb 提升合金硬度、屈服强度以及耐磨性的本质原因.

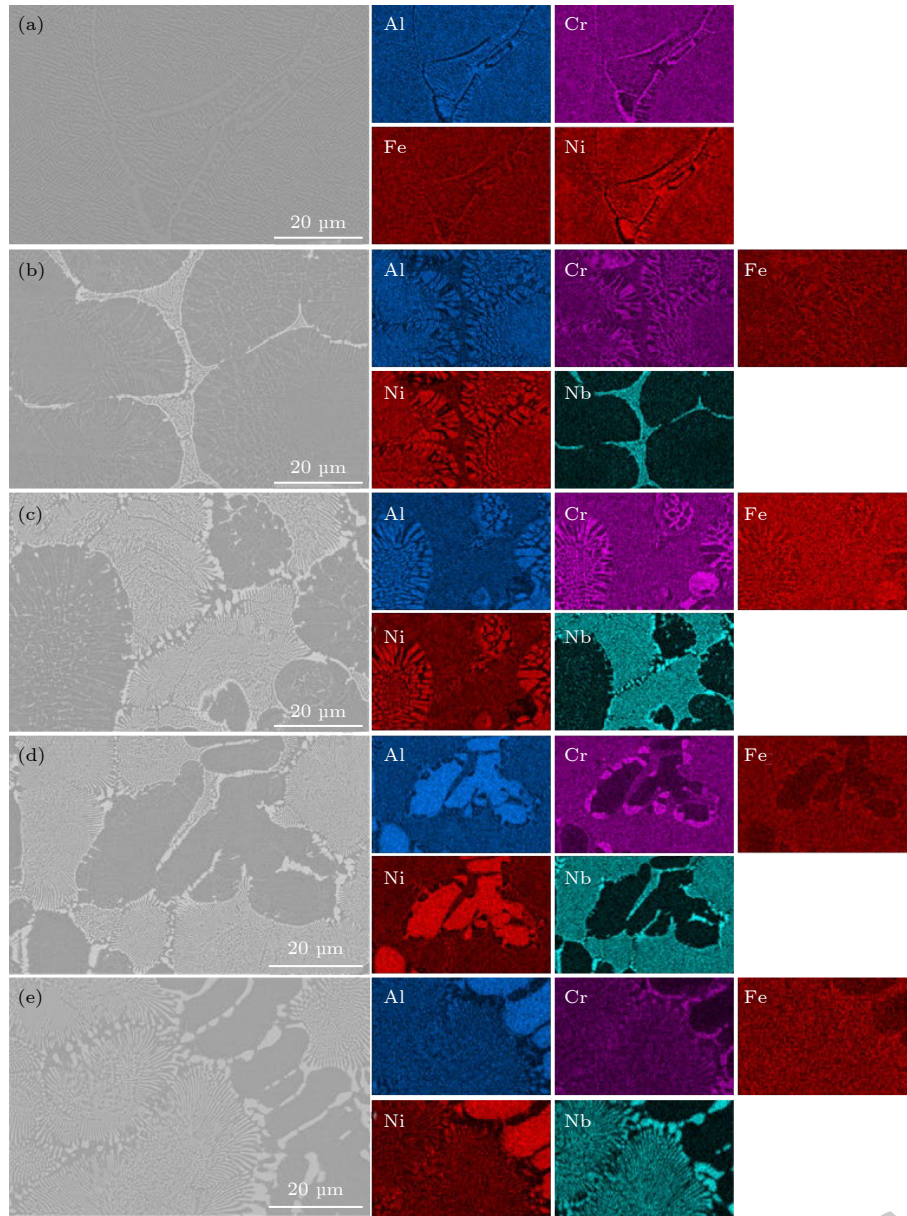


图 5 AlCrFeNiNb_x 高熵合金微观组织 BSE 图及 EDS 图 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.1$; (c) $x = 0.2$; (d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.4$

Fig. 5. BSEM and EDS plots of microstructure of AlCrFeNiNb_x HEAs: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.1$; (c) $x = 0.2$; (d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.4$.

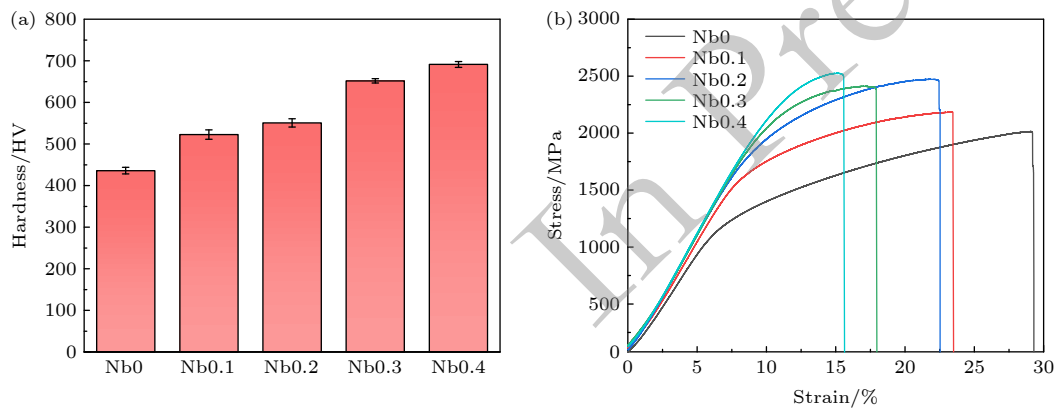


图 6 AlCrFeNiNb_x 高熵合金的 (a) 显微维氏硬度与 (b) 室温压缩曲线

Fig. 6. (a) Microhardness and (b) room temperature compression curves of AlCrFeNiNb_x HEAs.

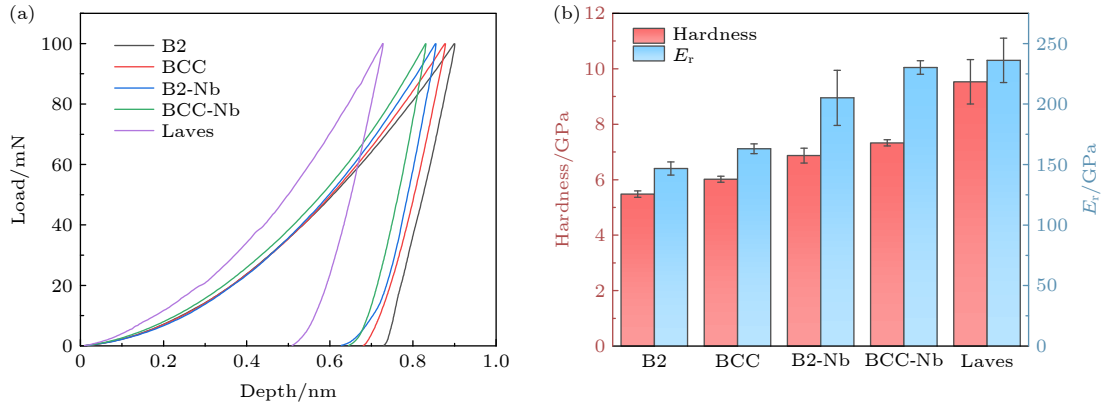


图 7 掺杂前后 BCC 相与 B2 相的 (a) 载荷-位移曲线和 (b) 纳米硬度以及弹性模量

Fig. 7. (a) Load-displacement curves and (b) nanohardness and Young's modulus of BCC phase and B2 phase before and after doping.

表 2 体系的总能量、缺陷形成能、形成热与结合能

Table 2. Total energy, defect formation energy, heat of formation, and binding energy of the systems.

System	Site	E_f	H	E	E_{total}
$Al_2Cr_8Fe_8Ni_2$	—	—	-0.11667	-3.62827	-29079.07198
$AlCr_8Fe_8Ni_2Nb$	Al site	1.17184	-0.05808	-3.84808	-30623.59838
$Al_2Cr_7Fe_8Ni_2Nb$	Cr site	-0.00317	-0.11683	-3.90007	-28335.21599
$Al_2Cr_8Fe_7Ni_2Nb$	Fe site	1.10657	-0.06134	-3.85692	-29872.04588
$Al_2Cr_8Fe_8NiNb$	Ni site	0.76522	-0.07841	-3.92992	-29358.95247
$Al_8Cr_2Fe_2Ni_8$	—	—	-0.34288	-3.47834	-18426.86037
$Al_7Cr_2Fe_2Ni_8Nb$	Al site	0.51441	-0.31716	-3.73102	-19972.04421
$Al_8CrFe_2Ni_8Nb$	Cr site	-0.67442	-0.37660	-3.78370	-17683.67563
$Al_8Cr_2FeNi_8Nb$	Fe site	-1.45347	-0.41555	-3.83498	-19222.39432
$Al_8Cr_2Fe_2Ni_7Nb$	Ni site	-1.26742	-0.40625	-3.88161	-18708.77351

3.4 第一性原理计算

如前文所述, Nb 对 AlCrFeNi 合金能够产生明显的相调控作用, 即改善了合金中 BCC 相与 B2 相的力学性能, 同时促进合金组织中 Laves 相的析出, 从而提升了合金的硬度、屈服强度与耐磨性. 为深入揭示 Nb 对 AlCrFeNi 合金相调控作用的微观机理, 在前一步研究的基础上, 本文进行了第一性原理计算工作.

表 2 列出了 Nb 掺杂于 BCC 相与 B2 相不同位点后体系的总能量 (E_{total})、缺陷形成能 (E_f)、生成热 (H) 与结合能 (E). 由缺陷形成能及生成热的计算结果可见, Nb 原子倾向于取代 BCC 相超晶胞中的 Cr 原子, 同时倾向于取代 B2 相超晶胞中的 Fe 原子位点. 结合能的计算结果表明, 当 Nb 原子分别取代 BCC 相超晶胞中的 Cr 原子位点或取代 B2 相超晶胞中的 Fe 原子位点后, 体系的稳定性均有所提升. 这也与前文的实验结果相呼应, 即 Nb 原子可以作为溶质原子固溶于 BCC 相

以及 B2 相中, 起到一定的固溶强化作用. 在此基础上, 后续的第一性原理计算工作均采用这两种占位模型开展, 其晶体结构如图 1(b), (d) 所示.

电子态密度图能够直观地反映原子内的电子在某一能量范围内的分布情况, 即电子在原子各轨道上的分布情况^[24]. 为进一步研究 Nb 原子掺杂对 BCC 相与 B2 相稳定性的影响, 本文计算了 Nb 掺杂前后 BCC 相与 B2 相体系的总态密度 (DOS) 及分波态密度 (PDOS)(图 8). 图中能量为 0 eV 处存在的一条垂直于横轴的虚线代表了费米能级 (E_F), 该体系在费米能级处的总态密度均大于 0, 这说明 Nb 原子掺杂前后的 BCC 相与 B2 相体系具有金属性. 如图 8(a), (b) 所示, Nb 原子掺杂进入 BCC 相后, 体系中 Fe 3d 能态的峰高得到了显著提升, 因而有利于体系内部原子间键合的形成, 从而提高了 BCC 相的稳定性. 另一方面, 如图 8(c), (d) 所示, Nb 原子掺杂进入 B2 相以后, 体系中 Ni 3d 能态的峰高有所提升, 但 Fe 3d 能态的峰高有所降低.

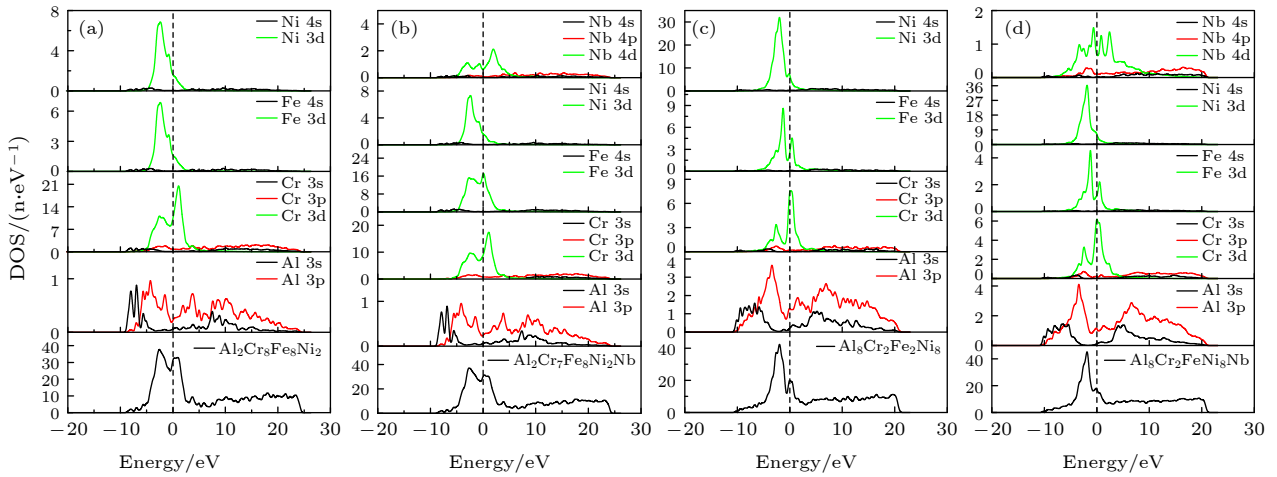

 图 8 体系态密度图 (a) $\text{Al}_2\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Ni}_2$; (b) $\text{Al}_2\text{Cr}_7\text{Fe}_8\text{Ni}_2\text{Nb}$; (c) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_8$; (d) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{FeNi}_8\text{Nb}$

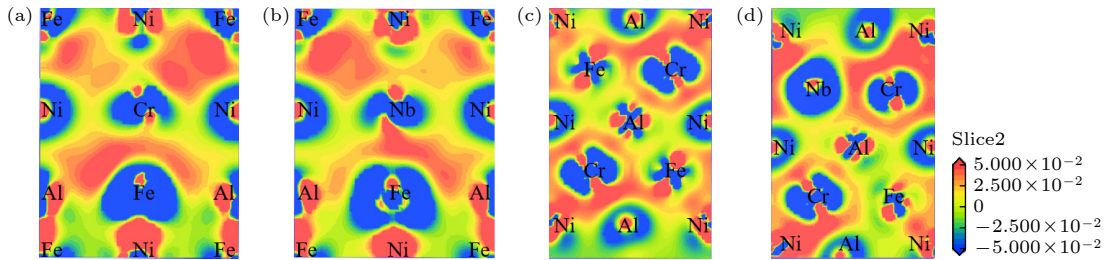
 Fig. 8. Density of state of systems: (a) $\text{Al}_2\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Ni}_2$; (b) $\text{Al}_2\text{Cr}_7\text{Fe}_8\text{Ni}_2\text{Nb}$; (c) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_8$; (d) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{FeNi}_8\text{Nb}$.

 图 9 体系差分电荷密度图 (a) $\text{Al}_2\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Ni}_2$; (b) $\text{Al}_2\text{Cr}_7\text{Fe}_8\text{Ni}_2\text{Nb}$; (c) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_8$; (d) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{FeNi}_8\text{Nb}$

 Fig. 9. Electron density difference of systems: (a) $\text{Al}_2\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Ni}_2$; (b) $\text{Al}_2\text{Cr}_7\text{Fe}_8\text{Ni}_2\text{Nb}$; (c) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_8$; (d) $\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{FeNi}_8\text{Nb}$.

然而, 在 B2 相超晶胞中, Ni 原子的数量要远大于 Fe 原子的数量, 因此, Nb 的引入在总体上有利于增强体系的成键, 从而提升了 B2 相的稳定性. 体系的差分电荷密度图能够有效揭示原子间的键合信息, 并能够直观地展现体系内电荷转移的过程. 本文选取了 BCC 相晶胞的 (010) 晶面与 B2 相晶胞的 (110) 晶面的切面作差分电荷密度图. 差分电荷密度的计算结果进一步印证了上述结果 (见图 9). 由图 9 可见, 在 Nb 原子掺杂后, BCC 超晶胞中 Fe 原子及 B2 超晶胞中 Ni 原子周围囤积的电荷数均有所提升, 这表明了体系内部键合强度的提升, 这也反映了体系稳定性的提升.

从体系键的布居数 (表 3 和表 4) 可知, Nb 的掺杂增强了 BCC 相中的 Al—Ni 与 Al—Cr 的共价键, 同时明显地削弱了 B2 相中 Al—Cr, Cr—Fe, Cr—Ni 及 Fe—Ni 原子间的反键, 因而提升了体系

的稳定性. 此外, Nb 原子与 BCC 相中 Al, Cr, Fe 原子以及与 B2 相中 Cr, Ni 原子间形成了较强的反键, 这也解释了为何 Nb 原子不能大量固溶于 BCC 相与 B2 相中, 同时也进一步地阐明了 Nb 掺杂后合金的微观组织中大量 Laves 相生成的原因.

最后, 本文采用 Voigt 和 Reuss 两种理论计算 Nb 掺杂前后体系中 BCC 相以及 B2 相的剪切模量 G 与体模量 B , 两种理论的计算结果分别对应着真实值的上限与下限, 而材料的实际的剪切模量与体模量可通过 Voigt 和 Reuss 两种理论计算所得模量平均值估算得到. 依据计算得到弹性刚度常数 (表 5) 与弹性柔顺常数 (表 6) 对两种理论下体系的剪切模量与体模量进行计算, 分别以下标 V 和 R 对两种理论计算得到的结果加以区分, 二者的计算公式如下 [25,26]:

$$B_V = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{13})}{9}, \quad (2)$$

$$G_V = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{13}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{15}, \quad (3)$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13})}, \quad (4)$$

$$G_R = \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{13}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}, \quad (5)$$

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad (6)$$

$$G = (G_V + G_R)/2, \quad (7)$$

式中 C_{ij} 为弹性刚度常数, 与弹性柔顺常数 S_{ij} 保持互逆关系. 此外, 材料的杨氏模量 E 以及硬度 H_V 还可以由下式得出 [27,28]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (8)$$

$$H_V = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3. \quad (9)$$

表 3 Nb 掺杂前后 BCC 相键的布居数
Table 3. Bond populations in the BCC phase before and after Nb doping.

System	Bond	Population	Length
Al ₂ Cr ₈ Fe ₈ Ni ₂	Ni—Ni	0.01	3.54777
	Fe—Ni	0.11	3.24825
	Fe—Fe	0.07	3.34922
	Cr—Ni	-0.03	3.48801
	Cr—Fe	-0.05	3.15932
	Cr—Cr	-0.37	3.28039
	Al—Ni	0.11	3.42543
	Al—Fe	0.11	3.20017
	Al—Cr	0.08	3.05610
Al ₂ Cr ₇ Fe ₈ Ni ₂ Nb	Al—Al	0.00	4.80639
	Ni—Ni	-0.02	3.73872
	Fe—Ni	0.10	3.32775
	Fe—Fe	0.07	3.34938
	Cr—Ni	-0.09	3.65638
	Cr—Fe	-0.05	3.13931
	Cr—Cr	-0.39	3.12486
	Al—Ni	0.13	3.40228
	Al—Fe	0.11	3.23175
	Al—Cr	0.10	2.99913
	Al—Al	0.00	4.85985
	Ni—Nb	0.57	2.58120
	Fe—Nb	-0.03	3.32742
Cr—Nb	-0.31	3.75318	
Al—Nb	-0.14	3.66437	

表 4 Nb 掺杂前后 B2 相键的布居数
Table 4. Bond populations in the BCC phase before and after Nb doping.

System	Bond	Population	Length
Al ₈ Cr ₂ Fe ₂ Ni ₈	Al—Al	0.01	3.20558
	Al—Cr	-0.44	3.07520
	Al—Fe	0.24	2.47738
	Al—Ni	0.27	2.70429
	Cr—Fe	-1.00	2.44941
	Cr—Ni	-0.40	2.50288
	Fe—Ni	-0.15	3.07799
	Ni—Ni	-0.20	3.21284
Al ₈ Cr ₂ FeNi ₈ Nb	Al—Al	-0.02	3.23276
	Al—Cr	-0.26	3.24161
	Al—Fe	0.21	2.84415
	Al—Nb	0.00	2.65091
	Al—Ni	0.24	2.87858
	Cr—Fe	-0.73	2.46354
	Cr—Nb	-2.36	2.45989
	Cr—Ni	-0.19	2.74444
	Fe—Ni	-0.14	3.22725
	Ni—Nb	-0.33	3.26054

表 5 各体系的弹性刚度常数
Table 5. Elastic stiffness constants of systems.

	Al ₂ Cr ₈ Fe ₈ Ni ₂	Al ₂ Cr ₇ Fe ₈ Ni ₂ Nb	Al ₈ Cr ₂ Fe ₂ Ni ₈	Al ₈ Cr ₂ FeNi ₈ Nb
C_{11}	128.29975	736.29805	270.3648	127.11465
C_{22}	177.42665	215.33585	691.93215	203.93235
C_{33}	267.0162	-375.11635	250.2832	1766.9252
C_{12}	178.20038	343.45855	93.53145	74.19628
C_{23}	160.14022	-33.38788	81.9077	256.06083
C_{13}	177.82828	304.61232	97.42585	345.99403
C_{44}	-92.7819	167.42425	31.8253	59.76855
C_{55}	-22.91365	-568.51245	53.94125	71.5073
C_{66}	81.31915	333.01795	64.64615	31.13195

表 6 各体系的弹性柔顺常数
Table 6. Elastic flexibility constants of systems.

	$\text{Al}_2\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Ni}_2$	$\text{Al}_2\text{Cr}_7\text{Fe}_8\text{Ni}_2\text{Nb}$	$\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_8$	$\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{FeNi}_8\text{Nb}$
S_{11}	-0.0156972	0.0004691	0.00475	0.0242321
S_{22}	0.0010798	0.0025236	0.0015446	0.0065644
S_{33}	0.005798	0.0088133	0.0054491	0.0021923
S_{12}	0.0131561	0.0029681	-0.0004152	-0.0019679
S_{23}	-0.0082161	-0.0063358	-0.0003173	-0.0007382
S_{13}	0.0026282	-0.0003899	-0.002034	-0.0055097
S_{44}	0.0106177	-0.0063815	0.0665176	0.0392295
S_{55}	0.0225751	0.006832	0.0391124	0.0261333
S_{66}	0.0115169	-0.0040258	0.0181006	0.038512

表 7 各体系的弹性常数
Table 7. Elastic constants of systems.

Systems	B/GPa	G/GPa	E/GPa	H_V/GPa
$\text{Al}_2\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Ni}_2$	168.320	107.811	266.529	15.356
$\text{Al}_2\text{Cr}_7\text{Fe}_8\text{Ni}_2\text{Nb}$	216.860	137.470	340.468	17.906
$\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_8$	178.191	63.838	171.084	5.431
$\text{Al}_8\text{Cr}_2\text{FeNi}_8\text{Nb}$	221.891	79.373	212.751	6.325

表 7 列出了计算得到的弹性常数. 计算结果表明 Nb 掺杂后 BCC 相和 B2 相的体模量, 剪切模量、杨氏模量及硬度均大于掺杂前, 这说明了 Nb 提升了体系抵抗变形的能力以及体系的强度^[29,30], 这印证了 Nb 对 BCC 相与 B2 相力学性能的调控作用.

4 结论

本研究通过实验表征与第一性原理计算相结合, 系统揭示了 Nb 元素对 AlCrFeNiNb_x 高熵合金微观组织演化、力学性能及耐磨性的作用机理, 得出以下主要结论.

1) Nb 的掺杂提升了 AlCrFeNi 合金的耐磨性, Nb 掺杂后, 合金的磨损机制由黏着磨损为主转变为以磨粒磨损为主, 同时减轻了合金的氧化磨损.

2) 合金耐磨性能的提升源于其硬度的提高, Nb 的掺杂显著细化了 AlCrFeNi 合金的微观组织, 促使相界面密度提升, 从而对合金的硬度以及屈服强度产生正面的贡献. 其中, Nb0.4 合金展现出最高的硬度, 屈服强度以及最佳耐磨性.

3) Nb 的掺杂改变了 AlCrFeNi 合金中 BCC 与 B2 相的电子结构, 因而提升了二者的稳定性,

并对合金起到明显的相调控作用: 一方面诱导高硬度的 Laves 相析出, 另一方面固溶于合金的 BCC 相及 B2 相中, 显著地提升两相的力学性能. 此外, Nb 通过调控合金组成相的种类与性能, 从而提升合金的硬度与耐磨性.

参考文献

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [2] Braeckman B R, Boydens F, Hidalgo H, Dutheil P, Jullien M, Thomann A L, Depla D 2015 *Thin Solid Films* **580** 71
- [3] Tsai M H, Yeh J W 2014 *Mater. Res. Lett.* **2** 107
- [4] Tsai K Y, Tsai M H, Ye J W 2013 *Acta Mater.* **61** 4887
- [5] Dong Y, Lu Y P, Kong J R, Zhang J J, Li T J 2013 *J. Alloys Compd.* **573** 96
- [6] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X, Fu X Q, Chen D K, Chen S J, Gu L, Wei F, Bei H B, Gao Y F, Wen M R, Li J X, Zhang Z, Zhu T, Ritchie R O, Yu Q 2019 *Nature* **574** 223
- [7] Yang Y F, Hu F, Xia T, Li R H, Bai J Y, Zhu J Q, Zhang G F 2024 *J. Alloys Compd.* **986** 177691
- [8] Hua Z L, Guo L, Zhang Y, Dai Y L, Zhang D C, Mei F S, Lin J G 2025 *Intermetallics* **180** 108711
- [9] Tian T, Zhang X L, Xue Y Z, Huang H B, Jiang Q Q, Tang J G 2024 *Mol. Catal.* **569** 114571
- [10] Liu J H, Li Z H, Lin D Y, Tang Z X, Song X G, He P, Zhang S Y, Bian H, Fu W, Song Y 2024 *J. Mater. Sci. Technol.* **189** 211
- [11] Sonar T, Ivanov M, Trofimov E, Tingaev A, Suleymanova I 2024 *Mater. Sci. Energy Technol.* **7** 35
- [12] Zhao Q, Ren Z X, Zhao P W, Yoshida K 2025 *Phys. Lett. B* **860** 139196
- [13] Gutierrez R E, Matanovic I, Polak M P, Morgan D,

- Schamiloglu E 2025 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **278** 147512
- [14] Doan D Q, Fang T H, Chen T H 2021 *Sci. Rep.* **11** 13680
- [15] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, Gao M C, Dahmen K A, Liaw P K, Lu Z P 2014 *Prog. Mater. Sci.* **61** 1
- [16] Jiang Z F, Chen W P, Xia Z B, Xiong W, Fu Z Q 2019 *Intermetallics* **108** 45
- [17] Zhang J J, Yang J J, Liu T G, Tian D H, Liu H C, Yang G C, Lu Y H, Shoji T 2024 *J. Mater. Res. Technol.* **33** 6688
- [18] Ma Q, Zhao W, Li X, Gao W F, Zhang H, Ma X, Lv Y X, Xiao G C 2024 *Mater. Charact.* **215** 114146
- [19] Wang Z W, Li Y C, Dong H, Wang Y 2025 *Tribol. Int.* **202** 110379
- [20] Munitz A, Salhov S, Guttman G, Derimow N, Nahmany M 2019 *Mater. Sci. Eng. A* **742** 1
- [21] Segall M D, Lindan P J, Probert M A, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [22] Wu T, Yang C, Yu L T, Zheng X F, Zhang L F, Jiang Y T, Xue X P, Lu Y H, Luan B L 2024 *Appl. Surf. Sci.* **677** 161032
- [23] Li Z, Gain A K, Cui Y L, Zhang L C 2025 *Wear* **570** 205934
- [24] Xie Y J, Jiang W Y, Xu K G, Wen X, Huang B S 2025 *Mater. Today Commun.* **43** 111662
- [25] Kang H Y, Yang X H, Sun X Y, Wang C Y, Xiao P 2025 *J. Alloys Compd.* **1010** 177873
- [26] Liu S, Zhan Y Z, Wu J Y, Chen X X, Ye H M 2016 *Comput. Mater. Sci.* **117** 1
- [27] Chen X Q, Niu H Y, Li D Z, Li Y Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275
- [28] Sun L, Huang Y D, Zhao K F, Chen Z M, Shang X T, Xu W, Zhai W Y, Han P Y, Jia J, Peng J H 2025 *Comput. Condens. Matter* **43** e01027
- [29] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [30] Hu W C, Liu Y, Li D J, Li K, Jin H L, Xu Y X, Zeng X Q 2014 *Philos. Mag.* **94** 3945

Strengthening mechanism and wear behavior of AlCrFeNiNb_x high-entropy alloys from the perspective of phase modulation*

HUANG Panyi¹⁾ LIU Zhicheng¹⁾ ZHOU Yongqiang¹⁾ PENG Wenyi^{1)†}
 QU Yuhai¹⁾ ZHANG Aisheng¹⁾ DENG Xiaohua²⁾ ZHANG Longhe¹⁾
 ZHOU Shiyi¹⁾ ZHOU Jie³⁾

1) (*School of Physics and Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China*)

2) (*Nanchang University Institute of Space Science and Technology, Nanchang 330031, China*)

3) (*Xinyu Iron & Steel Co., Ltd., Xinyu 338001, China*)

(Received 22 July 2025; revised manuscript received 26 September 2025)

Abstract

AlCoCrFeNi high-entropy alloys have consistently attracted attention due to their outstanding strength-to-ductility ratio. However, the substantial content of expensive cobalt in these alloys has somewhat limited their engineering applications. Consequently, there is an urgent need to design and develop high-performance, low-cost cobalt-free high-entropy alloys. AlCrFeNi alloys exhibit microstructures and properties similar to AlCoCrFeNi alloys. Simultaneously, the absence of Co significantly reduces costs and markedly improves casting performance. These alloys represent a potential structural material for harsh environments, demonstrating promising engineering applications. In order to explore the phase modulation mechanism of Nb element on AlCrFeNi alloy, this study combines experiments with first principles calculations to systematically investigate the effects of Nb on the microstructure, mechanical properties and wear resistance of AlCrFeNi alloy. The research results show that the AlCrFeNiNb_{0.4} high-entropy alloy has the best mechanical properties and wear resistance. The doping of Nb changes the wear mechanism of the AlCrFeNi alloy and improves the wear resistance of the alloy. This is attributed to the phase modulation effect of Nb on AlCrFeNi alloy. On the one hand, it induces the precipitation of Laves phase, which has high hardness, and on the other hand, it solidly dissolves in the BCC and B2 phases of the alloy, significantly improving the mechanical properties of the two phases. In addition, Nb doping refines the microstructure of the AlCrFeNi alloy, which leads to an increase in the phase interface density, thus enhancing the hardness, yield strength and wear resistance of the alloy. First principles calculations show that the Nb atoms change the electronic structures of the BCC and B2 phases in the AlCrFeNi alloy, thereby enhancing the stability of the two phases and confirming the solid solution strengthening effect of Nb on the two phases. The Nb atoms form strong antibonds with most of the atoms in the two phases, which further explains the nature of the generation of a large number of Laves phases in the microstructure of the alloy after Nb doping.

Keywords: AlCrFeNiNb_x high-entropy alloys, first principles, mechanical properties, wear behavior

PACS: 61.66.Dk, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.74.20250978

CSTR: 32037.14.aps.74.20250978

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52301014) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20244BAB28013).

† Corresponding author. E-mail: wenyi.peng@163.com