

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2026.6066

Al 元素对 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 共晶高熵合金微观组织及力学性能的影响

谢衡科^{1,2}, 任驰骋², 闫朝宁¹, 周小淞¹, 颜非亚¹, 李天昕^{1,2}

(1. 贵阳铝镁设计研究院有限公司, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 共晶高熵合金因其优异的力学性能及出色的铸造流动性得到材料领域的广泛关注。其中, 含 C 共晶高熵合金是近年发展起来的一种新型设计体系, 虽展现出良好的塑性, 但较低的屈服强度是制约其工程应用的主要瓶颈。针对含 C 共晶高熵合金强度不足的问题, 以 FCC+ M_4C_3 型 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 共晶高熵合金为基体, 通过添加 Al 元素改变凝固路径, 设计制备了 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 过共晶高熵合金。该合金由初生 M_4C_3 碳化物相和 FCC 固溶体相组成, 在保持伸长率($10.7\%\pm 1.1\%$)基本不变的同时, 屈服强度和抗拉强度分别提升 37% 和 21%, 达到 (482 ± 22) MPa 和 (918 ± 27) MPa。通过经典强化模型并结合微观组织表征(SEM、XRD、EBSD)揭示了其强韧化机制: 强度提升主要源于 Al 的固溶强化与初生碳化物的析出强化, 提升了加工硬化率, 延缓了塑性失稳, 实现了强韧协同。

关键词: 共晶高熵合金; 成分设计; 微观组织; 力学性能; 固溶强化

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2026)06-0671-10

Effect of Aluminium Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of a $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ Eutectic High-entropy Alloy

XIE Hengke^{1,2}, REN Chicheng², YAN Chaoning¹, ZHOU Xiaosong¹, YAN Feiya¹, LI Tianxin^{1,2}

(1. Guiyang Aluminum Magnesium Design & Research Institute Co., Ltd., Guiyang 550003, China; 2. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Eutectic high-entropy alloys (EHEAs) have garnered extensive attention in the field of materials science because of their excellent mechanical properties and superior castability. Among them, C-containing eutectic high-entropy alloys represent a novel design system developed in recent years. Although they exhibit good plasticity, their low yield strength remains a bottleneck that restricts their engineering applications. To address the insufficient strength of carbon-containing eutectic high-entropy alloys, an FCC+ M_4C_3 -type $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ eutectic high-entropy alloy was utilized as the matrix. By adding Al to alter the solidification path, an $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ hypereutectic high-entropy alloy was designed and fabricated. The alloy consists of a primary M_4C_3 carbide phase and an FCC solid solution phase. While essentially unchanged elongation ($10.7\%\pm 1.1\%$) is maintained, the yield strength and tensile strength increases by 37% and 21%, reaching (482 ± 22) MPa and (918 ± 27) MPa, respectively. Through classical strengthening models combined with microstructural characterization (SEM, XRD, EBSD), the strengthening and toughening mechanisms are elucidated: the strength enhancement primarily originates from the solid solution strengthening effect of Al and the precipitation strengthening from the primary carbides, which enhances the work hardening rate, delays plastic instability, and achieves a synergistic improvement in strength and ductility.

Key words: eutectic high-entropy alloys; component design; microstructure; mechanical properties; solid solution strengthening

收稿日期: 2026-04-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52474402); 贵州大学大学生创新创业训练计划(gzuxc2025007); 贵州大学“SRT 计划”(2025 SRT028); 贵州省基础研究计划项目(自然科学)面上项目(QKHJC-MS[2025]575); 贵州省青年科技人才成长项目(QKJ[2024] 24); 贵州省科学技术协会青年科技人才托举工程(202410)

作者简介: 谢衡科, 2005 年生, 本科生。研究方向为高熵合金的强韧化设计。Email: 3386388535@qq.com

通信作者: 李天昕, 1993 年生, 博士, 副教授。研究方向为新合金设计与强韧化。Email: litx@gzu.edu.cn

引用格式: 谢衡科, 任驰骋, 闫朝宁, 周小淞, 颜非亚, 李天昕. Al 元素对 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 共晶高熵合金微观组织及力学性能的影响[J]. 铸造技术, 2026, 47(6): 671-680.

XIE H K, REN C C, YAN C N, ZHOU X S, YAN F Y, LI T X. Effect of aluminium addition on the microstructure and mechanical properties of a $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ eutectic high-entropy alloy[J]. Foundry Technology, 2026, 47(6): 671-680.

近年来,高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)作为一种颠覆性的合金设计策略脱颖而出,展现出独特的物理、化学和力学性能,成为材料科学领域的前沿热点^[1]。然而,由于多主元特性的影响,高熵合金在制备过程中始终面临成分偏析和铸造缺陷等严重问题,难以实现工业领域中大型构件或复杂构件的一体化成型,阻碍了其大规模应用与推广。为突破这一难题,Lu等^[2]将“共晶”概念引入高熵合金体系,提出共晶高熵合金这一概念。这类合金不仅继承了高熵合金设计理念所带来的广阔的成分设计空间,还获得了共晶合金良好的铸造流动性,拥有出色的工业化应用潜力^[3-5]。

在众多共晶高熵合金的成分体系中,大部分合金的设计局限于 Al-Co-Cr-Fe-Ni 体系,共晶组织大部分由固溶体相和金属间化合物共同组成^[6-11]。Zhang等^[12]提出基于非金属 C 元素的共晶高熵合金设计模型,即由 FCC 固溶体相和碳化物组成的 EHEAs,拓宽了共晶高熵合金的设计空间。其中典型代表为 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ (原子分数,下同),该合金中 V、C 两种元素作为碳化物形成元素形成面心立方(face-centered cubic, FCC)结构的碳化物(M_4C_3),而其余三种元素(Co、Fe、Ni)则形成另一种 FCC 结构的固溶体相。尽管该合金拥有良好的塑性,但屈服强度较低,限制了该合金的工业化应用。

Al 元素是高熵合金中最常见的合金化元素。通过添加 Al 元素可引入强烈的晶格畸变或析出相,从而提高合金的强度。例如,在 $\text{Al}_x\text{HfNbTiZr}$ 高熵合金^[13]中,随着 Al 元素的增加,合金的相组成从单一的体心立方(body-centered cubic, BCC)固溶体相逐渐转变为具有有序结构的 B2 相。除此之外,由于 Al 元素的添加带来的原子半径差异使得晶格产生较大的畸变,阻碍位错的运动,产生了显著的固溶强化作用,压缩屈服强度从无 Al 合金的 706 MPa 大幅提高至 $\text{Al}_{1.5}\text{HfNbTiZr}$ 合金的 1 738 MPa,与之形成鲜明对比的是,伸长率从 60%急剧下降至 11%。类似的,在 $\text{Al}_x\text{Ni}_{0.6}\text{CoFe}_{1.4}\text{Nb}_{0.05}$ 高熵合金^[14]中,由于 Al 元素含量增加导致晶格畸变加剧,晶格周围形成更大的应力场,使得位错移动的阻力增大,强度从 $\text{Ni}_{0.6}\text{CoFe}_{1.4}\text{Nb}_{0.05}$ 无 Al 合金的 596 MPa 提升至 $\text{Al}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{CoFe}_{1.4}\text{Nb}_{0.05}$ 合金的 1 241 MPa,但其伸长率却从 26%降至 15.6%。

从上述案例中可以发现,添加 Al 元素是提高合金强度的有效手段之一^[15-18]。因此,本研究选取 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 共晶高熵合金为基体,通过引入微量的 Al 元素,设计并制备了新型过共晶高熵合金

$\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$,揭示了 Al 元素的添加对微观组织和力学性能的影响,在此基础上阐明力学性能提升其内在的强韧化机理。本研究针对多主元含 C 共晶高熵合金提供了一个新的强韧化思路,有望为其快速工业化应用提供实验和理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 材料制备与力学性能测试

选用碳粉和纯度大于 99.95%(质量分数)的纯金属(Co、Fe、Ni、Al),通过真空电弧炉(DHL-600)制备 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 高熵合金纽扣锭,并在水冷铜坩埚中快速冷却。通过线切割设备加工出 20 mm×1.5 mm×0.8 mm 的狗骨状拉伸试样。随后利用 2000# 砂纸对试样表面进行打磨,并通过万能试验机(Zwick Roell Z1010 TN)进行单轴室温拉伸试验。测试过程中,使用 10 mm 引伸计测量应变,应变速率设为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。为了确保拉伸数据的准确性,需要进行 3 次及以上的重重复试验。采用 Pandat 相图计算软件(HEAs 数据库),对(Al、Co、Fe、Ni)-(V-C)共晶高熵合金进行平衡相图计算。

1.2 微观组织表征

为了准确分析合金的物相结构,分别使用 80#、240#、1000# 和 2000# 砂纸逐级对试样表面进行研磨,借助 X 射线衍射(XRD,日本理学 Ultim IV)实验对合金的相结构进行分析,扫描速度为 $2 (^{\circ})/\text{min}$,步长为 0.02° ,测试数据使用 Jade 6.0 进行物相分析和标定。随后借助扫描电镜(SEM, TESCAN mira4)和配备的能谱仪(EDS)对合金的微观组织、断口形貌及合金元素的面分布、线分布和点分布进行观察分析。

金相样品制备过程中,依次使用 240#、400#、800#、1200# 和 2000# 砂纸进行逐级研磨,随后使用粒度为 5 μm 的金刚石喷雾抛光剂进行机械抛光。通过电子背散射衍射(EBSD)对合金取向进行分析,在 EBSD 样品制备时,通过机械研磨并抛光至镜面且无划痕后,随后使用胶体二氧化硅悬浮液进行振动抛光去除表面应力,EBSD 测试数据则通过使用 AZtecCrystal 软件进行分析与处理。

2 实验结果及讨论

2.1 合金微观形貌

图 1a 和 b 为 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金的组织形貌。可以发现,该合金中存在非常明显的黑色初生相组织。图 1a₁ 为 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金中初生相尺寸统计,其中初生相平均尺寸和体积分数分别为 4.2 μm 和 7.8%。值得注意的是,该系列合金的共晶

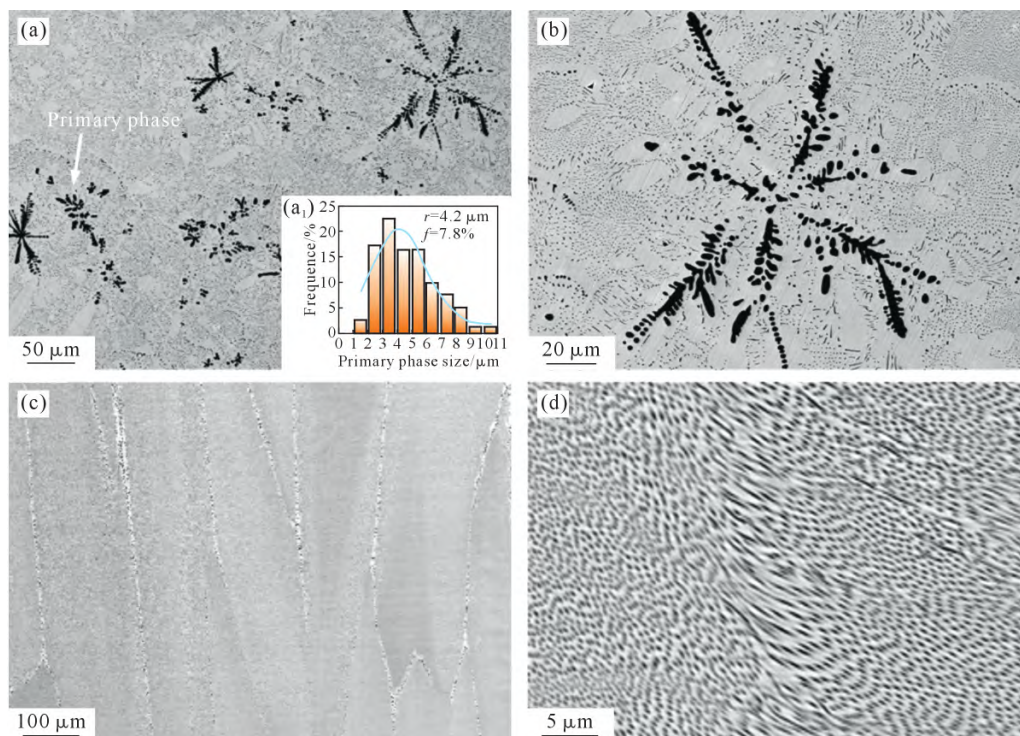


图1 合金显微组织:(a, b) $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金显微组织形貌;(a₁) $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金中初生相尺寸统计图;(c, d) $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金显微组织形貌

Fig.1 SEM images of the alloy: (a, b) microstructure morphology of the $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy; (a₁) statistical analysis of primary phase sizes in the $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy; (c, d) microstructure morphology of the $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy

形貌并非呈现典型的片层组织,而是以棒状共晶的形式存在。这是由于当合金中某一共晶相的体积分数小于 $1/\pi$, 倾向于形成棒状共晶组织^[19-20]。对于该系列合金而言,碳化物相的比例约为 10%, 因此呈现出棒状共晶形貌。另一方面, 在 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金中, 组织中并未观察到黑色初生相组织, 全部以共晶组织的形式存在, 如图 1c 和 d 所示。

图 2 为 XRD 测试结果, 可以看出, $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金由两个晶格常数不同的 FCC 相构成。结合组织观察可知, 两相分别为 FCC 固溶体相和 M_4C_3 类型的碳化物相。值得一提的是, 在对碳化物的分析中发现, MC 类型的碳化物和 M_4C_3 类型的碳化物均展现出 FCC 的晶体结构, 但其晶格常数不同。本研究的 XRD 结果更接近于晶格常数更小的 M_4C_3

型碳化物相^[12,21-22], 因此可确定 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金由 FCC 固溶体相和 M_4C_3 型碳化物相组成。值得注意的是, M_4C_3 相衍射峰的强度较低, 这主要是由于本身的相含量较少和尺寸较小有关。另一方面, 在无 Al 的 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金的 XRD 测试结果中, 仅观察到 FCC 固溶体相所对应的衍射峰, 并未检测到碳化物的衍射峰。这是由于该合金不含有粗大的初生相碳化物, 而共晶棒状的碳化物过于细小(直径小于 200 nm)^[12], 导致晶体结构的长程有序性被破坏与衍射信号强度的降低。通过布拉格方程计算可知, 在 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金中, FCC 固溶体相和 M_4C_3 类型的碳化物的晶格常数分别为 $a_{\text{FCC}}=0.3574\text{ nm}$ 、 $a_{\text{M}_4\text{C}_3}=0.4150\text{ nm}$ 。根据错配度计算公式(1)结果可以发现, FCC 和 M_4C_3 共晶双相的错

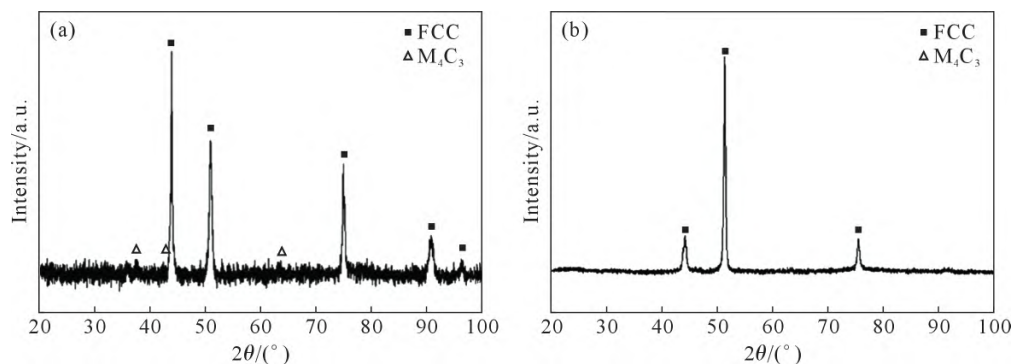


图2 XRD 图谱:(a) $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金;(b) $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金

Fig.2 XRD patterns: (a) $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy; (b) $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy

配度 $\delta=13.9\%$, 呈现出半共格界面的特征。相比于脆性的非共格界面, 半共格界面允许更多的应变协调, 从而拥有更优的强韧化潜力。

$$\delta = \frac{a_{M_4C_3} - a_{FCC}}{a_{M_4C_3}} \times 100\% \quad (1)$$

图3为 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金的EDS面扫分析结果。可以发现, V元素和C元素主要分布在 M_4C_3 相中; 相反, Al、Co、Fe、Ni 4种元素主要分布在FCC相中。图4为该合金的EDS线扫结果, Al、Co、Fe、Ni、V、C 6种元素的分布情况与面扫结果吻合, 即FCC相中富集Al、Co、Fe、Ni 4种元素, M_4C_3 型碳化物相则富集V、C两种元素。

图5为 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金的EDS点扫分析

析, 这一结果可以进一步分析FCC相和 M_4C_3 相之间元素含量的差异。分析结果显示, FCC固溶体相中Al、Co、Fe、Ni 4种元素所占原子百分比分别为5.96%、21.44%、21.70%和42.22%, 而V和C两种元素所占原子百分比分别为7.12%和1.57%。与之相反的是, 在 M_4C_3 相中Al、Co、Fe、Ni 4种元素所占原子百分比不足3%, 其中Al的含量为0, 而V和C两种元素所占原子百分比分别为92.85%、4.84%。证明Al元素是作为固溶原子的形式溶解在FCC相中, 在 M_4C_3 相中含量为0。需注意的是, 在上述对 M_4C_3 型碳化物相元素的分析中, C元素所占的原子百分比仅为4.84%, 而V元素所占的原子百分比却高达92.85%, 这与 M_4C_3 相的元素配比并不符合。事实上

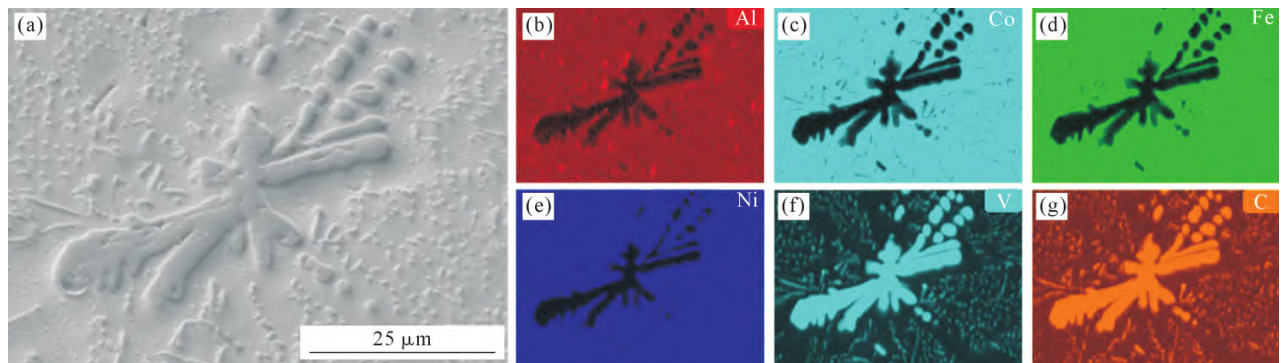


图3 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金的面扫分析: (a) 合金组织形貌; (b) Al面扫描; (c) Co面扫描; (d) Fe面扫描; (e) Ni面扫描; (f) V面扫描; (g) C面扫描

Fig.3 Surface scanning analysis of the $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ alloy: (a) alloy microstructure morphology; (b) Al elemental mapping; (c) Co elemental mapping; (d) Fe elemental mapping; (e) Ni elemental mapping; (f) V elemental mapping; (g) C elemental mapping

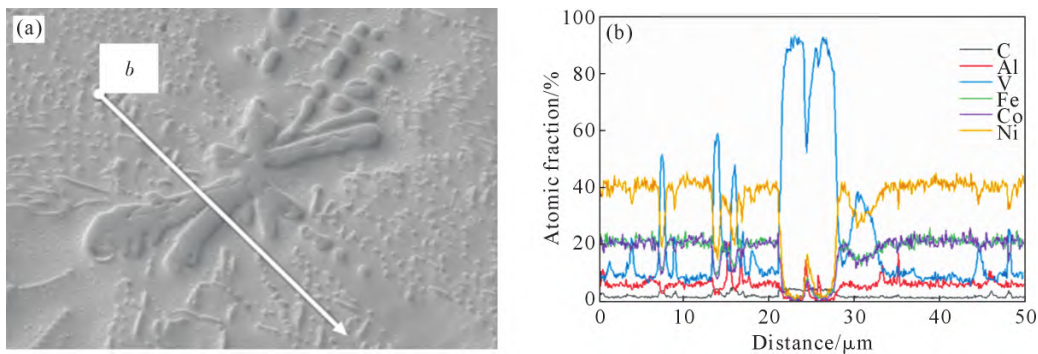


图4 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金的线扫分析: (a) 合金组织形貌; (b) EDS线扫谱图

Fig.4 Line sweep analysis of the $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ alloy: (a) alloy microstructure morphology; (b) EDS line scan spectrum

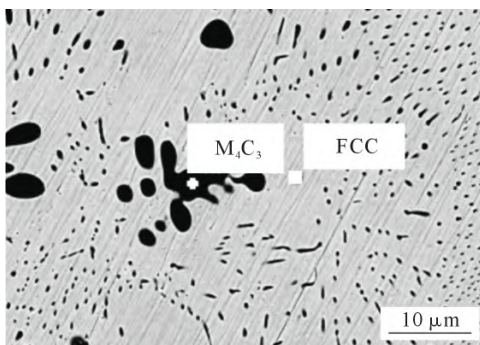


图5 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金的点扫分析

Fig.5 Point scanning analysis of the $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ alloy

表1 FCC相和 M_4C_3 相中元素含量

Tab.1 Element contents in the FCC phase and M_4C_3 phase (atomic fraction/%)

Element	FCC phase	M_4C_3 phase
Al	5.96	0
Co	21.44	0.64
Fe	21.70	0.59
Ni	42.22	1.09
V	7.12	92.85
C	1.57	4.84

这是由于EDS分析对轻元素C的不敏感性导致的,因此EDS点线分析仅用于定性分析,用于判断元素的变化趋势,并不做定量分析^[23-25]。

图6为Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金的EBSD测试结果。图6a为合金的phase图,其中红色部分表示FCC相,其余部分为M₄C₃相。可以看出,在FCC基体相中,不仅存在初生的M₄C₃相,还存在许多的棒状的共晶M₄C₃相。图6b为合金的IPF图,结合图6a不难看出,M₄C₃相与FCC相各自对应的颜色大致相同。为进一步探究合金中相的取向关系,对FCC相和M₄C₃相的极图进行分析,如图6c和d所示。由图可知,FCC相和M₄C₃相之间存在非常明显的位向关系,即{100}_{FCC}//{100}_{M₄C₃}、{110}_{FCC}//{110}_{M₄C₃}、{111}_{FCC}//{111}_{M₄C₃},这由该合金凝固过程中两相的共生生长机制导致^[26]。在凝固过程中,由于液相中M₄C₃相的析出,会向周围的液相中排出Al、Co、Fe、Ni 4种元素,吸收V和C元素。因此在M₄C₃相附近的液相中V和C的含量会下降,而Al、Co、Fe、Ni 4种元素的含量会上升,这为FCC相的形核长大提供了有力的条件。在形核过程中,由于FCC相与M₄C₃相相同的晶体结构和相近的晶格常数,FCC相会在M₄C₃相的基础上以特定的取向形核,使得形核过程中所需的能量降至最低,即呈现出特定的晶体学取向关系。

图7为Al_xCoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}(x=0, 0.1, 0.3, 0.6)合金的热力学相图计算结果。可以发现,相较于无Al合金,含Al的Al_xCoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}(x=0.1, 0.3, 0.6)合金的凝固过程中,随着Al元素含量的增加,M₄C₃相开始

从液相中析出的温度逐渐升高,合金成分更加偏离了原共晶高熵合金成分点,倾向于形成过共晶高熵合金。这与本研究所观察到的微观组织形貌一致,即Al元素的添加会促进初生碳化物相的形成。值得注意的是,尽管热力学计算预测Al_xCoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金在凝固后期会发生M₄C₃相的分解及密排六方结构M₂C相的析出,但在XRD谱中仅发现M₄C₃相对应的衍射峰。这表明在实际凝固过程中,M₄C₃相并未发生分解,结构稳定。另一方面,低Al添加的Al_{0.1}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金其初生碳化物体积分数为6.47%,与无Al合金的6.19%相近,强化效果有限。相比之下,高Al添加的Al_{0.6}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金中初生碳化物含量提升至8.17%,虽能显著增强强化效果,但过量的Al诱发了FCC→BCC(AlNi相)的固态相变,导致合金由共晶组织转变为多相组织,偏离了设计共晶高熵合金的初衷。因此,调控适中的Al含量,既可以对合金产生显著的强化效果,又可以维持共晶组织形貌,防止多相组织的形成。

2.2 力学性能

图8为Al_xCoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金的室温拉伸试验结果。可以明显的看出,Al元素的添加显著提升了合金的强度。相较于无Al合金CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2},其屈服强度为(350±25) MPa,在Al元素添加后,Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金的屈服强度提升至(482±22) MPa,增幅约132 MPa。类似的,无Al的CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金的抗拉强度为(758±23) MPa,而Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金的抗拉强度提升至(918±27) MPa,增幅约160 MPa。值得注意的是,在Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}

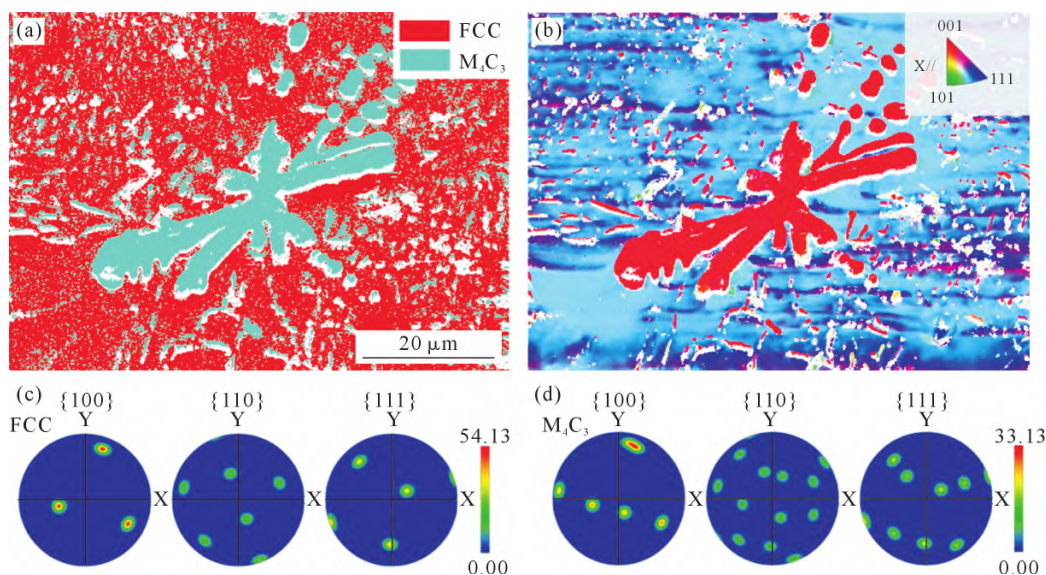


图6 Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金的EBSD测试结果:(a)相图;(b)反极图;(c)FCC相极图;(d)M₄C₃相极图
Fig.6 EBSD test results of the Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2} alloy: (a) phase map; (b) inverse pole diagram; (c) FCC phase pole diagram; (d) M₄C₃ phase pole diagram

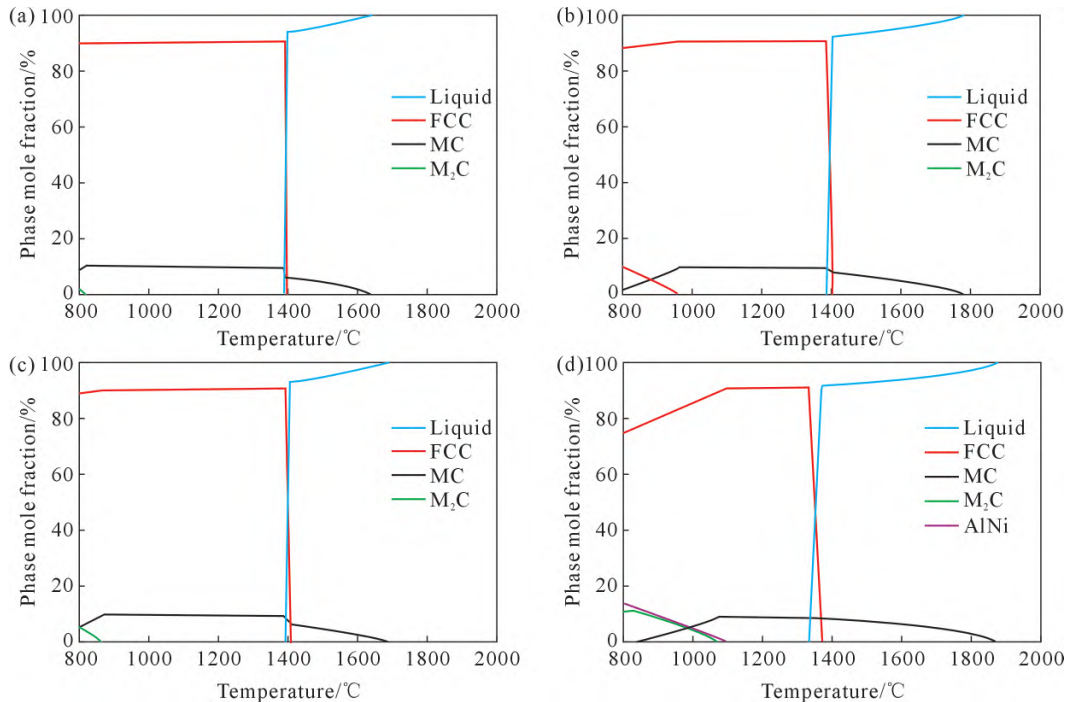


图7 通过 Pandat 获得的热力学相图计算结果: (a) $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金; (b) $\text{Al}_{0.1}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金; (c) $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金; (d) $\text{Al}_{0.6}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金

Fig.7 Thermodynamic phase diagram calculation results obtained through Pandat: (a) $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy; (b) $\text{Al}_{0.1}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy; (c) $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy; (d) $\text{Al}_{0.6}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy

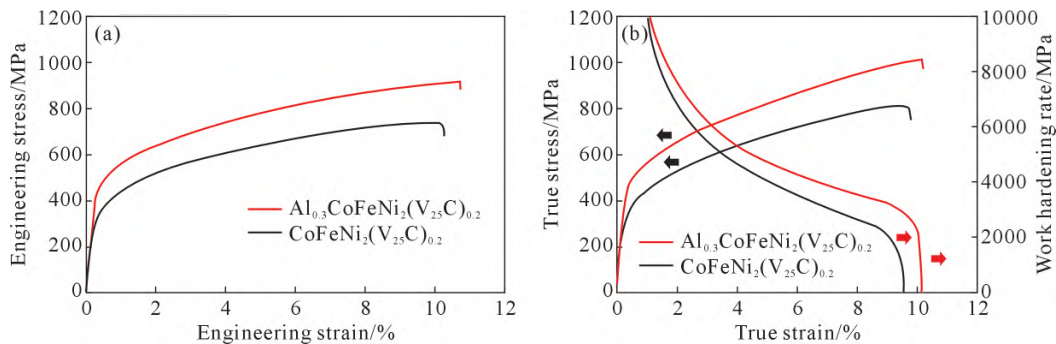


图8 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金的力学性能曲线: (a) 工程应力-应变曲线; (b) 真应力-真应变曲线和加工硬化率曲线

Fig.8 Mechanical property curves of the $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ alloy: (a) engineering stress-strain curve; (b) true stress-strain curve and work hardening rate curve

合金强度提高的同时,其伸长率却没有损失,这是合金高的加工硬化率(2 000 MPa)所导致的。高的加工硬化率可以延缓合金变形过程中的塑性失稳,防止颈缩过早的发生,使合金拥有良好的均匀变形能力^[27-29],提高材料的塑性。

图 9a 和 b 为 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金的断口形貌,可以看出,合金断口处存在解理断裂的典型特征,即河流状花样。除此之外,断口处同样存在许多大小不同的韧窝,这是韧性断裂的典型特征。进一步分析发现,在韧窝附近存在部分蜂窝状区域,这是棒状 M_4C_3 相在拉伸加载过程中沿着其生长方向被拉拔出基体所导致的。综上所述,该合金的断裂模式为韧脆混合断裂。

图 9c 和 d 为 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金的断口形貌,与 $\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金相同的是,在断口处存

在棒状 M_4C_3 相沿着其生长方向被拉拔出基体所产生的蜂窝状区域。然而不同的是,断口处并未发现河流状花样,但却发现许多光滑的解理断裂面,这同样是脆性断裂的特征。除此之外,由于棒状 M_4C_3 相在不同 FCC 晶粒内的生长方向存在各向异性,在拉伸加载过程中,该相会沿着其生长方向或垂直于生长方向被拉拔出基体,不仅会在相应晶粒内部留下蜂窝状区域,还会产生沟槽状的断口形貌。图 10 为 $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeNi}_2(\text{V}_{2.5}\text{C})_{0.2}$ 合金断口的 EDS 面扫结果,可以看出,在蜂窝状与沟槽状的断口形貌区域是 Al、Co、Fe、Ni 4 种元素的富集区域,而 V、C 两种元素的含量较少。有趣的是,在解理断裂面处 Al、Co、Fe、Ni 4 种元素分布较少,而 V、C 两种元素富集,说明解理断裂面是初生 M_4C_3 型碳化物相脆断产生的。在合金变形过程中,由于 FCC 相与 M_4C_3 相之间变

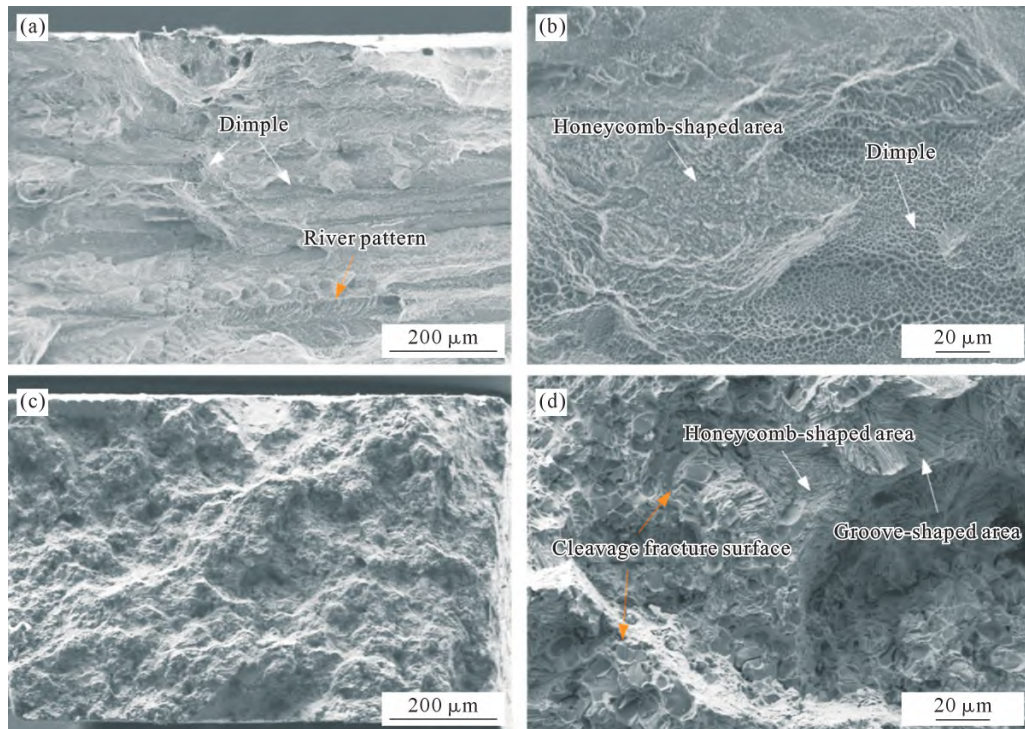


图9 合金断口形貌:(a, b) CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金;(c, d) Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金
Fig.9 Fracture surface morphology: (a, b) CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2} alloy; (c, d) Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2} alloy

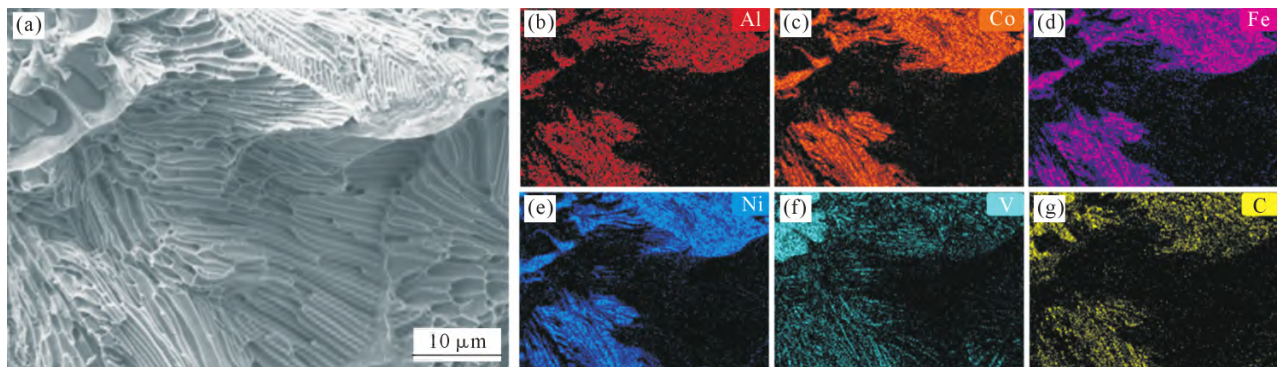


图10 Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2}合金的断口面扫分析:(a)断口形貌;(b)Al面扫描;(c)Co面扫描;(d)Fe面扫描;(e)Ni面扫描;(f)V面扫描;(g)C面扫描

Fig.10 Fracture surface scanning analysis of the Al_{0.3}CoFeNi₂(V_{2.5}C)_{0.2} alloy: (a) alloy microstructure morphology; (b) Al elemental mapping; (c) Co elemental mapping; (d) Fe elemental mapping; (e) Ni elemental mapping; (f) V elemental mapping; (g) C elemental mapping

形能力的差异,即FCC相容易产生塑性变形,而M₄C₃型碳化物相较硬不易产生塑性变形,使得在两相的相界面处存在严重的应力集中^[28],当局部应力集中达到M₄C₃相的极限强度时就会使其发生脆性断裂,形成解理断裂面。

2.3 强韧化机制

Al元素原子相比于基体相原子(Co、Fe、Ni)拥有更大的原子半径,导致严重的晶格畸变,进而阻碍位错运动,提高合金强度。为定量分析Al元素对合金强度的贡献,本文通过经典的Labusch模型计算Al元素产生的固溶强化效果^[30]:

$$\sigma_{Al} = \sum c_i \sigma_i \quad (2)$$

式中, σ_{Al} 为因Al添加而导致的强度增量; c_i 为*i*元素的含量; σ_i 为由*i*元素引入的失配参数的强化结果,通过以下公式表示:

$$\sigma_i = A G \varepsilon_i^{\frac{4}{3}} c_i^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

式中, A 为无量纲常数,取值为0.04^[30]; G 为FCC基体相的剪切模量,取值为76.9 GPa^[31]; ε_i 为由*i*元素引入的错配系数,表示为^[32-33]:

$$\varepsilon_i = \sqrt{\Delta G_i^2 + \alpha^2 \Delta r_i^2} \quad (4)$$

式中, α 为与位错相关的参数,在FCC合金中取值为16^[34]; ΔG_i 和 Δr_i 分别为*i*元素引入的剪切模量失配和原子尺寸失配,可由以下公式表示^[35]:

$$\Delta G_i = \xi \sum_{i \neq j} c_j \Delta G_{ij} \quad (5)$$

$$\Delta r_i = \xi \sum_{i \neq j} c_j \Delta r_{ij} \quad (6)$$

$$\Delta G_{ij} = \frac{2|G_i - G_j|}{G_i + G_j} \quad (7)$$

$$\Delta r_{ij} = \frac{2|r_i - r_j|}{r_i + r_j} \quad (8)$$

式中, ΔG_{ij} 和 Δr_{ij} 分别为 i 元素原子与 j 元素原子间的剪切模量差和原子半径差; G_i 、 G_j 和 r_i 、 r_j 分别为元素 i 和 j 的剪切模量和原子半径 ($G_{Al}=26$ GPa, $G_{Co}=75$ GPa, $G_{Fe}=82$ GPa, $G_{Ni}=76$ GPa; $r_{Al}=0.143$ nm, $r_{Co}=0.125$ nm, $r_{Fe}=0.126$ nm, $r_{Ni}=0.124$ nm)^[34]; ξ 为晶格结构因子, 在 FCC 结构中, 其取值为 13/12^[32]。最终计算结果表明, Al 元素的添加为合金提供了约 106 MPa 的固溶强化贡献, 与实验测得的强度增加值相近, 证明 Al 元素的添加产生的固溶强化对合金的强度提升具有显著影响。

在拉伸实验的测试结果中, Al 元素添加为合金屈服强度带来的 132 MPa 的提高, 而在上述计算中, Al 元素添加产生的固溶强化为合金提供约 106 MPa 的强度提升。结合 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金组织形貌的分析, 剩余部分的强度提升可能源自于初生 M_4C_3 相对位错的阻碍作用, 即第二相强化。已有研究表明, 可以通过 Orowan 位错绕过机制对第二相强化的作用进行分析。当析出相被 Orowan 位错绕过机制绕过时, 可以表示为^[36]:

$$\Delta \sigma_{Orowan} = M \frac{0.4Gb}{\pi \sqrt{1-\nu}} \frac{\ln\left(\frac{2\bar{r}}{b}\right)}{\lambda_p} \quad (9)$$

式中, M 为 FCC 基体相的泰勒因子, 取值为 3.06; G 为 FCC 基体相的剪切模量, 取值为 76.9 GPa; b 为伯氏矢量大小, 其取值为 0.254 nm; ν 为泊松比, 取值为 0.25^[31]; λ_p 表示析出相的平均间距, 通过下式计算^[31]:

$$\lambda_p = 2\bar{r} \left(\sqrt{\frac{\pi}{4f}} - 1 \right) \quad (10)$$

式中, f 为第二相的体积分数; $\bar{r}$ 为随机平面上球形沉淀物圆形横截面的平均半径, 通过下式确定^[37]:

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{2}{3}} r \quad (11)$$

式中, r 表示析出相的平均半径。最终计算结果显示, 初生 M_4C_3 相为合金带来的强度贡献约为 6 MPa。

在上述分析中, 讨论了 Al 元素添加提升合金强度的强化机制。有趣的是, 对 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金而言, 在强度提高的同时, 其伸长率却没有损失, 究其原因源于合金较高的加工硬化率。这主要归因于双重强化机制: 一方面, Al 元素加入引起晶格

畸变, 有效增加了位错运动的阻力; 另一方面, 相较于无 Al 的 $CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金, 该合金中析出的初生 M_4C_3 相充当硬质障碍物, 提供了额外的位错运动阻力, 二者协同有效提升了合金的加工硬化率。

3 结论

(1) 在 $CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 共晶高熵合金的设计基础上, 通过加入 Al 元素, 改变合金的凝固路径, 设计出一种新型过共晶高熵合金 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 。该合金由初生的 M_4C_3 碳化物相和 FCC 固溶体相共同构成。其中, Al 元素作为固溶原子溶于 FCC 相中。

(2) 相比于 $CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 共晶高熵合金, $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金拥有更高强度, 其屈服强度为 (482 ± 22) MPa; 抗拉强度为 (918 ± 27) MPa。此外, 由于 $Al_{0.3}CoFeNi_2(V_{2.5}C)_{0.2}$ 合金拥有良好的加工硬化率 (2 000 MPa), 延缓了塑性失稳, 有效延缓颈缩的发生, 在提高强度的同时几乎不损失塑性, 其伸长率为 $10.7\% \pm 1.1\%$ 。

(3) 在分析 Al 元素对合金强度的影响时, 通过 Labusch 模型计算了因 Al 引入所导致的固溶强化贡献。计算结果显示, 其提供的固溶强化作用约为 106 MPa, 与实验测得的强度增幅基本吻合, 表明 Al 元素的添加通过固溶强化机制对合金强度提升具有显著作用。

参考文献:

- [1] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4: 515-534.
- [2] LU Y P, DONG Y, GUO S, JIANG L, KANG H J, WANG T M, WEN B, WANG Z J, JIE J C, CAO Z Q, RUAN H H, LI T J. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6200.
- [3] DUAN X T, HAN T Z, GUAN X, WANG Y N, SU H H, MINGK S, WANG J, ZHENG S J. Cooperative effect of Cr and Al elements on passivation enhancement of eutectic high-entropy alloy $AlCoCrFeNi_{2.1}$ with precipitates[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 136: 97-108.
- [4] YE X C, LEI H F, LIU X W, ZHAO G W, FENG J X, CHEN J C, LI B, FANG D, GAO N. Design of synergistic alloying $CoCrFeNi$ eutectic high entropy alloy based on infinite solid solution[J]. Materials Letters, 2023, 343: 134395.
- [5] CHEN K X, XIONG Z P. Research progress on compositional design in eutectic high-entropy alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2024, 53(7): 2083-2093.
- [6] JIN X, ZHOU Y, ZHANG L, DU X Y, LI B S. A new pseudo binary strategy to design eutectic high entropy alloys using mixing enthalpy and valence electron concentration[J]. Materials & Design, 2018, 143: 49-55.
- [7] 李肖逸, 高绪杰, 史程程, 朱光明, 郭娜娜. 共晶高熵合金研究进

- 展[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(1): 32-37.
- LI X Y, GAO X J, SHI C C, ZHU G M, GUO N N. Research progress in eutectic high-entropy alloys[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2021, 41(1): 32-37.
- [8] DIAO Z H, LEI H F, YE X C, KANG H J, ZHAO G W, LI B, FANG D. A new strategy for composition design of eutectic high -entropy alloys based on mixing enthalpy[J]. Intermetallics, 2024, 174: 108451.
- [9] DONG Y, ZHOU K Y, LU Y P, GAO X X, WANG T M, LI T J. Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials & Design, 2014, 57: 67-72.
- [10] CHEN B, AMAR A, LIAW P K, LU Y P. Additive manufacturing of TiZrNb lightweight refractory medium-entropy alloy with excellent mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2026, 954: 149837.
- [11] LIU Y M, WANG Y S, WANG M L, LU Y P. Tailoring lightweight refractory high-entropy alloys via Y₂O₃ additions: Achieving >1.3 GPa yield strength with retained ductility[J]. International Journal of Plasticity, 2026, 198: 104622.
- [12] 张令坤. 含非金属元素 Si、B 和 C 共晶高熵合金成分设计及性能优化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2024.
- ZHANG L K. Composition design and performance optimization of eutectichigh-entropy alloys containing non-metallics Si, B and C[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2024.
- [13] WANG W, ZHANG Z T, NIU J Z, WU H, ZHAI S C, WANG Y. Effect of Al addition on structural evolution and mechanical properties of the Al₁HfNbTiZr high-entropy alloys[J]. Materials Today Communications, 2018, 16: 242-249.
- [14] WU J, LIU X Y, ZHU H G. Microstructure evolution and mechanical properties improvement of Ni_{0.6}CoFe_{1.4}Nb_{0.05} medium-entropy alloys via addition of Al[J]. Journal of Materials Research, 2023, 38(16): 3827-3836.
- [15] SHAFIEI A. Design of eutectic high entropy alloys in Al-Co-Cr-Fe-Ni system[J]. Metals and Materials International, 2021, 27: 127-138.
- [16] WANG M Z, LU G Y, LI J H, WEN Z Q, WEI G X, ZHAO Y H. Effects of Al on structure evolution and mechanical performance of Al_xCrFeNi ($x>1$) eutectic high-entropy alloys[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2023, 76: 1045-1051.
- [17] XIA D D, YANG J K, SUN L, WU G X, GUO J J, LI D, RONG Y R, YE X C. Influence of the Ni/Al ratio on the microstructure and mechanical properties of NiAl-based eutectic high-entropy alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2025, 34: 29706-29716.
- [18] MA Y B, LIU F, CUI X M, DU Z X, LANG F C, BAI P C. Effect of Ni/Al ratio on microstructure and mechanical properties of cobalt-free Ni₂₅Al₁₅Cr_{0.9}FeV_{0.2} eutectic high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2026, 1056: 186684.
- [19] XU G P, ZHANG Y H, LIU R L, LI J M, ZHEN Y Q, HAN F N, SHI D Q, WANG K, XIE H B, WANG H, DING W J. Effect of in-situ formed TiC particles on corrosion resistance of Fe-TiC alloys in Al melt[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2025, 32: 4026-4037.
- [20] LI Z L, YANG Z X, ZHANG F, SHI Y F, WEI H, ZHANG J L, XIAO H. The effect of Si content on the microstructure and mechanical properties of Al-1.2Mg-xSi-1.2Cu-0.6Mn cast alloy[J]. International Journal of Metalcasting, 2025, 19: 445-456.
- [21] 邢磊, 王文菲, 张豫龙, 赵鑫宇, 黄昊, 姚曼, 吴爱民, 杨照辉, 郝胜智. 通过纳米 TiC 原位析出 MC 型碳化物强化镍基高温合金[J]. 材料导报, 2025, 39(S2): 601-608.
- XING L, WANG W F, ZHANG Y L, ZHAO X Y, HUANG H, YAO M, WU A M, YANG Z H, HAO S Z. Ni-based superalloy strengthened by in-situ MC-type carbide precipitation via Nano-TiC [J]. Materials Report, 2025, 39(S2): 601-608.
- [22] WANG X F, QIAN C, CHEN D W, ZHAO X L, GU J F, LI C W. Characteristics of undissolved and re-precipitated MC-type carbides in H13 steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2026, 41: 6150-6154.
- [23] 王旭升, 郑李媛, 董江, 王生刚, 杨贵荣. 影响铝板带表面碳元素能谱仪分析准确度的因素[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(2): 21-23, 36.
- WANG X S, ZHENG L Y, DONG J, WANG S G, YANG G R. Influencing factors on EDS analysis accuracy of carbon element on the aluminum sheets[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2017, 33(2): 21-23, 36.
- [24] 王雪珂. EDS 分析的若干影响因素研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
- WANG X K. Study on several influencing factors of EDS analysis [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [25] 高尚, 黄梦诗, 杨振英, 马清. 扫描电镜中 X 射线能谱仪的技术进展[J]. 分析科学学报, 2022, 38(1): 115-121.
- GAO S, HUANG M S, YANG Z Y, MA Q. Technical progress of X-ray energy dispersive spectroscopy in scanning electron microscope[J]. Journal of Analytical Science, 2022, 38(1): 115-121.
- [26] 王金华, 闫二虎, 狄翀博, 陈运灿, 刘威, 王豪, 葛晓宇, 程健, 黄仁君, 孙立贤. Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 包共晶合金定向凝固组织演化规律[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(10): 3577-3584.
- WANG J H, YAN E H, DI C B, CHEN Y C, LIU W, WANG H, GE X Y, CHENG J, HUANG R J, SUN L X. Evolution law of directional solidification structure for Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ ternary quasi-peritectic alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(10): 3577-3584.
- [27] 马恩, 刘畅. 如何使合金兼具高强度与高塑性[J]. 金属学报, 2025, 61(5): 665-673.
- MA E, LIU C. Achieving alloys with concurrent high strength and high ductility[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2025, 61(5): 665-673.
- [28] XIE H K, REN C C, LI T X, YU W, WAN M P, HUANG C W. Effect of grain size and B2 phase on mediating stress-induced martensitic transformation in a BCC high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2026, 1055: 186497.
- [29] XIE S S, WU Z H, CHEN N N, ZHU M X, YANG H, ZHANG Z L, WANG C Y, LI J S, KOU H C. Multiple deformation mechanisms induce high work hardening in Ti-5Al-7.5V alloy via transformed β matrix[J]. Materials Research Letters, 2024, 12(4): 290-297.
- [30] LI L, FANG Q H, LI J, LIU B, LIU Y, LIAW P K. Lattice-distortion dependent yield strength in high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 784: 139323.

- [31] 熊婷. 共晶高熵合金 AlCoCrFeNi_{21} 微观结构和性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- XIONG T. Investigation on the microstructure and properties of the eutectic high entropy alloy AlCoCrFeNi_{21} [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [32] 文成, 莫湾湾, 田玉琬, 王贵, 胡杰珍. 高熵合金固溶强化问题的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17081-17089.
- WEN C, MO W W, TIAN Y W, WANG G, HU J Z. Research progress on solid solution strengthening of high entropy alloys[J]. Materials Report, 2021, 35(17): 17081-17089.
- [33] 谢衡科, 任驰骋, 龙耀慧, 李天昕. FCC+TiC 型共晶高熵合金的成分设计和力学性能[J/OL]. 特种铸造及有色合金, 2025. <https://doi.org/10.15980/j.tzzz.T20250286>.
- XIE H K, REN C C, LONG Y H, LI T X. Composition design and mechanical properties study of FCC+TiC type eutectic high-entropy alloys[J/OL]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025. <https://doi.org/10.15980/j.tzzz.T20250286>.
- [34] HUANG L F, HAN Y C, SUN Y N, PATTAMATTA A S L, LUAN J H, WANG Q, REN C C, ZHOU Y F, LI J F, LUAN H W, LIAW P K, LU J. Vermicular eutectic multi-principal element alloy with exceptional strength and ductility[J]. Advanced Science, 2025, 12(25): 2501150.
- [35] 邬良怡, 于君, 林鑫, 闫乔单, 王林增, 牛毅豪. 基于固溶强化的激光定向能量沉积 TiZr 基高熵合金成分设计与强塑性优化[J]. 铸造技术, 2024, 45(8): 783-792.
- WU L Y, YU J, LIN X, YAN Q D, WANG L Z, NIU Y H. Composition and strength-plasticity optimization of TiZr-based high-entropy alloy through solid solution strengthening by laser directed energy deposition [J]. Foundry Technology, 2024, 45(8): 783-792.
- [36] LOU L H, GAO L, LI R, SONG J P, CHEN P, SUN B Z, LIU Y L, QI Y. Effects of raw materials on microstructure and mechanical properties of second phase particles reinforced W-Re composites [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 124: 106860.
- [37] ARGON A S. Physics of strength and plasticity[M]. Cambridge: MIT Press, 1969.

(责任编辑: 杨浩雪)