

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2023.03.009

CoCrFeNiMn 系高熵合金热力学研究

刘振楠^{1,2} 孙 应¹ 姚春玲^{1,2} 刘 聪¹ 程 涌^{1,3} 孔骏豪¹

(1. 昆明冶金高等专科学校 冶金与矿业学院, 昆明 650033;

2. 昆明市稀散及贵金属资源综合利用重点实验室, 昆明 650033;

3. 云南大学 地球科学学院, 昆明 650500)

摘 要: 热力学性质在高熵合金设计中起着重要作用, 利用可靠的热力学模型进行理论计算来获取合金关键热力学数据已成为一种重要而有效的途径。利用现有二元热力学数据和改进的分子相互作用模型(M-MIVM)对 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能、混合焓、混合熵、过量吉布斯自由能、过量熵进行预测, 同时考虑原子尺寸差异, 从热力学角度评估该高熵合金形成的可能性、相稳定性和结构稳定成分。研究表明: CoCrFeNiMn 体系满足高熵合金的热力学判据, 易于形成五元高熵合金; 在低 Fe、高 Ni 和高 Mn 的条件下, 该合金体系的混合自由能更负, 结构越稳定, $\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.15}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ 是一个较优的合金成分设计方案; 在高温条件下, 该合金体系的混合自由能显著下降, 合金稳定性增强。研究可为 CoCrFeNiMn 系高熵合金设计提供较为可靠的热力学数据和理论指导。

关键词: CoCrFeNiMn; 高熵合金; M-MIVM; 热力学性质; 相稳定性

中图分类号: TG131; TG139

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2023)03-0061-09

Thermodynamic study of CoCrFeNiMn high-entropy alloy

LIU Zhen-nan^{1,2} SUN Ying¹ YAO Chun-ling^{1,2} LIU Cong¹ CHENG Yong^{1,3} KONG Jun-hao¹

(1. Faculty of Metallurgy and Mining, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China;

2. Kunming Key Laboratory of Comprehensive Utilization Resources of Rare and Precious Metals, Kunming 650033, China;

3. School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, China)

Abstract: Thermodynamic properties play an important role in the design of high-entropy alloys. It has become an important and effective way to use reliable thermodynamic models for theoretical calculation to obtain key thermodynamic data of alloys. In this paper, the existing binary thermodynamic data and the modified M-MIVM are used to predict the Gibbs free energy of mixing, enthalpy of mixing, entropy of mixing, excess Gibbs free energy and excess entropy of the CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution. At the same time, considering the difference of atomic size, the possibility of the formation of the high-entropy alloy, phase stability and structural stability composition are evaluated from the thermodynamic point of view. The results show that the CoCrFeNiMn system meets the thermodynamic criteria of high-entropy alloy and is easy to form a five-element high-entropy alloy. Under the conditions of low iron content, high nickel content and high manganese content, the Gibbs free energy of mixing of the alloy system is more negative and the structure is more stable. $\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.15}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ is a better alloy composition design scheme. At high temperature, the Gibbs free energy of mixing of the alloy system decreases significantly and the stability of the alloy increases. This study can provide reliable thermodynamic data and theoretical guidance for the design of CoCrFeNiMn high-entropy alloys.

Key words: CoCrFeNiMn; high-entropy alloy; modified M-MIVM; thermodynamic properties; phase stability

收稿日期: 2023-02-02

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金资助项目(2022J1303, 2022J1032); 昆明冶金高等专科学校校级科研基金资助项目(2021XJZK04)。

第一作者: 刘振楠, 硕士, 讲师, 主要从事冶金熔体热力学研究。E-mail: 547430739@qq.com

通信作者: 孙应, 硕士, 讲师; E-mail: 1034462830@qq.com

高熵合金 (High-entropy alloys, HEAs) 是五种及五种以上元素以等摩尔比或近等摩尔比组成的一种合金, 在热力学上具有较高的熵值, 凝固时形成简单的 FCC 或 BCC 固溶体相而不是复杂的金属间化合物相。这种独特的设计理念赋予了高熵合金优异的力学性能和功能性能, 例如高强度、高韧性、高塑性、高耐腐蚀性以及优异的电磁性能等, 在工业制造领域有着广阔的应用前景, 是一种极具发展潜力的新型金属材料^[1-4]。高熵合金主要分为三大类, 一类是以过渡族元素 Co、Cr、Fe、Ni 等为基体, 通过调整其中各组元的含量并添加 Al、Mn、Ti 等合金元素来获得高性能的高熵合金; 一类是以难熔元素 Mo、Nb、Zr、Ti、Hf 等为基体, 通过调整合金成分来提升其性能的高熵合金; 一类是以 Al、Mg、Ti 等轻质元素为主的低密度高熵合金, 如: AlMgLiZnCu、AlMgZnCuSi、AlZrTiNbMo 等^[3,4]。近年来, 人们对 CoCrFeNiMn 系高熵合金进行了大量研究, 目前已经接近于工程应用。该合金作为典型的过渡族元素高熵合金, 通常具有 FCC 相单一固溶体结构, 在低温下展现出了优异的综合力学性能, 尤其是显著的断裂韧性、良好的延展性和塑性, 是较为理想的低温材料^[4-7]。但是, 单相高熵合金仍未彻底解决传统单相金属材料高强度和高韧性的权衡问题。例如, 室温下 CoCrFeNiMn 系高熵合金断裂延伸率可达 50%, 而屈服强度只有约 410 MPa^[8]。因此, 寻求一种新型的高熵合金设计理念, 实现其高强度和高韧性的有效结合, 是目前高熵合金领域亟需解决的难题^[9]。

合金的性能依赖于其化学组成, 寻找最优的化学成分, 提高其性能, 仍然是一个关键问题。然而, 高熵合金成分设计空间十分庞大, 仅通过传统的“试错法”预测合金的性能, 不可避免地会造成研究结果的偶然性和不准确性, 增加研究成本^[3]。因此从理论的角度出发, 采用较少的试验数据和具有坚实物理基础的热力学模型来计算合金的热力学性质, 有望快速且有针对性筛选出结构稳定、性能优良的组分, 大幅度提高高熵合金的研究效率。研究者在改进的分子相互作用体积模型 (M-MIVM)^[10-12] 的基础上, 根据自由体积理论、晶格模型和 Scatchard-Hildebrand 理论, 从统计热力学的角度出发, 推导得出固溶体的构型配分函数、过量吉布斯能和热力学活度系数表达式, 称为改进的 M-MIVM, 并应用该模型在多个二元、三元和四元固溶体合金体系 (以 Co、Cr、Fe、Ni 为主要成分) 中进行应用

和验证, 取得了较好的效果^[10,13]。改进的 M-MIVM 能够同时表达分子构型的微观状态数 (熵) 和分子相互作用 (焓) 对过量吉布斯自由能的贡献, 具有坚实的物理基础, 满足热力学一致性, 适用于简单固溶体相的高熵合金热力学研究。本文在前期工作^[10,13] 的基础上, 利用现有二元热力学数据和改进的 M-MIVM 对 CoCrFeNiMn 系高熵合金体固溶体的混合吉布斯自由能、混合焓、混合熵、过量吉布斯自由能、过量熵进行预测, 同时考虑原子尺寸差异, 从热力学角度评估该高熵合金形成的可能性、相稳定性和结构稳定成分, 为高熵合金设计提供较为可靠的热力学数据和理论指导。

1 计算方法

1.1 模型介绍

对于改进的 M-MIVM, 固溶体合金的摩尔过量吉布斯自由能表达式为^[10]:

$$\begin{aligned} \frac{G_m^E}{RT} = & \sum_{i=1}^C x_i \ln \left[\frac{V_{si}}{\sum_{j=1}^C x_j V_{sj} B_{ji}} \right] + \\ & \sum_{i=1}^C x_i \left[\frac{\sum_{j=1}^C x_j B_{ji} (\lambda_j - \lambda_i)}{\sum_{l=1}^C x_l B_{li}} \right] + \\ & \sum_{i=1}^{C-1} \sum_{j>i}^C x_i x_j \left[\frac{A_{ij}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{sl}}{V_{si}} B_{li}} + \frac{A_{ji}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{sl}}{V_{sj}} B_{lj}} \right] \quad (1) \end{aligned}$$

式中, G_m^E 为体系的摩尔过量吉布斯自由能; R 为理想气体常数; T 为绝对温度; x_i 为组元 i 的摩尔分数; C 为组元的个数; i, j, l 为 1 至 C 的自然数, 代表了体系中的各组元; λ_i, λ_j 分别为纯固体 i 和 j 的空隙数, 其计算式见式 2; A_{ij} 和 A_{ji} 为 $i-j$ 二元系在温度 T 下的能量参数, 当 $i=j$ 时, $A_{ij} = A_{ji} = 0$, 在固溶体合金体系中, 能量参数与温度有关, 其关系见式 3; B_{ij} 和 B_{ji} 为 $i-j$ 二元系在温度 T 下的体积参数, 当 $i=j$ 时, $B_{ij} = B_{ji} = 1$, 该参数与温度有关, 其关系见式 4。

$$\lambda_i = \frac{V_{mi}}{V_{mi} - V_{mi0}}; \lambda_j = \frac{V_{mj}}{V_{mj} - V_{mj0}} \quad (2)$$

$$TA_{ij} = T'A'_{ij}; TA_{ji} = T'A'_{ji} \quad (3)$$

$$T \ln B_{ij} = T' \ln B'_{ij}; T \ln B_{ji} = T' \ln B'_{ji} \quad (4)$$

式 2 中, V_{mi}, V_{mi0} 分别为纯固体 i 的摩尔体积和摩尔硬球体积; V_{mj}, V_{mj0} 分别为纯固体 j 的摩尔体积和摩尔硬球体积。式 3 中, A'_{ij} 和 A'_{ji} 为 $i-j$

二元系在温度 T' 下的能量参数。式 4 中, B'_{ij} 和 B'_{ji} 为 $i-j$ 二元素在温度 T' 下的体积参数。式 1 中, V_{si} 、 V_{sj} 分别为组元 i 和 j 在温度 T 下的摩尔空腔体积, 其计算式见式 5。

$$V_{si} = V_{mi} - V_{mi0}; V_{sj} = V_{mj} - V_{mj0} \quad (5)$$

根据标准热力学公式以及摩尔量与偏摩尔量的关系式, 推导出固溶体合金中任一组元 i 的活度系数表达式^[10] 为:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = 1 + \ln & \left[\frac{V_{si}}{\sum_{j=1}^C x_j V_{sj} B_{ji}} \right] - \sum_{k=1}^C \left[\frac{x_k V_{si} B_{ik}}{\sum_{j=1}^C x_j V_{sj} B_{jk}} \right] + \frac{\sum_{j=1}^C x_j B_{ji} (\lambda_j - \lambda_i)}{\sum_{k=1}^C x_k B_{ki}} + \sum_{j=1}^C \frac{x_j B_{ij}}{\sum_{k=1}^C x_k B_{kj}} \left[(\lambda_i - \lambda_j) - \frac{\sum_{t=1}^C x_t B_{ij} (\lambda_t - \lambda_j)}{\sum_{k=1}^C x_k B_{kj}} \right] + \\ & \sum_{j \neq i}^C x_j \left[\frac{A_{ij}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{sl}}{V_{si}} B_{li}} + \frac{A_{ji}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{sl}}{V_{sj}} B_{lj}} \right] - \sum_{j=1}^{C-1} \sum_{k>j}^C x_j x_k \left[\frac{A_{jk}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{sl}}{V_{sj}} B_{lj}} + \frac{A_{kj}}{\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{sl}}{V_{sk}} B_{lk}} \right] - \\ & \sum_{j=1}^{C-1} \sum_{k>j}^C x_j x_k \left[\frac{A_{jk} \left(\frac{V_{si}}{V_{sj}} B_{ij} - \sum_{t=1}^C x_t \frac{V_{st}}{V_{sj}} B_{tj} \right)}{\left(\sum_{l=1}^C x_l \frac{V_{sl}}{V_{sj}} B_{lj} \right)^2} + \frac{A_{kj} \left(\frac{V_{si}}{V_{sk}} B_{ik} - \sum_{f=1}^C x_f \frac{V_{sf}}{V_{sk}} B_{fk} \right)}{\left(\sum_{g=1}^C x_g \frac{V_{sg}}{V_{sk}} B_{gk} \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

式 6 中, γ_i 为组元 i 的活度系数, 标准态为纯 i 固相。对于 $i-j$ 二元系, 当 x_i 或 x_j 接近 0 时, 根据式 6 的二元展开式导出无限稀释活度系数 γ_i^∞ 和 γ_j^∞ 的表达式为:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^\infty = 1 + \ln & \left(\frac{V_{si}}{V_{sj} B_{ji}} \right) - \frac{V_{si}}{V_{sj}} B_{ij} + \\ & (1 - B_{ij}) (\lambda_j - \lambda_i) + \frac{V_{si} A_{ij}}{V_{sj} B_{ji}} + A_{ji} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_j^\infty = 1 + \ln & \left(\frac{V_{sj}}{V_{si} B_{ij}} \right) - \frac{V_{sj}}{V_{si}} B_{ji} + \\ & (1 - B_{ji}) (\lambda_i - \lambda_j) + \frac{V_{sj} A_{ji}}{V_{si} B_{ij}} + A_{ij} \end{aligned} \quad (8)$$

由式 1 和式 6 可以看出, 改进的 M-MIVM 是四参数模型, 对于多元体系, 已知其子二元系的无限稀释活度系数值或活度值, 便可确定参数 A_{ij} 、 A_{ji} 、 B_{ij} 和 B_{ji} , 就能预测该多元系的热力学性质。

1.2 模型参数获取

CoCrFeNiMn 体系包含了 Co-Cr、Co-Fe、Co-Ni、Co-Mn、Cr-Fe、Cr-Ni、Cr-Mn、Fe-Ni、Fe-Mn、Ni-Mn 等 10 个子二元系, 其中各纯组元的相关参数见表 1, 每个子二元系的能量参数 A_{ij} 、 A_{ji} 和体积参数 B_{ij} 、 B_{ji} 可通过拟合二元无限稀释活度系数或二元活度数据来确定。当已知可靠的二元无限稀释活度系数 γ_i^∞ 和 γ_j^∞ 时, 联立式 7 和式 8 成立方程组,

通过非线性函数拟合的方法找到最优解。如果缺乏可靠的二元系无限稀释活度系数, 可根据已知的二元活度数据来拟合求取参数 A_{ij} 、 A_{ji} 、 B_{ij} 、 B_{ji} 。在上述子二元系中, Co-Cr、Co-Fe、Co-Ni、Cr-Fe、Cr-Ni、Fe-Ni 系的模型参数已在前期工作^[10,13] 中获得, 结果列于表 2, Co-Mn、Cr-Mn、Fe-Mn、Ni-Mn 系的模型参数在本次研究中确定, 结果见表 2。

将表 1 和表 2 中的相关参数对应代入式 6 的二元展开式, 就可得到二元固溶体合金中两组元活度系数或活度的预测值, 将其与实验数据进行比较, 结果如图 1~4 所示。从结果可以看出, 改进后的 M-MIVM 能够很好地描述子二元固溶体合金体系, 其预测值与实验值吻合较好, 所获取的模型参数准确可靠。

表 1 纯组元 i 的参数^[14]

Table 1 The related parameters of some components^[14]

组元 i	$r_i /$ ($\times 10^{-8}$ cm)	$V_{mi0} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$V_{mi} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Co	1.252	4.950	6.55
Cr	1.282	5.315	7.12
Fe	1.274	5.216	7.12
Ni	1.246	4.880	6.55
Mn	1.307	5.632	7.41

备注: r_i 是组元 i 的原子硬球半径; $V_{mi0} = N_A (4\pi/3) (r_i)^3$, N_A 是阿伏伽德罗常数; V_{mi} 是组元 i 摩尔体积的试验测定值

表 2 二元固溶体合金 $i-j$ 的 A_{ij} 、 A_{ji} 、 B_{ij} 、 B_{ji} 和 γ_i^∞ 、 γ_j^∞ 值Table 2 The values of A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} and γ_i^∞ , γ_j^∞ of the binary solid alloys $i-j$

体系 $i-j$	T/K	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	γ_i^∞	γ_j^∞
* Co-Cr(FCC) ^[10]	1 673	-1.735 1	2.108 0	1.780 4	1.169 0	—	—
Co-Fe ^[10]	1 650	0.052 1	0.060 3	0.959 6	0.868 6	1.293	1.426
Co-Ni ^[10]	1 200	0.093 0	0.086 9	1.175 9	0.894 5	1.172	1.145
Cr-Fe ^[10]	1 600	0.217 5	-0.405 0	0.927 8	0.488 0	2.197	1.609
* Cr-Ni(FCC) ^[13]	1 473	-3.932 5	1.720 8	0.126 0	1.376 2	—	—
Fe-Ni ^[10]	1 273	-1.067 0	1.238 7	1.637 6	0.321 4	0.104	0.649
* Co-Mn	1 023	-2.699 0	-0.560 9	0.228 8	0.598 4	—	—
* Cr-Mn	1 473	-0.194 5	-0.688 1	0.816 2	0.524 3	—	—
Fe-Mn	1 450	0.587 3	-0.340 5	0.693 4	1.117 9	1.764	1.542
* Ni-Mn	1 213	-3.295 4	-1.565 4	1.033 9	0.951 9	—	—

注：“*”代表对应体系的模型参数是通过已知二元活度数据拟合求取，其余体系的模型参数均由无限系活度系数求得

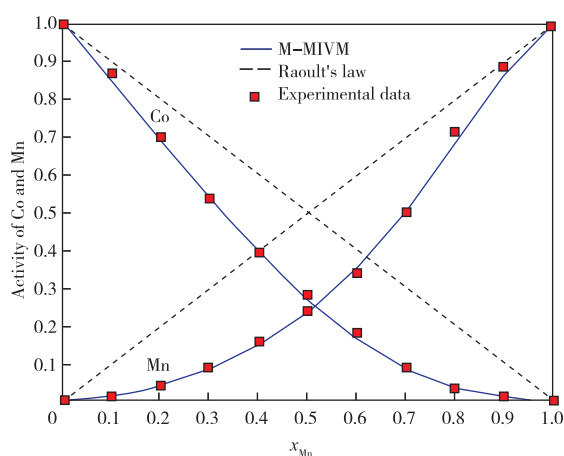


图 1 1 023 K 下，Co-Mn 固溶体中 Co 和 Mn 的模型预测活度值与试验值^[15]的比较

Fig. 1 Comparison of the predicted values with the experimental datas^[15] of activity of both components in the Co-Mn solid alloys at 1 023 K

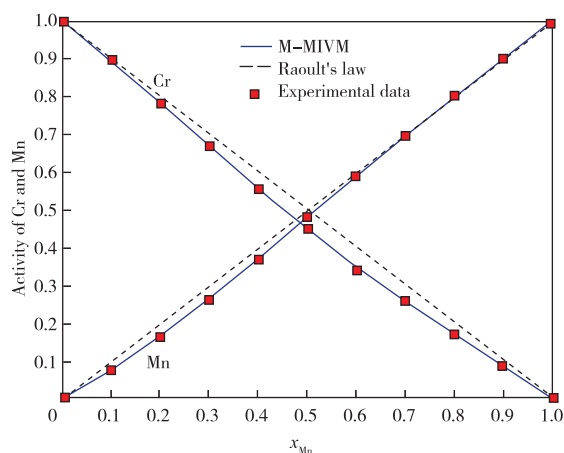


图 2 1 473 K 下，Cr-Mn 固溶体中 Cr 和 Mn 的模型预测活度值与试验值^[15]的比较

Fig. 2 Comparison of the predicted values with the experimental datas^[15] of activity of both components in the Cr-Mn solid alloys at 1 473 K

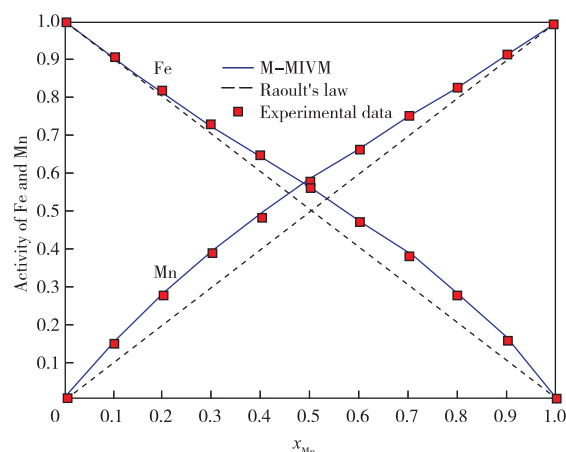


图 3 1 450 K 下，Fe-Mn 固溶体中 Fe 和 Mn 的模型预测活度值与试验值^[16]的比较

Fig. 3 Comparison of the predicted values with the experimental datas^[16] of activity of both components in the Fe-Mn solid alloys at 1 450 K

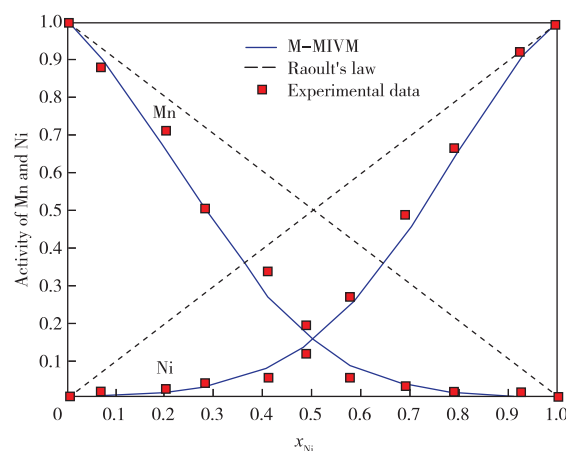


图 4 1 213 K 下，Mn-Ni 固溶体中 Mn 和 Ni 的模型预测活度值与试验值^[17]的比较

Fig. 4 Comparison of the predicted values with the experimental datas^[17] of activity of both components in the Mn-Ni solid alloys at 1 213 K

1.3 热力学性质计算

对于一个非理想溶液体系,其热力学性质通常包括混合性质、过量性质以及各组元的偏摩尔性质和活度等,混合性质常有混合吉布斯自由能、混合焓、混合熵,过量性质常包括过量吉布斯自由能、过量焓和过量熵等。理论上讲,这些性质之间是彼此关联的,只要已知其中一个性质函数就应当可以严格地推导出所有其他的性质函数。

本次研究采用改进的 M-MIVM 来预测 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的热力学性质。将相关参数对应代入式 1 和式 6 的五元展开式,就可得到该体系的过量摩尔吉布斯自由能 G_m^E 和各组元活度 a_i (活度系数 γ_i)。体系的摩尔过量焓 H_m^E 、摩尔混合焓 ΔH_m^M 、摩尔过量熵 S_m^E 可以通过 Gibbs-Helmholtz 方程计算,如式 9 和式 10 所示;体系的摩尔混合吉布斯自由能 ΔG_m^M 由公式 11 计算;体系的摩尔混合熵 ΔS_m^M 可通过公式 $G=H-TS$ 计算。

$$\Delta H_m^M = H_m^E = -RT^2 \left(\frac{\partial(G_m^E/RT)}{\partial T} \right)_{x,P} \quad (9)$$

$$S_m^E = - \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial T} \right)_{x,P} \quad (10)$$

$$\Delta G_m^M = RT \sum_{i=1}^C x_i \ln \gamma_i x_i \quad (11)$$

采用上述方法,可获得不同条件下 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的基本热力学性质数据。通过分析这些性质的数值及其随条件的变化情况,来评估该高熵合金形成的可能性、相稳定性和结构稳定成分,为高熵合金设计提供热力学数据和理论指导。

2 结果与讨论

高熵合金各主要组元摩尔分数介于 0.05~0.35^[6],热处理温度在 600~1 100 °C^[18,19]。本文在上述条件范围内对 CoCrFeNiMn 系合金固溶体的混合吉布斯自由能、混合焓、混合熵、过量吉布斯自由能、过量熵进行预测,共获得 1 470 个热力学数据。表 3 给出了 1 000 °C 下不同成分的 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体热力学性质的模型预测值,以便读者重复和验证。

表 3 1 000 °C 下,不同成分的 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体热力学性质的模型预测值

Table 3 Predicted values of thermodynamic properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution with different compositions at 1 000 °C

组元 i	x_i	$\Delta G_m^M / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_m^M / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_m^M / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$G_m^E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$i=\text{Co}$	0.05	-20.460 3	-5.971 6	11.381 5	-4.458 1	-1.188 9
	0.10	-20.710 7	-5.510 4	11.940 5	-4.110 9	-1.099 4
	0.15	-20.738 1	-5.222 9	12.187 9	-3.843 0	-1.084 0
	0.20	-20.614 4	-5.045 5	12.230 1	-3.632 1	-1.110 3
	0.25	-20.365 7	-4.933 0	12.123 1	-3.460 6	-1.156 6
	0.30	-20.002 2	-4.852 7	11.900 6	-3.314 5	-1.208 3
	0.35	-19.527 7	-4.780 8	11.584 4	-3.182 2	-1.255 7
$i=\text{Cr}$	0.05	-19.779 9	-4.922 5	11.671 2	-3.830 4	-0.857 9
	0.10	-20.391 8	-5.044 2	12.056 2	-3.823 1	-0.959 3
	0.15	-20.637 2	-5.084 0	12.217 8	-3.755 9	-1.043 3
	0.20	-20.614 4	-5.045 5	12.230 1	-3.632 1	-1.110 3
	0.25	-20.370 7	-4.931 5	12.128 2	-3.454 7	-1.160 1
	0.30	-19.933 8	-4.744 2	11.932 1	-3.226 9	-1.192 0
	0.35	-19.322 5	-4.485 3	11.655 3	-2.951 7	-1.204 7
$i=\text{Fe}$	0.05	-21.574 2	-6.870 0	11.550 8	-5.588 2	-1.006 9
	0.10	-21.478 4	-6.221 6	11.984 9	-4.885 4	-1.049 7
	0.15	-21.127 9	-5.616 3	12.185 0	-4.234 6	-1.085 4
	0.20	-20.614 4	-5.045 5	12.230 1	-3.632 1	-1.110 3
	0.25	-19.979 8	-4.503 4	12.157 4	-3.075 3	-1.121 8
	0.30	-19.247 2	-3.986 4	11.988 0	-2.562 3	-1.118 7
	0.35	-18.430 8	-3.492 4	11.734 8	-2.091 8	-1.100 3
$i=\text{Ni}$	0.05	-17.694 1	-3.425 6	11.208 5	-1.725 0	-1.335 9
	0.10	-19.058 8	-4.090 8	11.758 1	-2.476 4	-1.268 2
	0.15	-19.998 1	-4.626 7	12.074 9	-3.109 7	-1.191 6
	0.20	-20.614 4	-5.045 5	12.230 1	-3.632 1	-1.110 3
	0.25	-20.958 9	-5.358 2	12.255 0	-4.050 0	-1.027 7
	0.30	-21.062 4	-5.574 6	12.166 4	-4.369 0	-0.947 0
	0.35	-20.945 7	-5.703 1	11.973 8	-4.594 6	-0.870 8

续表

组元 i	x_i	$\Delta G_m^M / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_m^M / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_m^M / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$G_m^E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$i = \text{Mn}$	0.05	-17.906 9	-3.423 6	11.377 3	-1.874 3	-1.217 1
	0.10	-19.178 6	-4.055 4	11.880 0	-2.552 3	-1.180 8
	0.15	-20.048 1	-4.594 9	12.139 2	-3.137 6	-1.144 8
	0.20	-20.614 4	-5.045 5	12.230 1	-3.632 1	-1.110 3
	0.25	-20.925 0	-5.409 5	12.188 1	-4.037 8	-1.077 6
	0.30	-21.007 6	-5.688 6	12.033 8	-4.356 1	-1.046 8
	0.35	-20.879 9	-5.883 8	11.780 1	-4.588 4	-1.017 6

备注：当组元 i 的浓度确定后，其他组元均为等摩尔量

高熵合金设计的关键在于通过将组元按一定比例相互熔合，形成简单固溶体相，且尽量避免金属间化合物或其他非金属夹杂物的形成。张勇等^[20-23]给出了高熵合金形成固溶体相的经验判据，分别是：合金组元不少于5个，混合熵 $\Delta S_m^M \geq 1.61R$ ；各组元原子尺寸均方差 $\delta \leq 6.6\%$ ；高熵合金体系的混合焓满足 $-15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_m^M \leq 5 \text{ kJ/mol}$ 。判据中的混合熵是在玻尔兹曼理论假设下，将合金固溶体视为理想溶液来确定的，计算公式为：

$$\Delta S_m^M = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (12)$$

当各组元摩尔比相等时，合金体系的混合熵达到最大值，计算式为：

$$\Delta S_m^M = R \ln c \quad (13)$$

对于五元等摩尔比的合金体系，其理想溶液的混合熵的计算值为 $1.61R$ 。但是，真实溶液不同于理想溶液，混合熵除受成分影响外，还与温度、组元种类等因素有关。在本次研究中，利用具有坚实物理基础的改进的 M-MIVM 预测等摩尔比 CoCrFeNiMn 系合金固溶体在不同温度下的混合熵如图 5 所示，其平均值为 $1.45R$ ，符合热力学上的高熵效应。从图 5 可以看出，体系的混合熵随温度的升高而逐渐增大，但变化幅度较小。CoCrFeNiMn 系合金固溶体混合焓的模型预测值区域如图 6 所示。由图 6 可见，在不同温度和组元浓度下，体系的混合焓均落入图 6 所绘区域，即位于 $-3 \sim -7 \text{ kJ/mol}$ ，满足高熵合金形成的混合焓判据。原子尺寸均方差 δ 的计算公式^[23]为：

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^c x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (14)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^c x_i r_i \quad (15)$$

式中， $\bar{r}$ 为所有组元原子半径的加权值。利用式 14、式 15 和表 1 中的数据，可计算出 CoCrFeNiMn 合金体系在 $x_i = 0.05 \sim 0.35$ 浓度内的组元原子尺寸均方差 δ ，结果均小于 1.9% ，平均值为 1.7% ，

满足高熵合金形成的 δ 参数判据。综上，CoCrFeNiMn 系合金满足相关判据，易于形成五元高熵合金。

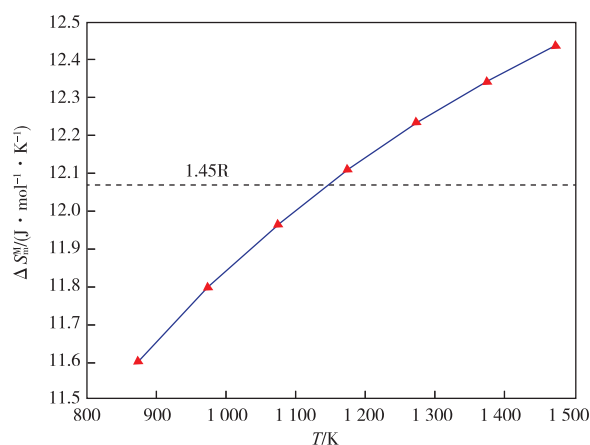


图 5 等摩尔比 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合熵随温度的变化

Fig. 5 Change of mixing entropy with temperature of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution with equal molar ratio

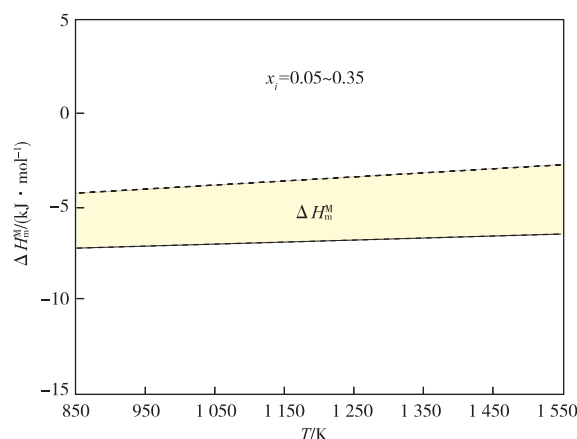


图 6 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合焓区域
Fig. 6 Enthalpy of mixing region of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution

相的稳定性与吉布斯自由能密切相关，体系的自由能越低则结构越稳定。当确定合金组元后，体系的成分和温度对自由能的影响较大，综合考虑合

金固溶状态的混合自由能对于设计高熵合金具有重要意义。图 7 ~ 11 分别给出了不同温度下, CoCrFeNiMn 系合金固溶体的混合吉布斯自由能随各组分浓度的变化关系。如图 7 和图 8 所示, 在等摩尔比的四元合金 (CrFeNiMn 或 CoFeNiMn) 中逐渐加入 Co 或 Cr, 合金稳定性会略有增加, 并在 $x_{i(i=\text{Co或Cr})}=0.15$ 左右时达到最大, 随后继续加入 Co 或 Cr, 稳定性将降低。如图 9 所示, 在等摩尔比的 CoCrNiMn 四元合金中逐渐加入 Fe, 合金稳定先略有增加, 随后出现较大程度降低。由此可见, Fe 的大量存在会导致 CoCrFeNiMn 系高熵合

金的稳定性下降。如图 10 和图 11 所示, 在等摩尔比的四元合金 (CoCrFeMn 或 CoCrFeNi) 中逐渐加入 Ni 或 Mn, 会大幅度提高合金的稳定性, 并在 $x_{i(i=\text{Ni或Mn})}=0.3$ 左右时达到最大。由此可见, Ni 和 Mn 的大量存在会使得 CoCrFeNiMn 系高熵合金的稳定性增大。综上所述, 在 CoCrFeNiMn 系高熵合金中, 适当的低 Fe、高 Ni 和高 Mn 条件, 体系的 ΔG_m^M 更负, 合金结构越稳定。因此, 可用该规律指导合金设计, 寻找 ΔG_m^M 更小的合金成分, 如: $\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.15}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ 系合金在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 ΔG_m^M 可达到 -22.65 kJ/mol 。

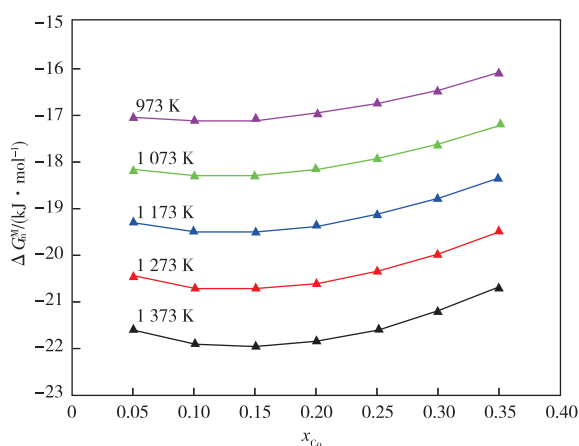


图 7 不同温度下, CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能随 Co 浓度的变化 (其余组元均为等摩尔量)

Fig. 7 Change of mixing Gibbs free energy of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution with Co concentration at different temperatures (Other components are equimolar)

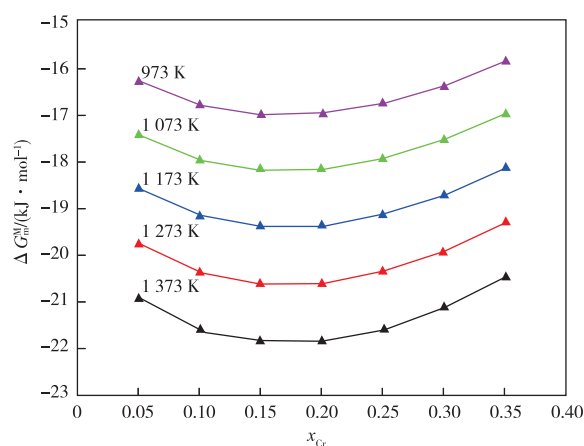


图 8 不同温度下, CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能随 Cr 浓度的变化 (其余组元均为等摩尔量)

Fig. 8 Change of mixing Gibbs free energy of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution with Cr concentration at different temperatures (Other components are equimolar)

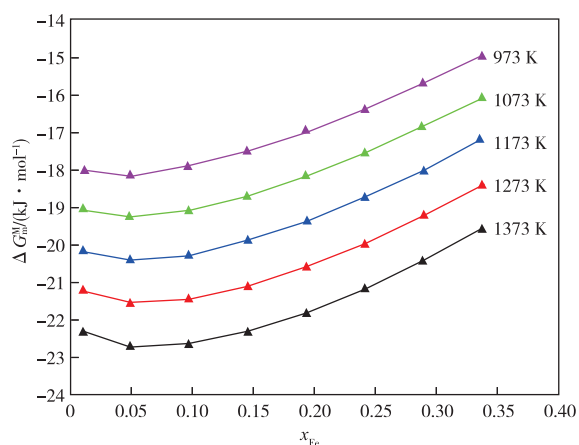


图 9 不同温度下, CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能随 Fe 浓度的变化 (其余组元均为等摩尔量)

Fig. 9 Change of mixing Gibbs free energy of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution with Fe concentration at different temperatures (Other components are equimolar)

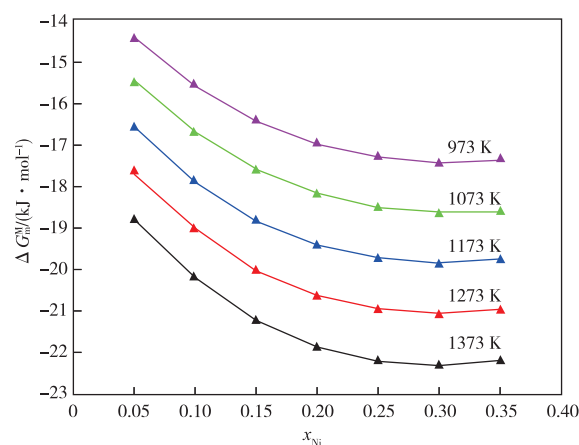


图 10 不同温度下, CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能随 Ni 浓度的变化 (其余组元均为等摩尔量)

Fig. 10 Change of mixing Gibbs free energy of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution with Ni concentration at different temperatures (Other components are equimolar)

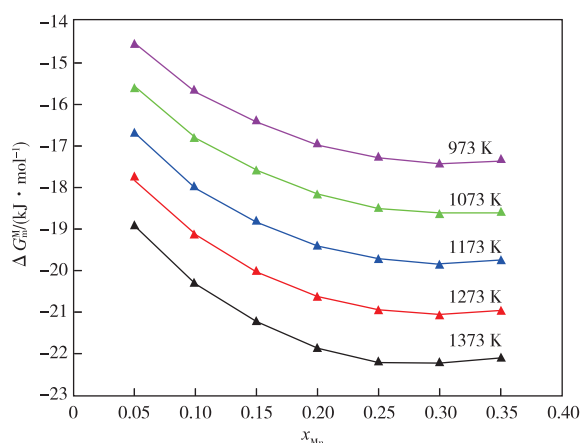


图 11 不同温度下, CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能随 Mn 浓度的变化(其余组元均为等摩尔量)

Fig. 11 Change of mixing Gibbs free energy of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution with Mn concentration at different temperatures(Other components are equimolar)

图 12 给出了 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能随温度的变化关系。由图 7~12 可知, 随温度的升高, 体系的混合吉布斯自由能降低, 合金稳定性增强, 反之, 随温度的降低, 体系的混合吉布斯自由能升高, 合金稳定性降低。贾玺泉等^[18]通过研究激光增材制造 CoCrFeMnNi 系高熵合金经不同温度退火后的组织结构, 发现经过高温退火后, 高熵合金相组成并未改变, 均为单一的 FCC 固溶体。张太超等^[19]通过研究 CoCrFeMnNi 系高熵合金在不同温度退火后的组织结构和相稳定性, 发现随退火温度降低, 该体系会存在由稳定的单相固溶体析出第二相的趋势, 合金结构稳定性降低。

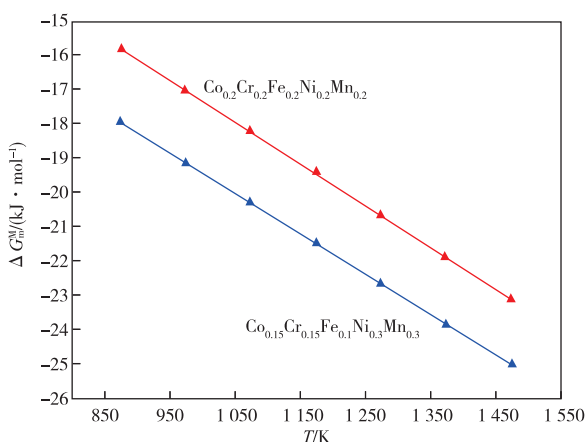


图 12 CoCrFeNiMn 系高熵合金固溶体的混合吉布斯自由能随温度的变化

Fig. 12 Temperature dependence of mixing Gibbs free energy of CoCrFeNiMn high-entropy alloy solid solution

综上可知, 理论与试验研究都得到同一结论: 适当提高处理温度, 降低冷却速度, 可以显著降低体系的混合自由能, 降低偏析及其有序化的趋势, 更易于形成无序排列且稳定的单相固溶体。

3 结论

1) 利用改进的 M-MIVM 预测 CoCrFeNiMn 系高熵合金的热力学性质, 所得数据较为可靠, 该模型显著优点在于, 仅利用二元无限稀释活度系数或二元活度数据就可以预测多组元固溶体的热力学性质, 适用于简单固溶体相的高熵合金热力学研究。

2) 在所研究的条件范围内, CoCrFeNiMn 系合金满足高熵合金形成固溶体相的经验判据, 易于形成五元高熵合金。

3) 适当的低 Fe、高 Ni 和高 Mn 条件, CoCrFeNiMn 系高熵合金的混合自由能更负, 合金结构更稳定, 以此规律指导合金成分设计, 得到的较优方案为 $\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.15}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ 合金, 可供参考。

4) 适当提高处理温度, 可以显著降低 CoCrFeNiMn 系高熵合金的混合自由能, 提高合金稳定性, 更易于形成无序排列的单相固溶体, 该结论与试验结果一致。

参考文献

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] 张勇. 高熵合金的发现和发 展[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2022, 45(6): 711-722, 708. ZHANG Y. Discovery and development of high entropy alloys[J]. Journal of Sichuan Normal University: Natural Science, 2022, 45(6): 711-722, 708.
- [3] 宋鑫芳, 张勇. 高熵合金研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(5): 451-457. SNG X F, ZHANG Y. Progress of high entropy alloys[J]. Powder Metallurgy Technology, 2022, 40(5): 451-457.
- [4] 郑辉庭. CoCrFeNi 系高熵合金定向凝固组织演变及力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020. ZHENG H T. Microstructure evolution and mechanical properties of directionally solidified CoCrFeNi system high entropy alloy[D]. Harbin: Harbin Industrial University, 2020.

- [5] 牛利冲, 李杰, 赵思杰, 等. FeCoNiCrMn 系高熵合金变形机制的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2316-2326.
NIU L C, LI J, ZHAO S J, et al. Research progress of deformation mechanism of FeMnCoCrNi high entropy alloy system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2316-2326.
- [6] 刘翠霞, 张乐晨, 坚增运. FeNiCrCo-X 系高熵合金的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1483-1486, 1490.
LIU C X, ZHANG L C, JIAN Z Y. Research progress of FeNiCrCo-X high-entropy alloy [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6): 1483-1486, 1490.
- [7] 卢煜, 李春燕, 田霖, 等. 高熵合金的性能研究进展[J]. 稀有金属, 2022, 46(10): 1352-1364.
LU Y, LI C Y, TIAN L. Research progress in properties of high-entropy alloy [J]. Rare Metals, 2022, 46(10): 1352-1364.
- [8] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345: 1153-1158.
- [9] 安敏荣, 李思澜, 宿梦嘉, 等. 尺寸依赖的 CoCrFeNiMn 晶体/非晶双相高熵合金塑性变形机制的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2022, 71(24): 152-163.
AN M R, LI S L, SU M J, et al. Molecular dynamics simulation of size dependent plastic deformation mechanism of CoCrFeNiMn crystalline/amorphous dual-phase high-entropy alloys [J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(24): 152-163.
- [10] LIU Z N, YAO C L, LIU C, et al. A thermodynamic model of solid solutions and its application in solid alloys [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022, 29(2): 263-280.
- [11] DAI H, TAO D P. A statistical thermodynamic model with strong adaptability for liquid mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2018, 473: 154-165.
- [12] 戴衡. MIVM 的改进及其在液态合金和有机溶液中的应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
DAI H. Improvement of MIVM and its application in liquid alloys and organic solutions [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [13] 姚春玲, 刘振楠, 刘聪, 等. 改进的 M-MIVM 在镍基固态合金中的应用[J]. 有色金属工程, 2022, 12(5): 58-66, 74.
YAO C L, LIU Z N, LIU C, et al. Application of modified M-MIVM in Ni-based solid alloys[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(5): 58-66, 74.
- [14] TAO D P. A thermodynamic model for solid solutions and its application to the C-Fe-Co, C-Fe-Ni and Mn-Cr-Pt solid dilutions [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 366(2): 239-247.
- [15] 高逸锋. 分子相互作用体积模型在铁基固态合金体系中的应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
GAO Y F. Application of MIVM in iron-based solid alloy system[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2005.
- [16] TAO D P. Prediction of the thermodynamic properties of binary continuous solid solutions by infinite dilute activity coefficients[J]. Thermochimica Acta, 2003, 408(1): 67-74.
- [17] GUO C, DU Z. Thermodynamic optimization of the Mn-Ni system[J]. Intermetallics, 2005, 13(5): 525-534.
- [18] 贾玺泉, 徐震霖, 周生璇, 等. 退火温度对激光增材制造 CoCrFeMnNi 高熵合金耐点蚀性能的影响 [J/OL]. 表面技术: 1-12 [2023-01-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.tg.20221129.0952.022.html>.
- [19] 张太超, 李俊魁, 王旭彪. CoCrFeMnNi 高熵合金的相稳定性[J]. 金属热处理, 2018, 43(9): 10-15.
ZHANG T C, LI J K, WANG X B. Phase stability of CoCrFeMnNi high entropy alloys [J]. Heat Treatment of Metals, 2018, 43(9): 10-15.
- [20] ZHANG Y, Y ZHOU, J LIN, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.
- [21] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2/3): 233-238.
- [22] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.
- [23] 张雷, 陈红梅, 陶小马, 等. Al 基五元高熵合金的热力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2601-2608.
ZHANG L, ZHEN H M, TAO X M, et al. Thermodynamics study of Al-based high entropy quinary alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(11): 2601-2608.

(编辑: 王爱平)