

网站地图 (<http://www.imech.cas.cn/serv/wzdt/>) |

联系我们 (http://www.imech.cas.cn/serv/lxfs/201212/t20121205_3698646.html) |

所内网 (<http://www.imech.cas.cn/serv/szxx/>) | 所内网 (<https://ioa.imech.ac.cn>) |



<http://english.imech.cas.cn/> | 中国科学院 <http://www.cas.cn/>
Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences

(<http://www.imech.cas.cn/>)

Search



当前位置：首页 (../..../..) >> 科学传播 (../..../..) >> 力学园地 (../..../..) >> 前沿动态 (../..../..)

【前沿动态】为何、如何做中熵合金研究？

2021-09-24 14:02

【放大 缩小】

编者按：中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室的武晓雷研究团队及其合作者，利用透射电子显微镜(TEM)实验和计算模拟，首次给出了中熵合金存在化学短程有序(CSRO)以及CSRO与位错交互作用的直接观察证据，为物理冶金领域的新热点——中高熵合金特性与设计研究提供了新的思路。相关论文在线发表在Nature上。为了帮助读者了解该项工作的意义，本刊特此专文介绍。

为何、如何做中熵合金研究？

陈雪飞，武晓雷

不少人听到“中熵合金”这个名词，可能会感到十分陌生。那咱们不妨先从“合金”谈起吧！

人们所说的合金，就是指一种金属与另一种或几种金属或非金属经过混合熔化、冷却凝固后得到的具有金属性质的固体产物。其实，我们日常生活中使用合金的场合比比皆是。钢铁是工程技术中最重要、用量最大的金属材料，它就是铁(Fe)与碳(C)、硅(Si)、锰(Mn)、磷(P)、硫(S)以及少量的其他元素所组成的合金。其中除铁以外，碳的含量对钢铁的机械性能

起着主要作用, 故统称为铁碳合金。按照含碳量的不同, 铁碳合金分为钢与生铁两大类。又如, 青铜也是一种合金, 它是铜锡合金。人类生产合金是从制作青铜器开始, 6000年前古巴比伦人就开始提炼青铜了。

中国也是世界上最早研究和生产合金的国家之一, 在距今3000多年前的商朝, 青铜工艺已经十分发达。中国的青铜时代历经夏商、西周、春秋、战国和秦汉等朝代, 将近有15个世纪, 是我国文化的重要组成部分。青铜器具有重要的历史价值、文化价值和艺术价值。图1给出一些精美绝伦的中国古代青铜器, 特别是其中的礼器(如后母戊鼎a, 人面方鼎b, 妇好方尊c等)。此外, 三星堆出土的凸眼大耳巨型人面具h形象奇特令人遐想外星人曾经入蜀, 而湖北江陵出土的吴王夫差矛i的冶铸精良也是令人唏嘘不已。



a



b



c



d



e



f



g



h



i

图1 精美绝伦的中国古代青铜器

人们为什么要生产和使用合金呢？原因在于合金的生成常会改善组成合金的元素单质的性质，例如钢的强度大于其主要组成元素铁。此外，尽管合金的物理性质（如密度、反应性、杨氏模量等）可能与合金的组成元素尚有类似之处，但是合金的力学性能（如抗拉强度、抗剪强度和等）却通常与组成元素的性质有很大的不同。这是由于合金与单质中的原子排列有很大差异造成的。这样，人们可以得到适合不同应用的材料。例如，合金的导电性、导热性一般低于其中任一组分金属。利用合金的这一特性，可以制造高电阻和高热阻材料。此外，人们还研制出耐腐蚀、耐高温、有磁性甚至能储氢、可记忆的各类特种合金。

近年来，物理冶金研究的新热点和新舞台聚焦在由多种主要合金元素组成的合金材料。相比而言，传统合金往往是由一种主要金属生成，其他元素的比例相对很低。这类新型合金是多主元合金，也被称作为高熵合金（high-entropy alloys，简称HEA）或中熵合金（medium-entropy alloys，简称MEA）。中高熵合金只是在主元元素的种类和数量上有差异，顾名思义，高熵合金的元素种类更多、更复杂，但它们都是固溶体，在机制上有很多相似相通之处。一般而言，高熵合金含五个或五个以上等原子比的金属元素，而中熵合金则含三个。中高熵合金展现出许多优异的力学和物理性能。例如，相比传统金属材料，有些高熵合金可同时具有很好的室温和低温力学性能，有些则具有更为出色的高温性能。但是它们也涌现出许多新的科学问题，从而引起人们的研究兴趣。

在传统合金中，化学元素是随机无序分布的。图2展示出了固溶体中元素分布的形态，计有完全无序、偏聚、局部有序和完全有序等四种。与化学无序的传统合金不同，中高熵合金包含等原子比或近等原子比的多种主要合金元素（即合金中各个元素金属的原子个数相等或接近）。因此，不同或相同原子彼此相遇的几率非常大，就会产生相互作用，即近邻原子间有偏好地选择回避或聚集，就会形成化学短程有序（chemical short-range order, CSRO）。所以CSRO是中高熵合金微结构的本征属性。图3则给出了钒（V）钴（Co）镍（Ni）中熵合金（VCoNi）的化学短程有序（CSRO）实验图像。CSRO的尺度非常小，一般在亚纳米尺度的原子第一近邻和次近邻原子层内。因此，想直接看到CSRO却并非易事，其难点除了尺度小以外，还有组成元素间原子序数相差小、衍射强度太弱等原因。利用透射电子显微镜(TEM)技术，一直未能清晰地、证据可信地表明高中熵合金CSRO的存在。

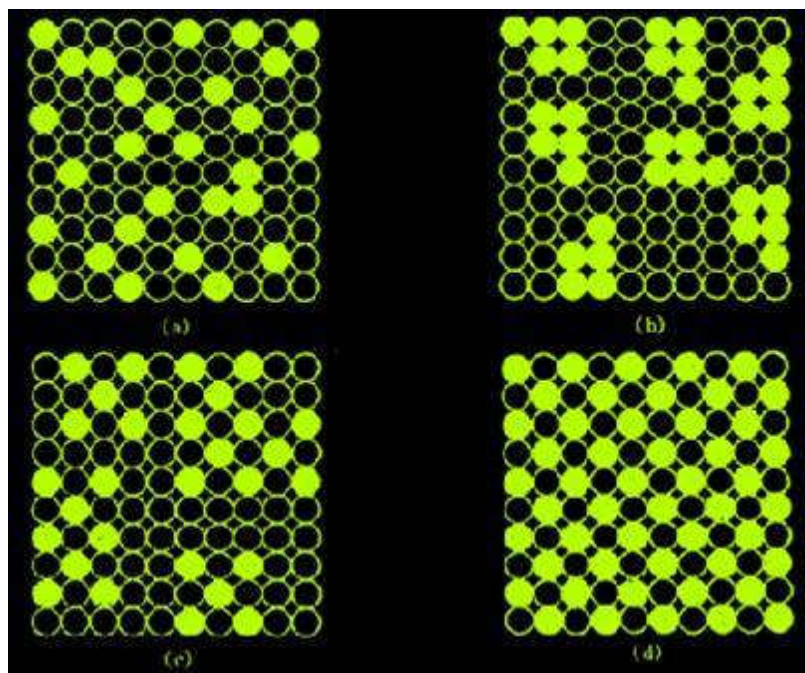


图2 固溶体中元素分布的四种形态示意图：(a)完全无序；(b)偏聚；(c)局部有序；(d)完全有序

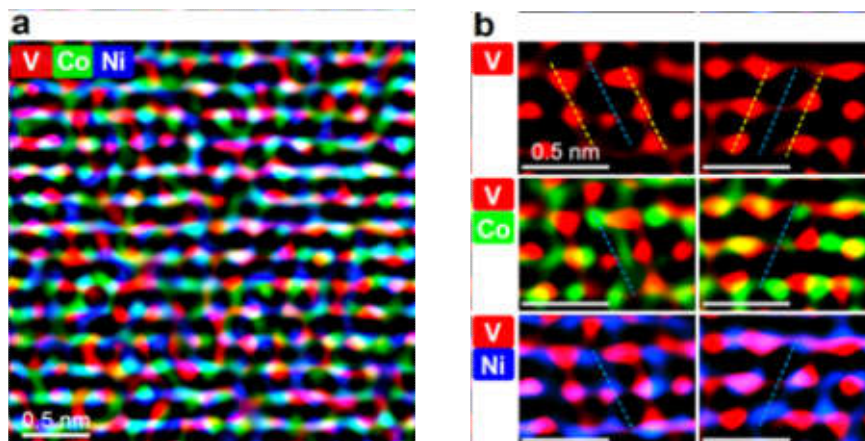


图3 化学短程有序（CSRO）的实验图像

近日,中国科学院力学研究所武晓雷研究组、西安交通大学马恩研究组和清华大学朱静研究组,通过TEM实验和计算模拟,首次给出了中熵合金存在CSRO以及CSRO与位错交互作用的直接观察证据。研究结果以题为“Direct observation of chemical short-range order in a medium-entropy alloy”的论文于2021年4月28日在线发表在Nature上。为什么他们能看到短程序特有的、规律性的衍射特征?能获得首个中熵合金中化学短程有序的选区衍射花样?原来,除了前面提到的尺度太小的难点以外,由于短程有序具有非对称性,只从一个方向观察很可能看不清楚;或者即使看见了,所看到的不是真实、全面的图像;或者没有规律,很难解读;或者跟其它现象交织在一起,很难单独把它的规律拎出来。图4给出一个五元高熵合金CrPdFeCoNi的电镜图像,其中每一张图都代表着一个元素的分布,但是在这个工作中研究者就没有发现化学短程序。跟其他学者不一样的是,在电镜分辨率允许的条件下,武晓雷研究组成员对不同的角度(就是晶体学方向)都进行了观察。终于,在别人都没有尝试过的一个晶体学方向,看到了衍射花样。他们还进一步利用高级的分析手段探测了短程序中原子排列与分布,然后确定了晶体学特征。为了解决短程有序对力学性能影响的问题,他们另辟蹊径,提出了一个从根本上解决这个问题新思路,从短程序与位错的交互作用出发,给出了短程序可以强化和应变硬化的最直接实验证据。下面具体说明这项研究的科学结果。

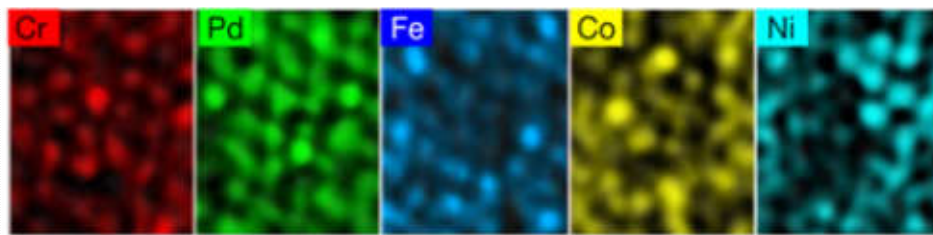


图4 化学无序的实验图像 (Ding, Nature, 2019b)

相关研究人员利用配备能量过滤(GIF)系统的双像差矫正透射电子显微镜,综合运用选区和微区电子衍射、高角环形暗场(HAADF)高分辨成像及其傅氏变换(FFT)和反傅氏变换(IFFT)、能量过滤暗场成像、以及原子尺度的化学元素面分布(EDS-Mapping)测试等研究手段,在中熵钒钴镍合金(VCoNi)中清晰地看到了化学短程有序(CSRO),而且还获得了CSRO的电子衍射证据及其尺寸、组成元素及占位和三维构型的信息。CSRO的存在及其与位错的交互作用,是从三个方面观察并予以证实的。

首先,在面心立方VCoNi中熵合金[112]晶带轴(这里,“晶带轴”是指晶体学中的取向方向)的选区、微区以及HAADF高分辨傅氏变换的衍射谱中,均显示在 $\frac{1}{2}\{11\bar{3}\}$ 处存在超点阵衍射。所谓的“超点阵衍射”指的是除了基体的点阵形成的衍射斑外还有其他的衍射信息。在图5中给出的观察结果显示,选区、微区和傅氏变换衍射谱中超点阵衍射都是直径很大的晕圆(diffuse disk)。如图5a所示,晕圆的位置在(000)和 $(\bar{3}11)$ 之间,所以是 $\frac{1}{2}(\bar{3}11)$ 的位置。图5a, b上方箭头所指的多个晕圆,其位置就标注为 $\frac{1}{2}\{11\bar{3}\}$,所以 $\frac{1}{2}\{11\bar{3}\}$ 代表的是一系列的晶面族。图5的结果表明在正空间(这是电子显微学中常用的术语,即为真实空间)所对应的结构是三维尺度

非常小的颗粒，即CSRO区域。不论是利用超点阵衍射的能量过滤暗场像，还是依据HAADF高分辨图像的反傅氏变换成像，都可以观察到均匀分布的CSRO。它们的平均尺寸为0.5 nm，面积分数为20%。

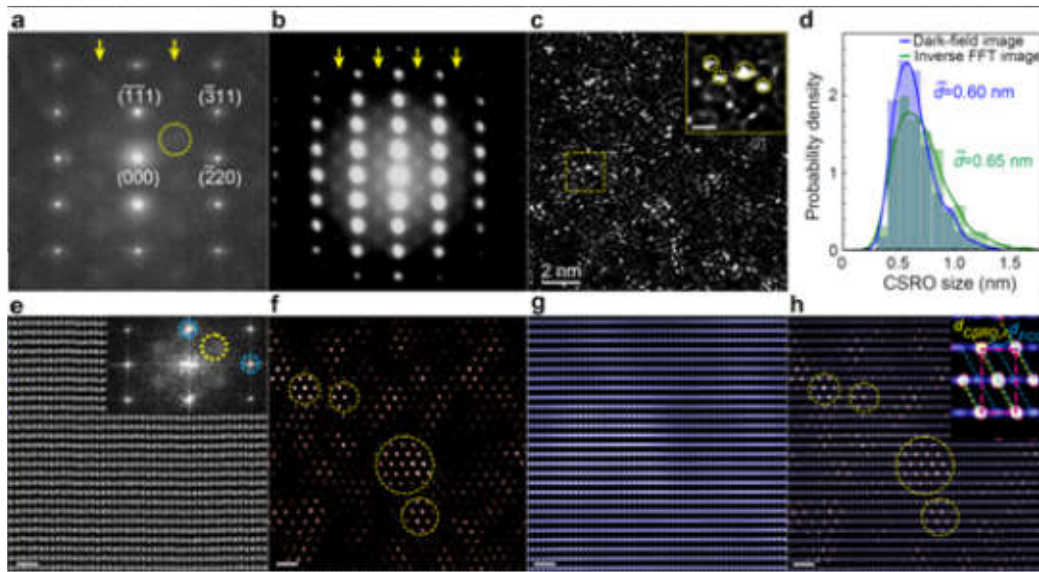


图5 中熵VCoNi合金化学短程有序的实验验证：a.[112]晶带轴下的选区电子衍射花样；b.[112]晶带轴下的纳米束电子衍射花样；c.晕圆的能量过滤暗场像；d.化学短程有序区域的尺寸分布；e.[112]晶带轴下的fcc相的点阵图像；f.化学短程有序的反傅里叶变换图像；g.fcc相的反傅里叶变换图像；h.一幅f和g的叠图

其次，元素面分布测试表明：CSRO在相邻{113}面上具有富V/富(Co/Ni)/富V三明治式的元素分布和占位特征（见图6）。结合原子占位分析和点阵应变的原子尺度几何相分析(GPA)，给出了CSRO周期性晶格应变(即由于晶格原子偏离原来位置而形成的应变)以及正空间的晶体结构——单斜亚稳结构（见图7）。

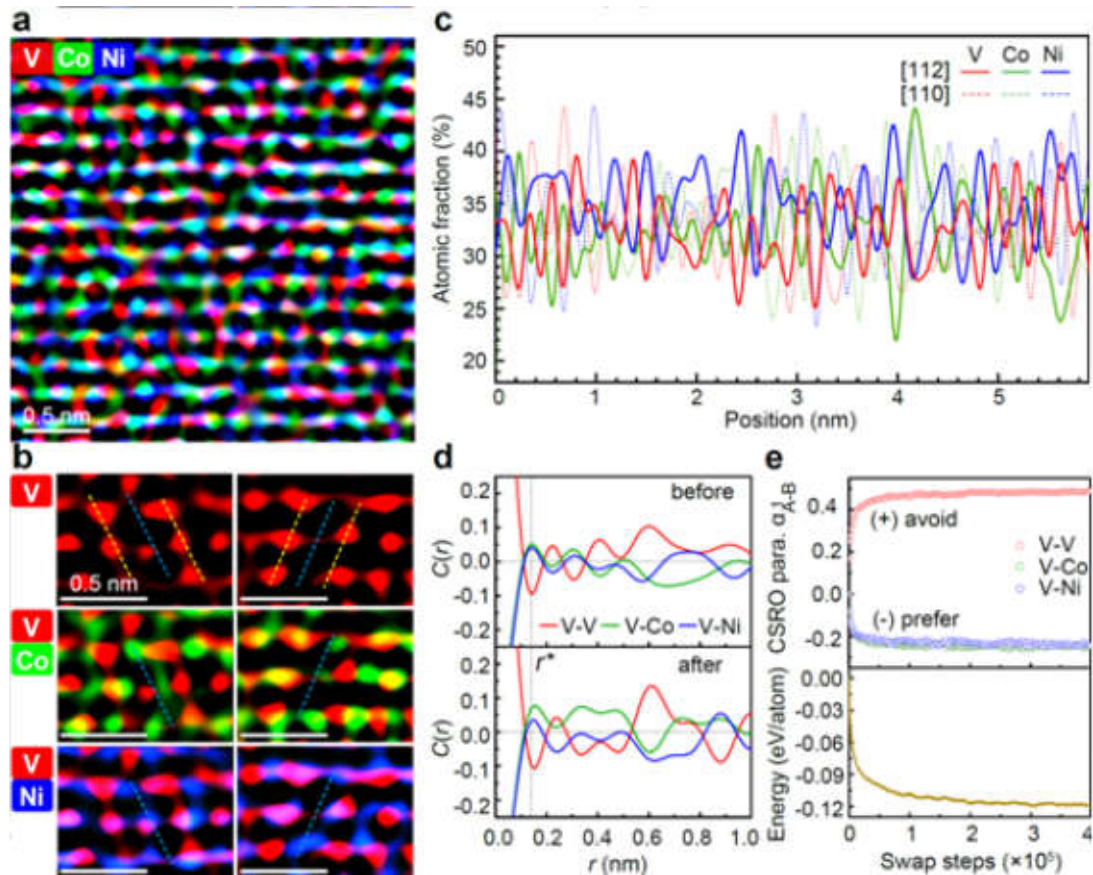


图6 化学短程有序的元素分布与占位以及空间分布关联系数和蒙特卡罗计算模拟：a. 基于[112]晶带轴下的HAADF图像的能谱图像；b. 两个位置处的CSRO，V，V-Co和 V-Ni的能谱放大图；c. [110]和[112]晶带轴下，沿着水平方向线扫的(111)晶面上原子柱元素分布；d. 自相关函数 $C_{A-B}(r)$ ；e. Warren - Cowley短程有序参数的演化和能量随swap步数的演化

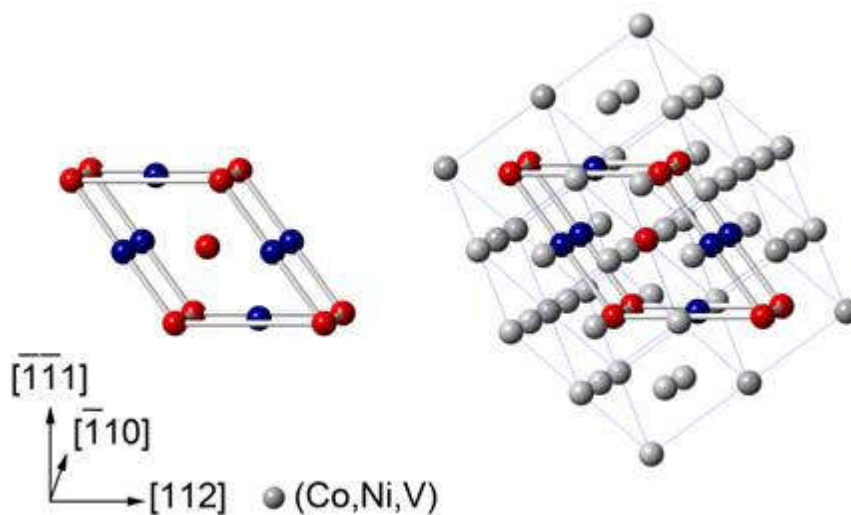


图7 化学短程序的三维构型以及与fcc的占位关系

第三，设计并利用空间分布关联系数（就是以一种元素的原子为中心原子，其他各原子层的原子与中心原子建立的相关性函数），根据计算出的值的正负来分析在不同距离时元素间倾向于聚集(相关系数为正)还是互斥(负)。他们发现相邻原子柱中V-V倾向于规避，而V-Co和V-Ni则倾向

于相邻，这样就证实了在(111)面上倾向于形成富V-贫V(即富Co/Ni)-富V的排列。进一步通过构建主动学习(active learning)团簇展开(CE, cluster expansion)模型及其蒙特卡洛模拟，他们发现V-V规避和V-Co/Ni近邻可降低能量，这是CSRO形成的驱动力(图6d和e)。此外，图8中，GPA应变图谱证实了拉伸变形过程中CSRO与位错发生强烈交互作用，表明CSRO对塑性变形和强化、应变硬化的重要贡献。只要对比变形前后的晶格应变分布，就可以发现CSRO结构上出现位错应变，这表明了CSRO对位错的阻碍作用。这种强烈的交互作用，抑制了材料的应变局域化，从而提高材料的加工硬化能力，并且在提高强度的同时还能保持较好的塑性。

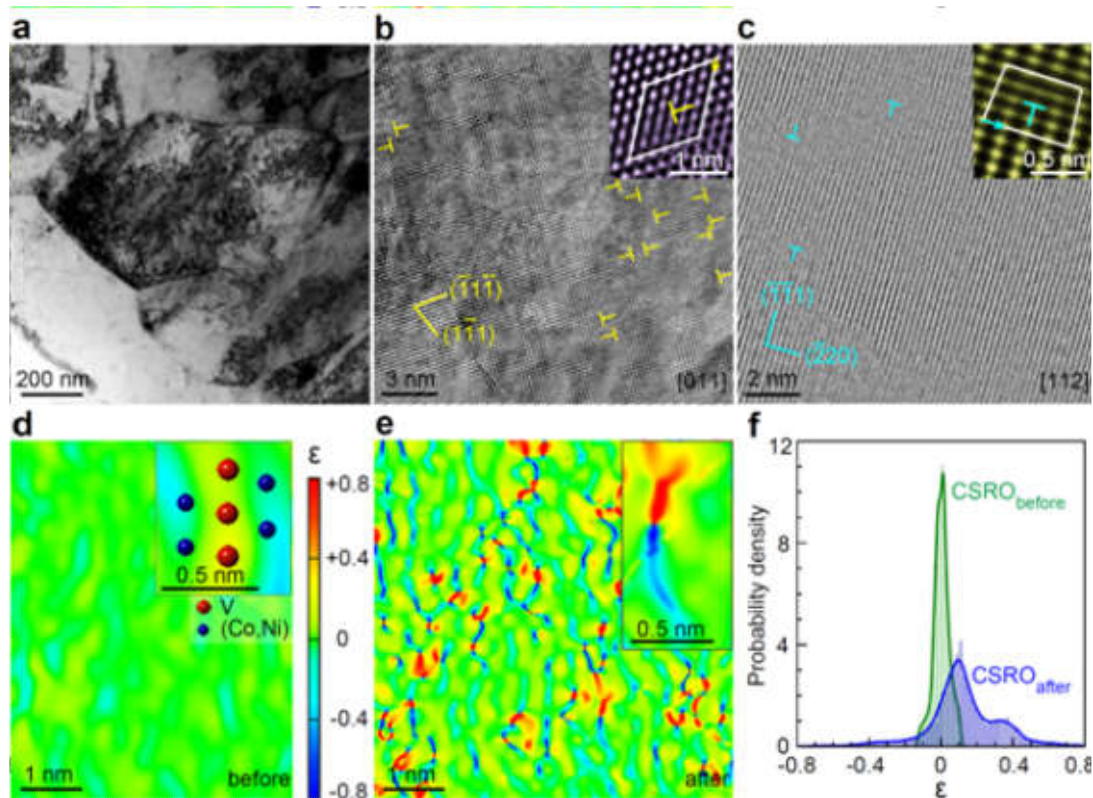


图8 化学短程有序与位错的交互作用以及拉伸变形前后短程有序区域应变演化: a. 拉伸变形后的TEM微观形貌; b. [110]晶带轴下的点阵图像; c. [112]晶带轴下的点阵图像; d. [110]晶带轴下fcc相变形前的应变分布云图; e. [110]晶带轴下fcc相变形后的应变分布云图f. 拉伸变形前后化学短程有序区域的应变分布统计

综上所述，这项工作首次直接实验证实了中熵合金化学短程有序及其与位错的交互作用，为理解高熵合金的基本微结构特征以及设计高性能的高熵合金提供了新的思路。在通常情况下，高熵合金的性能较之中熵合金，拥有更优的性能，所以高熵合金吸引着研究者的关注，研究团队将努力推进相关的研究。

全文链接: <https://www.nature.com/articles/s41586-021-03428-z>

(<https://www.nature.com/articles/s41586-021-03428-z>)



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

(<http://www.cas.cn>)

中国科学院力学研究所 版权所有 京ICP备05002803号 京公网安备110402500049

地址: 北京市北四环西路15号 邮编: 100190

(<http://bszs.conac.cn/sitename?>

method=show&id=081D2D6355AD574EE053022819ACCBA7)

