

岛津电子探针测试与分析高熵合金

EPMA-081

摘要：使用岛津电子探针测试了 FeMnCrNi、FeCoCrNi 体系高熵合金，其由两种相构成，基体相和封闭的晶界相。不同元素间结合的难易程度、构成基体相或分布于晶界位置，会受到元素种类及含量以及不同的热处理工艺参数的影响。测试结果表明，岛津电子探针具有高灵敏度元素测试的特征，可以直观地面分析表征不同元素分布的特征，为高熵合金的热力学研究、元素扩散动力学分析等方面提供数据支持。

关键词：高熵合金 元素分布 面分析 电子探针 岛津

技术特点：

- ❖ 岛津电子探针配置高位 52.5° 的 X 射线检出角以及兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体，对于元素含量相对波动变化具有很好的测试灵敏度；
- ❖ 岛津电子探针可以直观地面分析表征不同元素分布的特征，为高熵合金的热力学研究、元素扩散动力学分析等方面提供数据支持。

传统合金的设计理念是根据所需的最重要的性能来选择某一种或两种金属元素作为主要元素，然后通过合金化的策略如改变主要元素的相对含量或添加微量的其它元素来增强这个最重要的性能或使之具有第二种甚至更多种类的性能。这种以一到两种金属元素作为主要元素的合金设计思路极大地限制了可能的元素组合总数，因此也限制了合金的种类及可能性。

2004 年出现的高熵合金 (High entropy alloy, HEA) 或多主元合金 (Multi-principle element alloy, MPEA)，突破了传统合金的设计理念，该方法主要依靠调控金属材料的“混合熵”，将多种主要金属元素进行无序混合以制备新材料，使得理论上的高熵合金种类趋近于无限多，为金属材料的研究开辟了一条全新的赛道。

高熵合金常用的定义有两种，分别是基于熵和基于元素种类及成分的定义。

高熵合金中熵是一种热力学状态函数，表示一个系统的有序程度，反映的是整个体系的热力学稳定性，从而也反映出合金体系的相稳定性。根据合金的构型熵，所有合金都可被划分为三类，高熵合金、中熵合金和低熵合金。

基于成分的定义是叶均蔚教授提出的：高熵合金是由五种或五种以上的金属元素所组成的合金，并且每种主要金属元素的原子百分比含量在 5-35 at.% 之间。

高熵合金的独特性能来源于高熵合金效应，一般分为四种：1. 热力学相关的高熵效应；2. 动力学方面的迟滞扩散效应；3. 与结构有关的晶格畸变效应；4. 性能相关的复杂体系鸡尾酒效应。

目前已报道的高熵合金拥有许多优异的性能，如高强度、良好的耐腐蚀性、优异的低温稳定性等，引起了研究人员的广泛关注。

■ 仪器

岛津 EPMA-1720 型电子探针显微分析仪



■ 结果与讨论

首先使用岛津电子探针对某类高熵合金进行了定性分析，以确认其基本元素构成和大致的成分含量信息，定性分析谱图如下图 1。在确认了其元素种类后，使用纯物质作为标样，随机选择测试位置进行成分的测定，束斑直径为 50 μm ，结果见表 1。之后对这些元素进行元素面分析，见图 2。最后，根据面分析特征，选择不同测试位置进行微小区域的成分测定，束斑直径 1 μm ，结果汇总于表 2。

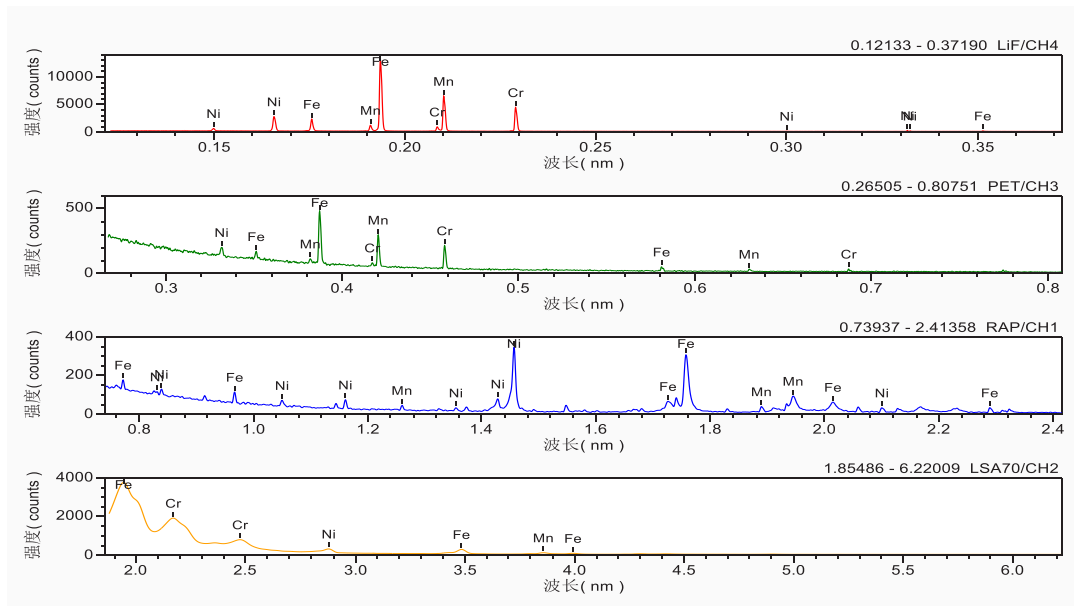
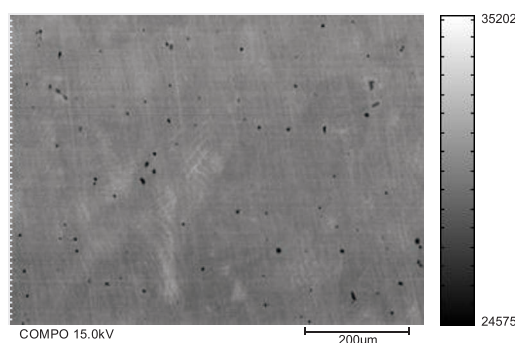


图 1 定性分析谱图

表 1 随机位置元素成分测试 (wt%)

Data	Mn Ka	Cr Ka	Fe Ka	Ni Ka	Total
1	19.143	15.058	56.385	10.09	100.676
2	20.358	15.292	54.597	10.608	100.855
3	20.851	14.884	53.989	11.333	101.057
Average	20.117	15.078	54.99	10.677	100.862

高熵合金经过多年的发展，从最初五种及以下的元素种类等比例混合组成，发展到非等组分比例的“第二代”高熵合金。“第二代”高熵合金在性能方面与“第一代”高熵合金相比，表现出一定程度的差异，其相组成大部分为双相或多相。某些不符合基于熵或成分这两种关于高熵合金定义的体系也被研究者们称为高熵合金，例如许多研究者将 FeMnCrNi、FeCoCrNi 体系合金也称为高熵合金。本试样即属于 FeMnCrNi 体系。



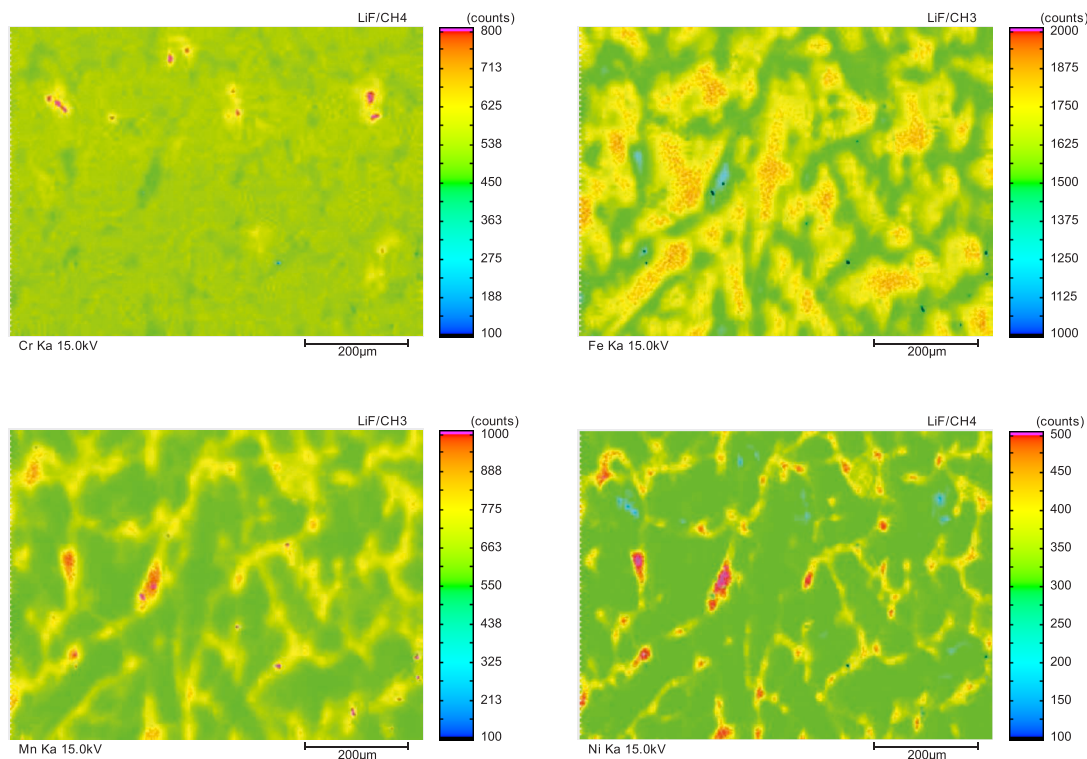


图 2 FeMnCrNi 元素面分布特征分析

表 2 FeMnCrNi 上不同特征位置元素成分测试 (wt%)

Data	Mn Ka	Cr Ka	Fe Ka	Ni Ka	Total
1	29.442	13.379	40.081	18.749	101.652
2	19.162	15.188	56.986	10.143	101.478
3	26.281	14.174	43.869	17.023	101.347
4	17.995	14.928	58.425	9.545	100.893

高熵效应指的是合金体系的高构型熵会抑制金属间化合物的形成和析出，使得高熵合金倾向于保持单一结构，如面心立方结构（Face centered cubic, FCC）、体心立方（Body centered cubic, BCC）结构或密排六方（Hexagonal close-packed, HCP）结构。高熵合金更倾向于形成固溶体而非金属间化合物。并非所有高熵合金都能形成单相固溶体，可能存在由几种元素所组成的不同的相。这种差异存在的原因是由于在平衡态下，当合金中不同种类的原子对结合力相近时，固溶相占主导地位，合金容易形成简单固溶体。

面分析的结果显示，原子序数 26 号的 Fe 元素和 24 号的 Cr 主要构成基体相，而 25 号的 Mn 和 28 号的 Ni 更容易结合，分布构成了“晶界”特征。在另一组 FeCoCrNi 体系中，发现元素含量高的 Fe 分布于基体，含量 15% 的 Co 分布相对均匀，即 26 号的 Fe 元素和 27 号的 Co 主要分布于基体相，而 24 号 Cr 和 28 号 Ni 更容易结合形成封闭的晶界特征，见图 3。这种某些类元素更容易结合不仅与元素种类本身有关，也和含量有关，具体的热处理工艺参数也可能会影响这一现象。

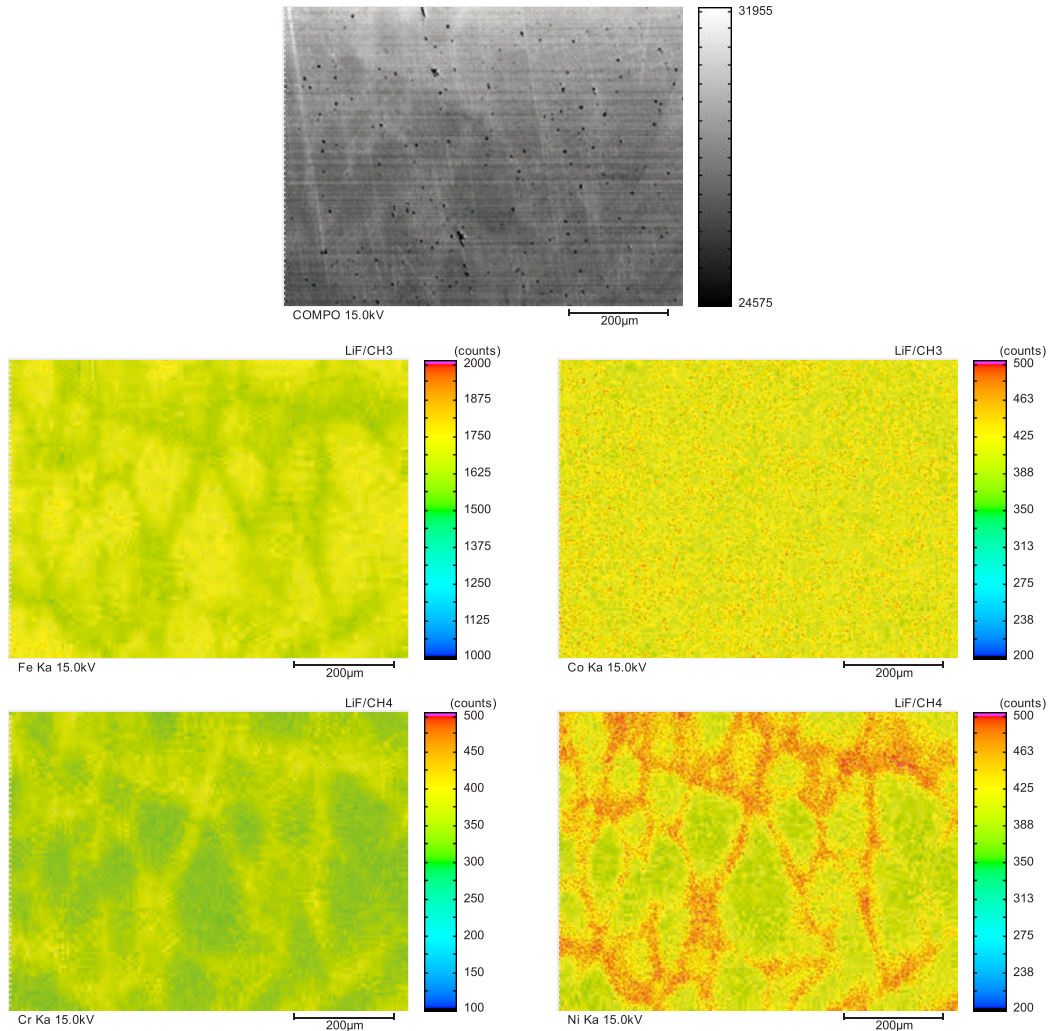


图3 FeCoCrNi 试样元素面分布特征分析

元素面分布结果也可以看出，岛津电子探针通过配置高位 52.5°的 X 射线检出角以及兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体，对于元素含量相对波动变化具有很好的测试灵敏度，对于元素分布于基体相或晶界位置可得到直观的测试结果。

■ 结论

使用岛津电子探针测试了两种“第二代”非常规的 FeMnCrNi、FeCoCrNi 体系高熵合金，某种热处理参数下，这两种体系均有两种相构成，基体和构成封闭的晶界相。不同的元素种类及含量以及不同的热处理工艺条件，影响了不同元素结合的难易程度，决定了其构成基体相或晶界相。岛津电子探针具有高灵敏度元素测试的特征，可以直观地面分析表征不同元素分布的特征，为高熵合金的热力学研究、元素扩散动力学分析提供数据支撑。

岛津应用云

