

真空电弧熔炼制备 CuZnNi 基多元高熵合金工艺优化研究

李狮韬 张学为 蔡颖婷 李 勇 唐轶锋
松下家电（中国）有限公司，浙江 杭州 310018

[摘要]采用真空电弧熔炼工艺制备该合金铸锭，系统探究了熔炼真空度、熔炼电流、熔炼次数、单次熔炼时长以及冷却条件等关键工艺参数对合金各项性能的影响规律。试验结果表明，当熔炼真空度达到 5.0×10^{-3} Pa 以上、熔炼电流控制在 350~400 A、反复熔炼 4~5 次、单次熔炼时长 3~4 min 时，制备出的合金铸锭成型质量良好，宏观成分偏析问题明显减轻，内部各元素分布更加均匀。经过工艺参数优化后合金硬度从 186.4 HV 提升至 243.7 HV，且硬度均匀性改善；同时摩擦系数、磨痕宽度与磨损深度均降低，材料耐磨性能提升，为 CuZnNi 基多元高熵合金的真空电弧熔炼制备生产以及工艺标准化管控提供可靠的技术参考依据。

[关键词]CuZnNi 基高熵合金；真空电弧熔炼；工艺优化；微观组织；力学性能

DOI: 10.33142/aem.v8i7.20305

中图分类号: TF132

文献标识码: A

Optimization of Process for Preparation of CuZnNi Based Multi-element High Entropy Alloy by Vacuum Arc Melting

LI Shitao, ZHANG Xuewei, CAI Yingting, LI Yong, TANG Yifeng
Panasonic Corporation of China, Hangzhou, Zhejiang, 310018, China

Abstract: The alloy ingot was prepared by vacuum arc melting process, and the influence of key process parameters such as melting vacuum degree, melting current, melting frequency, single melting duration, and cooling conditions on the various properties of the alloy was systematically investigated. The experimental results show that when the melting vacuum degree reaches 5.0×10^{-3} Pa or above, the melting current is controlled at 350-400 A, the melting is repeated 4-5 times, and the single melting time is 3-4 minutes, the formed quality of the prepared alloy ingot is good, the problem of macroscopic component segregation is significantly reduced, and the distribution of various elements inside is more uniform. After optimizing the process parameters, the hardness of the alloy increased from 186.4 HV to 243.7 HV, and the uniformity of hardness was improved; At the same time, the friction coefficient, wear scar width, and wear depth are all reduced, and the wear resistance of the material is improved, providing a reliable technical reference for the vacuum arc melting preparation, production, and process standardization control of CuZnNi based multi-element high entropy alloys.

Keywords: CuZnNi based high entropy alloy; vacuum arc melting; process optimization; microstructure; mechanical properties

引言

高熵合金是一类新型合金材料，核心特征是由五种及以上的主要金属元素。传统铜合金是工业中应用极广的常用材料，具备导电导热性能优异、易加工成型、耐腐蚀性良好等诸多优势，但整体强度、耐磨性能以及高温环境下的结构稳定性较差^[1]。CuZnNi 基多元高熵合金的成分设计自由度高、可调性强。铜和镍元素极易形成稳定的面心立方（FCC）固溶体基体，锌元素能够有效降低合金熔炼温度。同时，通过掺杂其他微量合金元素，调控合金的物相结构和强化机制。真空电弧熔炼是制备多组元、复杂成

分高熵合金的主流工艺，适配性极强，但该工艺对参数精度要求较高^[2]。基于此，以 CuZnNi 基多元高熵合金为研究对象，采用真空电弧熔炼工艺完成合金制备，结合多种材料表征与性能测试方法，系统探究真空度、熔炼电流等关键工艺参数，对合金成型质量、实际成分、物相组成、微观组织及综合性能的影响规律，最终筛选并确定最优熔炼工艺参数。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验原料选用纯度 $\geq 99.9\%$ 的 Cu、Ni、Zn、Fe、Co、

Cr、Cu、Ni、Fe、Co、Cr 为金属块，Zn 为锌粒。原料经机械打磨、丙酮超声清洗去除氧化膜与油污，烘干待用。

1.2 合金设计与名义成分

以 CuZnNi 为基础，引入 Fe、Co、Cr 设计多元高熵合金，采用等原子比或近等原子比，Cu-Ni 互溶性佳，利于生成 FCC 固溶体；Fe、Co、Cr 调控固溶体及第二相，Zn 改善熔炼与凝固特性。

1.3 真空电弧熔炼工艺

采用非自耗真空电弧熔炼炉制备合金铸锭，炉腔抽真空后充高纯氩气保护，利用钛锭引弧除净化气氛。原料置于水冷铜坩埚，电弧产生高温熔池，依靠电磁等力搅拌熔体促进合金化，熔体水冷快速凝固成型。实验采用单变量法，控制其余条件不变。

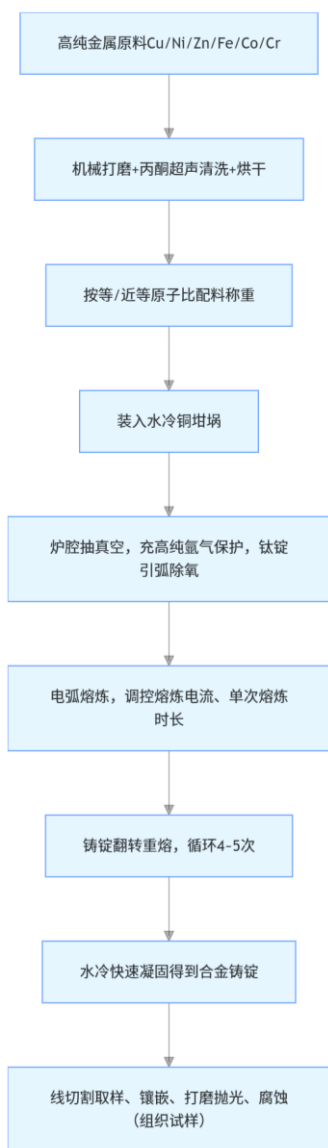


图1 CuZnNi 基多元高熵合金真空电弧熔炼制备工艺流程

1.4 样品制备

熔炼所得合金铸锭先进行宏观形貌观测，通过线切割制取试样。依据测试标准对试样开展切割、镶嵌、打磨与抛光处理，适配成分、物相、组织、硬度及摩擦磨损多项测试。显微组织试样抛光后经腐蚀处理，清晰显露晶界、相界与第二相分布。

1.5 表征与性能测试方法

采用目视与光学显微镜观测合金宏观形貌；利用能谱仪或 ICP 检测成分与元素分布。X 射线衍射在 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 扫描分析物相；扫描电镜结合能谱表征晶粒、第二相及偏析。维氏硬度计选定载荷、统一保载时间，多点测取硬度并计算偏差评估均匀性。球-盘试验机开展室温干摩擦磨损试验，获取平均摩擦系数，借助三维轮廓仪观测磨痕，测量磨痕宽度与深度评价耐磨性。

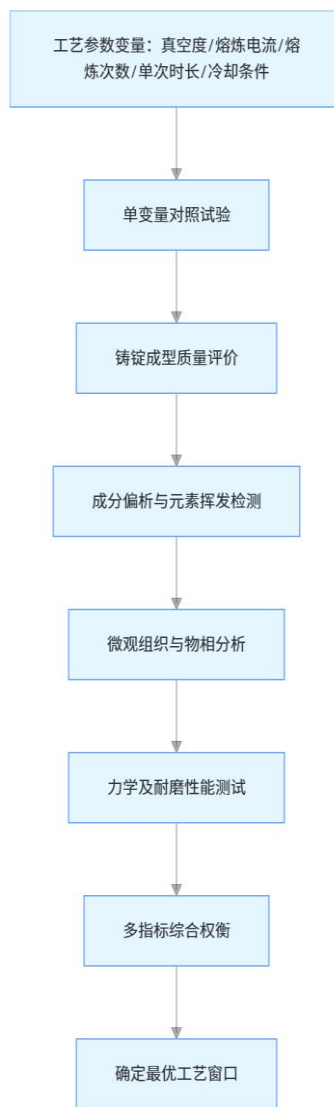


图2 工艺参数优化试验及性能检测流程

2 结果与分析

2.1 熔炼真空度对合金成形质量的影响

真空度是真空电弧熔炼中十分关键的工艺条件。当真空度达到 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以上时,铸锭内部组织会变得更加密实,裂纹、气孔这类缺陷变少,氧含量随之下降,合金整体纯净度得到提高。结合铸锭成型效果、材料纯净度以及合金元素挥发综合考虑,生产时优先选用优于 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的真空度,既可以抑制氧化问题,又能避免锌元素大量挥发,保证合金的内部组织稳定,后续性能检测结果也更加可靠^[3]。

2.2 熔炼电流对合金熔化和合金化行为的影响

熔炼电流会直接影响电弧输出功率、熔池温度高低以及熔融金属的流动性能。电流处在 $350 \sim 400 \text{A}$ 区间时,原材料可以充分熔化,铸锭外形成型规整,成分偏析问题得到缓解,合金化整体效果比较理想。结合实际熔化情况、成分能否保持稳定以及铸锭整体质量综合来看,熔炼电流优先选用 $350 \sim 400 \text{A}$ 。在该参数区间下,各元素能够充分混合,锌的挥发程度处于可控范围,铸锭表面和内部的宏观缺陷也更少。

2.3 熔炼次数对成分均匀性和组织稳定性的影响

真空电弧熔炼过程中熔池的温度梯度很大,做1次熔炼时,会形成富铜、富镍的局部区域,物相检测还能看到杂相衍射峰;熔炼2~3次之后,元素分布情况得到改善,杂相信号有所减弱,合金化程度进一步提高;4~5次熔炼,合金的成分和物相基本达到稳定状态。如果熔炼次数继续增加,超过6次以后,成分均匀性不再改善,但锌元素挥发会变得十分严重,材料飞溅、氧化现象加剧,同时制备成本上升,还容易出现晶粒组织粗化的问题。综合考虑成分均匀度、微观组织以及锌的挥发损耗,反复熔炼4~5次比较合适,既能让各类元素充分混合,物相组成保持稳定,也能得到质量较好的铸锭^[4]。

2.4 熔炼时间对熔池热输入和凝固组织的影响

单次熔炼时长直接改变熔池的热量输入,同时影响合金内部元素扩散过程,最终决定铸锭凝固之后的内部组织状态。单次熔炼不足2min时,铸锭各位置成分差异显著,会出现严重的组织偏析问题。熔炼时间控制在3~4min区间时,熔池整体温度趋于一致,各个合金元素能够充分扩散混匀,熔池搅拌也能发挥充分作用;对应检测结果上,主物相衍射峰强度更高,杂质相占比降低,第二相颗粒呈弥散分布,晶粒大小也更加均匀。但熔炼时间如果太久,锌元素会大量挥发损失,还会让晶粒出现长大粗化,内部

热应力随之变大,铸锭发生开裂的概率会明显上升。因此实际操作中,要保证合金充分融合的前提下把控热量输入,单次熔炼选用3~4min比较合理。该参数下熔池热输入适度,元素混合扩散充分,能够得到晶粒细化、质量较好的凝固组织。

2.5 冷却条件对凝固组织和缺陷形成的影响

冷却条件会直接影响合金的凝固速度、内部温度分布以及热应力大小。真空电弧熔炼一般采用水冷铜坩埚进行冷却,较快的冷却速度能够细化晶粒,减少大块第二相的生成;在水冷作用下,铸锭底部的晶粒更细,第二相颗粒也分布得更均匀弥散。实际操作中,可以通过调整氩气通入量、电弧持续加热时间以及坩埚冷却工况,以此控制合金的凝固过程。氩气状态稳定,同时坩埚水冷充分的情况下,铸锭不容易出现各类宏观缺陷,内部组织也更加均匀。针对尺寸偏大、结构复杂的铸锭,可以采用分段处理、多次重熔的方式,改善应力集中的现象。

2.6 优化工艺条件下合金的相组成分析

经过工艺优化处理后的CuZnNi基多元高熵合金,内部组织结构主要以FCC固溶体相为核心主导相。从衍射检测结果来看,该合金的衍射峰强度高、峰形尖锐规整,说明合金整体结晶质量好、结晶度优异,内部原子排列规整度更高;与此同时,合金内部还会少量生成BCC相或者金属间第二相Cu、Ni两种金属元素结合后极易形成稳定性优异的FCC固溶体基体;而Fe、Co、Cr元素容易诱导合金生成BCC相,同时还会析出富铬、富铁的第二相颗粒;Zn元素则主要通过调控合金整体的电子浓度,间接改变不同物相的结构稳定性。多次反复的熔炼加工过程,让合金内部的物相结构逐步趋于稳定状态,合金各元素之间的融合程度、合金化程度提升。在优化后的成熟工艺条件下,合金的主相FCC固溶体结构稳定、不易发生相变,少量存在的第二相不仅含量低,还会以弥散均匀的方式分布在基体中。这种微观组织结构能够有效改善合金内部组织的均匀性,同时大幅提升合金的整体力学性能。

2.7 优化工艺条件下合金的显微组织特征

经过工艺优化之后,CuZnNi系高熵合金主要由固溶体基体和少量第二相组成,铸态下晶粒表现为枝晶或者等轴晶形态。基体区域铜、镍元素占比更高,而铁、铬、钴元素会聚集在晶界以及枝晶间隙位置。和未做工艺优化的试样对比,合金晶粒尺寸、枝晶间距都有所下降,第二相也变成弥散分散的状态。多次熔炼过程中熔池产生搅拌作用,能够缓解元素偏析问题,减小不同位置之间的组织差

别, 让整体组织变得更加均匀。

2.8 显微硬度分析

显微硬度测试结果如表 1 所示, 优化工艺后, 合金平均显微硬度提高至 243.7HV, 硬度标准偏差降低。

表 1 不同熔炼工艺下 CuZnNi 基多元高熵合金显微硬度

工艺状态	显微硬度平均值/HV	硬度标准偏差/HV
未优化工艺	186.4	21.6
优化后工艺	243.7	8.3

材料硬度得到提升, 主要有几方面原因: 多次熔炼能够减轻元素分布不均的问题, 让固溶强化效果发挥得更充分; 通过调控熔炼工艺参数, 可以细化凝固后的晶粒, 依靠细晶强化进一步提高硬度; 组织中析出的弥散分布第二相颗粒, 会阻碍位错发生滑移; 再叠加晶格畸变以及多主元固溶带来的协同作用, 共同强化基体材料。同时铸锭内部的组织和成分波动被抑制, 硬度分布更加均匀。

2.9 摩擦磨损性能分析

摩擦磨损试验结果表明: 采用原有工艺制备的合金, 平均摩擦系数数值偏高, 测试过程中波动明显, 这是由于合金内部存在成分偏析, 晶粒组织粗大, 第二相颗粒分布杂乱不均匀; 在摩擦作用下材料容易发生塑性变形, 表层材料发生剥落, 同时产生粘着磨损, 磨损形式主要为粘着磨损与磨粒磨损, 磨痕表面能够观察到清晰的犁沟沟槽以及材料剥落形成的凹坑。经过工艺优化处理之后, 合金内部组织变得均匀, 硬度和强度同步提高, 抵抗外力变形、抵抗磨料切削破坏的能力变强。对应的摩擦系数有所下降, 磨痕表面更加平整, 表面犁沟沟槽变浅, 材料剥落现象减轻, 合金整体耐磨性能得到改善。

3 讨论

3.1 工艺参数对合金成形质量的影响机制

CuZnNi 系多元高熵合金采用真空电弧熔炼制备时, 铸锭成型质量会受到真空度、熔炼电流、熔炼次数、保温熔炼时长以及冷却条件等多重因素共同影响。真空环境主要用来减少合金熔体氧化, 降低内部夹杂缺陷; 熔炼电流大小直接决定熔池温度高低, 关系到原料能不能充分熔化; 反复熔炼能够在一定程度改善成分偏析问题; 熔炼时长会影响合金内部各元素的扩散程度; 而冷却条件则对晶粒形态、各类缺陷的生成起到关键作用。电流过高, Zn 元素很容易挥发流失; 反复多次熔炼, 一方面会加剧合金元素损耗, 另一方面也会提高生产成本; 熔炼时间太久, 又会造成品粒过度长大。因此, 需要综合权衡合金成分稳定性、微观组织状态、元素挥发损耗以及铸锭各类缺陷问题。

3.2 多主元效应与组织调控机制

CuZnNi 基多元高熵合金的微观组织, 主要由多主元高熵的特殊效应主导调控, 具备独特的高混合熵特性, 能够有效降低整个合金体系的自由能, 让不同金属元素更易相互融合, 稳定形成均匀的固溶体组织。同时, 合金内部各类金属原子的尺寸大小存在一定差异, 大量不同原子随机分布在晶格中时, 会引发明显的晶格畸变效应, 阻碍材料内部的位错滑移运动, 从而提升合金的整体强度和硬度。除此之外, 高熵合金特有的迟滞扩散效应, 会让合金元素在高温凝固、冷却的过程中扩散速率变慢, 不仅有利于保留稳定的亚稳态微观组织, 还能促进基体中生成细小均匀的第二相颗粒, 进一步优化组织结构。在多种效应和元素的共同作用下, 该合金最终形成以 FCC 固溶体基体为主、少量细小第二相弥散分布的优异微观组织。依托第二相析出强化和晶粒细化强化的双重作用, 合金的表面硬度、整体耐磨性能均得到提升。

3.3 成分偏析控制与性能稳定性

采用多次电弧熔炼的方式, 能够依靠电弧带来的搅拌作用打碎偏析组织; 经过 4~5 次反复熔炼之后, 合金的成分以及硬度分布会明显变得更加均匀, 硬度标准差可以从 21.6 HV 下降到 8.3 HV。熔炼的次数过多, 锌元素就会出现挥发损耗, 损失幅度在 1.2%~2.5%, 还会进一步改变合金的相结构, 让后续塑性加工的性能变差。因此, 实际制备时要平衡好成分均匀度和元素挥发损耗两方面。

3.4 工艺参数交互作用分析

真空度、熔炼电流、熔炼次数以及单次熔炼时间, 都会共同影响最终合金的成品质量。真空度控制在 5.0×10^{-3} Pa 以上, 熔炼电流取 350~400A, 反复熔炼 4~5 次, 每次熔炼持续 3~4min, 既能保证原料充分熔化混合, 又可以尽量减少锌元素挥发, 同时降低铸锭内部各类缺陷的产生。此外, 冷却速度快虽然能够让合金晶粒变得更细小, 但容易在铸锭内部留下残余应力, 实际生产中要根据铸锭的大小规格, 冷却条件应根据实际情况适当调整。

4 结论

真空度高于 5.0×10^{-3} Pa, 熔炼电流 350~400A, 反复熔炼 4~5 次, 单次熔炼时长 3~4min, 采用氩气保护+水冷的处理方式。采用这套优化参数制备出来的合金主要为 FCC 相, 晶粒组织得到细化; 合金硬度从 186.4HV 提高到 243.7HV, 硬度分布更加均匀, 耐磨性能提升。

[参考文献]

[1]柳成昊,李广龙,张斯若,等.不同时效温度结合深冷处理

工艺对 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金微观组织及力学性能的影响[J].铸造,2026,75(6):646-652.

[2]陈小明,包鹤,魏鑫,等.高熵合金制备工艺及性能研究进展[J].材料导报,2026,40(1):671-675.

[3]肖国强,张浩然,张清杰,等.高熵合金涂层的设计与制备工艺研究进展[J].中国有色金属学报,2026,36(6):2093-2120.

[4]石晓辉,龙飞,何茜,等.Mn 元素对 CuZnNi 钎料润湿性及钎焊接头组织和性能的影响[J].金属加工(热加工),2026(2):97-106.

作者简介:李狮韬(1988—),男,汉族,浙江省永康市人,工程师,硕士研究生,辽宁工业大学材料加工工程专

业。研究方向为功能材料开发现,从事功能材料的开发工作;张学为(1994—),男,汉族,浙江苍南人,中级工程师,本科,杭州电子科技大学海洋工程与技术专业。现从事功能模块及传感器开发应用工作;蔡颖婷(1993—),女,汉族,浙江丽水人,工程师,本科,浙江理工大学材料科学与工程专业,现从事材料开发工作;李勇(1983—),男,汉族,山东省枣庄市人,工程师,本科,北京航空航天大学法学专业。现从事功能材料开发、传感器装置应用工作;唐轶锋(1984—),男,汉族,浙江海宁人,中级工程师,本科,浙江科技学院材料成型及控制工程专业。现从事新材料类技术等/家电技术开发。