

# 放电等离子烧结制备低密度 AlTiCrNiCu 高熵合金及其组织性能

朱德智, 吴吉鹏, 刘是文

(华南理工大学 广东省金属新材料制备与成形重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 采用机械合金化和放电等离子烧结工艺制备了低密度 AlTiCrNiCu 高熵合金材料, 重点研究了球磨时间对各元素粉末的合金化过程及烧结温度 (950 ~ 1050 °C) 对高熵合金组织及力学性能的影响。结果表明: 高熵合金粉末为单相 bcc 结构, 随着球磨时间的增加, 粉末粒径先变大后变小, 其最终平均粒径大约为 20 μm。高熵合金块体材料的相结构为 bcc1 (基体相) + bcc2 (富 Cr 相) + fcc (富 Cu 相), 密度为 6.22 ~ 6.30 g/cm<sup>3</sup>。烧结温度的升高, 有利于高熵合金粉末的冶金结合, 促进了高熵合金块体材料的致密化。当烧结温度为 1050 °C 时, AlTiCrNiCu 高熵合金具有良好的综合力学性能, 其屈服强度、压缩强度、塑性和显微硬度分别为 1410 MPa、2000 MPa、9.13% 和 5.14 GPa。分析认为高的烧结温度为各元素原子间的充分扩散提供了足够的能量。然而, TEM 分析表明, 高的烧结温度也促进了弥散的 fcc 富 Cu 相在晶界的聚集长大。

**关键词:** 放电等离子烧结; 高熵合金; 显微组织; 力学性能

**中图分类号:** TG139

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)11-3875-07

高熵合金的概念最早在 2004 年由 Ye 教授提出的一种新型合金体系, 由 5 种或 5 种以上等摩尔或近等摩尔比的金属元素组成, 每种组元元素的摩尔分数介于 5%~35% 之间<sup>[1]</sup>。与传统合金相比, 高熵合金具有高强度和高硬度<sup>[2]</sup>、耐腐蚀<sup>[3]</sup>、抗氧化<sup>[4, 5]</sup>和耐摩擦<sup>[6]</sup>等性能, 能够运用在高速切削、喷射引擎、核能反应炉、薄膜电阻、采矿或油井探勘等工业中。目前国内外制备高熵合金的工艺主要有熔炼铸造法<sup>[7]</sup>、机械合金化烧结法<sup>[8, 9]</sup>、增材制造法<sup>[10-14]</sup>等。熔炼铸造法获得的高熵合金一般组织晶粒比较粗大, 进行热处理、热轧等后续加工后一般具有更高的塑性。机械合金化法制备的高熵合金组织比较细小, 一般表现出高强度、高硬度的特性。相同合金组分, 采用不同工艺合成的高熵合金组织与性能具有明显的差异<sup>[15]</sup>。

高熵合金主要有 3d 过渡金属 HEAs、高熔点高熵合金和轻质高熵合金等类别<sup>[16]</sup>。如 FeCoNiCrMn 属于 3d 过渡金属 HEAs, 具有良好的综合力学性能, NbMoTaW 系属于高熔点高熵合金, 具有优良的高温性能。3d 过渡金属 HEAs 和高熔点 HEAs 密度一般在 8.0 g/cm<sup>3</sup> 左右, 甚至更高。轻质高熵合金主要基于 Al、Be、Li、Mg、Sc、Si、Sn、Ti 和 Zn 等低密度元素,

但由于该类元素熔点和沸点差异较大或化学特性活泼, 使得低密度高熵合金制备较困难, 一般需要采用机械合金化法或选择恰当的基体合金<sup>[17, 18]</sup>。Youssef<sup>[19]</sup> 采用液氮冷却球磨和放电等离子烧结工艺制备了 Al<sub>20</sub>Li<sub>20</sub>Mg<sub>10</sub>Sc<sub>20</sub>Ti<sub>30</sub>。Chen<sup>[20]</sup> 等人采用高能球磨制备了 BeCoMgTi 和 BeCoMgTiZn 高熵合金粉末。本课题组丁霞<sup>[21]</sup> 采用机械合金化和放电等离子工艺制备了 AlSiTiCrNiCu 高熵合金。但是目前对低密度高熵合金的研究相对较为缺乏。

本研究采用机械合金化(MA)+放电等离子烧结 (SPS) 工艺分别制备了低密度 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末和块体材料, 研究了球磨时间对高熵合金粉末合金化过程的影响以及烧结温度对高熵合金块体的组织和力学性能的影响。

## 1 实验

试验所使用的 Al、Ti、Cr、Ni、Cu 单质粉末纯度大于 99.9%, 粉末粒度约 45 μm。将各单质粉末按照 AlTiCrNiCu 成分进行等原子比称量、混合后置于 V 型混粉机混粉 24 h, 混合均匀的粉末置于不锈钢球磨罐中进行球磨, 不锈钢磨球与混合均匀的粉末按照球料

收稿日期: 2019-11-05

基金项目: 广东省自然科学基金(2018A030313486); 中央高校基本科研业务费(2018MS47); 广东省重点领域研发计划(2018B090905002)

作者简介: 朱德智, 男, 1980 年生, 博士, 副教授, 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640, 电话: 020-87113267, E-mail: mezhudz@scut.edu.cn

比 8:1，磨球尺寸大小分别为  $\Phi 15$ 、 $\Phi 10$  和  $\Phi 6$  mm，质量比为 1:3:1。为减小粉末接触空气氧化的可能性，将不锈钢球磨罐抽真空之后再充入氩气保护，以上操作重复 3 次。试验所用球磨机型号为 QM-2SP12，转速 300 r/min，正反转交替进行，每运转 30 min 后停机 15 min。球磨时间分别为 0、5、10、15、20、30、40 h 时，取少量粉末进行 XRD 分析。用放电等离子烧结设备 (SPS-825, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd, Japan) 将球磨 40 h 后获得的高熵合金粉末进行放电等离子烧结，烧结模具为高强石墨模具，烧结压力 50 MPa，烧结温度分别为 950、1000、1050  $^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 5 min，随炉冷却至 100  $^{\circ}\text{C}$  时取出烧结样品，获得 AlTiCrNiCu 高熵合金块体。

采用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE) 对高熵合金粉末以及烧结完成后的高熵合金块体进行物相分析，扫描角度  $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ，扫描速度  $2^{\circ}/\text{min}$ ，Cu  $K\alpha$ 。利用扫描电子显微镜 (FEI Nova Nano SEM 430) 观察粉末形貌、块体组织与断口形貌。采用透射电镜 (JEM-2010) 对材料进行相结构、成分以及电子衍射分析。压缩试验设备为万能试验机 (AG-100 kNX, Shimadzu Corporation, Japan)，压缩试样尺寸  $\Phi 3\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ ，压缩应变速率  $1\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 。采用数显维氏显微硬度计 (HVS-1000) 测定样品维氏硬度，载荷为 4.9 N，加载时间 30 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 AlTiCrNiCu 合金粉末合金化进程

图 1 为不同球磨时间的 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的 XRD 图谱。可见，当球磨时间为 0 h 时，合金各组元所对应的衍射峰清晰可见。随着球磨时间增加，粉末晶格畸变增加，衍射峰的位置发生微小偏移，强度

逐渐降低及宽度逐渐宽化。球磨时间为 5 h，所有元素对应的衍射峰强度均明显减弱，其中 Al 元素的大部分衍射峰基本消失，Cu、Ni 元素的衍射峰也急剧下降，表明 Al 元素的合金化速率最快，最先完成合金化。当球磨至 20 h，其衍射峰完全消失，表明 Cu、Ni 元素也随之完成了合金化。Ti 元素在球磨 30 h 后衍射峰消失，Ti 完成合金化。球磨 40 h 后，Cr 元素合金化完成，XRD 测试结果中的 3 个衍射峰与 bcc 固溶体 (110)、(200)、(211) 3 个晶面的特征衍射峰一一对应，表明合金粉末最终的固溶体结构为单相 bcc。由 Scherrer 公式计算，合金粉末的晶格常数、晶粒尺寸和晶格畸变分别为 0.289 53 nm、14.56 nm 和 0.62%。通过上述分析，AlTiCrNiCu 高熵合金的各组元的合金化顺序为：Al $\rightarrow$ Cu $\rightarrow$ Ni $\rightarrow$ Ti $\rightarrow$ Cr。

图 2a~2g 为不同球磨时间下粉末的形貌照片。随着球磨时间的增加，粉末不断发生冷焊与破碎，粉末

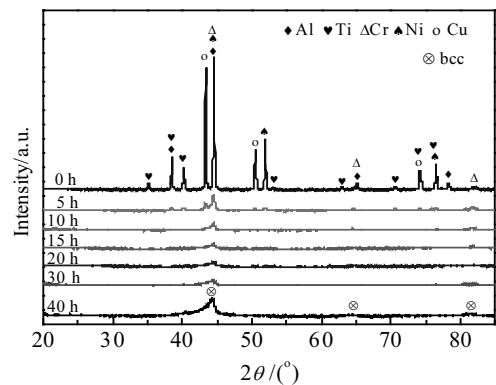


图 1 不同球磨时间的 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of AlTiCrNiCu HEA powders with different milling time

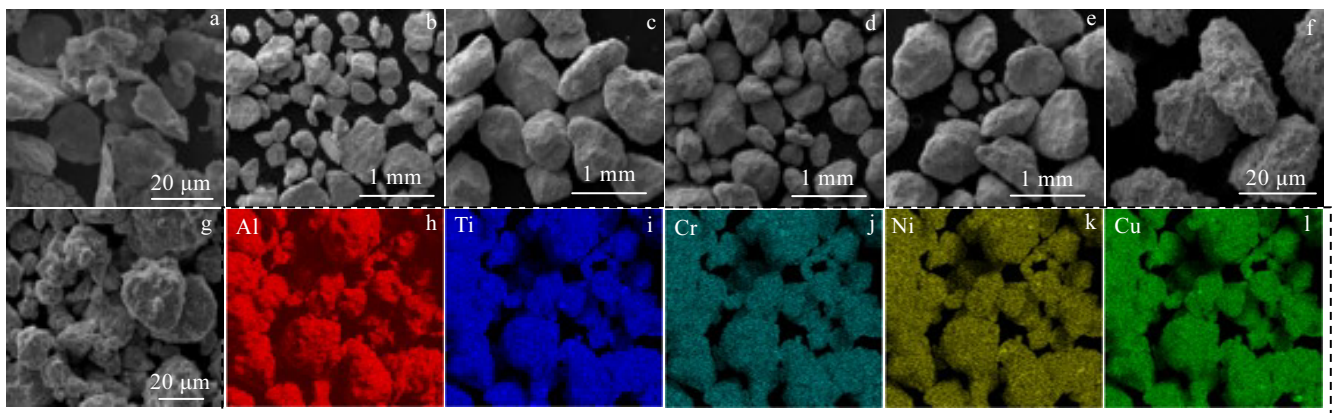


图 2 不同球磨时间的 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的 SEM 照片和球磨 40 h 后粉末 EDS 元素面分布  
Fig.2 SEM images (a~g) of AlTiCrNiCu alloy powders with different milling time and EDS element mapping (h~l) after 40 h milling:  
(a) 0 h; (b) 5 h; (c) 10 h; (d) 15 h; (e) 20 h; (f) 30 h; (g) 40 h

粒径先变大后变小，最终粉末的平均粒径在 20 μm 左右。球磨 40 h 后的高熵合金粉末的 EDS 元素面扫描分析结果如图 2h~2l 所示，通过机械合金化法制备的 AlTiCrNiCu 高熵合金的各组成元素在最终的合金粉末中分布均匀。

### 2.2 高熵合金块体材料的 XRD 分析

图 3a 为不同烧结温度制备的高熵合金块体试样的 XRD 图谱。由图可知，粉末烧结之后衍射峰发生明显的变化，块体高熵合金试样的组织由粉末状态的 bcc 相转变为 bcc1+bcc2+fcc 的三相组织。对比不同烧结温度，发现相组织结构并未随着烧结温度的升高而发生变化，组织依然为三相组成。图 3b 为高熵合金粉末晶格常数和晶格畸变随合金烧结温度变化的曲线。由图可知，高熵合金粉末 bcc 相的晶格畸变在烧结之后大幅度下降，且随着烧结温度的升高一直呈下降的趋势，当烧结温度持续升高时，逐渐趋于稳定。粉末 bcc 相的晶格常数为 0.289 53 nm，950 °C 烧结之后增大至 0.297 59 nm，随着烧结温度的升高，晶格常数基本不发生变化。

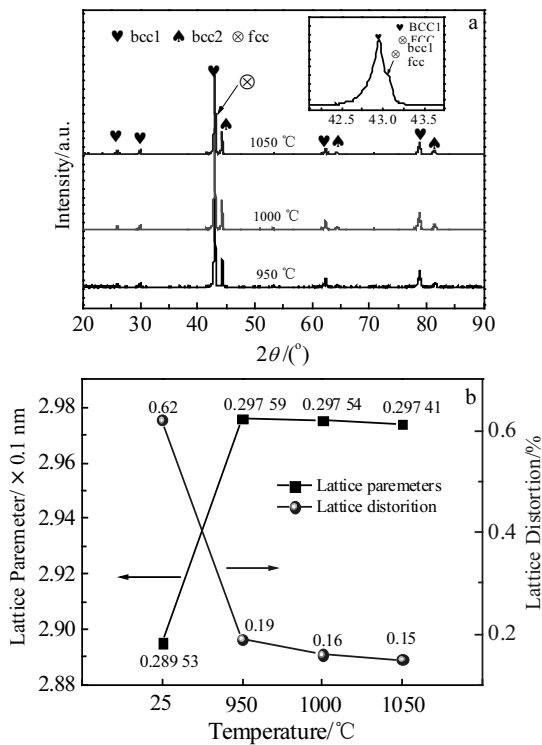


图 3 不同烧结温度下块体 AlTiCrNiCu 高熵合金的 XRD 图谱及高熵合金晶体常数、晶格畸变与烧结温度关系曲线

Fig.3 XRD patterns of the bulk AlTiCrNiCu HEAs sintered at different temperatures (a); graph of lattice parameters and lattice distortion of high entropy alloy at different sintering temperatures (b)

表 1 给出 AlTiCrNiCu 高熵合金中各元素的原子半径和原子对混合焓。Zhang 教授<sup>[22]</sup>认为高熵合金中形成固溶体相需满足： $12 < \Delta S_{mix} < 17.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $-20 < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $\delta < 6.4\%$ 。Yang<sup>[23]</sup>提出：当原子半径差  $\delta \leq 6.6\%$ ，热力学参数  $\Omega \geq 1.1$  时，合金中能形成固溶体相。通过表 1 给定的参数计算出本高熵合金的固溶体相形成的经验准则判定参数：混合熵 ( $\Delta S_{mix}$ )，混合焓 ( $\Delta H_{mix}$ )，原子半径差 ( $\delta$ )，价电子浓度 (VEC) 和热力学参数 ( $\Omega$ )，如表 2 所示。由表 2 可知，本研究高熵合金的  $\Delta S_{mix}$ 、 $\Delta H_{mix}$ 、 $\Omega$  和  $\delta$  均符合判定准则。Guo<sup>[24]</sup>提出价电子浓度模型， $VEC < 6.87$  形成单相 bcc， $6.87 < VEC < 8$  形成 bcc+fcc 相， $VEC > 8$  形成单相 fcc。AlTiCrNiCu 高熵合金的 VEC 为 6.80，组织由 bcc 和 fcc 相组成，实验结果与价电子浓度规则不相符合。

### 2.3 显微组织分析

图 4a 为 AlTiCrNiCu 高熵合金在 950 °C 烧结的显微组织 SEM 照片。可知，组织中存在少量高熵合金粉末烧结不致密，烧结颈清晰可见，能观察到明显的烧结孔洞且孔洞尺寸较大。因此，当烧结温度为 950 °C 时，高熵合金颗粒并未完全烧结，组织中存在明显的孔洞等烧结缺陷，致密度也较低。图 4b 和 4c 分别是烧结温度为 1000 和 1050 °C 时的合金显微组织 SEM 照片。随着烧结温度的提高，高熵合金粉末烧结致密，组织更加致密，只存在少量非常细小的烧结孔洞。

图 4d~4f 分别是在 950、1000 和 1050 °C 烧结的高熵合金块体组织的 SEM 背散电子射照片。图 4f 所示 1050 °C 烧结的高熵合金组织中 A、B、C 区域的 EDS 结果如表 3 所示。可以看出高熵合金基体组织 A 区域 Cr 元素含量较低，所以为贫 Cr 的 bcc1 相。B 区域 Cr 元素含量很高，所以 B 区域应为富 Cr 的 bcc2 相，C 区

表 1 各元素原子半径及元素之间原子对混合焓

Table 1 Atomic radius and the mixing enthalpy (kJ/mol)

Element	Al	Ti	Cr	Ni	Cu
Al (0.143 nm)	-	-30	-10	-22	-1
Ti (0.146 nm)	-	-	-7	-35	-9
Cr (0.128 nm)	-	-	-	-7	12
Ni (0.125 nm)	-	-	-	-	4
Cu (0.128 nm)	-	-	-	-	-

表 2 高熵合金相关判据参数

Table 2 Relevant parameters of AlTiCrNiCu HEAs

$\Delta H_{mix} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{mix} / \text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$	$T_m / \text{K}$	$\delta / \%$	$\Omega$	VEC
-16.80	13.38	1628.14	6.49	1.30	6.80

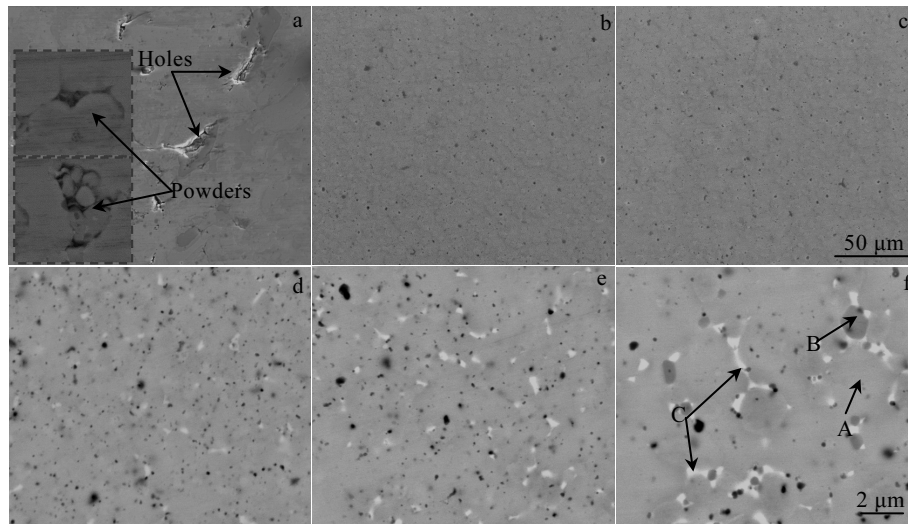


图 4 不同烧结温度下块体高熵合金的 SEM 和 BSE 照片

Fig.4 SEM (a~c) and BSE (d~f) images of the bulk HEAs sintered at different temperatures: (a, d) 950 °C; (b, e) 1000 °C; (c, f) 1050 °C

表 3 图 4f 中 1050 °C 烧结的高熵合金的 EDS 分析结果

Table 3 EDS results of the HEAs sintered at 1050 °C in Fig.4f (at%)

Zone	Al	Ti	Cr	Ni	Cu
Nominal composition	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
A	26.21	24.84	3.07	24.99	20.89
B	7.2	8.2	76.0	4.5	4.1
C	22.8	17.0	8.4	14.2	37.6

高，富 Cr 和富 Cu 的析出相不断聚集长大。元素之间的混合焓越负，原子越容易结合，Cr 元素与其他元素的混合焓不够负，导致与其他元素结合较难，尤其 Cr 与 Cu 元素的混合焓为+12 kJ/mol，所以富 Cr 相和富 Cu 相极易彼此分离析出，图 4f 高熵合金组织显示，富 Cu 相与富 Cr 相析出位置相邻，分析认为这 2 种相很可能是在烧结过程中从基体析出。

域为富含 Cu 元素 fcc 相。富 Cr 的 bcc2 相和富 Cu 的 fcc 相在基体组织中均匀分布，且随着烧结温度的升

不同烧结温度下高熵合金的 TEM 明场像及不同物相对应的选区电子衍射花样如图 5 所示。图 5a~5c

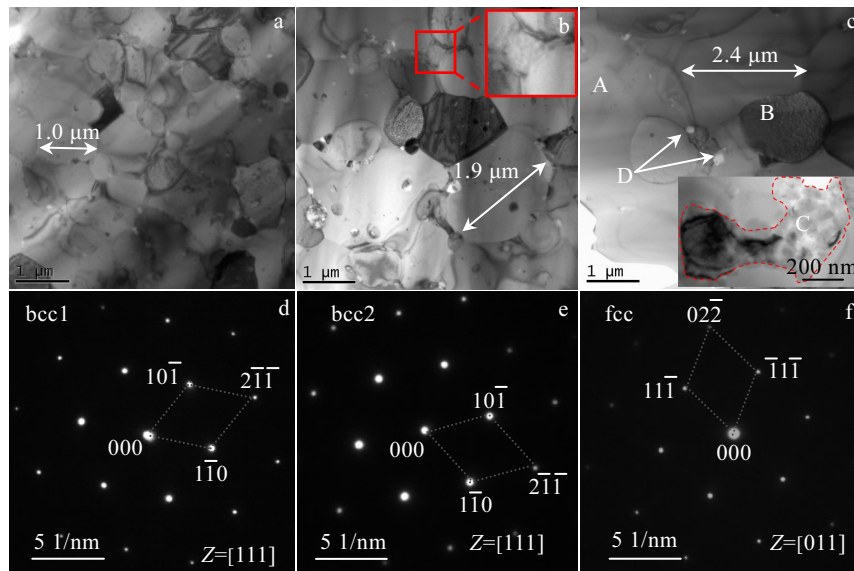


图 5 高熵合金的 TEM 明场像及衍射斑点

Fig.5 TEM bright field images (a~c) and corresponding SAED patterns (d~f) of bulk HEAs: (a) 950 °C; (b) 1000 °C; (c) 1050 °C; (d) SAED pattern of grain A in Fig.5c corresponding to a bcc1 structure along [111] axis; (e) SAED pattern of grain B in Fig.5c corresponding to a bcc2 structure along [111] axis; (f) SAED pattern of grain C in Fig.5c corresponding to a fcc structure along [011] axis

分别是烧结温度为 950、1000 和 1050 °C 高熵合金的 TEM 明场像。从图中可以看出，不同温度下，高熵合金组织晶粒尺寸存在明显的差异，随着温度的升高，基体组织中的晶粒尺寸逐渐增大，从 950 °C 的 1.0 μm 分别长大到 1000 °C 的 1.9 μm 和 1050 °C 的 2.4 μm。

对图 5c 中选定区域 A、B、C、D 进行 EDS 成分分析的结果如表 4 所示，同时对图 5c 中选定区域 A、B 和 C 进行 SAED 分析，结果如图 5d~5f 所示。综合表 4 和图 5d~5f 进一步可知，基体 A 为其他元素比例与名义成分相近的贫 Cr 的 bcc1 相，B 为富 Cr 的 bcc2 相，C 为 fcc 相。从图中还可以观察到，富 Cu 相在基体组织与富 Cr 相的三叉晶界处析出，并且随着温度升高，富 Cu 相在晶界析出聚集长大。通过表 4 可知，D 为氧化物颗粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 2.4 力学性能

图 6a 为 AlTiCrNiCu 高熵合金的压缩应力-应变曲线。图 6b 是高熵合金的硬度和相对密度随烧结温度变化的曲线。可知，当烧结温度为 950 °C 时，因为烧结温度较低，组织中存在烧结不致密的粉末颗粒和尺寸较大的烧结孔洞导致合金的密度和致密度较低，分别为 6.22 g/cm<sup>3</sup> 和 96.38%。内部存在的烧结缺陷会破坏材料组织的连续性，裂纹会优先在这些位置扩展，所以高熵合金压缩试验过程中基本为弹性变形，发生断裂前基本无塑性变形阶段，表现出硬脆的特性，抗压强度和显微硬度分别为 1546 MPa 和 5.64 GPa。

当烧结温度为 1000 °C 时，温度升高使各元素之间的扩散更加充分，烧结不致密的高熵合金粉末消失，材料组织更加致密，合金的密度和致密度分别为 6.29 g/cm<sup>3</sup> 和 97.57%，其压缩强度略有增加至 1593 MPa 且具有 1.60% 的塑性，显微硬度基本不变。

当烧结温度升高至 1050 °C 时，在保温时间相同的条件下，升高温度对材料组织的密度和致密度影响十分微小，组织的密度和致密度分别为 6.30 g/cm<sup>3</sup> 和 97.60%，与 1000 °C 烧结的样品相比基本无变化。但

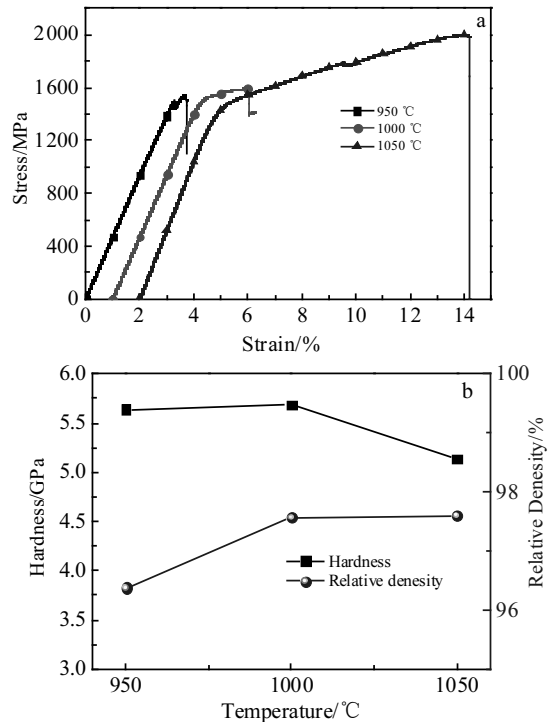


图 6 不同烧结温度的块体高熵合金的压缩应力-应变曲线及硬度、相对密度曲线

Fig.6 Compressive engineering stress-strain curves (a) and hardness and relative density curves (b) of the bulk HEAs sintered at different temperatures

是，温度升高使各元素原子之间具有足够的能量和时间进行扩散，同时也促进弥散的 fcc 富 Cu 相组织在晶界的聚集长大。从压缩曲线上可以观察到，两者的综合效应使组织显微硬度略微下降、塑性增加，最终使材料具有最佳的综合力学性能：屈服强度、抗压强度、塑性和显微硬度分别为 1410 MPa、2000 MPa、9.13% 和 5.14 GPa。

图 7 为不同烧结温度下高熵合金的压缩断口形貌照片，均为脆性断裂，随着烧结温度的升高，断口组织中的颗粒也不断变大，这与图 5 TEM 中晶粒尺寸的变化趋势是一致的。图 7a 是 950 °C 样品的断口形貌，主要呈现沿晶断裂特征，断口呈现不同程度的晶粒多面体外形的冰糖状花样，也能观察到少量穿晶断裂的河流花样。这是因为烧结温度过低，组织中烧结缺陷多，晶界结合强度低导致裂纹沿着晶界优先扩展。1000 °C 烧结的样品断口形貌如图 7b 所示，由于烧结温度的升高，材料的组织更加致密，烧结孔洞等缺陷减少，但是由于烧结温度还不足够高，各元素原子扩散不充分，断口的断裂特征依然为沿晶断裂。同时，在断口中也能观察到解理台阶。图 7c 烧结温度为 1050 °C 的

表 4 图 5c 中 1050 °C 烧结的高熵合金 EDS 分析结果

Table 4 EDS results of the HEAs sintered at 1050 °C in Fig.5c (at%)

Grain	Al	Ti	Cr	Ni	Cu	O
Nominal composition	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	-
A	20.54	23.49	1.15	29.05	25.75	-
B	6.53	8.67	71.55	6.91	6.31	-
C	13.88	0.43	0.74	0.85	84.07	-
D	39.08	0.16	0.11	0.18	0.05	60.39



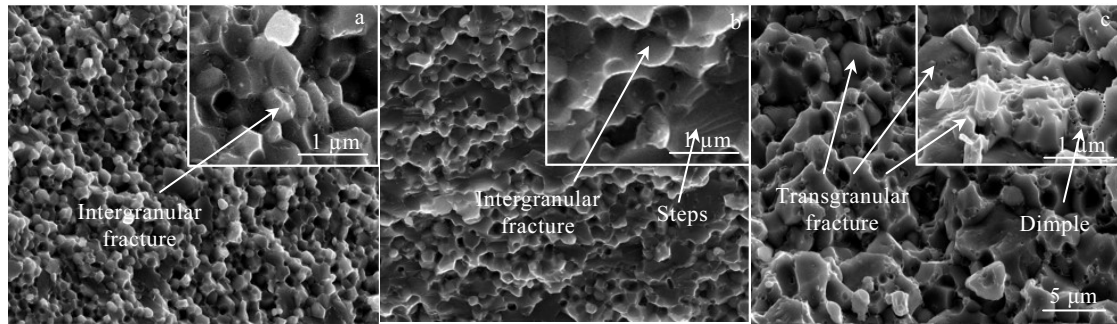


图 7 不同烧结温度下高熵合金压缩断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of the bulk HEAs sintered at different temperatures: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1050 °C

断口形貌, 虽然温度升高使原子扩散更加充分, 材料更加致密, 压缩曲线具有塑性变形阶段, 虽然在断口形貌中也能观察到少量韧窝, 但是断裂方式主要为脆性的穿晶断裂。

### 3 结论

1) 机械合金化法制备的 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末颗粒细小, 各组成元素分布均匀, 晶体结构为单相 bcc, 晶格常数、晶粒尺寸和晶格畸变分别为 0.28953 nm、14.56 nm 和 0.62%。AlTiCrNiCu 高熵合金各组元的机械合金化顺序为: Al→Cu→Ni→Ti→Cr。

2) 采用机械合金化+放电等离子烧结法制备的 AlTiCrNiCu 块体高熵合金, 其基体组织为 bcc1 结构, fcc 结构的富 Cu 相和 bcc2 结构的富 Cr 相在基体组织中析出, 富 Cu 相主要在三叉晶界处析出。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物颗粒主要分布在晶界处, 也有少量分布在基体组织的晶内。随着烧结温度的升高, 各物相的晶粒逐渐增大以及富 Cu 相和富 Cr 相析出聚集长大。

3) 随着烧结温度的升高, 高熵合金组织的致密度先增加, 后基本保持不变, 高熵合金的抗压缩强度与塑性增加, 硬度略有下降, 断裂方式均为脆性断裂。在烧结温度为 1050°C 时, 高熵合金屈服强度为 1410 MPa, 抗压缩强度为 2000 MPa, 塑性为 9.13%, 硬度为 5.14 GPa, 组织密度和致密度为分别为 6.29 g/cm<sup>3</sup> 和 97.57%, 获得最佳综合力学性能。

#### 参考文献 References

- [1] Ye J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Wang C, Li T, Liao Y *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2019, 764: 138 192
- [3] Zhang Z, Zhao J, Velet L *et al. Urology*[J], 2016, 87: 106
- [4] Nong Z, Lei Y, Zhu J. *Intermetallics*[J], 2018, 101: 144
- [5] Liu Yong(刘勇), Zhu Jingchuan(朱景川), Zhao Xiaoliang(赵晓亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 141
- [6] Chuang M, Tsai M, Wang W *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(16): 6308
- [7] Lu Y, Gao X, Jiang L *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 124: 143
- [8] Fu Z, Jiang L, Wardini J L *et al. Science Advances*[J], 2018, 4(10): 8712
- [9] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 460(1-2): 253
- [10] Fujieda T, Shiratori H, Kuwabara K *et al. Materials Letters*[J], 2015, 159: 12
- [11] Kuncce I, Polanski M, Karczewski K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 648: 751
- [12] Kuncce I, Polanski M, Bystrzycki J. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(18): 9904
- [13] Sun Z, Tan X P, Descoins M *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 168: 129
- [14] Brif Y, Thomas M, Todd I. *Scripta Materialia*[J], 2015, 99: 93
- [15] Kumar A, Swarnakar A K, Basu A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 748: 889
- [16] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [17] Hammond V H, Atwater M A, Darling K A *et al. Journal of the Minerals*[J], 2014, 66(10): 2021
- [18] Yang X, Chen S Y, Cotton J D *et al. Journal of the Minerals*[J], 2014, 66(10): 2009
- [19] Youssef K, Zaddach A, Niu C *et al. Materials Research Letters*[J], 2014, 3(2): 1
- [20] Chen Y, Tsai C, Juan C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(1): 210
- [21] Ding Xia(丁霞). *Thesis for Master*(硕士论文)[D].

Guangzhou: South China University of Technology, 2017

132(2-3): 233

[22] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 10(6): 534

[24] Guo S, Liu C T. *Progress in Natural Science Materials International*[J], 2011, 21(6): 433

[23] Yang X, Zhang Y. *Materials Chemistry & Physics*[J], 2012,

## Microstructure and Mechanical Properties of Low Density AlTiCrNiCu High-Entropy Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering

Zhu Dezhi, Wu Jipeng, Liu Shiwen

(Guangdong Provincial Key Laboratory for Processing and Forming of Advanced Metallic Materials,  
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Low density AlTiCrNiCu high-entropy alloy (HEAs) powder particles and bulk HEAs were prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. The effects of ball milling time on the alloying process of various elemental powders and that of the sintering temperature (950~1050 °C) on the microstructure and mechanical properties of high-entropy alloys were investigated. The results show that the high-entropy alloy powder is a single-phase bcc structure. As the ball milling time increases, the powder particle size first becomes larger and then smaller, and the final powder particle size is about 20 μm. The phase structure of the bulk high-entropy alloy is bcc1 (matrix phase) + bcc2 (Cr-rich phase) + fcc (Cu-rich phase), and the density is between 6.22~6.30 g/cm<sup>3</sup>. The increase of the sintering temperature is beneficial to the metallurgical combination of high-entropy alloy powder and promotes the densification of the bulk high-entropy alloy materials. When the sintering temperature is 1050 °C, the AlTiCrNiCu high-entropy alloy has good comprehensive mechanical properties, and its yield strength, compressive strength, plasticity and microhardness are 1410 MPa, 2000 MPa, 9.13% and 5.14 GPa, respectively. The analysis considers that a high sintering temperature provides sufficient energy for sufficient diffusion between the atoms of the elements. However, TEM analysis indicates that a high sintering temperature also promotes the aggregation of the dispersed fcc-rich Cu phase at the grain boundaries.

**Key words:** spark plasma sintering; high-entropy alloy; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Zhu Dezhi, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Automobile Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, Tel: 0086-20-87113267, E-mail: mezhudz@scut.edu.cn