

等离子烧结温度对 CoCrCuFeNi 高熵合金组织及性能的影响

夏洪勇¹, 董龙龙², 霍望图², 田宁³, 周悦⁴, 赵盘巢², 周廉^{1,2}, 张于胜⁵

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(4. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

(5. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 通过氩气雾化制备 CoCrCuFeNi 球形粉末, 随后在温度 900、1000、1100、1150 °C 下通过放电等离子活化烧结 (spark plasma sintering, SPS) 成功制备 CoCrCuFeNi 高熵合金块体。室温拉伸结果表明: 随着烧结温度的升高, CoCrCuFeNi 材料室温抗拉强度先升高后降低, 均匀延伸率却先大幅度提高, 随后降低; 当烧结温度为 1100 °C 时, 材料的屈服强度和抗拉强度分为 379.3 和 655.6 MPa, 断后延伸率达 21.9%; 当烧结温度超过 1100 °C 时, 开始出现局部熔化现象, 材料内部出现明显的元素偏析现象。烧结温度为 900 °C 时, 拉伸断口沿球形粉末表面脆性断裂, 随着烧结温度的提高, 断口转变为韧性断裂特征。由于高温烧结过程中基体内发生渗碳现象, 透射电镜分析结果表明碳与基体发生反应, 形成第二相碳化物。

关键词: 高熵合金; 放电等离子烧结; 力学性能; 烧结温度

中图分类号: TG139; TF124.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3327-08

高熵合金作为一种新型金属材料, 一般是由 4 种或 5 种组元组成, 组元接近等摩尔或近等摩尔比, 每种组元的含量都在 5%~35%(原子分数)之间^[1,2]。其优异的特殊性能引起人们广泛关注, 如低温力学性能、高温力学性能、耐腐蚀性能、抗辐照性能、热稳定性等^[3-7]。根据晶体结构类型的不同, 高熵合金可分为 fcc、bcc 及 hcp 3 大类。高熵合金的 4 大效应: (1) 热力学上, 具有高熵效应; (2) 动力学上, 迟滞扩散效应; (3) 结构上, 晶格畸变效应; (4) 性能上, 鸡尾酒效应^[8-10]。

作为最早被研究的高熵合金, CoCrCuFeNi 为 fcc 双相结构, 且具有良好的塑性及耐蚀性能^[11-13], 引起人们的关注。Cui^[14]等通过定向凝固 FeCoNiCrCu 高熵合金, 研究过冷度对其组织演变及电化学性能的影响, 发现过冷度越大晶粒越细小, 耐腐蚀性能明显提高。Zheng^[15]等定向凝固制备 CoCrFeNiCu 高熵合金, 研究其组织及力学性能的变化, 发现凝固过程中铜发生明显分离, 过冷度增加对屈服强度无明显变化, 抗拉强度及延伸率均有明显增加。Guo^[16]等采用电磁脉冲处理 CoCrCuFeNi

高熵合金, 发现电流方向和磁场方向对晶体结构、组织形貌、电化学性能、力学性能均有明显影响, 抗拉强度显著提高, 腐蚀电流密度下降。Kim^[17]等通过电弧熔炼 CoCrCuFeNi 高熵合金铸锭, 研究变形后 CoCrCuFeNi 组织演变及强化机制, 由于 Cu 偏析相在变形过程中连续再结晶, 其内部应变能较低, 在高温下具有良好的稳定性, 可作为相界阻止 CoCrFeNi 基体晶粒长大, 进而提高强度。通过熔炼制备 CoCrCuFeNi 高熵合金, 冷却后在粗大枝晶间形成 Cu 富集相, 在室温下合金是以 fcc1+fcc2 两相的形式存在, 其中 fcc1 为 CoCrFeNi 枝晶相, fcc2 为枝晶间 Cu 富集相^[18,19]。

为使 CoCrCuFeNi 高熵合金成分更加均匀, Praveen^[20,21]等通过机械合金化制备 CoCrCuFeNi 预合金粉末再通过 SPS 致密化。结果表明, 高熵合金高的混合熵也无法抑制 Cu 的偏析及 σ 相的形成。但是, 由于机械合金化时间长, 粉末严重塑性变形, 形成大量纳米晶, 同时球磨过程引入杂质, 粉末污染严重, 制备的块体合金强度高但塑性差, 极大限制其工业化应用。放电等离

收稿日期: 2020-09-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51901192); 陕西省重点研发计划 (2019GY-164)

作者简介: 夏洪勇, 男, 1995 年生, 硕士生, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 1870410@stu.neu.edu.cn

子烧结具有加热速度快、烧结时间短、烧结晶粒细小的特点，是一种先进的烧结技术^[22,23]。

本研究为了降低铜的偏析程度，使成分更加均匀，保证高熵合金后续工程化实际应用所需塑性。首次通过雾化制备 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末，放电等离子活化烧结(SPS)粉末制备 CoCrCuFeNi 高熵合金块体，研究烧结温度对 CoCrCuFeNi 高熵合金的组织演变和性能的影响规律，扩展高熵合金的制备技术，为粉末冶金制备高性能高熵合金材料提供实验探索和理论指导。

1 实验

以西北有色金属研究院自主研发的 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末为原料，粉末粒径分布在 44~74 μm 。通过 ICP-AES 测试粉末中元素含量，通过氧氮分析仪测试粉末内氧含量；通过等离子烧结炉 (SPS, Labox-300) 致密化烧结制备块体材料。具体烧结参数为：升温速率 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结温度分别为 900、1000、1100、1150 $^{\circ}\text{C}$ ，压力 40 MPa，保温 10 min。烧结试样利用电火花线切割加工成 10 mm \times 10 mm \times 2 mm 的金相样品，通过 400#、600#、1000#水磨砂纸打磨后抛光，用 HCl 和 HNO₃ (体积比 3:1)混合溶液腐蚀。通过场发射扫描电镜 (FESEM,

Zeiss GeminiSEM500) 配备能谱 (EDS) 观测分析烧结组织、粉体形貌、拉伸断口。利用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker, D8 Advanced) 对高熵合金粉末及烧结后块体物相进行分析，扫描速度为 5 $^{\circ}/\text{min}$ ，扫描范围 20 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 。先通过电火花线切割加工成 0.2 mm 厚薄片，依次通过 240#、1000#、2000#砂纸机械减薄至 50 μm ，再剪裁成直径为 Φ 3 mm 的圆片，随后电解双喷 (双喷液为 HClO₄ 和 CH₃COOH 混合，体积比 1:9) 减薄制备圆环状透射电镜样品，利用透射电镜 (TEM, FEI Talos F200X) 分析烧结后高熵合金相结构。利用电火花线切割加工板状拉伸试样，使用电子万能试验机 (UTM5105X) 测试拉伸力学性能，试测试区长度 16 mm，宽度与厚度均为 2 mm，拉伸速率 1 mm/min。

2 结果与分析

2.1 粉体形貌及物相分析

图 1a 为雾化制备的 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末形貌，粉末为球形粉；粉末粒径在 20~100 μm ，平均粒径为 49.2 μm ，如图 1b 所示。从图 1a 可以看到，在大的球形粉末表面附着少量细小的颗粒，称之为行星粉或卫星粉，是由于熔融金属液经过雾化喷嘴时，被氩气细化

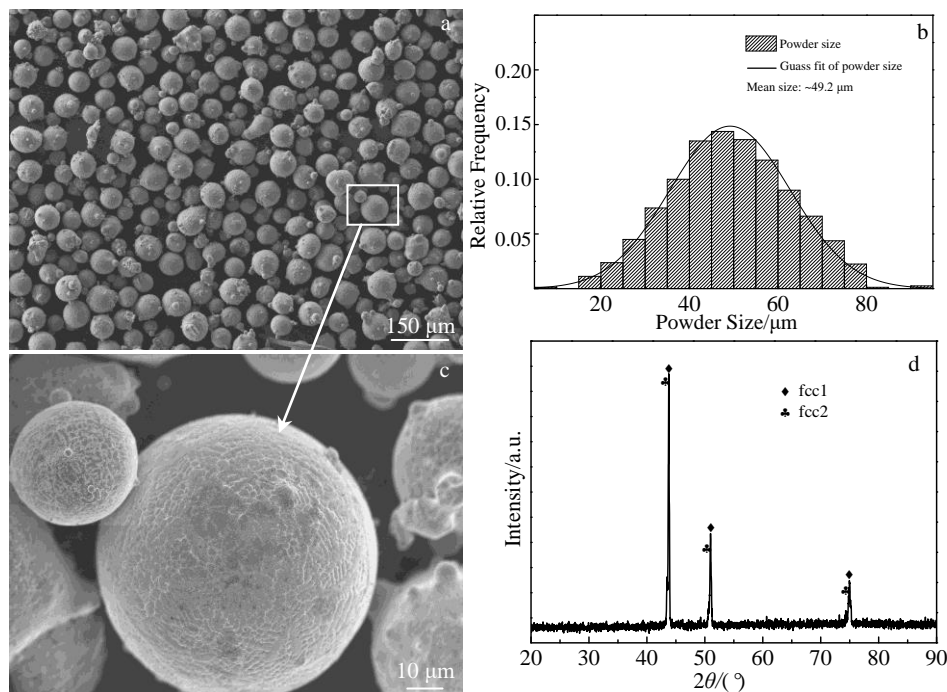


图 1 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末形貌和粒度分布及相结构分析

Fig.1 SEM morphologies and phase structure analysis (XRD pattern) of CoCrCuFeNi high-entropy alloy powder: (a) low magnification; (b) particle size distribution of high-entropy powder; (c) high magnification; (d) XRD pattern of high-entropy alloy powder

为更小的液滴，小液滴冷却速度更快，在随后的飞溅过程中附着在大的液滴表面，冷却后即出现行星粉。图 1c 为高熵合金粉末高倍放大图。可以看到粉末表面存在枝晶，即通过雾化快速冷却还是存在成分不均匀现象。图 1d 为 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末的 XRD 图谱。由图可知粉末是由 fcc1 和 fcc2 两相组成，其中 1 个峰位与 Fe_{0.64}Ni_{0.36} 峰位接近，另 1 个峰位与 Cu 峰位接近，晶格常数分别为 0.3604 和 0.3581 nm。表 1 为 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末通过 ICP-AES 测试的化学成分，高熵合金粉末中合金元素成分接近理论计算值，成分比较均匀。氧氮分析测试高熵合金粉末内氧含量，实测为 0.074%，表明粉末在制备过程中氧化程度较低，纯度较高。

2.2 放电等离子烧结组织及相结构变化

图 2 为不同烧结温度下 CoCrCuFeNi 高熵合金 SEM-BSE 形貌及 EDS 元素面分布。由图 2a 可以看出 900 °C 烧结时只形成少量烧结颈，仍可观察到粉末内的原始枝晶，在球形粉末之间存在大量的孔隙，致密度较低；

当烧结温度提高到 1000 °C 时，如图 2b 所示粉末之间形成部分烧结颈，致密性明显提高，但仍然还存在一定孔隙，在原粉末内部及边缘处析出白色相及少量灰色相，EDS 能谱分析表明白色区域为铜富集区，白色相位于原始枝晶间区域，灰色相分布在白色区域周围，灰色相为 Cr 元素富集区，结合图 3 的 XRD 图谱对应峰位靠近铜合金峰位，可确定该白色析出相为 fcc2 相，灰色相可能为富 Cr 的 σ 相或氧化物^[24,25]，由于含量太少，XRD 无法检测到。烧结温度进一步提高至 1100 °C 时，从图 2c 可看到仍存在少量孔隙，致密度进一步提高，白色析出相沿着原粉末球界周围均匀析出，灰色区域仍然分布在白色析出相周围，灰色相含量增加且分布均匀。当烧结温度提高至 1150 °C 时，从图 2d 可以看到孔隙仍然存在，相发生聚集现象，白色析出相开始聚集长大，灰色析出相也紧密依附于白色析出相并开始聚集长大，相的尺寸明显增大；提高烧结温度无法使得块体完全致密化可能是由于雾化制备过程导致粉末本身内部存在气体^[26]，SPS 烧结时间短并且在压力的作用下粉末相互接触发生变形，形成封闭腔室，内部的气体难以完全逸出。合金粉末在加压烧结过程中需要粉末之间协调变形，焊合粉末之间及内部孔隙，促进界面处原子相互扩散，进而提高界面结合强度。但是由于高熵合金的“高熵效应”，在高温条件下高的混合熵有助于固溶体相的稳定，这使得高熵合金粉末抗高温软化能力强，通过 SPS 烧结时，

表 1 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末成分

Table 1 Composition of CoCrCuFeNi high-entropy alloy powder (wt%)

Co	Cr	Fe	Ni	Cu	O
20.68	18.34	19.67	20.98	19.20	0.074

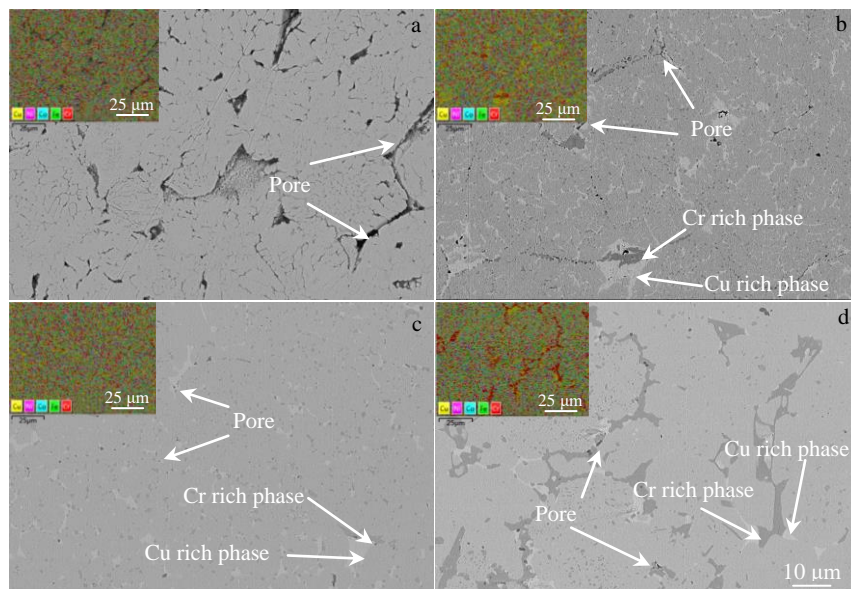


图 2 高熵合金粉末 SPS 经不同烧结温度的 SEM-BSE 照片和 EDS 元素面分布

Fig.2 SEM-BSE images and EDS element mapping of high-entropy alloy after sintering at various temperatures: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1150 °C

粉末之间相互协调变形能力差；由于高熵合金的“迟滞扩散效应”，烧结过程中原子扩散缓慢，粉末之间界面结合能力弱，使得雾化制备的高熵合金粉未经 SPS 烧结后存在孔隙。

随着烧结温度的提高，高熵合金粉末烧结后组织形态发生明显变化。CoCrCuFeNi 高熵合金由液相冷却至室温后，重新加热温度超过 1114 °C 时开始出现液相，这个温度和铜的熔点（1083 °C）比较接近^[27]。当烧结温度为 1000 °C 时，图 2b 中在原枝晶处开始析出白色相，EDS 结果表明为 Cu 富集相，这可能是由于 SPS 脉冲直流电激活颗粒表面，粉末之间产生瞬间局部高温，使得粉末之间温度超过实际测量温度^[28]。Cu 与 Co、Cr、Fe 及 Ni 之间的混合焓分别为 +6、+12、+13、+4 kJ/mol^[29]；由于 Cu 与 Cr、Fe 之间混合焓值较为正，混合焓较正的元素之间发生相互排斥，高熵合金粉末由液相雾化快速冷却到室温时，大量的 Cu 来不及被排斥到枝晶间处，此时枝晶内固溶体相处于过饱和的亚稳状态。SPS 烧结过程也同时将高熵合金重新加热到液相高温区，雾化冷却过程中形成的 fcc2 相熔化，温度越高形成的液相越多^[29]；当温度升高达到 fcc1 亚稳相分解温度，Cu 元素被排斥沿枝晶间析出 Cu 液相。烧结温度提高的同时，形成的富 Cu 液相越多。当烧结温度为 1100 °C 时，形成的液相含量进一步提高，在轴向压力的作用下，沿粉末之间的孔隙通道流动，填充粉末之间部分孔隙，冷却后均匀地分散在原粉末周围。当烧结温度进一步提高至 1150 °C 时，由于形成的液相含量已经非常高，产生的 Cu 液相在枝晶间汇聚，在轴向压力的作用下被挤出模具。

SPS 烧结后 CoCrCuFeNi 高熵合金中 Cr 元素分布发生变化。根据图 2 中 SEM-BSE 照片及 EDS 能谱分析，表明富 Cr 相的分布与富 Cu 相的分布存在密切联系。当烧结温度超过 1000 °C 时开始出现 Cu 液相，Cr 元素随之在其周围开始偏析聚集。在 CoCrCuFeNi 高熵合金各个组元中，Cr 元素相对电负性值最低（表 2 所示），代表其在形成化合物时吸引电子能力弱；同时 Cu 与 Cr 之间混合焓最正相互排斥，烧结温度较低时原子扩散较慢，无明显偏析现象如图 2a 所示。当烧结温度达到 fcc2 相的融化温度，fcc2 相转变为液相，fcc2 相内的 Cr 元素也被排出，形成富 Cr 相。随着 fcc2 相融化的越多，排出

表 2 元素的相对电负性

Table 2 Pauling electronegativity for elements

Element	Co	Cr	Fe	Ni	Cu
Pauling electronegativity	1.88	1.66	1.90	1.83	1.91

的 Cr 含量越多，形成的 Cr 的化合物也就越多，形成的富 Cu 相分布越均匀，相应地排出的富 Cr 相也均匀地分布在其周围。

图 3 为不同烧结温度下高熵合金 XRD 图谱。结果表明，随着烧结温度的提高，CoCrCuFeNi 高熵相结构并未发生改变。当烧结高熵合金粉末出现液相后，相的类型也未发生改变^[27]，但是各个峰位的相对位置和相对强度却发生了轻微变化。结合图 2 中在不同烧结温度下的 SEM-BSE 照片可知，原始高熵合金粉末烧结过程相当于“高温退火”，在“高温退火”过程中雾化快速冷却形成的枝晶 fcc1 过饱和和亚稳相分解，排出多余的 Cu 到枝晶间，形成富 Cu 相。烧结温度越高，烧结过程中形成的富 Cu 液相越多，fcc2 相即富铜相对应的衍射峰位强度增加。当烧结温度为 1150 °C 时，由于形成大量的 Cu 液相，在轴向压力的作用下被挤出模具，冷却后含量减少，相应地 fcc2 相强度降低。由于 fcc1 相过饱和度下降，对应的晶格常数也发生改变，使得衍射峰整体向左偏移。

2.3 拉伸力学性能及断口形貌分析

图 4 为 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末在不同烧结温度下室温拉伸应力-应变曲线。可以看到随着烧结温度的提高，材料屈服强度先升高后降低再升高。而材料的弹性模量却不断提高，由于烧结温度越高所形成的富铜液相也越多，在轴向压力的作用下被挤出模具的也越多，由 Co-Cr-Fe-Ni 组成的 fcc1 相强度比富 Cu 的 fcc2 相强度高，随着烧结温度的升高 fcc1 相的相对含量不断提高，在弹性变形阶段的弹性模量值不断增加如表 3 所示。在 900 °C 烧结时所测弹性模量值明显过低，是由于在该温度下烧结样品的内部存在大量孔隙，在弹性变形阶段早期微区已发生屈服^[30]，导致结果偏低。结合图 2 不同烧结温度下的 SEM-BSE 组织可知，当烧结温度为 900 °C 时，粉末之间刚刚形成部分烧结颈，粉末之间存在大量孔隙，

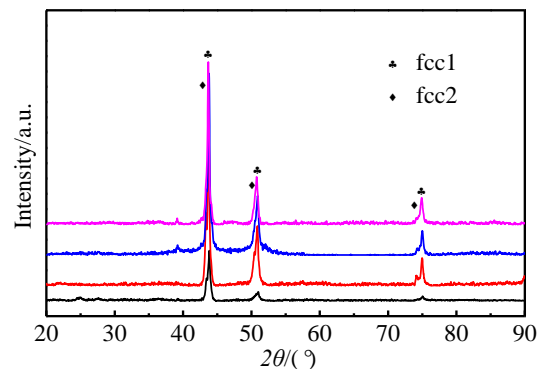


图 3 高熵合金粉末在不同烧结温度的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of high-entropy alloy powder after different sintering temperatures

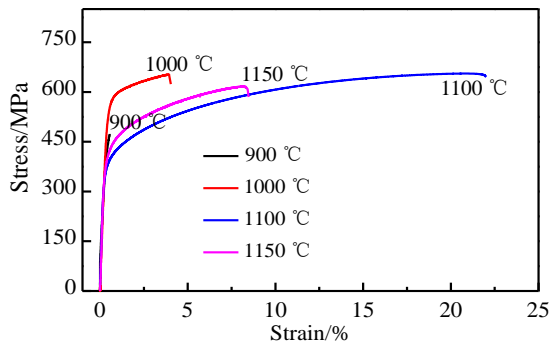


图 4 高熵合金粉末在不同烧结温度的拉伸应力-应变曲线

Fig.4 Engineering tensile stress-strain curves of high-entropy alloy powder at different sintering temperatures

表 3 不同烧结温度下高熵合金的力学性能

Table 3 Mechanical properties of high entropy alloy samples at different sintering temperatures

Sintering temperature/°C	Young's modulus/GPa	Yield strength/MPa	Ultimate strength/MPa	Elongation/%
900	114.54	471.4	473.5	0.55
1000	154.14	569.7	653.3	3.9
1100	158.71	379.3	655.6	21.9
1150	184.57	447.7	616.8	8.5

用下，在粉末颗粒之间起“润滑”作用，协调粉末颗粒移动变形，促进界面融合，焊合内部孔隙。形成的液相在压力的作用下，沿内部孔隙流动并填充孔隙，使得材料的致密性显著提高^[32]；在致密度提高的同时，富铜相及富 Cr 相也分布均匀，在拉伸测试时，试样能发生均匀塑性变形，断后延伸率为 21.9%；并且表现出高的应变硬化能力，屈服强度仅为 379.3 MPa，抗拉强度达到 655.6 MPa（见表 3），可能是由于高熵合金层错能较低而使其表现出高的应变硬化能力。烧结温度进一步提高至 1150 °C 时，由于在该温度下产生大量液相，液相汇聚在原孔隙或枝晶间区域，富 Cu 相尺寸增加的同时其内部向外排出 Cr 元素，在其周围形成大尺寸的富 Cr 相。然而富 Cu 液相在轴向压力的作用下，大量 Cu 液相被挤出模具，导致 fcc2 相的总含量明显降低。主要由 Cu 组成 fcc2 相相比于主要由 Co-Cr-Fe-Ni 组成的 fcc1 相强度及弹性模量低。相比于 1100 °C 烧结，在 1150 °C 烧结时高熵合金内部 fcc1/fcc2 相的比值更高，即“硬相”含量更高，可知在 1150 °C 烧结时材料的屈服强度比在 1100 °C 烧结时高；但由于团聚的 Cu 液相被挤出，其内部排出的大尺寸的富 Cr 相仍保留在高熵合金内部，由于富 Cr 的 σ 相或氧化物一般为脆性相，其弹性模量与基体相不同，同时由于其团聚在一起，使得在外力作用下材料内部变形不协调，造成应力集中，在拉伸测试过程中，试

在外力作用下，在孔隙处造成应力集中，使试样过早发生断裂，表现为脆性断裂；同时由于存在大量孔隙，减小试样的有效截面积，使得材料的屈服强度最低。当烧结温度升高至 1000 °C 时，原子扩散能力增强，粉末颗粒之间形成更多烧结颈，烧结过程中形成少量富铜液相，在轴向压力的作用下沿原孔隙流动并填充，提高粉末之间的界面结合能力，降低材料内部的孔隙率，提高材料的致密性。因此，在拉伸测试时，表现出有一定的塑性变形能力。

当烧结温度为 1100 °C 时，由于烧结过程中产生相当一部分液相，由于高温液相的存在，原子扩散增强，晶粒长大机制发生改变^[31]，晶粒迅速长大，使得拉伸屈服强度明显降低；高温烧结产生的液相，在轴向压力的作

样内部变形不均，断后延伸率明显下降。

图 5 分别为不同烧结温度下的拉伸断口 SEM 照片。烧结温度为 900 °C 时，由图 5a 可明显看到半球形粉末轮廓，在该烧结温度下，球形粉末只是局部形成烧结颈，内部存在大量空隙缺陷，在轴向拉应力作用下，孔隙处应力集中明显，裂纹沿着孔隙应力集中处快速扩散，球形粉末被拔出，材料表现为沿晶脆性断裂；当烧结温度为 1000 °C 时，仍可以看到部分半球形粉末轮廓，但在轮廓中心处可看到部分韧窝（图 5b），说明随着烧结温度的提高，原子扩散增强，界面结合能力明显提高，但由于材料内部仍存在相当部分未焊合的孔隙，在轴向拉应力的作用下，孔隙处应力集中明显，裂纹迅速萌生并扩展，使材料沿着晶界发生脆性断裂；当烧结温度提高至 1100 °C 时，由于产生了相当一部分液相，在轴向压力的作用下，液相能协调粉末之间变形以及沿孔隙流动填充孔隙，如图 2c 所示明显提高材料致密性及均匀性。图 5c 为 1100 °C 烧结后对应的拉伸断口形貌。可看到断口处存在大量韧窝，由于拉伸过程中变形均匀，使得韧窝细小且浅。图 5e 为放大图，可以看到韧窝大小分布均匀，为沿晶的韧性断裂。当烧结温度提高至 1150 °C 时，由于形成大量富铜液相，富铜液相在轴向压力作用下被挤出模具，使得富 Cr 脆性相发生团聚，导致其拉伸塑性下降。组织形貌发生明显改变，图 5d 为对

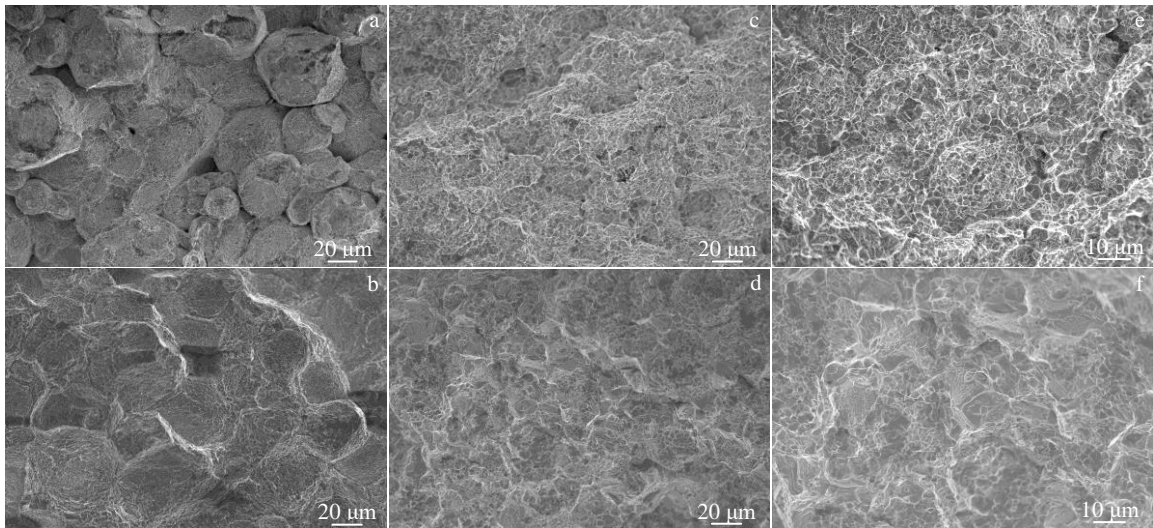


图 5 高熵合金粉末在不同温度烧结后的拉伸断口形貌

Fig.5 SEM fracture morphologies of high-entropy alloy powder at different sintering temperatures: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c, e) 1100 °C, and (d, f) 1150 °C

应拉伸断口形貌。可以看到断口处存在大量韧窝但韧窝粗大且分布不均，可能是由于在该烧结温度下脆性相分布不均，在拉伸变形时材料变形不均匀导致的。图 5f 为图 5d 的高倍放大图。可以看到存在部分“光滑”的平面，可能是由于富 Cr 相与基体界面匹配度较低，在

轴向拉伸时界面处协调变形能力较差，导致局部区域被整体撕裂，形成撕裂脊，断裂形式为脆性和韧性的混合型断裂。

2.4 透射电镜分析

图 6 为 1000 °C 烧结后高熵合金 TEM 微观形貌。从

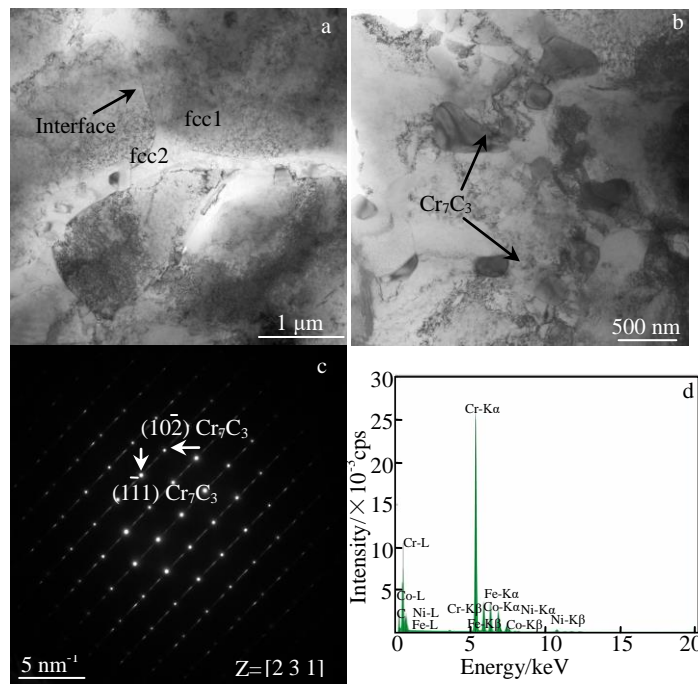


图 6 1000 °C 烧结后的 CoCrCuFeNi 合金 TEM 微观形貌、碳化物形貌及对应的 SAED 花样和 EDS 能谱

Fig.6 TEM image (a), carbide morphology (b), corresponding SAED pattern (c) and EDS spectrum (d) of CoCrCuFeNi alloy after sintering at 1000 °C

图 6a 中可明显看到粉末烧结后部分融合的界面,这是由于在该温度下原子扩散能力较弱导致的。同时观察到在原始球形粉末周围包裹着一层透明的相,这是烧结过程中形成的富铜液相,在轴向压力的作用下沿着原始粉末周围孔隙流动并填充孔隙,富铜液相冷却后为 fcc2 相,而 fcc1 基体相仍保原始形貌。透射电镜下的组织形态和图 2b 烧结后的组织形貌及相分布结果也是一致的。除此之外在原始粉末与周围填充的富铜相之间存在明显流线界面,由此说明烧结过程中产生的富铜液相,在轴向压力的作用下,不仅沿着原始缝隙流动并填充,同时也协调粉末颗粒之间的变形,促进界面间原子的扩散。在原始粉末的基体内发现颜色较深的不规则颗粒如图 6b 所示,通过能谱分析表明该灰黑色相主要含 Cr 和 C 2 种元素,对其衍射斑点进行标定分析,结果表明该相为 Cr₇C₃ 碳化物,由于是通过石墨模具进行烧结致密化,当处于高温时碳原子扩散较快,石墨模具或者碳纸中的碳扩散进入块体内,与组元内其他元素相比,C 元素与 Cr 元素之间混合焓更负^[29],所以形成含 Cr 的碳化物。

3 结 论

1) 通过气雾化快速冷却方式制备 CoCrCuFeNi 高熵合金粉末,仍难以抑制富铜相的分离,所得高熵合金粉末是由 fcc1+fcc2 两相组成;高熵合金粉末在后续烧结过程中易形成富铜液相,同时导致 Cr 元素偏析聚集。

2) 随着烧结温度的提高,CoCrCuFeNi 材料室温抗拉强度先升高后降低,材料的断后延伸率先升高后下降;当烧结温度为 1100 °C 时,CoCrCuFeNi 材料的屈服和抗拉强度分别为 379.3 和 655.6 MPa,断后延伸率达到最高为 21.9%。

3) 当烧结温度为 900 和 1000 °C 时,高熵合金断口表现为典型的脆性断裂。烧结温度提高至 1100 °C 时,由于孔隙大幅度降低以及成分均匀,使得材料在拉伸测试时发生均匀塑性变形,形成大量均匀细小的韧窝,材料表现为韧性断裂。当烧结温度为 1150 °C 时,由于产生的大量富 Cu 液相,导致脆性富 Cr 相团聚,使得材料在拉伸测试时过早发生非均匀塑性变形,最终断裂形式为脆性和韧性的混合型断裂。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 300
- [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 215
- [3] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [4] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 700
- [5] Chen Y Y, Duval T, Hung U D *et al. Corrosion Science*[J], 2005, 47(9): 2267
- [6] Lin Y P, Yang T F, Lang L *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 196: 133
- [7] Wen Xiaocan(温晓灿), Zhang Fang(张 凡), Lei Zhifeng(雷智锋) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(3): 243
- [8] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 4
- [9] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 453
- [10] Yeh J W. *European Journal of Control*[J], 2006, 31(6): 640
- [11] Hsu Y J, Chiang W C, Wu J k. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 92(1): 116
- [12] Wang X F, Zhang Y, Qiao Y *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15(3): 359
- [13] Liu Yuan(刘 源), Chen Min(陈 敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1606
- [14] Cui H B, Zheng L F, Wang J Y. *Applied Mechanics and Materials*[J], 2011, 1326(66-68): 149
- [15] Zheng H T, Chen R R, Qin G *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2019, 38: 19
- [16] Guo Y, Liu L, Zhang W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 774: 138 916
- [17] Kim Y K, Lee B J, Hong S K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 781: 139 241
- [18] Wu P H, Liu N, Zhou P J *et al. Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(6): 57 9
- [19] Campo K N, Freitas C C D, Fanton L *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 52: 211
- [20] Praveen S, Murty B S, Kottada R S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 534: 88
- [21] Thangaraju S, Bouzy E, Hazotte A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19 (8): 3
- [22] Xie Zhipeng(谢志鹏), Xu Jingkun(许靖堃), An Di(安 迪). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(9): 823
- [23] Ji Wei(季 伟), Fu Zhengyi(傅正义). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2018, 37(9): 662
- [24] Lin C M, Tsai H L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489(1): 33
- [25] Rogal L. *Materials & Design*[J], 2017, 119: 411
- [26] Liu Y, Wang J S, Fang Q H *et al. Intermetallics*[J], 2016, 68: 17
- [27] Wang L, Xiong J, Liu J *et al. Mechanical Engineering Science*[J], 2020, 1(2): 34

- [28] Dong Duo(董 多), Su Yongjun(苏勇君), Zhu Dongdong(朱冬冬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4103
- [29] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2818
- [30] Wu Jing(吴 晶), Li Wenfang(李文芳), Meng Jilong(蒙继龙). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2002, 20(4): 595
- [31] Zhang L J, Fan J T, Liu D J *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2018, 745: 77
- [32] Tang Huiping(汤慧萍), Huang Boyun(黄伯云), Liu Yong(刘 咏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(9): 678

Effect of Temperature on Microstructure and Properties of CoCrCuFeNi High Entropy Alloy by Spark Plasma Sintering

Xia Hongyong¹, Dong Longlong², Huo Wangtu², Tian Ning³, Zhou Yue⁴, Zhao Panchao², Zhou Lian^{1,2}, Zhang Yusheng⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

(5. Xi'an Rare Metal Materials Research Institute Co., Ltd, Xi'an 710016, China)

Abstract: CoCrCuFeNi high-entropy alloy was successfully fabricated by spark plasma sintering (SPS) at 900, 1000, 1100 and 1150 °C. The tensile at room temperature results show that the tensile strength of the CoCrCuFeNi alloy firstly increases and then decreases with the increase of sintering temperature. However, the uniform elongation firstly significantly increases and then decreases. When the sintering is carried out at 1100 °C, the yield strength and ultimate tensile strength of CoCrCuFeNi alloy reach 379.3 and 655.6 MPa, respectively, and the elongation after fracture is 21.9%. When sintering temperature exceeds 1100 °C, the element segregation obviously appears in the material because of the local melting. Besides, the tensile fracture is brittle feature along the surface of the spherical powder at 900 °C. While the fracture is ductile fracture as the sintering temperature increases. Because of the diffusion of carbon atom during high temperature sintering, TEM results show that the carbon reacts with the matrix to form the second phase carbide particles inside the matrix.

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

Corresponding author: Dong Longlong, Ph. D., Advanced Materials Research Central, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: donglong1027@163.com