● 试验研究 Experimental Research ●

DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2023.2300

烧结温度对 CoCrFeNi 高熵合金微观组织和力学性能的影响

王 楠[1]，罗时峰[1]，杨光昱[2]，李 响[1]，王 衍[1]，程和法[1]，杨新宇[1]，张久兴[1]

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院，安徽 合肥 230009；2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室，陕西 西安 710072)

摘 要：采用放电等离子烧结工艺，烧结压力为 40 MPa，烧结时间为 10 min，分别在 900、950、1 000、1 050、1 100 ℃ 5 个烧结温度制备了 CoCrFeNi 高熵合金。通过表征样品的物相、微观组织、致密度、显微硬度和拉伸性能，研究了烧结温度对 CoCeFeNi 高熵合金的微观组织和力学性能的影响。结果表明，烧结态 CoCrFeNi 高熵合金均表现为单相 FCC 结构，合金的致密度随烧结温度的升高而逐渐升高，至 1 050 ℃时接近完全致密。合金的力学性能随烧结温度的升高呈现先上升后下降的趋势。CoCrFeNi 高熵合金的最佳烧结温度为 1 050 ℃，其抗拉强度、屈服强度和断裂伸长率分别为 663、383 MPa 和 60.7%。

关键词：CoCrFeNi 高熵合金；烧结温度；微观组织；力学性能

中图分类号：TG113.25 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-8365(2023)03-0221-06

Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of a CoCrFeNi High-entropy Alloy

WANG Nan[1], LUO Shifeng[1], YANG Guangyu[2], LI Xiang[1], WANG Yan[1], CHENG Hefa[1], YANG Xinyu[1], ZHANG Jiuxing[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: CoCrFeNi high-entropy alloys were fabricated by spark plasma sintering with a sintering pressure of 40 MPa and sintering time of 10 min at 900, 950, 1 000, 1 050 and 1 100 ℃. The effects of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of the CoCrFeNi high-entropy alloy were investigated by characterizing the phase, microstructure, relative density, microhardness and tensile properties. The results show that sintered CoCrFeNi high-entropy alloys exhibit a single FCC phase at all sintering temperatures. With increasing sintering temperature, the relative density increases gradually, and the sample is densified completely at 1 050 ℃. The mechanical properties of CoCrFeNi alloys first increase and then decrease with increasing sintering temperature. The CoCrFeNi high-entropy alloy obtains optimal mechanical properties at a sintering temperature of 1 050 ℃, with an ultimate tensile strength of 663 MPa, a yield tensile strength of 383 MPa and an elongation to fracture of 60.7%.

Key words: CoCrFeNi high-entropy alloy; sintering temperature; microstructure; mechanical properties

高熵合金是由多种主要元素按等摩尔比或近等摩尔比混合组成的以固溶体相为主的合金(每种元素占比为 5%~35%)[1-2]。由于独特的多主元结构组成，高熵合金具有优异的力学性能、良好的耐磨性、耐蚀性和抗氧化性等[3-5]，受到研究者们的广泛关注。CoCrFeNi 高熵合金是目前研究最广泛的合金体

收稿日期：2022-10-11

基金项目：国家自然科学基金(52204387)；凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202207)

作者简介：王 楠，2000 年生，硕士研究生. 研究方向：高熵合金的放电等离子烧结制备工艺. 电话：18919609647，Email:18919609647@163.com

通讯作者：罗时峰，1990 年生，博士，讲师. 研究方向：金属材料的微观组织及力学性能调控. Email: sfluo@hfut.edu.cn

引用格式：王楠，罗时峰，杨光昱，等. 烧结温度对 CoCrFeNi 高熵合金微观组织和力学性能的影响[J]. 铸造技术，2023，44(3)：221-226.
WANG N, LUO S F, YANG G Y, et al. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of a CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Foundry Technology, 2023, 44(3): 221-226.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

系之一。其中,Co 可以提高合金的硬度和高温抗氧化性,Cr 有利于改善合金的腐蚀性能但会促进 σ 相形成,Fe 有利于改善合金的磁性性能且价格低廉,Ni 有利于形成稳定的 FCC 相。Co、Cr、Fe 和 Ni 4 种元素的电负性和原子尺寸较为接近,等原子比互溶后一般形成单相 FCC 结构,具有较高的延展性,但强度较低。Zhang 等[6]采用电弧熔炼方法制备了 CoCrFeNi 高熵合金,其拉伸断裂伸长率超过 60%,但屈服强度仅为 202 MPa。如何兼顾高塑形和高强度是 CoCrFeNi 高熵合金面临的一个重大挑战。

目前,合金化是提高 CoCrFeNi 高熵合金强度最广泛的方法[7-9],即改变合金的成分。Karimzadeh 等[8]采用非自耗电极真空熔炼方法研究了 Ti 添加对 CoCrFeNi 高熵合金微观组织和力学性能的影响,发现 $(CoCrFeNi)_{99}Ti_1$ 和 $(CoCrFeNi)_{98}Ti_2$ 高熵合金的剪切强度高于 CoCrFeNi 高熵合金。在不改变合金成分的前提下,改变制备方法无疑是改善合金性能的另一有效途径。相比于熔炼铸造方法,放电等离子烧结法,辅以脉冲直流电流和单轴压力,可在低温下实现粉末材料的致密化,且加热速度快、烧结时间多,可有效抑制晶粒长大[10-11]。烧结温度是放电等离子烧结方法的一个关键工艺参数,直接影响着合金的性能。采用放电等离子烧结方法,夏洪勇等[12]研究了烧结温度对 CoCrCuFeNi 高熵合金组织和性能的影响,发现随着烧结温度的升高,合金室温抗拉强度先升高后降低,伸长率先大幅提高后降低。周鹏飞等[13]采用放电等离子烧结方法制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金,研究了烧结温度对微观组织和力学性能的影响。结果表明,随着烧结温度的升高,材料的致密度和抗压缩强度明显提高。因此,为了兼具高塑形和高强度,采用放电等离子烧结方法制备 CoCrFeNi 高熵合金是一个值得探索的路径,最佳烧结工艺参数需要深入研究。

本文利用 CoCrFeNi 高熵合金雾化粉末为原料,采用放电等离子烧结方法,研究烧结温度对 CoCrFeNi 高熵合金微观组织和力学性能的影响,探究制备兼顾高塑形和高强度 CoCrFeNi 高熵合金的最佳烧结温度。

1 实验材料与方法

1.1 试样制备

选用等原子比 CoCrFeNi 高熵合金雾化粉末(北京研邦新材料科技有限公司,纯度为 99.5%以上),形状为球形,如图 1(a)所示。使用激光粒度仪测得粉末平均粒径为 37.6 μm,如图 1(b)所示。CoCrFeNi 高熵合金的制备采用压实–烧结的流程。首先,将适量粉末置于石墨模具后,在 10 MPa 的轴向压力下进行压坯操作。随后,将生坯在真空环境下(真空度小于 4 Pa)进行放电等离子烧结(日本 SINTER LAND INC. 公司的 LABOX-350 型放电等离子烧结系统)。烧结压力为 40 MPa,升温速率为 100 ℃/min,烧结时间为 10 min,烧结温度分别为 900、950、1 000、1 050、1 100 ℃。烧结后样品尺寸为 ϕ27 mm×6 mm。

1.2 试样表征

在烧结合金中间位置取 5 mm×5 mm×6 mm 样品进行金相显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射、密度测试和硬度测试,取样位置见图 2(a)中红色区域。样品经电火花切割、SiC 砂纸打磨、抛光处理后,使用浓盐酸与浓硝酸体积比 3:1 的混合溶液进行腐蚀,腐蚀时间为 5~7 s。采用光学显微镜(OM, OLYMPUS-GX7)和配备能谱分析仪的扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390A)观察样品的微观组织和元素分布。采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro MPD)对烧结样品进行物相分析。扫描范围为 10°~90°,步长为 0.02°,Cu Kα 作为辐射源(λ=0.154 nm)。采用阿基米德排水法测量烧结样品的密度,进而计算出致密度。

烧结样品的维氏硬度测试在硬度试验机(Duramin-A300)上进行。将需要进行硬度测试的试样两面用砂纸磨平,保证两面平行,并对其中一面进行抛光处理。然后,在抛光的一面上进行硬度测试,试验载荷为 9.8 N,加载时间为 15 s,每个样品测试 10 个点并取平均值。为了测试烧结样品的均匀性,对烧结

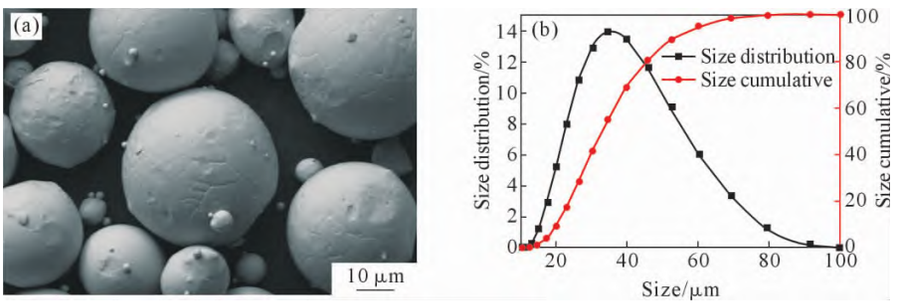


图 1 CoCrFeNi 高熵合金原始粉末:(a) SEM 图像,(b) 粒度分布图

Fig.1 The raw powder of the CoCrFeNi high-entropy alloy: (a) SEM image, (b) size distribution

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

态样品的其余 16 个部位(图 2(a)中蓝色区域)进行了 XRD 测试和硬度测试，结果表明其余位置样品均为 FCC 单相结构，且各位置硬度与中间位置的差值小于±5 HV，说明烧结样品的成分和性能较为均一。

烧结样品的室温拉伸性能测试在电子万能试验机(Zwick150)上进行。拉伸试样采用骨头状试样，标距为 12 mm，截面尺寸为 3 mm×1 mm，应变速率为 1×10^{-3} s^{-1}。每种烧结样品测试 3 次并取平均值。

2　实验结果及讨论

2.1　烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的微观组织

图 3 为烧结态 CoCrFeNi 合金样品的 XRD 图谱。在烧结温度范围内，烧结态 CoCrFeNi 合金样品仅呈现单一 FCC 结构，表明该合金具有优异的热稳定性。图 4 为烧结态样品的光学显微组织图。当烧结温度为 900 ℃时，由于烧结温度较低，粉末在烧结过程中难以致密化，存在大量的孔洞间隙，如图 4(a)所示。随着烧结温度的升高，烧结态样品表面的孔洞间隙显著降低，如图 4(b~c)所示。当烧结温度达到 1 050 ℃时，烧结态样品表面几乎看不到孔洞，表明材料在烧结过程中已实现致密化。这是由于烧结温度的提高有利于粉末粉体的黏结、烧结颈的形成及长大[14]。继续提升烧结温度至 1 100 ℃，烧结态样品表面无明显变化。图 5 为 1 050 ℃烧结温度下的 CoCrFeNi 合金的扫描电镜图像及面扫描结果。由图 5 可知，样品由等轴晶组成，且晶粒间不存在第二相，这与 XRD 检测结果一致，仅为单相 FCC 结构。

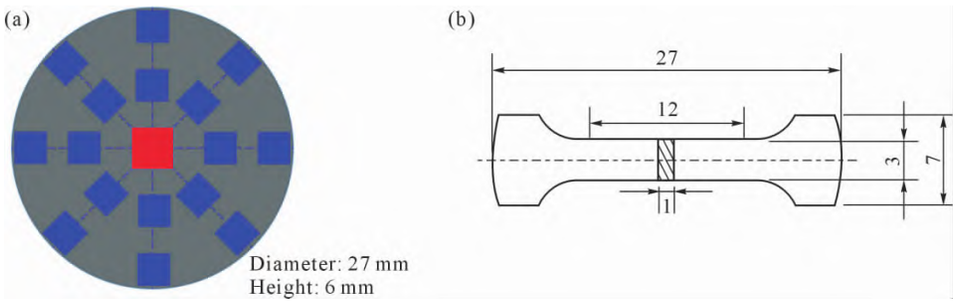


图 2　烧结样品的取样和拉伸试样示意图：(a) 烧结样品取样，(b) 拉伸试样尺寸

Fig.2　Schematics of the sample cut from the sintered alloys and the tensile sample: (a) sample cut from the sintered alloys, (b) dimensions of the tensile sample

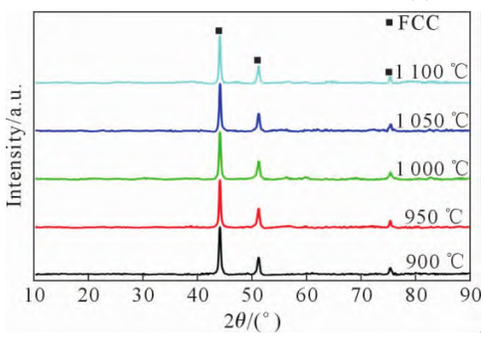


图 3　不同烧结温度下 CoCrFeNi 高熵合金的 XRD 图谱

Fig.3　XRD patterns of the CoCrFeNi high-entropy alloys fabricated at different sintering temperatures

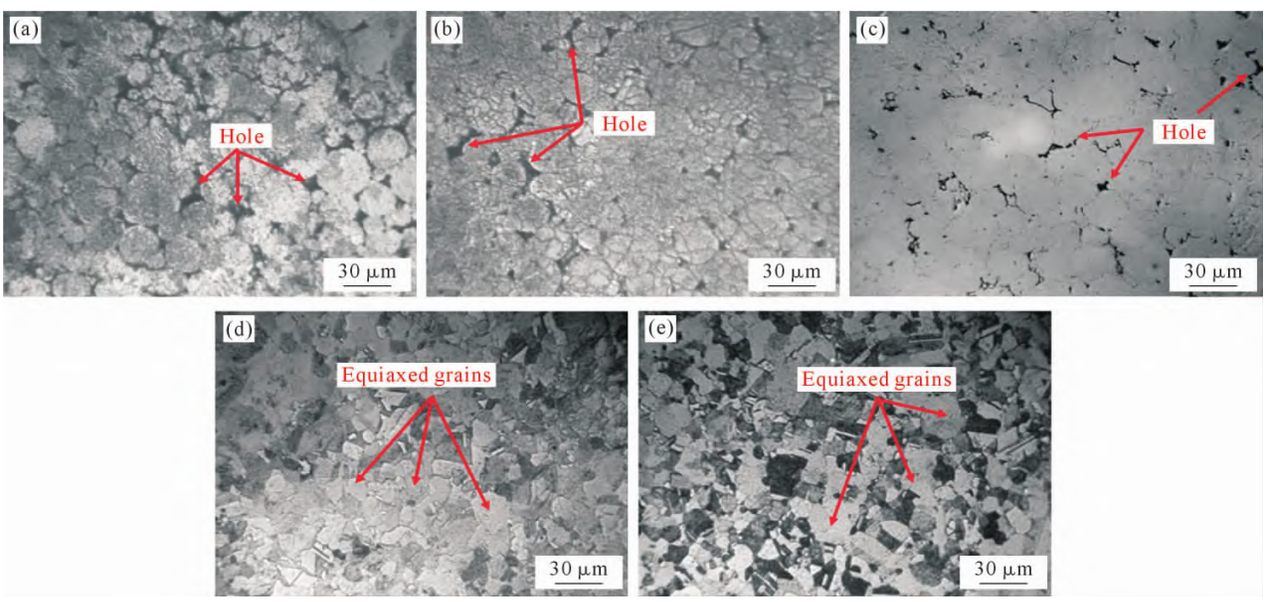


图 4　不同烧结温度下 CoCrFeNi 高熵合金的微观组织：(a) 900 ℃, (b) 950 ℃, (c) 1 000 ℃, (d) 1 050 ℃, (e) 1 100 ℃

Fig.4　Optical microstructures of the CoCrFeNi high-entropy alloys fabricated at different sintering temperatures: (a) 900 ℃, (b) 950 ℃, (c) 1 000 ℃, (d) 1 050 ℃, (e) 1 100 ℃

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

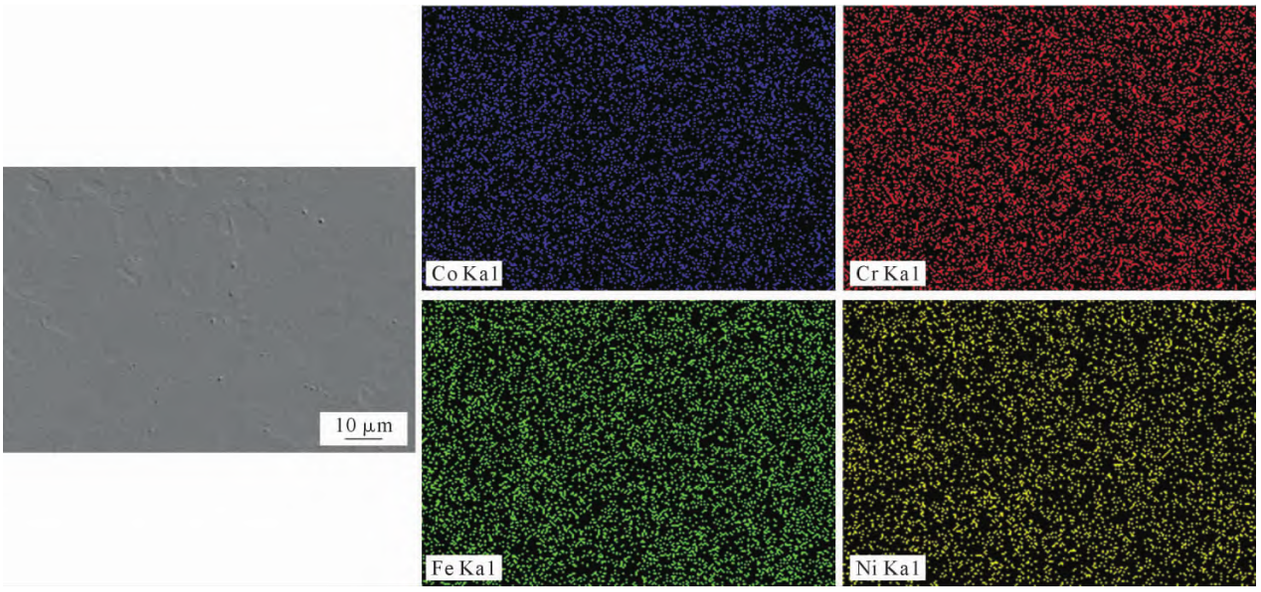


图 5　1 050 ℃烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的微观组织及面分析结果

Fig.5　SEM image and the corresponding mapping results of the CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated at 1 050 ℃

面扫描结果显示，Co、Cr、Fe 和 Ni 元素在样品内均匀分布，未发现元素富集区域。

图 6 为 CoCrFeNi 高熵合金在烧结温度为1 050 ℃时的致密化行为，其致密化过程可通过石墨冲压杆的位移来确定。假设样品烧结完成时的总位移变化量为 L（对应于烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的致密度，约 100%），不同温度下的位移变化量为 ΔL，则该温度下的致密化程度为 $\Delta L/L\times100\%$。当烧结温度低于 1 000 ℃时，位移逐渐减小，表明 CoCrFeNi 高熵合金粉末在压力和温度的作用下逐渐致密。当温度达到 1 020 ℃时，石墨冲压杆位移曲线的斜率显著增大，粉末在此温度发生快速致密化。在达到 1 050 ℃保温阶段时，位移仅在前 120 s 内略微下降，随后保持不变，表明样品已完成致密化过程。这与图 4 的微观组织结果一致，当烧结温度低于 1 000 ℃时，烧结态样品不能实现完全致密，表面有孔隙；而当烧结温度高于 1 050 ℃时，CoCrFeNi 高熵合金可实现完全致密，表面未发现孔隙。图 7 为不同烧结温度下烧结态样品的致密度。当烧结温度较低时，CoCrFeNi 合金样品的致密度随着烧结温度的升高显著增加，由 900 ℃时的 90.4%升高到 950 ℃的 98.0%。这是由于粉末颗粒间的间隙较多，在直流电流的作用下，颗粒间发生放电产生焦耳热，使得颗粒接触处发生局部熔化，并在压力的作用下大幅度实现致密。继续升高烧结温度时，多数粉末颗粒间已经实现致密，难以产生颗粒放电，使得致密度缓慢增加，至 1 050 ℃时达到 99.9%，样品已接近完全致密，随后几乎保持不变。

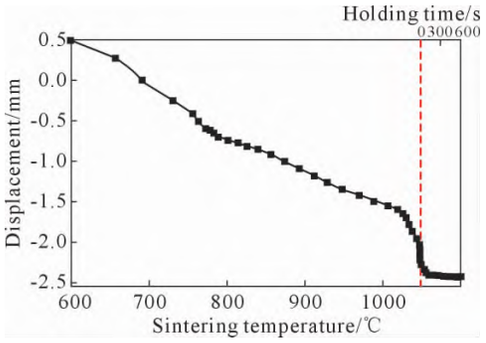


图 6　烧结温度 1 050 ℃下 CoCrFeNi 高熵合金的致密化行为

Fig.6　Densification behavior of the CoCrFeNi high-entropy alloy sintered at 1 050 ℃

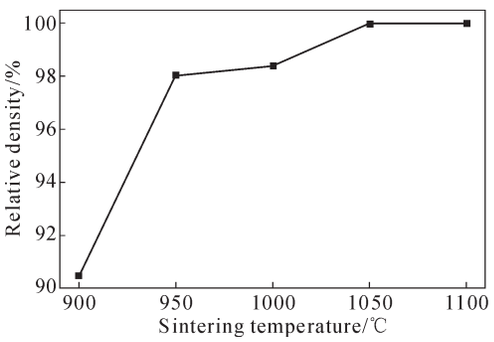


图 7　CoCrFeNi 高熵合金的致密度随烧结温度的变化

Fig.7　Variation in the relative density of the CoCrFeNi high-entropy alloy with sintering temperature

2.2　烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的力学性能

图 8 为不同烧结温度下烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的硬度。可以看出，随着烧结温度的升高，合金的硬度逐渐增大，至 1 050 ℃时达 212 HV。继续升高烧结温度至 1 100 ℃时，合金的硬度几乎保持不变。这一趋势与合金的致密度变化一致。当烧结温度低于 950 ℃时，合金内部存在较多的孔洞间隙，如图 4(a~b)所示，较低的致密度导致合金的硬度较低。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

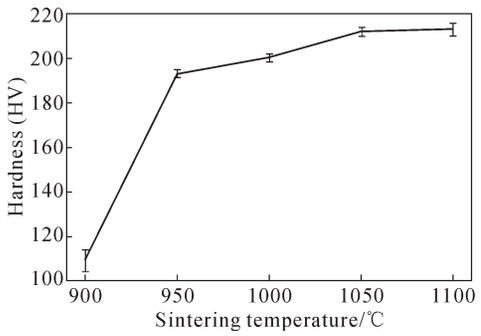


图 8 不同烧结温度下 CoCrFeNi 高熵合金的硬度

Fig.8 Hardness of the CoCrFeNi high-entropy alloys fabricated at different sintering temperatures

随着烧结温度的升高，合金的致密度逐渐增加，内部孔洞间隙减少，从而导致合金的硬度有所上升。

图 9(a)为烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的室温应力应变曲线，其不同烧结温度下的抗拉强度(UTS)、屈服强度(YS)和断裂伸长率(EL)如图 9(b)所示。随着烧结温度的升高，合金的抗拉强度和屈服强度均表现为先上升后下降的趋势，在 1 050 ℃时达到最大值，分别为 663 MPa 和 383 MPa。其性能接近于定向凝固方法制备的 CoCrFeNi 高熵合金性能(屈服强度 390 MPa 和抗拉强度 596 MPa[16])，并显著高于真空电弧熔炼法制备的合金性能(屈服强度 202 MPa[6])。同时，合金的断裂伸长率具有相同的变化规律，在 1 050 ℃时达到最大值 60.7%。在烧结温度为 900 ℃和 950 ℃时，合金内部存在大量的孔洞间隙，致密度较低。在拉伸过程中，易在孔洞边缘形成应力集中区，裂纹易在此处萌生扩展，严重降低合金的强度和断裂伸长率。当烧结温度升高至 1 000 ℃，合金内部的孔洞间隙显著降低，极大地减少了裂纹萌生的几率，断裂伸长率显著提高，并提升了抗拉强度和屈服强度。在 1 050 ℃条件下烧结时，合金已趋于完全致密，内部应力分布较为均匀，不存在应力集中区，裂纹的形成难度大大增加，使得合金的强度和断裂伸长率持续升高。继续升高烧结温度至 1 100 ℃时，合金也已接近完全致密。但相比于烧结温度为 1 050 ℃的合金，过高的烧结温度加剧了晶粒的长大速度[15]，较大的晶粒尺寸导致其强度和断裂伸长率略微下降。因此，为获得具有综合力学性能的 CoCrFeNi 高熵合金，最佳的烧结温度为 1 050 ℃。

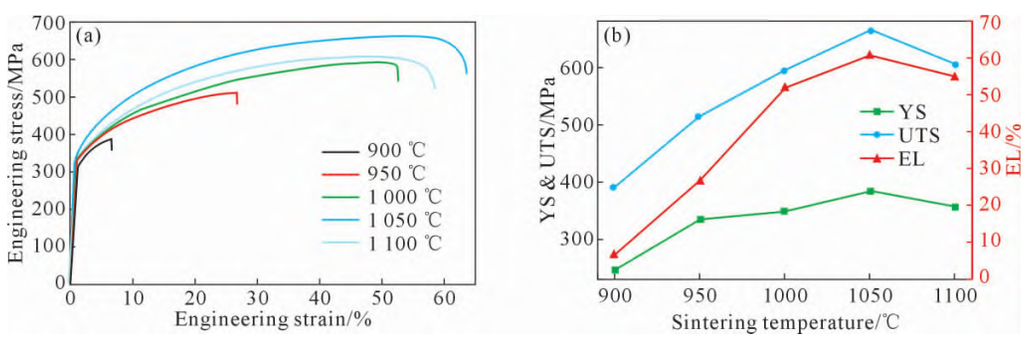


图 9 不同烧结温度下 CoCrFeNi 高熵合金力学性能：(a) 室温工程应力−应变曲线，(b) 抗拉强度、屈服强度和断裂伸长率

Fig.9 Mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloys fabricated at different sintering temperatures: (a) room temperature engineering stress-strain curves, (b) UTS, YS and EL

3 结论

(1)当烧结温度低于 1 000 ℃时，烧结态 CoCrFeNi 高熵合金存在较多的孔洞间隙，烧结不致密。烧结温度提升至 1 050 ℃以上时，合金的微观组织趋于致密。在烧结温度范围内，CoCrFeNi 高熵合金的热稳定性良好，均呈现单相 FCC 结构。

(2)烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的致密度随烧结温度的升高逐渐升高，至 1 050 ℃时已接近完全致密，继续升高烧结温度时，致密度几乎保持不变。合金的硬度表现为相同的变化趋势，烧结温度为 1 050 ℃时的硬度值达到 212 HV。

(3)烧结态 CoCrFeNi 高熵合金的力学性能随烧结温度的升高呈现先上升后下降的趋势，在 1 050 ℃时达到最佳值，其抗拉强度、屈服强度和断裂伸长率分别为 663、383 MPa 和 60.7%。为获得具有最优综合力学性能的 CoCrFeNi 高熵合金，最佳烧结温度为 1 050 ℃。

参考文献：

[1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.

[2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375-377: 213-218.

[3] FU Y, LI J, LUO H, et al. Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 80: 217-233.

[4] 焦东，袁子洲，张香云. 面心立方结构高熵合金研究进展[J]. 铸造技术，2019, 40(9): 1008-1011.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

JIAO D, YUAN Z Z, ZHANG X Y. Research progress on high entropy alloy with FCC structure[J]. Foundry Technology, 2019, 40 (9): 1008-1011.

[5] 吕昭平,雷智锋,黄海龙,等. 高熵合金的变形行为及强韧化[J]. 金属学报,2018, 54(11): 1553-1566.
LYU Z P, LEI Z F, HUANG H L, et al. Deformation behavior and toughening of high-entropy alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(11): 1553-1566.

[6] ZHANG L J, ZHANG M D, ZHOU Z, et al. Effects of rare-earth element, Y, additions on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 725: 437-446.

[7] ZHANG F, HE J Y, WU Y, et al. Effects of Ni and Al on precipitation behavior and mechanical properties of precipitation-hardened CoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 839: 142879.

[8] KARIMZADEH M, MALEKAN M, MIRZADEH H, et al. Effects of titanium addition on the microstructure and mechanical properties of quaternary CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 856: 143971.

[9] QI W, WANG W R, YANG X, et al. Effects of Al and Ti co-doping on the strength-ductility-corrosion resistance of CoCrFeNi-Al-Ti high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 925: 166751.

[10] DENG S H, YUAN T C, LI R D, et al. Spark plasma sintering of pure tungsten powder: Densification kinetics and grain growth[J]. Powder Technology, 2017, 310: 264-271.

[11] 韩杰胜,吴有智,孟军虎,等. 放电等离子烧结制备 MoNbTaW 难熔高熵合金[J]. 稀有金属材料与工程,2019, 48(6): 2021-2026.
HAN S J, WU Y Z, MENG J H, et al. Preparation of MoNbTaW refractory high-entropy alloys by spark plasma sintering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(6): 2021-2026.

[12] 夏洪勇,董龙龙,霍望图,等. 等离子烧结温度对 CoCrCuFeNi 高熵合金组织及性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2021, 50(9): 3327-3334.
XIA H Y, DONG L L, HUO W T, et al. Effect of temperature on microstructure and properties of CoCrCuFeNi high entropy alloy by spark plasma sintering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(9): 3327-3334.

[13] 周鹏飞,刘彧,余永新,等. 放电等离子烧结制备 AlCoCrFeNi 高熵合金的组织演变与力学性能 [J]. 材料导报,2016, 30 (22): 95-98, 103.
ZHOU P F, LIU Y, YU Y X, et al. Phase evolution and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloys by spark plasma sintering[J]. Material Reports, 2016, 30(22): 95-98, 103.

[14] 李海生,周叶晨,李烨飞,等. 烧结温度对 MAX/Cu 复合材料的组织及性能影响[J]. 铸造技术,2022, 43(6): 439-444.
LI H S, ZHOU Y C, LI Y F, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and properties of MAX/Cu Composites[J]. Foundry Technology, 2022, 43(6): 439-444.

[15] 刘广宏,袁铁锤,李瑞迪,等. 放电等离子烧结温度对纯钛相变致密化动力学与组织的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程,2017, 22(5): 650-655.
LIU G H, YUAN T C, LI R D, et al. Effect of spark plasma sintering temperature on densification kinetics and microstructure during pure titanium phase transition[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2017, 22(5): 650-655.

[16] ZHENG H T, CHEN R R, QIN G, et al. Transition of solid-liquid interface and tensile properties of CoCrFeNi high-entropy alloys during directional solidification [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 1023-1031.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net