



粉末冶金 $\text{FeCoNiCu}_{0.4}\text{Al}_{0.4}$ 高熵合金的热处理组织与性能

龙 雁, 梁小彪, 苏 凯, 彭海燕

(华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510640)

摘 要: 采用机械合金化(MA)与放电等离子烧结(SPS)相结合的方法制备出 $\text{FeCoNiCu}_{0.4}\text{Al}_{0.4}$ 高熵合金, 研究不同热处理温度对合金显微组织与力学性能的影响规律。结果表明: 机械合金化后, $\text{FeCoNiCu}_{0.4}\text{Al}_{0.4}$ 高熵合金形成了单相的 FCC 固溶体, 经 1100 °C SPS 烧结后的块体组织仍为单相 FCC 结构, 其压缩屈服强度、塑性应变和显微硬度分别为 1165.1 MPa、45.2 %和 356.9 HV。经过热处理后, 合金组织中生成了新的 BCC 相, 且 BCC 相的含量随热处理温度的升高先增多后减少, 500、600 和 700 °C 热处理后 BCC 相的含量分别为 7%、30%和 21%(体积分数)。退火态 $\text{FeCoNiCu}_{0.4}\text{Al}_{0.4}$ 高熵合金的屈服强度随热处理温度的升高先升高后降低。当 BCC 相含量增多时, 材料的屈服强度和硬度相应地提高, 而塑性却显著降低。

关键词: 高熵合金; 机械合金化; 放电等离子烧结; 热处理; 相变

文章编号: 1004-0609(2020)-01-0088-06

中图分类号: TG156

文献标志码: A

多主元高熵合金(High-entropy alloy, HEA)是叶均蔚教授提出的一种全新的合金设计理念。高熵合金由 5 种或者 5 种以上的元素组成, 且每种元素的含量为 5%~35%(摩尔分数)。传统合金的设计理念认为, 合金在凝固过程中, 随着元素种类的增多会在合金中生成金属间化合物和其他复杂有序相, 然而实验结果表明, 多主元合金由于体系中存在较高的混合熵, 使得合金体系倾向于形成具有简单固溶体结构的 FCC 和 BCC 相^[1-3]。由于元素种类较多, 元素相互作用, 高熵合金表现出迟滞扩散效应、严重的晶格畸变效应和鸡尾酒效应, 使得高熵合金相比传统合金一般具有更优异的性能, 如较高的强度和硬度、良好的热稳定性、耐高温和耐腐蚀等^[4-9]。采用机械合金化(MA)和放电等离子烧结(SPS)相结合的粉末冶金法制备高熵合金可避免铸造法制备高熵合金的化学成分偏析和枝晶组织粗大等缺点, 具有制备温度低、成形组织均匀及晶粒细小等优点^[10-13]。FU 等^[14]采用机械合金化(MA)和放电等离子烧结(SPS)方法制备出具有单相 FCC 结构的 $\text{CoNiFeAl}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}$ 高熵合金, 屈服强度和硬度分别为 1795 MPa 和 454 HV, 相比铸造方法获得的 $\text{CoNiFeAl}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}$ 高熵合金, 其屈服强度和维氏硬度分别提高了 834.9%和 251.9%, 其超高的强度主要是归

因于合金中的晶界强化和位错强化。对于传统合金材料而言, 采用热处理和塑性成形来获得理想的显微组织和力学性能是常用的方法, 而对于高熵合金特别是粉末冶金法制备的高熵合金进行后处理则研究得较少。本文作者通过机械合金化与放电等离子烧结相结合的方法制备出 $\text{FeCoNiCu}_{0.4}\text{Al}_{0.4}$ 高熵合金块体, 并研究了在不同热处理温度下材料的组织转变和性能变化。

1 实验

实验采用纯度大于 99.7%的 Fe、Co、Ni、Cu、Al 5 种单质金属粉末, 粉末的原始粒度不超过 45 μm 。将按照一定摩尔比混合后的粉末置于不锈钢球磨罐中以球料比为 9:1 进行高能球磨, 球磨时向球磨罐中充入 Ar 进行保护。在机械合金化过程中每隔 10 h 取一次粉末进行 XRD 分析。将球磨 40 h 后的粉末放置于石墨模具中进行 SPS 烧结 (Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Japan), 烧结温度和烧结压力分别为 1100 °C 和 30 MPa, 在 1100 °C 保温 10 min 后随炉冷却得到 d 20 mm×10 mm 的样品。将烧结后制得的样品置于充满 Ar 的石英管中进行热处理, 以 20 K/s 的升温速

度分别加热到 500 °C、600 °C 和 700 °C,并在各个温度保温 1 h 后空冷至室温,然后对样品进行观察分析。

本实验采用 X 射线衍射(XRD, Bruker D8 ADVANCE X-ray diffractometer)对不同球磨时间的粉末、烧结后的块体及热处理后的块体试样进行物相分析。对球磨 40 h 后的粉末进行 DSC 热分析,升温速率为 20 K/s,测试过程采用 Ar 保护。用扫描电子显微镜(SEM, Nava NaNo SEM 430, USA)对样品进行组织观察与成分测定。采用显微维氏硬度计(HCS-1000)进行热处理前后样品的硬度测定,加载载荷为 4.9 N,加载时间为 20 s,在每个样品上均匀取 10 个点进行测试,取平均值作为测量结果。采用线切割的方法从烧结后的块体上切取 3 个 $d\ 3\ \text{mm}\times 6\ \text{mm}$ 的圆柱形试样,将试样表面打磨干净,采用万能试验机(AG-100 kNX, Shimadzu Corporation, Japan)进行压缩性能测试,应变速率为 $1\times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金的合金化行为

图 1 所示为不同球磨时间的 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金粉末的 XRD 谱。从图 1 中可以看出,在 0 h 可以观察到各个元素的衍射峰;随着球磨时间增加到 10 h 时,元素的衍射峰强度急剧降低,表明粉末中合金化过程正在进行,并且观察到 Al 元素的衍射峰消失,意味着在合金化过程中 Al 元素具有最高的合金化速度。球磨 20 h 后, Cu 和 Co 元素的衍射峰消失, Fe、Ni 元

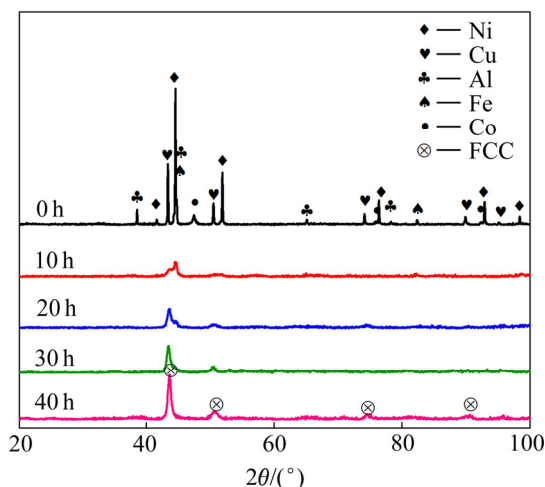


图 1 不同球磨时间后 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} HEA powders milled by different time

素的衍射峰依然存在,合金元素的衍射峰越来越少,衍射峰的位置出现了明显的偏移,出现了对应于 FCC 相的衍射峰。球磨 40 h 后,只能观察到单相 FCC 固溶体相的衍射峰。根据 Williamson-Hall 公式^[15]计算,球磨 40 h 后,粉末的平均晶粒尺寸和微观应变分别为 12.71 nm 和 0.95%。有研究发现^[16],元素的合金化顺序和元素的熔点有很大关系,在 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金粉末中 5 种元素的熔点分别为 1535、1495、1453、1085 及 660 °C,可以看出,Al 元素具有最低的熔点,相应的也具有最快的合金化速度。

2.2 球磨粉末的 DSC 热分析

图 2 所示为球磨 40 h 后 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金粉末从室温升高到 1280 °C 的热分析曲线。从 DSC 曲线中可以看出,在 495.4 °C 存在一个放热峰,在 729.2 °C 存在一个吸热峰,这意味着在加热的过程中存在着相变。机械合金化作为一个非平衡过程^[17-18],促进合金体系形成亚稳态过饱和固溶体。随着温度的升高,粉末中的相由亚稳态转变为稳态,过饱和 FCC 固溶体中发生了新相的析出和固溶过程。根据图 1 球磨粉末的 XRD 谱可知,40 h 球磨后,获得了单相的过饱和 FCC 固溶体相,这种亚稳态固溶体在 495.4 °C 左右发生了脱溶或分解等反应,在合金粉末中生成了第二相,在 729.2 °C 左右产生的吸热峰则可能对应于新相在进一步升温过程中发生了固溶。

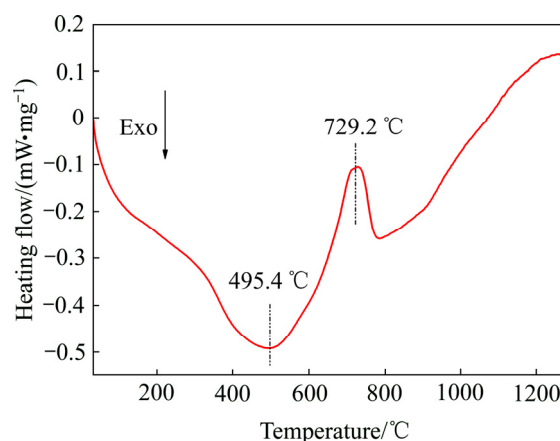


图 2 球磨 40 h FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金粉末的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curve of 40 h-milled FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} HEA powders

2.3 热处理对高熵合金相组成的影响

图 3 所示为机械合金化后的 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金粉末经 1100 °C SPS 烧结得到的样品及其热处理态的 XRD 谱。由图 3 可见,烧结态的样品组织中只

有单相的 FCC 相, 而经过 500~700 °C 热处理后, 组织中包含 FCC 相和 BCC 相。以 FCC 相(111)晶面和 BCC 相(110)晶面的衍射强度 $I_{(111)F}$ 和 $I_{(110)B}$ 来表示各相所占百分比, 用 $I_{(110)B}/I_{(111)F}$ 来预估 BCC 相的相对含量^[19], 其结果如表 1 所示。从 XRD 分析结果可以看出, 500 °C 热处理时, 从单相 FCC 基体中析出了少量的 BCC 固溶体相, 热处理温度升高到 600 °C 时, $I_{(110)B}/I_{(111)F}$ 明显升高, 这意味着 BCC 相析出量增多, 温度继续增加至 700 °C 时, BCC 相的衍射峰强度出现下降的趋势, $I_{(110)B}/I_{(111)F}$ 减少, 这意味着在较高温度下进行热处理时, BCC 相析出量反而减少。由此可见, 在 1100 °C 烧结时形成的单相 FCC 固溶体是亚稳态的过饱和固溶体, 在合适的温度进行热处理, BCC 固溶体相会从 FCC 相中析出, 在较高温度进行热处理时, FCC 相开始变得稳定, BCC 相的析出逐渐受到抑制。热处理过程中的相变趋势与前述 DSC 结果基本一致。取 FCC 相和 BCC 衍射峰来计算各相的晶格常数^[20], 可以看出, 随着热处理温度的升高, BCC 相的晶格常数不

断增加, 而 FCC 相的晶格常数先增加后减小, 并且 FCC 相晶格常数的变化可能与第二相的析出有关。

2.4 热处理对高熵合金显微组织的影响

对不同热处理温度下 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 块体高熵合金的显微组织进行分析, 其结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 烧结态合金的组织为单相结构; 当热处理温度为 500 °C 时, 从基体中析出深灰色的第二相, 且弥散分布在基体上, 这表示着烧结态块体合金在热处理过程中发生了相变脱溶。EDS 成分分析结果表明, BCC 析出相中富集较多的 Al, 而 FCC 基体中则 Al 含量较少。热处理温度达到 600 °C 时, 深灰色析出相的尺寸及所占比例达到最大, 继续升高热处理温度到 700 °C 时, 第二相的尺寸及所占比例逐渐减少, 这说明随着温度的升高第二相开始溶解。通过对热处理试样 SEM 和 XRD 结果的对照分析可知, FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金块体在 500~700 °C 热处理过程中先后发生了第二相的析出和固溶相变。

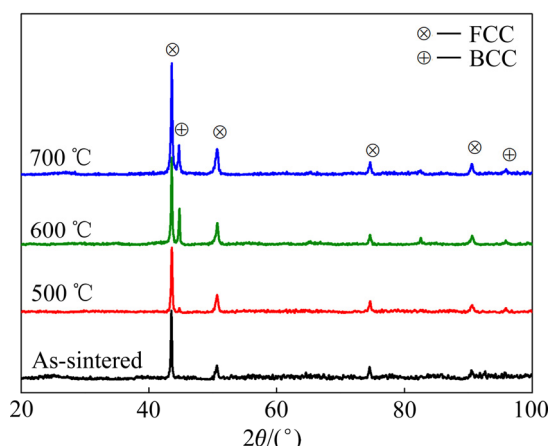


图 3 不同热处理温度下获得的块体 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of bulk FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} alloys heat-treated at different temperatures

表 1 烧结态和退火态 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金中各相所占比例及晶格常数

Table 1 Phase fraction and lattice parameters of sintered and annealed FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} alloys

Temperature/ °C	Phase fraction		Lattice parameter/nm	
	BCC	FCC	FCC	BCC
500	0.07	0.93	0.35967	0.28620
600	0.30	0.70	0.35987	0.28621
700	0.21	0.79	0.35977	0.28662
As-sintered	—	—	0.35922	—

2.5 热处理对高熵合金力学性能的影响

对 SPS 烧结态及在不同温度下热处理后的 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金块体样品进行力学性能实验, 其压缩工程应力应变曲线如图 5 所示。表 2 所列不同热处理状态下的力学性能。SPS 烧结后样品的屈服强度、塑性应变、抗压强度和硬度分别为 1165.1 MPa、45.2%、2122.5 MPa 和 356.9 HV, 这标志着烧结后的样品具有良好强度与塑性的结合, 即具有较好的综合力学性能。随着热处理温度的升高, 材料的屈服强度和显微硬度表现出先升高后降低的趋势, 塑性应变则相反。可以看出, 屈服强度和硬度的变化趋势与材料组织中第二相的比例有关, 第二相含量越多时, 材料的屈服强度和硬度就相应的提高, 同时塑性显著降低。经 500 °C 热处理后, 材料的屈服强度从 1165.1 MPa 迅速升高到 1338.7 MPa, 这是因为在 500 °C 热处理后的材料组织中析出细小弥散的第二相, 增强了位错运动的阻力, 增大了材料的屈服强度。热处理温度为 600 °C 时, 析出相的比例达到最大, 因而屈服强度达到最高, 为 1671.8 MPa, 而此时塑性仅有 2.4%。总的来说, 热处理后高熵合金块体的屈服强度和硬度都比烧结态的样品要高, 出现这种现象和材料的组织有很大的关系。根据以往的研究, FeCoNiCuAl 系高熵合金中的 FCC 相往往具有较高的塑性而强度较低, 而 BCC 相则具有较高的强度而塑性较差^[21]。由 XRD、DSC 和 SEM 结果可知, 热处理后的 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4}

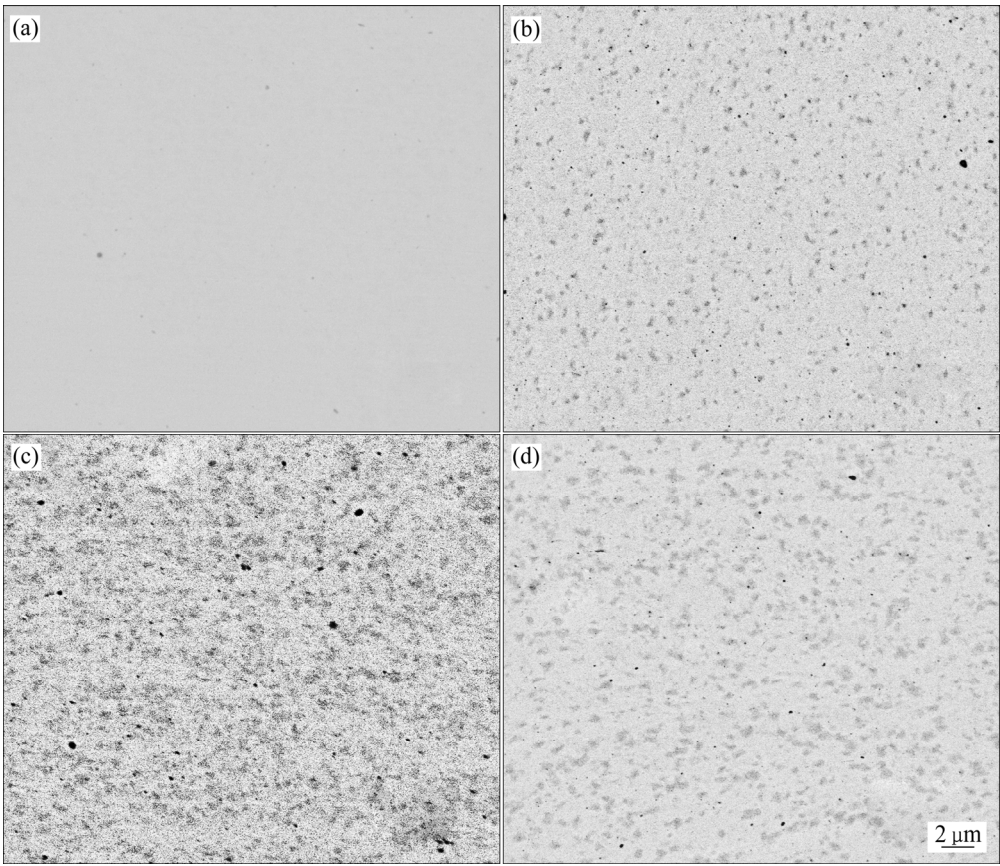


图 4 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金块体在不同热处理温度下的 SEM 背散射电子像

Fig. 4 SEM backscatter electron images of bulk FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} HEAs heat-treated at different temperatures: (a) As-sintered; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C

高熵合金样品中均在基体中析出了 BCC 相,从而提高了合金的屈服强度和硬度,并且高熵合金中 BCC 相的相对含量及其分布对高熵合金的强度和塑性有着显著影响。

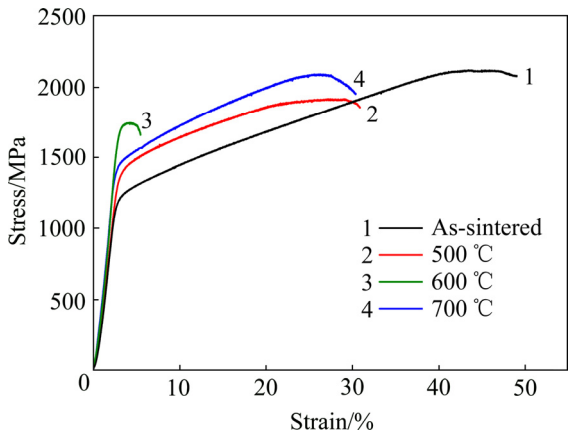


图 5 不同热处理条件下 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金的压缩工程应力-应变曲线

Fig. 5 Compressive engineering stress-strain curves of bulk FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} HEAs heat-treated at different temperatures

表 2 不同热处理温度下 FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of bulk FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} HEAs heat-treated at different temperatures

Temperature/ °C	$\sigma_{0.2}$ / MPa	ε_p / %	σ_b / MPa	Micro-hardness, HV
As-sintered	1165.1	45.2	2122.5	356.9
500	1338.7	27.9	1917.4	435.9
600	1671.8	2.4	1747.4	505.0
700	1404.0	27.7	2092.9	426.7

3 结论

1) 经球磨 40 h 后, FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金粉末的机械合金化已完成, 形成 FCC 单相固溶体, 经 1100 °CSPS 烧结后, 其组织仍为 FCC 相, 材料的压缩屈服强度、塑性和硬度分别达到 1165.1 MPa、45.2% 和 356.9 HV。

2) 经 500~700 °C 热处理后, FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金的组织中析出了 BCC 相。FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金组织中的 BCC 相含量在热处理温度为 500、600 和 700 °C 时分别为 7%、30% 和 21%(体积分数)。从 XRD 和 SEM 结果可以发现, 在 600 °C 热处理后合金中的 BCC 相所占比例最多。

3) 随着热处理温度的升高, FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} 高熵合金的屈服强度和硬度呈现出先升高后降低的趋势, 而塑性则先减小后增加。高熵合金块体的屈服强度和硬度随 BCC 相含量的增加而增大, 在热处理温度为 600 °C 时合金中的 BCC 相含量最多, 其屈服强度和硬度达到最大值, 但塑性却显著降低。

REFERENCES

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, GAN J Y, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303.
- [2] GAO M C, YE H J W, LIAW P K, ZHANG Y. High-entropy alloys[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2016: 1–512.
- [3] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448–511.
- [4] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [5] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, YE H J E, SHIH H C. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—A comparison with type-304 stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(9): 2257–2279.
- [6] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, LIN S J, YE H J W. Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(16): 6308–6317.
- [7] ZHANG Yong, ZUO Ting-ting, TANG Zhi, GAO M C, DAHMEN K A, LIAW P K, LU Zhao-ping. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1–93.
- [8] GORR B, AZIM M, CHRIST H J, MUELLER T, SCHLIEPHAKE D, HEILMAIER M. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624: 270–278.
- [9] CHOU Y L, YE H J W, SHIH H C. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x in aqueous environments[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(8): 2571–2581.
- [10] CHEN Wei-ping, FU Zhi-qiang, FANG Si-cong, XIAO Hua-qiang, ZHU De-zhi. Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy[J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 854–860.
- [11] FU Zhi-qiang, CHEN Wei-ping, CHEN Zhen, WEN Hai-ming, LAVERNIA E J. Influence of Ti addition and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a medium-entropy Al_{0.6}CoNiFe alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 619: 137–145.
- [12] WANG Pei, CAI Hong-nian, ZHOU Shi-meng, XU Ling-yu. Processing, microstructure and properties of Ni_{1.5}CoCuFeCr_{0.5-x}V_x high entropy alloys with carbon introduced from process control agent[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 462–475.
- [13] SATHIYAMOORTHY P, BASU J, KASHYAP S, PRADEEP K G, KOTTADA R S. Thermal stability and grain boundary strengthening in ultrafine-grained CoCrFeNi high entropy alloy composite[J]. *Materials & Design*, 2017, 134: 426–433.
- [14] FU Zhi-qiang, CHEN Wei-ping, WEN Hai-ming, ZHANG Da-long, CHEN Zhen, ZHENG Bao-long, ZHOU Yi-zhang, LAVERNIA E J. Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline Co₂₅Ni₂₅Fe₂₅Al_{7.5}Cu_{17.5} high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 107: 59–71.
- [15] WILLIAMSON G K, HALL W H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram[J]. *Acta Metallurgica*, 1953, 1: 23–31.
- [16] CHEN Yu-liang, HU Ya-hui, HSIEH C A, YE H J W, CHEN S K. Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1/2): 768–775.
- [17] PRAVEEN S, MURTY B S, KOTTADA R S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 534: 83–89.
- [18] ZHANG K B, FU Z Y, ZHANG J Y, WANG W M, LEE S W, NIIHARA K. Characterization of nanocrystalline

- CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495(1): 33–38.
- [19] SINGH S, WANDERKA N, MURTY B S, GLASTZEL U, BANHART J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(1): 182–190.
- [20] ZUO T T, LI R B, REN X J, ZHANG Y. Effects of Al and Si addition on the structure and properties of CoFeNi equal atomic ratio alloy[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 371: 60–68.
- [21] YEH J W, CHEN S K, GAN J Y, LIN S J, CHIN S T, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(8): 2533–2536.

Microstructure and mechanical properties of heat treated FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} high entropy alloy prepared by powder metallurgy

LONG Yan, LIANG Xiao-biao, SU Kai, PENG Hai-yan

(School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The mechanically alloyed (MA) FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} high-entropy alloy (HEA) powders were sintered by spark plasma sintering (SPS) at temperature of 1100 °C and subsequently heat-treated at different temperatures. The microstructural evolution and mechanical properties of heat-treated HEAs were investigated. The results show that only a supersaturated face-centered cubic (FCC) structured solid solution forms during MA process. After sintering, the bulk FeCoNiCu_{0.4}Al_{0.4} HEA also has a single FCC structure. The compressive yield strength, plastic strain and micro-hardness of sintered HEA are 1165.1 MPa, 45.2 % and 356.9 HV, respectively. BCC phase is precipitated from the FCC matrix during heat treatment process. The volume fractions of BCC phase in samples heat-treated at 500, 600 and 700 are 7%, 30% and 21%, respectively. The yield strength first increases and then decreases with the increase of heat treatment temperature. When the BCC phase fraction increases, the yield strength and hardness of HEA increase while the plasticity decreases obviously.

Key words: high-entropy alloy; mechanically alloying; spark plasma sintering; heat treatment; phase transition

Foundation item: Project(2016A030313483) supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China; Project(2015A010105011) supported by the Key Science and Technology Project of Guangdong Province, China

Received date: 2019-01-04; **Accepted date:** 2019-05-03

Corresponding author: LONG Yan; Tel: +86-20-87112111; E-mail: ylong1@scut.edu.cn

(编辑 李艳红)