第 30 卷第 5 期 Volume 30 Number 5 2020 年 5 月 May 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37544

粉末冶金制备 Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈与 Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈高熵合金的 微观组织与力学性能



夏泽邦,陈维平,蒋珍飞,付志强

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

摘 要:采用"机械合金化(MA)+放电等离子烧结(SPS)"的方法制备出 Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈和 Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈两种高熵合金块体,并研究其微观组织和力学性能。结果表明:两种高熵合金均在机械合金化后形成了 FCC+BCC相的合金粉末。与 Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈合金相比较,当 Cu 元素被 Al 元素取代之后,Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈高熵合金粉末中 BCC 结构的固溶体相含量明显增加。经 SPS 烧结后,Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈ 由单相 FCC 和少量富 Cr 相组成; Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈则形成双相 FCC 结构。同时,两种高熵合金在室温下均表现出良好的压缩性能;相较于Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈,Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈的屈服强度由 716 MPa 提高到 1181 MPa,抗压强度由 1908 MPa 提高为2111 MPa,硬度也由 267 HV 上升到 482 HV,但塑性却由 38.6%降至 26.1%。 关键词:高熵合金;机械合金化;放电等离子烧结;微观组织;力学性能

文章编号: 1004-0609(2020)-05-1049-08 中图分类号: TG113 文献标志码: A

人们对于金属材料的使用可以追溯到数千年以前,随着时间的发展,合金的种类也越来越多,例如 铁合金、铝合金、镍合金、钛合金等,并在人类的日 常活动中得到了广泛应用^[1]。近百年来,随着科技的 日新月异,传统的合金在某些领域已经很难满足人们 对金属材料性能的要求。

2004年,台湾的叶均蔚教授打破传统合金设计理 念的束缚,首次提出高熵合金这一全新的合金设计思 路^[2]。高熵合金最初的定义是指由五种或五种以上的 元素,以介于 5%到 35%之间的摩尔分数组合而形成 的合金系统。研究发现,高熵合金中的多主元特性引 起的高混合熵效应、晶格畸变效应、迟缓扩散效应等 赋予了高熵合金具有独特的固溶体相,促使高熵合金 兼具结构材料和功能材料所需的众多独特的性能,然 而这些性能在传统合金中通常难以实现。例如,高的 强度和硬度、良好的耐磨性、优异的低温断裂韧性、 耐蚀性以及抗高温软化和特殊的磁性能^[5-13]等。因此, 高熵合金被视为一种潜力巨大的新型结构材料与功能 材料,在航空航天、汽车工业、机械制造以及冶金、 化工等领域作为高强、耐磨、耐高温、耐蚀等材料具 有广泛的应用前景,是近年来金属材料领域主要研究 热点之一。但与传统合金类似,高强度与高韧塑性不 可兼得,这是制约该材料工程应用的关键。

目前的研究表明面心立方固溶体 (FCC)结构的 高熵合金具有良好的塑性;但是,该类高熵合金在强 度通常较低(屈服强度≤400 MPa); 通过合理的成分设 计和采用适当的制备工艺对 FCC 高熵合金的微观组 织结构进行调控,则可以获得综合力学性能优异的高 熵合金结构材料^[14-17]。文献[18-20]表明相较于传统的 铸造法,采用机械合金化和放电等离子烧结工艺制备 出的高熵合金晶粒更为细小,有利于大幅度提高 FCC 高熵合金的强度。另外,为降低合金的制造成本,选 择了不含 Co 的 FeNiMn 系 FCC 高熵合金为基体。研 究表明 FeNiCoCuCr 高熵合金为单相 FCC 结构, 且具 有优异的塑性^[21]。因此,本研究选择 Cr、Cu 两种高 熵合金中的常用元素添加到 FeNiMn 合金中从而设计 出 Fe28Ni28Mn28Cr8Cu8 高熵合金。为降低合金的密度, 选择将合金中的 Cu 元素用 Al 元素替代;另外,文献 [22]表明在高熵合金中加入适量的 Al 元素,有助于提 高合金的强度,但 Al 含量过高将会导致高熵合金中

基金项目: 广东省金属新材料制备与成形重点实验室开放课题(GJ201601)

收稿日期: 2019-03-26; 修订日期: 2020-04-28

通信作者: 陈维平, 教授, 博士; 电话: 020-87113832; E-mail: mewpchen@scut.edu.cn

BCC 相的形成,从而降低合金的塑性。因此,为避免 在合金中生成 BCC 相,制备出综合性能良好的 FCC 系高熵合金,设计出成分为 Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈高熵合 金块体。

综上所述,本研究设计出两种低成本 FCC 高熵合 金,采用"机械合金化+放电等离子烧结"制备相应 的 FCC 块体合金,并研究了 Al 和 Cu 对该类 FCC 高 熵合金的微观组织与力学性能的影响。

1 实验

本实验以质量分数≥99.9%、粉末粒度≤45µm的 Fe、Ni、Mn、Cr、Cu和Al粉末为原料。按摩尔比配 制 Fe28Ni28Mn28Cr8Cu8 和 Fe28Ni28Mn28Cr8Al8 高熵合金 的粉末。为方便阅读,下文将 Fe28Ni28Mn28Cr8Cu8 简 称为 HEA1, Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈ 简称为 HEA2。随后, 将混合均匀的合金粉末进行球磨。球磨采用湿磨工艺, 球料比为 10:1,转速设定为 300 r/min,整个过程在 QM-3SP2 型行星式球磨机上进行。球磨过程中,使 用环己烷作为过程控制剂,并且用氩气作为保护气体。 分别对球磨0h、20h、40h的粉末进行 XRD 测试。 将完成机械合金化的合金粉末在真空中充分干燥,随 后在 Dr. Sinter825 放电等离子设备上烧结成合金块 体。整个 SPS 烧结过程大致为: 首先, 加热 4 min 将 温度由室温升至 600 ℃;接着,再经过 4 min 将温度 升高到 900 ℃;最后再用 2 min 加热到 1000 ℃。并且 在1000 ℃下保温 8 min, 整个烧结过程中保持恒压, 压强为30 MPa,最终获得的合金块体尺寸为d 20 mm× 8mm。后续将试样切割至所需尺寸,并打磨、抛光得 到试样进行后续的测试。

不同球磨时间合金粉末以及烧结后的合金块体的 XRD 采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-D8 Advance, Germany)进行检测。采用扫描电子显微镜(SEM, NOVA NANOSEM 430, USA)对合金块体的微观组织 形貌进行观察,并利用能谱分析对合金中各区域、组 织进行定性定量检测。合金块体维氏硬度的测定则采 用 HVS-1000 型显微硬度计完成。维氏硬度的测试参 数设置为:在载荷 2.94 N 下保压 15 s,每个样品分别 取 10 个点进行试验,去掉最大值、最小值后取平均值 作为合金的硬度。将尺寸为 d 3 mm×4.5 mm 的压缩 试样放置在万能力学试验机(AG-100NX, Shimadzu, Japan)上对合金的室温压缩性能进行测试。测试时压 头下压的速率为 0.27 mm/min,各成分合金分别测试 三次,断后即停。

2 结果与分析

2.1 XRD 谱分析

图 1 所示为球磨过程中不同阶段粉末的 XRD 谱。 图 1(a)所示为 HEA1 粉末的 XRD 谱。初始状态(0 h), HEA1 中所有元素的 XRD 衍射峰均可以观察到。当球 磨时间到达 20 h时,可以看到元素峰的强度明显减弱, 表明高熵合金粉末中各元素已部分合金化; 球磨时间 延长至 40 h时,机械合金化完成,最终形成了 FCC+ BCC 结构的高熵合金粉体,最终粉末衍射峰的宽度增 加,表明球磨过后合金粉末的晶粒减小,晶格应变增 大^[23]。

图 1(b)所示为 HEA2 粉末的 XRD 谱。与 HEA1 的 XRD 谱类似,初始状态(0 h)时,各元素的衍射峰清 晰可见。球磨 20 h 后,元素粉的衍射峰强度明显下降, 甚至消失;湿磨 40 h 后,XRD 衍射峰未发生变化, 表明此时粉末已经完成机械合金化,最终形成了



图 1 两种高熵合金元素粉末球磨不同时间的 XRD 谱 Fig. 1 XRD patterns of two high entropy alloys with different milling times: (a) HEA1; (b) HEA2

第30卷第5期

FCC+BCC 相的高熵合金粉末。与 HEA1 不同的是, HEA2 中 BCC 相粉末的比例较大,表明: 当 Cu 元素 被 AI 元素替代后,AI 将会促进粉末中 BCC 相的形成。 这主要是因为 AI 元素的原子半径要大于合金中其他 元素的原子半径,造成较大的晶格畸变,而 BCC 相的 致密度要低于 FCC,有利于畸变能的释放^[24]; Cu 则 容易固溶于基体中,形成 FCC 相。因此,球磨之后 HEA2 中 BCC 相含量要高于 HEA1 中 BCC 相含量。

图 2 所示为经 SPS 烧结后 HEA1 和 HEA2 高熵合 金块体的 XRD 图谱;其中 HEA1 形成了 FCC+Cr₇C₃ 的组织,而 HEA2 则为单一的 FCC 结构。显然两种高 熵合金粉末在 SPS 烧结后都发生了相变,造成烧结后 相变的主要原因是因为粉末的机械合金化是一个非平 衡状态下的工艺过程,在球磨机的高速运转下,各元 素粉末持续处于破碎和结合的循环中,这样剧烈的变 形促进了粉末的合金化,同时形成了亚稳态的过饱和 固溶体。此外,在球磨的过程中产生了大量的纳米晶, 导致晶界体积分数增大,而在晶界处储存了大量的畸 变能,降低了相变所需的自由能。最终,高熵合金粉 末在 SPS 烧结成形的过程中,由于高温以及磁场、电 场、等离子体场等多场效应的耦合作用下,使得亚稳 态的 BCC 相的晶格发生重组,最终形成相对更加稳定 的 FCC 结构。随后,采用排水法测得 HEA1 和 HEA2 块体的致密度分别为 96.4%和 97.3%。可见,两种高 熵合金均达到了较高的致密度。

2.2 块体的相组成和微观组织

两种高熵合金的背散射电子(BSE)照片如图 3 所示。从图 3(a)中可以看到 HEA1 组织中元素的分布情况主要由大块的浅灰色区域 *A* 和分散的形状不规则的 深灰色区域 *B* 组成。图 3(b)所示为 HEA2 的高倍背散





Fig. 2 XRD patterns of two bulk high entropy alloys



图 3 两种高熵合金的 BSE 像 Fig. 3 BSE images of two high entropy alloys: (a) HEA1; (b) HEA2

射电子图像,可以看到,与 HEA1 合金相似,HEA2 的微观组织中元素的分布也大致分为两块区域,即浅 色区域 *C* 和灰色区域 *D*。与 HEA1 高熵合金不同的是, 区域 *C* 和区域 *D* 都分布地较为均匀,即形成了双相结 构。另外,可以看到两种高熵合金均形成了细小的晶 粒,并且 HEA2 晶粒的粒径要明显小于 HEA1 的。两 种高熵合金块体的能谱分析(EDS)结果列于表 1 中。 另外,为方便理解,将两种高熵合金中各金属元素以 及 C 元素两两间的混合焓均列于表 2^[25]。

可以看到在区域 *A* 中,除了 Cr 的含量较名义成 分较低外,其它元素的比例均达到了预期,说明 SPS 烧结后形成了成分比较均匀的组织;在区域 *B* 中,Cr 的含量明显高于名义成分,而在 Cr 富集的区域 *C* 元 素的含量也明显增大,这说明在烧结过程在 Cr、C 两 个元素发生了反应。产生这种富 Cr 相的原因主要是 因为 Cr 的熔点要高于 HEA1 中的其他元素,自扩散 系数较低,在机械合金化过程中难以固溶到新相中, 造成了 Cr 元素的偏聚;此外,在 HEA1 中,Fe、Ni、 Mn 三种元素等原子比时能够能形成 FCC 固溶体 相^[26],而 Cu 与 Ni 之间能够很好地发生固溶,根据表 2,可知 Cu 与 Cr 之间的混合焓为较大的正值,使得

表1 两种高熵合金 EDS/BSE 能谱分析结果

Table 1	EDS/BSE	analysis	results of	f two	high	entropy	alloys
---------	---------	----------	------------	-------	------	---------	--------

Alloy	Area	Mole fraction/%								
		Fe	Ni	Mn	Cr	Cu	Al	С		
	Nominal composition	28	28	28	8	8	_	_		
HEA1	A	28.89	29.51	27.7	5.45	8.44	_	-		
	В	10.3	3.99	10.64	28.16	1.19	_	45.72		
	Nominal composition	28	28	28	8	_	8			
HEA2	С	32.15	30.08	27.46	3.49	_	6.82	-		
	D	22.9	12.63	27.98	31.88	_	4.61	_		

表2 各元素原子对的混合焓^[25]

 Table 2
 Chemical mixing enthalpy of binary equiatomic alloys^[25]

Elamant	Mixing enthalpy/(kJ·mol ⁻¹)									
Element	Fe	Ni	Cu	Mn	Cr	Al	С			
Fe	_	-2	13	0	-1	-11	-50			
Ni	-2	-	4	-8	-7	-22	-39			
Cu	13	4	-	4	12	-1	-33			
Mn	0	-8	4	-	2	-19	-66			
Cr	-1	-7	12	2	-	-10	-61			
Al	-11	-22	-1	-19	-10	-	-36			
С	-50	-39	-33	-66	-61	-36	-			

Cr 元素更加难以固溶,导致部分区域的 Cr 元素的摩尔分数要远高于名义成分,并与过程控制剂(环己烷) 在高温下的分解产生的 C 元素反应。根据文献[27]可以知道在 Fe、Ni、Mn、Cr、Cu 各元素中形成 Cr₇C₃ 所需的自由能最低,因此,Cr₇C₃的形成具有最大热力 学动力。

HEA2的能谱分析结果为:颜色较深的区域 D 中, Cr 元素的含量较高,而 Fe、Ni、Al 这三种元素的摩 尔分数要低于名义成分;在区域 C 中的元素的分布情 况恰好与区域 D 相反。这主要是因为当 Cu 元素被 Al 元素替代后,由于 Al 和 Cr 之间的混合焓较负,结合 能力较强,减少了 Cr 元素的偏聚,因此,降低了部分 局域中 Cr 元素与 C 元素反应的可能,使得 HEA2 中 只形成了 FCC 结构的相,并未发现 Cr₇C₃的存在。同 时,根据表 2 可以看到 Mn 元素与其他元素之间的混 合焓都比较接近零,因此,Mn 能与合金中的其它元 素形成固溶体。

图 4 所示为两种高熵合金的 TEM 明场像以及衍射花样。图 4(a)所示为 HEA1 合金的 TEM 明场像,图 4(a')所示为晶粒 *A* 沿[011]轴的衍射花样。可以确定晶粒 *A* 的晶体结构为 FCC,计算得到其晶格常数为 0.364

nm,与根据 XRD 谱计算得到的 0.363 nm 十分接近。 HEA1 合金的 EDS/TEM 结果如表 3 所列,结果表明 在晶粒 A 中除 Cr 元素外,其他元素的含量均接近于 名义成分;此外,在明场像照片中还观察到了少量的 深色晶粒(图 4(a)中 B)以及微量的亮白色小颗粒(晶粒 C)的存在,根据两者的 EDS/TEM 结果,可以确定晶 粒 B 和晶粒 C 分别为 Cr_7C_3 和 MnO。因此, HEA1 合 金中相组成为: 主相为 FCC 相、存在少量的 Cr₇C₃相 以及微量的 MnO, 三种相的晶粒尺寸分别约为 2.5 μm、1.5 μm 和 300 nm。图 4(b)所示为 HEA2 高熵合 金的 TEM 明场相照片及其衍射花样,可以看出 HEA2 合金的晶粒较 HEA1 更为细小, 根据表 3 中 HEA2 合 金的 EDS/TEM 的结果可以发现 HEA2 高熵合金中主 要存在两种化学成分不同的相(FCC1 和 FCC2),结合 明场相照片可以确定 FCC1 的晶粒尺寸约为 500 nm, 而 FCC2 的晶粒尺寸约为 300 nm。两相的衍射花样分 别如图 4(b')和(b")所示。可以确定这两种相的晶体结 构均为 FCC。通过计算发现 FCC1 相和 FCC2 相的晶 格常数分别为 0.361 nm 和 0.360 nm, 该结果与根据 XRD 计算 HEA2 中 FCC 相的晶格常数的结果(0.360 nm)十分接近。此外,如图 4(b)中箭头所示,发现了微



图4 两种高熵合金的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of two HEAs: Bright field image(a) of HEA1 and SAED pattern(a') of grain *A* along [011] zone axis; Bright field image(b) of HEA2 and SAED patterns of FCC1 phase(b') and FCC2 phase(b'') along [011] zone axis

表3 两种高熵合金 EDS/TEM 能谱分析结果

 Table 3
 EDS/TEM analysis results of two high entropy alloys

A 11	Area	Mole fraction/%								
Alloy		Fe	Ni	Mn	Cr	Cu	Al	С	0	
	Nominal composition	28	28	28	8	8	-	-	_	
HEA1	A	30.18	29.93	26.93	4.42	8.51	-	-	_	
	В	10.07	0.39	11.62	53.55	0.11	-	24.22	_	
	С	0.67	0.31	40.64	0.26	0.15	_	_	57.94	
	Nominal composition	28	28	28	8	-	8			
HEA2	FCC1	33.36	26.07	28.89	7.99	-	3.66	-		
	FCC2	28.56	31.31	28.56	4.11	_	7.43	_		
	Area shown by arrow	0.51	0.79	0.45	0.01	-	34.16	-	64.06	

量亮白色的小颗粒,其 EDS/TEM 结果表明这些小颗 粒为 Al₂O₃。

2.3 高熵合金的力学性能

对 HEA1 和 HEA2 两种高熵合金的室温压缩性能

进行测试并测定两种高熵合金块体的维氏硬度。图 5 所示为两种高熵合金的室温压缩应力-应变曲线。从 图 5 中可以看到,HEA1 高熵合金的室温压缩屈服强 度、断裂强度、断裂应变以及硬度各项力学性能参数 分别为:716 MPa,1908 MPa,38.6%,267 HV;而

表4 高熵合金室温下的力学性能

 Table 4
 Mechanical properties of HEAs at room temperature

1 1		1				
Alloy	Process	$\sigma_{ m y}$ /MPa	$\sigma_{ m max}/ m MPa$	$\varepsilon_{\rm f}/\%$	Hardness, HV	Refs.
$Fe_{28}Ni_{28}Mn_{28}Cr_8Cu_8$	SPS	716	1908	38.6	267	_
$Fe_{28}Ni_{28}Mn_{28}Cr_8Al_8$	SPS	1181	2111	26.1	482	_
FeNiCoCuCr	SPS	869	1856	32.2	321	[22]
$Fe_{30}Ni_{30}Co_{30}Mn_{10}$	SPS	1164	1806	33.2	339	[28]
FeNiCoCr	Casting	136	871	75	_	[29]
FeNiCoCrCuTi _{0.5}	Casting	700	1650	21.6	_	[30]



图 5 两种高熵合金的室温压缩应力--应变曲线

Fig. 5 Compressive strain-stress curves of two high entropy alloys at room temperature

HEA2 高熵合金对应的各项性能指标分别为: 1181 MPa, 2111 MPa, 26.1%, 482 HV。将其他典型的 FCC 系高熵合金的室温压缩性能列在表 4 中。整体看来, HEA1 与 HEA2 高熵合金均具有较高的强度和良好的 塑性,这主要是由于两种都主要由 FCC 相组成,因此 具有一定的塑性,同时,由于合金中的晶粒的尺寸较 为细小,因此,两种高熵合金都具有较高的屈服强度。 同时,相较于 HEA1 合金,HEA2 高熵合金具有更高 的强度,特别是屈服强度增加明显,但塑性略有降低。 结合透射照片分析可知,造成这两种合金性能差别的 最主要原因是由于晶粒的大小不同,HEA1 主相的晶 粒大小约为 2.5 μm;而 HEA2 主相的平均晶粒大小不 足 500 nm(FCC1 的粒径约为 500 nm,而 FCC2 的粒径 约为 300 nm),从而使得 HEA2 晶界强化更加明显, 最终 HEA2 的屈服强度较高且塑性略低。

3 结论

1) HEA1 与 HEA2 高熵合金粉末均在球磨 40 h 后 完成了合金化,并且都形成了 FCC 结构和 BCC 结构 的固溶体相。但根据 XRD 谱,在含有 Al 元素的 HEA2 合金粉末中,BCC 结构固溶体相的比例要明显高于 HEA1 中的 BCC 相比例。

2) 在经过 1000 ℃的 SPS 烧结后, HEA1 与 HEA2 合金粉末中亚稳态的 BCC 相均发生了相变转变为更 为稳定的 FCC 相。其中 HEA1 形成了 FCC+Cr₇C₃ 相 结构,而 HEA2 高熵合金的微观组织则为明显的两相 结构,分别为富 FeNiAl 相和富 Cr 相。

3) 根据微观组织的照片可以观察到两种合金的 晶粒都较为细小,细晶强化效果显著,使得 HEA1 和 HEA2 都表现出高的压缩强度和良好的压缩塑性。此 外,由于 HEA2 的晶粒较 HEA1 的更为细小,并且 Cu 元素被原子半径较大的 Al 元素所代替,具有更明显的 细晶强化和固溶强化作用,从而使得 HEA2 合金的强 度要远高于 HEA1 的,但塑性却有所下降。

REFERENCES

 [1] 安继儒,田龙刚.金属材料手册[M].北京:化学工业出版 社,2008:46-936.

AN Ji-ru, TIAN Long-gang. Handbook of metal materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 46–936.

- [2] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, 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.
- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375/377: 213–218.
- [4] CHEN M R, LIN S J, YEH J W, CHEN S K, HUANG Y S, TU C P. Microstructure and properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x (x=0-2.0) high-entropy alloys[J]. Materials Transactions,

2006, 47(5): 1395–1401.

- [5] DAN S G, BHATTACHARJEE P P, TSAI C W, YEH J W. Effect of heavy cryo-rolling on the evolution of microstructure and texture during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2016, 69: 1–9.
- [6] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, RAABE D, TASAN C C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. Nature, 2016, 534: 227–230.
- [7] 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: 1153–1158.
- [8] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, JIAO Z B, WEI J, CAI J X, HAN X D, CHEN D, HU A. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. Science, 2018, 362: 933–937.
- [9] QIU X W. Corrosion behavior of Al₂CrFeCo_xCuNiTi high-entropy alloy coating inalkaline solution and salt solution[J]. Results in Physics, 2019, 12: 1737–1741.
- [10] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, STEVEN D L, ROHIT J J. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. Science, 2018, 359: 1489–1494.
- [11] FU Z Q, CHEN W P, WEN H M, ZHANG D L, CHEN Z, ZHENG B L, ZHOU Y Z, 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 Mater, 2016, 107: 59–71.
- [12] LEI Z F, LIU X J, WU Y, WANG H, JIANG S H, WANG S D, HUI X D. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via order edoxygen complexes[J]. Nature, 2018, 563: 546–550.
- [13] BHARAT G, STEPHANE G, DEEP C, ZHENG Yu-feng, RAJIV S M, RAJARSHI B. Tensile yield strength of a single bulk Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy can be tuned from 160 MPa to 1800 MPa[J]. Scripta Materialia, 2019, 162:18–23.
- [14] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, CHERNICHENKO R S, TIKHONOVSKY M A, ZHEREBTSOV S V. Effect of Al on structure and mechanical properties of Fe-Mn-Cr-Ni-Al non-equiatomic high entropy alloys with high Fe content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 194–203.
- [15] 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.

- [16] KILMAMETOV A, KULAGIN R, MAZILKINA, SEILS S, BOLL T, HEILMAIER M, HAHN H. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2019, 158: 29–33.
- [17] CHENG Hu, XIE Yan-chong, TANG Qun-hua, RAO Cong, DAI Pin-qiang. Microstructure and mechanical properties of FeCoCrNiMn high-entropy alloy produced by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1360–1367.
- [18] FU Zhi-qiang, CHEN Wei-ping, WEN Hai-ming, Sam Morgan, CHEN Fei, ZHENG Bao-long, ZHOU Yi-zhang, ZHANG Lian-meng, Enrique JLavernia. Microstructure and mechanical behavior of a novel Co₂₀Ni₂₀Fe₂₀Al₂₀Ti₂₀ alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 644: 10–16.
- [19] RIZALDY M P, BHARAT G, JUNHO L, TALUKDER A, HWANG J Y, HO J R, RAJARSHI B, SOON H H. Microstructures and mechanical properties of mechanically alloyed and spark plasma sintered Al_{0.3}CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 62–70.
- [20] VAIDYA M, ANIRUDHA K, MARSHAL A, PRADEEP K G, MURTY B S. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 1004–1015.
- [21] WANG P, CAI H N, CHENG X W. Effect of Ni/Cr ratio on phase, microstructure and mechanical properties of Ni_xCoCuFeCr_{2-x} (x=1.0, 1.2, 1.5, 1.8 mol) high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 662: 20–31.
- [22] WANG W R, WANG W L, WANG S C, TSAI Y C, LAI C H, YEH J W. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2012, 26: 44–51.
- [23] SCHUH B, MENDEZ M F, VOLKER B, GEORGE E P, CLEMENS H, PIPPAN R, HOHENWARTER A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia, 2015, 96: 258–268.
- [24] WANG F J. Atomic packing efficiency and phase transition

in a high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478: 321–324.

- [25] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46 (12): 2817–2829.
- [26] WU Z, BEI H, OTTO F, PHARR G M, GEORGE E P. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys[J]. Intermetallics, 2014, 46: 131–140.
- [27] VAIDYA M, ANIRUDHA K, MARSHAL A, PRADEEP K G, MURTY B S. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy

alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 1004-1015.

- [28] WU B Y, CHEN W P, JIANG Z F, CHEN Z, FU Z Q. Influence of Ti addition on microstructure and mechanical behavior of a FCC-based Fe₃₀Ni₃₀Co₃₀Mn₁₀ alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 676: 492–500.
- [29] SHUN T, CHANG L, SHIU M. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMo_x alloys[J]. Materials Characterization, 2012: 63–67.
- [30] WANG X F, ZHANG Y, QIAO Y, CHEN G L. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys[J]. Intermetallics, 2007, 15: 357–362.

Microstructure and mechanical properties of Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈ and Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈ high entropy alloys prepared by powder metallurgy

XIA Ze-bang, CHEN Wei-ping, JIANG Zhen-fei, FU Zhi-qiang

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

Abstract: Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈ and Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈ high-entropy alloys (HEAs) were prepared by mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS), and their microstructure and mechanical properties were studied in detail. The results show that a combination of FCC+BCC structure phases forms after MA in both HEAs. Compared with Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈, the content of BCC-structured solid solution phase increases evidently in Al-containing Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈. After SPS sintering, one FCC and a small amount of Cr-rich phase can be observed in the bulk Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈ HEA, while Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈ has two FCC phases. Additionally, both HEAs exhibit good compressive properties at room temperature. However, compared with Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈, the Al-containing Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈ shows a higher strength with a lower plasticity. Compared with Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Cu₈, the yield strength of Fe₂₈Ni₂₈Mn₂₈Cr₈Al₈ increases from 716 MPa to 1181 MPa, the compressive strength increases from 1908 MPa to 2111 MPa, and the hardness increases from 267 HV to 482 HV, respectively, but the plasticity decreases from 38.6% to 26.1%.

Key words: high entropy alloy; mechanical alloying; spark plasma sintering; microstructure; mechanical property

Received date: 2019-03-26; Accepted date: 2020-04-28

Corresponding author: CHEN Wei-ping; Tel: +86-20-87113832; E-mail: mewpchen@scut.edu.cn

(编辑 王 超)

Foundation item: Project(GJ201601) supported by Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing, China