

烧结方式对 CoCrNi 中熵合金组织及力学性能的影响

张超¹, 刘杰², 王晓花², 马胜国¹, 王志华¹

(1. 太原理工大学 机械与运载工程学院, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 航空航天学院, 山西 太原 030024)

摘要: 采用机械合金化法 (MA) 球磨制备 CoCrNi 中熵合金原料粉末, 结合放电等离子烧结 (SPS) 或高真空烧结制取 CoCrNi 中熵合金, 研究了球磨时间以及退火对 CoCrNi 中熵合金原料粉末微观形貌、颗粒尺寸及相结构的影响规律, 对不同烧结方式制备的合金块体进行微观结构及力学性能研究。结果表明: 随着球磨时间的延长, 各单质粉末颗粒尺寸不断减小并逐渐融合, 在球磨 25 h 后, 原料粉末主要为 fcc 固溶体结构, 还有少量的 bcc 相; 在后续烧结过程中, 少量 bcc 相发生相转变, 组织中只有 fcc 相结构; 退火烧结样品的弹性模量为 6.57 GPa, 是真空烧结的 1.55 倍, 屈服强度为 279.28 MPa, 与真空烧结后样品的屈服强度相当, 退火烧结的延伸率为 35.97%, 明显大于直接真空烧结; SPS 烧结的块体合金表现出高达 793.72 MPa 的屈服强度和 61.08% 的塑性应变, 且维氏硬度 (HV) 达到 3910.2 MPa, 与其它 2 种烧结方法相比, SPS 在实现高熵合金 (HEAs) 快速低温烧结方面更具潜力。

关键词: 高熵合金; 粉末冶金; 机械合金化; 组织结构; 力学性能;

中图分类号: TF124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)07-2673-08

高熵合金 (HEAs) 打破了传统合金以一种元素为主辅以少量的其他元素的设计思路, 提出由多种金属元素按等原子比或近等原子比形成简单金属固溶体相^[1,2], 由于其独特的组成和结构, 表现出 4 种核心效应: 高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应。这些效应赋予高熵合金许多优异的性能, 如高硬度, 高强度, 耐腐蚀性, 抗辐射, 优异的高低温性能^[3-9]。高熵的出现为新型高性能材料的研究和开发提供了新的思路, 也为高熵合金在航空航天、交通运输、国防装备以及海洋工业等关键领域的应用提供了可能。从高熵合金提出至今, 大量科技工作者已经对高熵合金组织性能以及固溶体形成条件给出了明确指导, Zhang 等^[10]提出简单固溶体的形成条件为: $1\% \leq \delta \leq 5\%$, $-5 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H \leq 15 \text{ kJ/mol}$ 。同时, 研究发现^[11]在低价电子浓度时, bcc 固溶体结构稳定, 而高价电子浓度时, fcc 固溶体结构稳定。大多 fcc 结构的材料塑性较好, bcc 结构的材料强度高塑性差。fcc+bcc 结构的合金屈服强度、抗压强度和延伸率等综合性能较好。

CoCrNi 基中/高熵合金因其在低温下优异的性能

而备受关注。Moravcik 等^[12]通过 MA 结合 SPS 制备了 CoCrNi 中熵合金, 研究了其拉伸力学性能, 其屈服强度达到 652 MPa, 极限抗拉强度在 1024 MPa, 延伸率为 25.9%。Gludovatz 等^[13]研究了熔炼法以及熔炼法结合退火处理的 CoCrNi 中熵合金拉伸力学性能, 其屈服强度最大为 440 MPa, 极限抗拉强度为 890 MPa, 延伸率则达到了 72.5%, 也对其低温性能进行研究发现持续稳定的应变硬化抑制了位错运动和变形诱导的纳米孪晶导致其优异性能, 而对于 CoCrNi 中熵合金压缩性能研究较少。朱德智等^[14]采用 MA 结合 SPS 制备低密度高熵合金, 发现随着球磨时间的延长, 粉末颗粒先变大后变小, 而且随着烧结温度的升高, 有利于粉末的冶金结合, 促使合金烧结更加致密。Praveen 等^[15]对 CoCrNi 进行高压扭转退火处理, 发现了退火诱发的硬化在低温下更加显著, 受温度和时间的影响较大, 位错密度的降低和晶界松弛是实现优异性能的主要原因。漆陪部等^[16]研究了球磨时间对机械合金化制备 NbMoTaW 高熵合金粉末的影响, 发现随着球磨时间的延长, 粉末颗粒经历了扁平

收稿日期: 2021-07-01

基金项目: 国家自然科学基金 (12072220)

作者简介: 张超, 男, 1996 年生, 硕士生, 太原理工大学机械与运载工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: 295493876@qq.com

化、冷焊断裂、球形化 3 个阶段，而且杂质主要来源于球磨罐和磨球。畅海涛等^[17]对高熵合金 4 种强化机制，细晶强化、固溶强化、第二相强化、形变强化以及影响因素进行分析讨论给出了高熵合金未来强韧化研究的方向。冯月明等^[18]对中熵合金 CoCrNi 组织性能进行综述，给出了 CoCrNi 中熵合金性能高于五元高熵合金的原因是由于在塑性应变之后很快达到临界孪生应力，而且纳米孪晶在更大的应变范围内形成，导致合金颈缩失稳推迟，讨论了合金元素对其性能的影响，发现合金元素的添加通过改变堆垛层错能使变形机制发生改变，致使性能改善。Peng 等^[19]采用放电等离子烧结 (SPS) 和真空热压烧结 2 种不同烧结方法制备了全致密高熵合金，发现 2 种不同方法制备的高熵合金相结构存在差别，性能各有优势。

高熵合金的制备方法也有很多，电弧熔炼、粉末烧结、溅射和分子束外延等。与普通熔炼方法相比，粉末冶金方法具有合金元素分布均匀、组织细小等特点，还可用来生产各种复合材料^[9,20]和难熔金属材料或制品。在制造机械零件方面，粉末冶金是一种少切削或无切削的新工艺，可以大大减少机加工量，降低成本，提高劳动生产效率^[21]。本研究采用机械合金化 (MA) 制备 CoCrNi 基中熵合金粉末，然后结合高真空烧结和放电等离子烧结 (SPS) 制备 CoCrNi 中熵合金，探究不同原料粉末特性和固结工艺对组织和性能的影响规律。

1 实验

实验原材料采用高纯度 Co、Cr、Ni 金属粉末，按等摩尔比进行取料，将称量好的金属粉末放入 DQM-2L 型行星式球磨机中进行球磨，采用氧化锆材质的球磨罐和磨球，在高纯氩气保护下进行 MA 处理制备高熵合金粉末，球磨转速为 300 r/min，球料比为 10:1，时间为 10、20、25、30、40、50 h。选取球磨后的一部分粉末进行退火处理，退火工艺为 880 °C/2 h。将球磨后的金属粉末经压机上冷压成形，然后在高真空烧结炉中进行烧结，具体的烧结工艺为：从室温加热到 800 °C 后保温 10 min，再从 800 °C 升温到 1200 °C 后保温 2 h。同时，选取一定量球磨后的金属粉末进行放电等离子烧结 (SPS)，将球磨粉末置于内径为 50 mm 的石墨模具中，在 1200 °C 下固结 10 min。采用日本理学 UltimalV 型 X 射线衍射仪测定球磨前后金属粉末及块体的物相组成，扫描范围为 20°~100°，步长为 0.01°，结合谢乐公式计算晶粒尺寸；采用 JSM-7100F 型扫描电子显微镜 (SEM) 对球磨前后的

粉末以及烧结块体进行微观形貌观察，借助 EDS 分析其元素组成。对烧结后的块体样品进行硬度测试和标准压缩实验。

2 结果与讨论

2.1 不同 MA 时间粉末显微组织及 XRD 结果

图 1 为 Co、Cr、Ni 3 种原料粉末球磨不同时间的 XRD 图谱。球磨开始前，对原料粉末进行了 10 min 的混合处理，图中可以明显看到球磨前各单质元素的衍射峰，部分衍射峰重叠在一起，但可明确分辨出 3 种金属。当球磨 10 h 时，3 种单质金属粉末的衍射峰强度明显下降，其中 Co 元素的衍射峰基本消失。球磨 20 h，Ni 和 Cr 单质衍射峰的强度进一步降低，而且衍射峰的宽度相比之前明显展宽。在球磨 25 h 后，此时 XRD 谱图的主峰是 1 个 Ni 基 fcc 型固溶体相，Cr 元素的衍射峰隐约可见，但含量极少。表明在球磨 25 h 后，基本形成了以 fcc 相结构为主辅以少量 bcc 结构的简单固溶体。这种多相组织也说明，Co、Cr 和 Ni 3 种金属粉末在 MA 过程中的合金化并没有彻底完成。

随着球磨时间延长到 30、40 和 50 h，原料粉末的 XRD 图谱中只是主强峰的强度继续降低，峰形继续展宽，且 Cr 元素的峰几乎消失。这 2 种现象都表明，粉末颗粒的晶格严重扭曲，位错密度提高，这是机械合金化过程中引入塑性变形的结果^[12]。根据式 (1) 和式 (2) 分别计算原料粉末中晶粒尺寸和晶格应变，得到了球磨 10~30 h 的原料粉末的相关数据，如表 1 所示。

式 (1) 和式 (2) 分别是晶粒尺寸 (d) 和晶格应变 (ϵ) 的计算公式：

$$d = \frac{0.89\lambda}{B} \cos \theta \tag{1}$$

$$\epsilon = \frac{B}{4 \tan \theta} \tag{2}$$

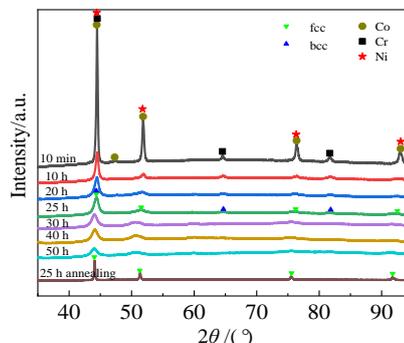


图 1 不同球磨时间 Co、Cr、Ni 粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Co, Cr, Ni powder milled for different time

式中, θ 为布拉格衍射角, λ 为 X 射线的波长, B 为所测样品的衍射峰半高宽。

从表 1 中可以看到, 随着球磨时间的延长, 晶粒尺寸确实逐渐减小, 同时晶格应变在逐渐增大。这是因为机械合金化过程中粉末颗粒反复发生着变形、冷焊、破碎导致晶粒细化、晶格应变增大, 从而使衍射峰强度降低以及衍射峰宽化。

经过长时间的球磨后, Co、Cr、Ni 金属粉末原料中存在大量晶体缺陷、残余应力, 为了消除球磨过程中引入的缺陷, 对球磨 25 h 后的原料粉末进行了退火。图 1 中还示出了退火后的原料粉末 XRD 图谱, 从中发现, 退火后的原料粉末具有明显的 fcc 结构, 且只有 fcc 相存在, 这说明机械合金化过程中 Co、Cr、Ni 粉末激烈的碰撞能量较高, 形成了一种不稳定的过饱和固溶体, 在后续退火过程中, 发生了少量 bcc 相结构向 fcc 相的转变。

2.2 Co、Cr、Ni 粉末的 SEM 组织形貌分析

图 2 为 Co、Cr、Ni 粉末不同球磨时间后的扫描电镜照片。从图 2a 中看到, 3 种单质金属呈现不同的形态, 且尺寸不一, 有大颗粒尺寸在 50 μm 左右, 小颗粒尺寸在 10 μm 左右。小颗粒基本为 Co 颗粒, 呈现 2 种形貌: 近球形和棒状结构, 表面比较圆滑; 大尺度不规则片状结构颗粒为 Cr 元素; Ni 元素为球形或近球形, 比 Co 元素的颗粒尺寸大, 如图 2a 中所标出。相比于初始状态 (球磨 10 min), 球磨 10 h 后的粉末颗粒经过接触后 (图 2b), 各元素粉末产生初步融合, 已经难再区分各单质元素, 颗粒均呈现不规则块体, 最大颗粒尺寸在 40 μm 左右, 多数颗粒在 25 μm 左右。经过 20 h 球磨后 (图 2c), 粉末颗粒尺寸比球磨 10 h 有所增加, 小颗粒尺寸明显减少, 这是粉末间冷焊的结果。由此可以发现, 随球磨时间的延长, 3 种金属粉末的原始形貌迅速改变, 粉末颗粒表面的光洁度降低, 每一种金属粉末表面在磨球的作用下均冷焊了其它成分的元素, 后期由于球磨的持续作用, 粉末颗粒又逐渐转变为近球形。

当球磨至 25 h 时 (图 2d), 合金粉末中的大颗粒含量变少, 最大颗粒尺寸大约在 30 μm , 小颗粒占很

大比例, 尺寸基本在 20 μm 以下, 但是颗粒均呈现不规则形状, 说明此前的大颗粒在此时开始发生破碎。继续延长球磨时间到 30、40、50 h (图 2e~2g), 颗粒尺寸整体上在逐渐减小, 颗粒逐渐转变为球形或近球形颗粒。其中, 当球磨 30 h 时, 粉末颗粒尺寸大小与球磨 25 h 时相当, 且少量颗粒尺寸还大于球磨 25 h 的颗粒, 这说明此时正处在冷焊和破碎作用的过渡阶段。

图 2h 还示出了球磨 25 h 后原料粉末经退火后的形貌, 观察发现退火后粉末表面更加致密、光滑, 更具金属光泽, 且颗粒尺寸增大, 这是因为在退火过程中, 粉末颗粒在较高温度下, 原子扩散速度提高, 使邻近颗粒逐步扩散黏结, 提高了合金化程度, 消除部分缺陷, 同时使粉末颗粒增大。

Co、Cr、Ni 粉末颗粒在整个机械合金化过程中, 反复不断地发生着粉末颗粒挤压变形—冷焊—破碎—再挤压变形的过程。球磨初期, 金属粉末颗粒塑性好, 硬度小, 在磨球-粉体-容器内壁之间强烈的碰撞作用之下, 此时粉末颗粒发生强烈的塑性变形, 使粉末颗粒尺寸不断减小 (球磨 10 min~20 h 阶段); 之后颗粒之间发生明显的冷焊和破碎作用, 促使粉末颗粒间尺寸变化, 元素间融合 (球磨 20~40 h 阶段); 最后, 在反复的冷焊和破碎作用下, 粉末颗粒尺寸整体变小且均匀化, 且形态趋于球形 (球磨 40~50 h 阶段)。

表 2 统计了各个球磨时间的颗粒尺寸, 发现了颗粒间先冷焊增大后又发生破碎作用的融合过程。在这个过程中, 各粉末颗粒间进行不断地成分融合, 粉末颗粒内部的缺陷也在不断增多, 这显著提高粉末颗粒的活性, 有利于后续烧结过程中各粉末元素颗粒的固态扩散烧结。由于球磨时间较长, 掺入了少量磨球和球磨罐的成分 ZrO_2 , 有关 ZrO_2 的影响会在后文中进行解释说明。

图 3 列出了 Co、Cr、Ni 金属粉末球磨 25 h 后颗粒表面高倍 SEM 形貌及 EDS 成分分析结果, 可以看到, 经过 25 h 的机械合金化处理, 粉末颗粒表面结合紧密, 明显呈现出层状结构, 研究表明粉末颗粒出现层片状结构是机械合金化的标志。图中灰色为基体材料, 少量白色为 Zr 的氧化物。对颗粒进行整体能谱分析, 发现 Ni 含量微高, Co 含量接近配比, Cr 的含量较低, 与设计的原子配比稍有差异, 这是由于各元素原始颗粒尺寸、硬度、熔点都不同, 机械合金化过程还未彻底完成 3 种金属元素的合金化, 这与 XRD 结果一致。

综上, 由于球磨过程难以彻底完成合金化过程, 而且随着球磨时间的延长杂质氧化问题会逐渐凸显, 结合 SEM 颗粒尺寸以及均匀化程度分析最终取球磨 25 h 的金属粉末为后续块体的原材料粉末。

表 1 CoCrNi 金属粉末在不同球磨时间下的晶粒尺寸和晶格应变

Table 1 Grain sizes and lattice strains of CoCrNi metal powder milled for different time

Time/h	Grain size, d/nm	Lattice strain, $\epsilon/\%$
10	16	0.09
20	11	0.123
25	9	0.132
30	10	0.136

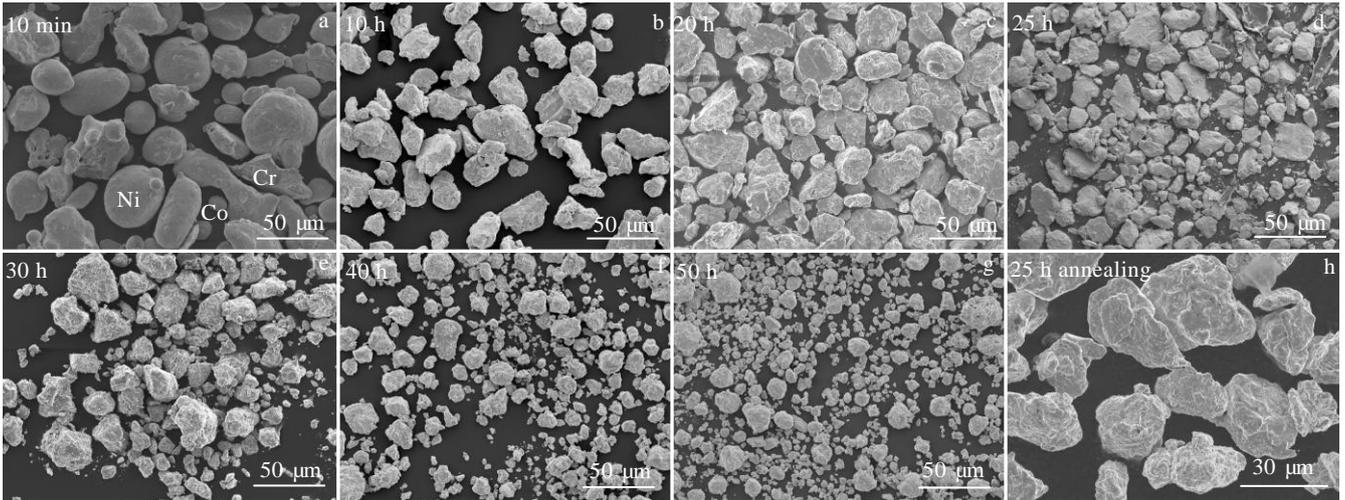


图 2 不同球磨时间 CoCrNi 的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of CoCrNi milled for different time: (a) 10 min, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 25 h, (e) 30 h, (f) 40 h, and (g) 50 h; (h) annealed after 25 h milling

表 2 不同球磨时间下的颗粒尺寸统计

Table 2 Statistics of particle size of powder milled for different time

Time/h	10	20	25	30	40	50
Size/ μm	5.4~41.2	2.5~43.2	0.7~28.0	0.7~35.2	0.5~21.7	0.3~14.6

2.3 块体的相组成和微观组织

将球磨 25 h 后的粉末经冷压成形后, 采用真空烧结和放电等离子烧结 (SPS) 2 种方法进行制备。同时,

退火后的球磨粉末 (球磨 25 h) 经冷压成形后, 也经真空烧结获得块体样品。图 4 即为经不同方法烧结得到的 CoCrNi 中熵合金块体样品 (真空烧结、退火后真空烧结和 SPS 放电等离子烧结) 的 XRD 图谱。从图中可以明显看到, 3 种合金样品其相结构均为 fcc 单相固溶体结构。与球磨 25 h 的原料金属粉末相比, 块体样品中并未发现有 bcc 相, 说明少量 bcc 相在烧结过程发生了相变, 最终消失。这可能是由于机械合金化过程中, 粉末颗粒形成亚稳态过饱和固溶体的结果。

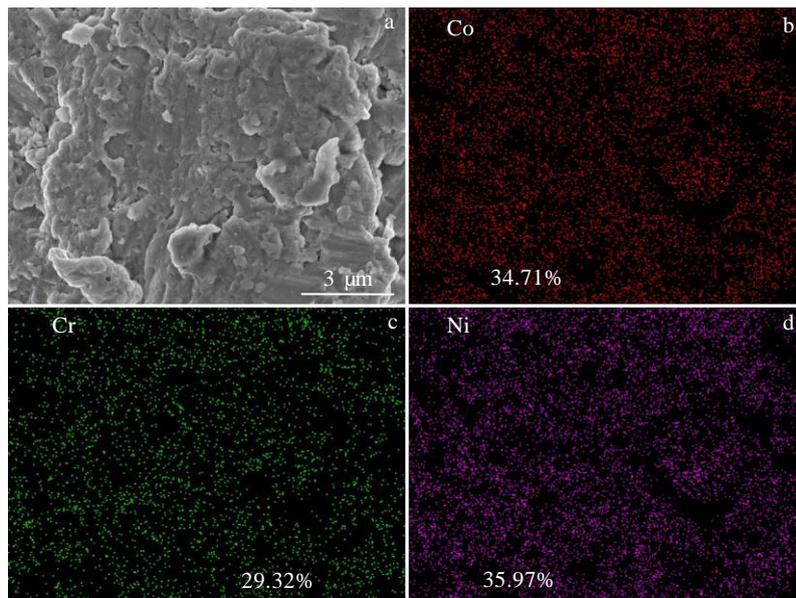


图 3 MA25 h CoCrNi 的 SEM 形貌及 EDS 面扫描

Fig.3 SEM morphology (a) and EDS element mappings of Co (b), Cr (c) and Ni (d) for MA25 h CoCrNi

比较后还可以发现, SPS 烧结样品的衍射峰更加尖锐, 说明合金结晶度很高, 这种峰强的显著增加可能是由烧结时的高温促进晶粒长大引起的。同时衍射峰整体靠左偏移, 在局部放大图中也看到 SPS 的主强峰最靠左。这可能是因为粉末在机械合金化过程中被充分活化, 球磨后的粉末获得了较高的位错密度和晶界面积, 使得粉末内部储存了大量的能量, 降低了烧结过程所必须的活化能, 使粉末可以在高温下以较快的扩散速率完成烧结。即整个烧结过程在很短的时间内完成, 粉末中的能量来不及释放, 晶格畸变严重, 从而造成衍射峰左移。相比之下, 高真空烧结过程相对温和, 前期经过冷压成型, 在粉末压片之后, 颗粒间达到原子引力级别的数目是有限的^[19], 尤其是冷压, 所以后续需要更大的能量才能完成烧结过程, 即烧结必须在足够的高温下, 并保证足够长时间的保温。相较于 SPS 方法, 真空烧结能量较低, 烧结不够完全, 所以衍射峰靠右, 结晶程度也相比 SPS 要弱一些。退火烧结样品的 XRD 主峰位于两者的中间, 这是由于粉末经过退火处理, 消除了部分内部缺陷, 原料粉末已经有更多部分完成了合金化, 前期原料粉末的形貌图也证明了这一结论, 因此, 在同样的真空烧结工艺下, 退火烧结后的样品无论是结晶度还是峰强方面都高于真空烧结。

图 5 是 3 种 CoCrNi 中熵合金的扫描电镜 (BSE) 照片, 从图中可以看出, 经过真空烧结的 2 种合金均具有一定的孔隙结构, 且孔隙结构分布均匀, 相对而言, 退火后再烧结块体样品的孔隙通道更宽, 表现出更好的连通性。经过测量计算可知 (表 3), 退火烧结块体的密度为 5.6877 g/cm³, 真空烧结块体的密度为 6.5671 g/cm³, SPS 烧结块体最为致密, 其密度为 7.8620 g/cm³。取 CoCrNi 中熵合金的理论密度为 8.247 36 g/cm³, 经过换算可知, 这 3 种块体 CoCrNi

中熵合金的孔隙率分别为: 31.04%、20.37% 和 4.66%。同时, 从图中还可以看出 3 种样品的组织呈现出固溶体组织特点, 都为单相 fcc 结构, 3 种金属原子都几乎均匀地分布在合金中, 这与 XRD 结果一致。对比图 5a、5b 和 5c 发现传统真空烧结的晶粒尺寸明显大于 SPS 烧结块体的晶粒尺寸。观察后还发现只在 SPS 烧结样品中发现有少量白色相, 如图中所示, 经过 EDS 分析发现该白色相为前期工艺引入的少量杂质 ZrO₂, 可以发现 ZrO₂ 与基体很好地融合在一起, 考虑到其硬度较高, 会对合金起到一定的强化作用。

对不同烧结体进行 EDS 能谱分析发现, 浅灰色基体内 Co、Cr、Ni 3 种元素均匀分布, 即 3 种元素几乎以 1:1:1 的比例均匀分布在合金中。同时, 对于 3 种块体样品都发现同一个现象, 即 Cr 含量相对来说都稍高于其他 2 种金属, 而 Ni 的含量也低于名义成分, 尤其在 SPS 和退火烧结中更加明显, 可能是因为这 2 种烧结方式能量较高, 而 Cr 的熔点高于其他元素, 自扩散系数较低, 在较高的能量下 Co、Ni 进行了良好的合金化, Cr 只能初步附着在其表面, 造成 Cr 含量偏高。

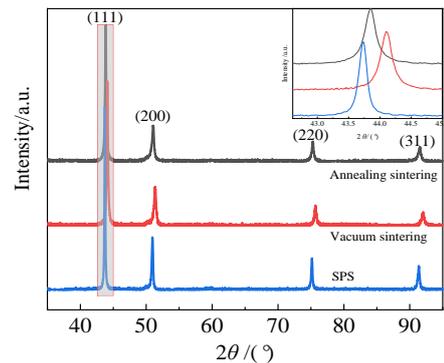


图 4 不同烧结方式 CoCrNi 块体 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of CoCrNi bulk by different sintering methods

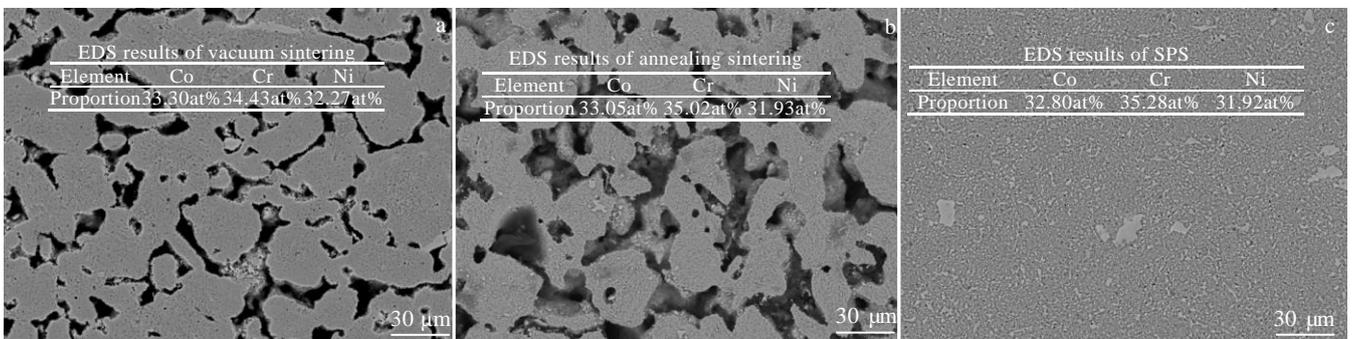


图 5 不同烧结方式下烧结体的 BSE 像以及 EDS 分析结果
Fig.5 BSE images and EDS composition analysis of sintered bodies by different sintering methods: (a) vacuum sintering, (b) annealing sintering, and (c) SPS

表 3 不同烧结工艺块体的力学性能

Table 3 Mechanical properties of blocks with different sintering processes

Process	Elastic modulus/ GPa	Porosity/%	Yield strength/MPa	Compressive strength/MPa	Elongation/ %	Hardness, HV/MPa	Density/g cm ⁻³
SPS	12.17	4.66	793.72	2772	61.08	3910.2	7.8620
Vacuum sintering	4.25	20.37	285.23	651	27.08	1205.4	6.5671
Annealing sintering	6.57	31.04	279.28	932	35.97	1662.08	5.6877
MA+SPS ^[12]	-	-	652	-	25.9	-	-

2.4 力学性能

图 6 为采用不同方法烧结获得的 3 种 CoCrNi 中熵合金的压缩应力-应变曲线。可以看出, 3 种样品均表现出塑性材料典型的 4 个阶段压缩特征, 即线弹性阶段、屈服阶段、强化阶段和断裂。表 3 所示为 3 种块体样品的力学性能对比。其中 SPS 烧结后的样品表现出最好的力学性能, 弹性模量达到 12.17 GPa, 屈服强度在 793.72 MPa, 抗压强度高达 2772 MPa, 延伸率也高达 61.08%。比较发现, SPS 烧结后样品的屈服强度分别是退火烧结和真空烧结样品屈服强度的 2.84 倍和 2.78 倍, 抗压强度分别是退火烧结和真空烧结样品抗压强度的 2.97 倍和 4.26 倍, 而且延伸率也远大于传统真空烧结, 分别是退火烧结和真空烧结样品延伸率的 1.70 倍和 2.26 倍。这是因为 SPS 烧结后样品致密性最好, 孔隙率最低, 只有 4.66%, 因此表现出最佳的力学性能。相对而言, 因为具有较大的孔隙率, 采用真空烧结方法制备的 2 种合金的力学性能则较低。

真空烧结制备的 2 种 CoCrNi 中熵合金也表现出不同的力学特点。相比于真空烧结, 退火烧结的弹性模量较大为 6.57 GPa, 是真空烧结的 1.55 倍, 屈服强度为 279.28 MPa, 2 种烧结方式的烧结体屈服强度相当, 但其延伸率为 35.97%, 明显大于直接真空烧结的延伸率 27.08%, 说明退火过程改善了 Co、Cr、Ni 金属粉末的特性, 粉末缺陷消失, 从而使烧结出的块体性能得到提高。从热力学角度看, 粉末烧结是系统自由能减小的过程, 整个烧结过程, 各粉末颗粒接触面上发生的量与质的变化以及烧结体内孔隙的球化与缩小等过程都是以物质迁移为前提, 烧结温度对各元素迁移有很大的影响。而 SPS 烧结是利用放电等离子体提供的高活性进行烧结, 属于热压成型, 主要优势是升温速度快、较低的烧结温度和烧结时间短、加热均匀。从而抑制了烧结过程中的晶粒长大, 保持了原始颗粒的微观结构, 从本质上提高了烧结体的性能。其他 2 种样品均采用高真空烧结, 烧结前采用冷压成型, 相较而言, 烧结能量比 SPS 方法要低, 所以性能

较 SPS 烧结要差。而退火后的粉末应力减少、缺陷消失, 虽然粉末颗粒中的晶粒会长大, 但是颗粒间的结合能较低, 因此退后粉末中各元素在烧结过程中更易扩散完成结合, 而粉末压缩成型经烧结后, 烧结体的强度随着粉末颗粒间联结强度的增大而增大^[22], 所以最终退火后的烧结样品表现出更好的力学性能。

表 3 中同时列出了 3 种合金的硬度值, 可以看到 SPS 材料的硬度 (维氏硬度) 最佳, 为 3910.2 MPa, 退火烧结的次之, 直接真空烧结的硬度最低只有 1205.4 MPa。对比已有的 MA 和 SPS 烧结 CoCrNi 中熵合金拉伸屈服强度^[12], 发现本研究通过 SPS 制备的高熵合金性能更加优异, 原因在于本研究 SPS 烧结温度更高, 且原料粉末在烧结之前经过了充分球磨, 粉末间黏结更加致密。

3 种高熵合金都具有一定的孔隙结构, 从表 3 可知它们各自的孔隙率分别为 4.66%、20.37% 和 31.04%, 而孔隙率是影响材料性能的重要因素。图 7 为不同孔隙率的 3 种样品其力学性能 (包括弹性模量和屈服强度, 抗压强度、延伸率和硬度) 随各自孔隙率的变化关系图。从图中可以看出, 各个力学指标基本不随孔隙率的增加呈现规律性变化, 即孔隙率不是影响高真

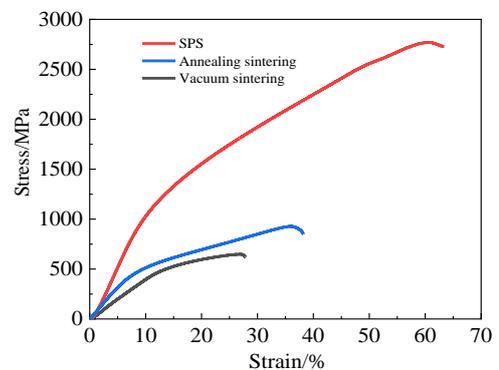


图 6 不同烧结工艺得到的 CoCrNi 块体压缩应力-应变曲线
Fig.6 Compressive stress-strain curves of CoCrNi bulk obtained by different sintering processes

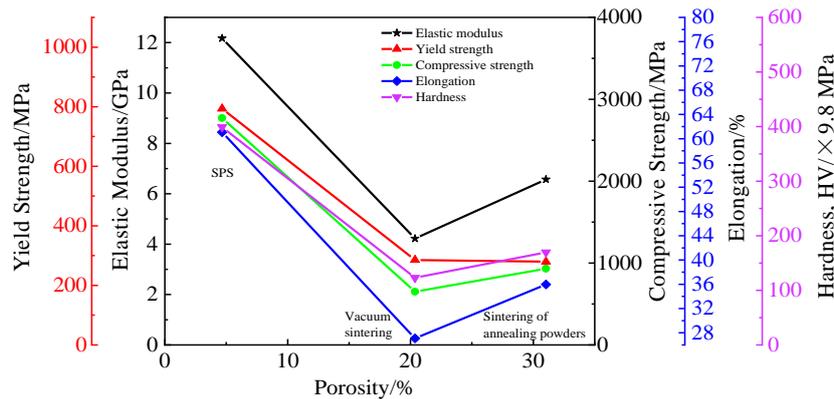


图7 3种 CoCrNi 中熵合金力学性能与孔隙率关系图

Fig.7 Relationships between mechanical properties and porosity of three CoCrNi medium entropy alloys

空烧结的力学指标的最主要因素，而孔壁材料本身的组织结构应该是其力学性能的主要影响因素。

综上可知，不同的烧结制备方法和粉末原料的特性都会影响块体成品的组织结构和力学性能，为调控 CoCrNi 中熵合金的力学性能，与其它烧结方法相比，SPS 在实现 HEAs 快速低温烧结方面更具潜力，同时合金最终的性能可以通过选取合适的球磨工艺参数和烧结参数进行调控。

3 结论

1) CoCrNi 高熵合金粉末在球磨 25 h 后基本完成合金化，并形成了以 fcc 为主结合少量 bcc 结构的简单固溶体。随着球磨时间的延长，原料粉末尺寸逐渐减小，形状逐渐从不规则转变为球形或近球形颗粒。

2) 经过 1200 °C 的高真空烧结和 SPS 烧结后，HEAs 粉末中过饱和 bcc 结构发生相变，变为 fcc 相。相较而言，SPS 烧结衍射峰更强，结晶度更高，且烧结的块体致密度更大。

3) 对比不同烧结工艺，SPS 烧结体具有优异的力学性能，压缩屈服强度达到 793.72 MPa，极限抗压强度在 2772 MPa，而且具有良好的塑性，维氏硬度也达到 3910.2 MPa，而退火烧结或者直接真空烧结其各方面性能都远远小于 SPS 烧结，退火提高了材料的延伸率但屈服强度有所降低，与其它烧结方法相比，SPS 在实现 HEAs 快速低温烧结方面具有潜力。

参考文献 References

[1] Cantor B, Audebert F, Galano M *et al. Journal of Materials Research*[J], 2006, 21: 823
 [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299

[3] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
 [4] Couzini é J P, Senkov O N, Miracle D B *et al. Data in Brief*[J], 2018, 21: 1622
 [5] Huang H L, Wu Y, He J Y *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(30): 1
 [6] Jiang Suihe, Wang Hui, Wu Yuan *et al. Nature*[J], 2017, 544(7651): 460
 [7] Shao C W, Zhang P, Zhu Y K *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 134: 128
 [8] Jin K, Lu C, Wang L M *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 119: 65
 [9] Qiu Xingwu. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 555: 246
 [10] Zhang Yong, Zuo Tingting, Tang Zhi *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
 [11] Fu Zhiqiang, Jiang Lin, Wardini Jenna L *et al. Science Advances*[J], 2018, 4(10): 8712
 [12] Moravcik Igor, Cizek Jan, Kovacova Zuzana *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 701: 370
 [13] Gludovatz Bernd, Hohenwarter Anton, Thurston Keli V S *et al. Nature Communications*[J], 2016, 7(1): 10 602
 [14] Zhu Dezhi(朱德智), Wu Jipeng(吴吉鹏), Liu Shiwen(刘是文). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3875
 [15] Praveen S, Bae Jae Wung, Asghari-Rad Peyman *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 734: 338
 [16] Qi Peibu(漆陪部), Liang Xiubing(梁秀兵), Tong Yonggang(仝永刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2623
 [17] Chang Haitao(畅海涛), Huo Xiaofeng(霍晓峰), Li Wanpeng(李

- 万鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3633
- [18] Feng Yueming(冯月明), Yao Baisheng(姚百胜), Bi Taifei(毕台飞) *et al. Welded Pipe and Tube*(焊管)[J], 2021, 44(1): 25
- [19] Peng Y B, Zhang W, Mei X L *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101 009
- [20] Fan Yuhu, Zhang Yunpeng, Guan Hongyan *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(6): 1127
- [21] Liu Yong(刘咏), Cao Yuankui(曹远奎), Wu Wenqian(吴文倩) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 2155
- [22] Ruan Jianming(阮建明), Huang Peiyun(黄培云). *Principle of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 246

Effect of Sintering Methods on Microstructure and Mechanical Properties of CoCrNi Medium Entropy Alloy

Zhang Chao¹, Liu Jie², Wang Xiaohua², Ma Shengguo¹, Wang Zhihua¹

(1. College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Aeronautics and Astronautics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: CoCrNi medium entropy alloy raw material powder was prepared by mechanical alloying ball milling, in combination with spark plasma sintering or high vacuum sintering to prepare CoCrNi medium entropy alloy. The effects of milling time and annealing on the morphology, particle size and phase structure of CoCrNi medium entropy alloy powder were studied. The microstructure and mechanical properties of the alloy blocks prepared by different sintering methods were studied. The results show that with the extension of milling time, the particle size of each elemental powder decreases and gradually merges. After milling for 25 h, the raw powder is mainly fcc solid solution structure, with a small amount of bcc phase. In the subsequent sintering process, a small amount of bcc phase changes, and only fcc phase structure exists in the structure. The elastic modulus of the annealed sample is 6.57 GPa, which is 1.55 times of that of the vacuum sintered sample. The yield strength of the annealed sample is 279.28 MPa, which is equivalent to that of the vacuum sintered sample. The elongation of the annealed sample is 35.97%, which is significantly higher than that of the direct vacuum sintered sample. The SPS sintered bulk alloy has a yield strength of 793.72 MPa, a plastic strain of 61.08%, and a Vickers hardness of 3910.2 MPa. Compared with the other two sintering methods, SPS has more potential in realizing rapid low temperature sintering of HEAs.

Key words: high entropy alloy; powder metallurgy; mechanical alloying; organization structure; mechanical properties

Corresponding author: Wang Zhihua, Ph. D., Professor, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: wangzh@tyut.edu.cn