

# CoFeNi系高熵合金机械合金化过程的研究

赵雅芳<sup>1</sup>, 孟祥然<sup>1</sup>, 郭晓影<sup>1</sup>, 申梓傲<sup>1</sup>, 牛也<sup>2</sup>

<sup>1</sup>辽宁科技学院冶金与材料工程学院, 辽宁 本溪

<sup>2</sup>湖南华菱涟源钢铁有限公司, 湖南 娄底

收稿日期: 2024年5月10日; 录用日期: 2024年6月18日; 发布日期: 2024年6月27日

## 摘要

为了研究CoFeNi系高熵合金的机械合金化过程, 采用300 r/min, 40 h的机械球磨法(MA)+1000℃的热压等离子烧结工艺(SPS)制备了CoFeNi、CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>高熵合金粉体和块体。通过X衍射分析仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等测试手段, 研究CoFeNi系合金物相和显微组织。球磨40 h后CoFeNi合金为FCC相, CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>为FCC + 少量BCC相。SPS烧结后, CoFeNi合金仍然为FCC相, 而CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>合金中部分FCC相转变为BCC相, 合金中BCC相含量高于粉体合金。

## 关键词

高熵合金, 机械合金法, 放电等离子烧结

# Research on the Mechanical Alloying Process of CoFeNi System High-Entropy Alloys

Yafang Zhao<sup>1</sup>, Xiangran Meng<sup>1</sup>, Xiaoying Guo<sup>1</sup>, Ziao Shen<sup>1</sup>, Ye Niu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Metallurgy and Materials Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Benxi Liaoning

<sup>2</sup>Hunan Valin Lianyuan Iron and Steel Co. Ltd., Loudi Hunan

Received: May 10<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jun. 18<sup>th</sup>, 2024; published: Jun. 27<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In order to study the mechanical alloying process of CoFeNi system high entropy alloys, CoFeNi, CoFeNiAl<sub>0.5</sub> and CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> high entropy alloy powders and lumps were prepared by mechanical ball milling (MA) + hot press plasma sintering (SPS) process at 300 r/min for 40 h. The alloy

powders and lumps were prepared by X diffraction analyzer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The physical phase and microstructure of CoFeNi alloys were investigated by X diffraction analyzer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and other testing methods. The CoFeNi alloy was in FCC phase after ball milling for 40 h, and the CoFeNiAl<sub>0.5</sub> and CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> were in FCC + few BCC phase. After SPS sintering, the CoFeNi alloy was still in FCC phase, and some of the FCC phases in CoFeNiAl<sub>0.5</sub> and CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> alloys were transformed into BCC phase. The content of BCC phase in the alloys is higher than that in the powder alloys.

## Keywords

High Entropy Alloys, Mechanical Alloying, Discharge Plasma Sintering

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

多主元高熵合金是叶均蔚教授提出的新型合金体系[1],高熵合金的概念是含有五种以上的主要元素,每种元素质量分数在 5%~35% 并且元素的混合比例接近等摩尔比的合金[2]。高的混合熵和独特又简单的晶体结构决定了高熵合金有着区别于合金的某些良好性能,使得高熵合金在很多领域中都有着广阔的应用前景。例如其优异的力学性能以及高熔点,使得高熵合金在刀具材料方面有着良好的发展前景[3];特有的高熵效应和迟滞扩散效应在高熵合金被用作填充材料时发挥了至关重要的作用[4];还有其优异的耐腐蚀、耐高温、耐磨性、磁特性等性能,使高熵合金已成功被应用到焊接领域[5]、核工业[6]和航空航天领域[7]等。但截止目前,针对高熵合金的研究的深度和广度远远不及对于传统合金的研究,高熵合金的规模化生产仍然难以实现,合金制备工艺存在诸多亟待解决的难题。

经过多年的研究投入,高熵合金被划分为几种不同的体系,以 Cr、Fe、Co 和 Ni 等过渡族元素为主[8][9][10]高熵合金是重要的研究内容之一,CoFeNi 系高熵合金是典型的 FCC 相固溶体合金,塑性和拉伸性能优异[11]。优化制备工艺、添加金属或非金属和热处理等都能大幅提升 CoFeNi 系高熵合金的性能。齐兆鑫等[12]采用真空电弧熔炼炉制备了 Al<sub>x</sub>CoFeNi<sub>2</sub>V<sub>0.5</sub> ( $x = 0 \sim 1$ )高熵合金。研究发现,Al 元素的加入可以影响高熵合金中的相平衡,改变其相比例和相稳定性。随着 Al 含量的不断增加,合金中部分 FCC 转变为 BCC 相,与此同时合金的强度、硬度等也有不同程度的增强。高炜等[13]采用真空电弧法 FeCoNiAlCr<sub>x</sub> ( $x = 0 \sim 0.8$ )系高熵合金,研究发现, Cr 元素能够促进单相固溶体结构转变为 BCC + FCC 双相,合金晶粒尺寸变小,合金的抗拉强度从 1500 MPa 增大到 2460 MPa,延展率由 13.56% 增至 64%。魏婷等[14]采用机械合金法制备了 AlFeCrCoNi 高熵合金粉体,结果表明,球磨时间越长,晶粒尺寸越小,稳定时晶粒尺寸约为 34 Å,球磨到 60 h 时,粉体颗粒接近球形。本研究在 CoFeNi 系高熵合金的基础上,逐渐添加 Al、Cr 种元素,探究 CoFeNi 系高熵合金的机械合金化过程,为高熵合金成分设计提供一定的研究思路。

## 2. 试验方法

实验所用的金属粉体为纯度大于 99.9%,且颗粒尺寸均小于 25 μm 的粉体材料。选择 CoFeNi 系高熵合金作为研究对象,在 CoFeNi 合金基础上逐渐加入 Al、Cr 二种金属,制备出 CoFeNi、CoFeNiAl<sub>0.5</sub>、CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> 三种合金粉体。利用公式 1 计算合金的混合熵,计算结果如表 1 所示,随着组成元素的增加,合金的混合熵( $\Delta S_{\text{mix}}$ )从 1.10 R 增加至 1.56 R。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (1)$$

其中,  $R$  为摩尔气体常数,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $n$  为高熵合金元素数量;  $C_i$  为第  $i$  个组元的含量(at.%)。

**Table 1.** Mixing entropy of high entropy alloys (J/mol·K)

**表 1.** 高熵合金的混合熵 (J/mol·K)

Alloy	CoFeNi	CoFeNiAl <sub>0.5</sub>	CoFeNiAl <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub>
$\Delta S_{\text{mix}}$	1.10 R	1.35 R	1.56 R

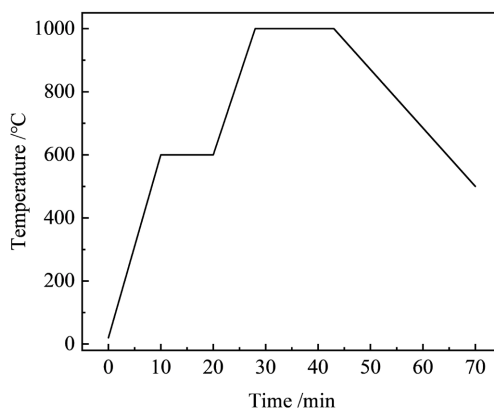
表 2 为三种高熵合金的元素质量配比, 采用精确度为 0.1 mg 的 FA2004 电子天平称量金属粉体的质量。将金属粉加入 F-P4000E 行星式球磨仪中, 进行机械合金化。磨球为直径 3 mm 和 5 mm 硬质不锈钢球, 质量比为 1:1, 球料比为 5:1。球磨气氛为高纯氩气, 转速为 300 r/min, 球磨时间为 40 h。分别在 0 h、4 h、10 h、20 h、30 h、40 h 时, 取出合金粉末, 使用蔡司 EVO-18 扫描电子显微镜(SEM)和布鲁克 ADVANCE D8 型 X 射线衍射分析仪对合金粉末进行颗粒形貌和物相分析。

**Table 2.** Masses of alloy constituent elements (g)

**表 2.** 合金元素质量配比表(克)

Alloy	Fe	Co	Ni	Al	Cr	Total mass
CoFeNi	6.44	6.78	6.78			20.00
CoFeNiAl <sub>0.5</sub>	5.97	6.29	6.29	1.44		20.00
CoFeNiAl <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub>	5.25	5.53	5.53	1.26	2.44	20.00

使用 10 目的标准筛将磨球和球磨 40 h 的合金粉末分开, 将合金粉末放置在 SPS-100T-20-III 放电等离子热压烧结炉中烧结成直径为 30 mm 圆柱形块体。烧结过程中保持恒定压力为 1 t, 烧结工艺如图 1 所示, 经 10 min 从室温升到 600°C, 保温 10 min; 再经 8 min 升温到 1000°C, 保温 15 min 后冷却到室温, 烧结过程如图 1 所示。



**Figure 1.** Hot press plasma sintering process

**图 1.** 热压等离子烧结过程

依次使用 240 Cw、600 Cw、800 Cw、1000 Cw、1200 Cw、1500 Cw、2000 Cw 的金相砂纸对合金试样进行预磨, 再对合金表面进行抛光后, 通过 XRD 测试分析合金物相。使用稀释的王水对金相试样进行腐蚀后, 通过 SEM 和 EDS 测试分析合金显微组织。

### 3. 试验结果

#### 3.1. 机械合金化过程中粉体形貌

CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> 合金粉末球磨不同时间的显微形貌图如图 2 所示。在 0 h 的显微形貌图中可以根据各元素颗粒的形状及大小区别出不同的元素，每个元素颗粒之间十分松散，且粒子尺寸均小于 25 μm；经 4 h 的球磨后，颗粒尺寸变化不大，有些地方仍然能看出清晰且完整的元素颗粒；球磨 10 h 时，合金粉末发生团聚现象，但仍有少量完整的元素颗粒，整体颗粒尺寸略微变小，大约在 15 μm 左右；球磨时间达到 20 h 时，颗粒尺寸仍有略微的减小，颗粒的团聚现象持续发生，已看不到清晰完整的元素粒子；球磨至 30 h 时，颗粒呈现较为规则的块状，颗粒的平均尺寸不超过 10 μm；球磨时间达到 40 h 时，颗粒呈碎片状和球形，达到元素合金化的目的，且颗粒平均尺寸在 10 μm 左右。

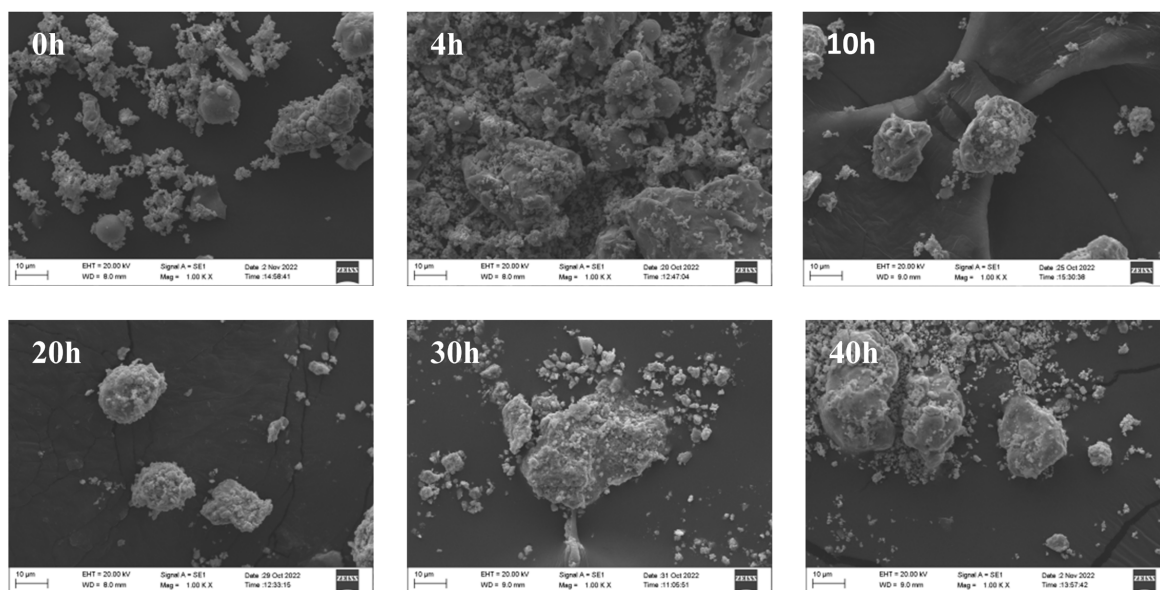


Figure 2. Micro-morphology of CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> alloy powder during mechanical alloying process

图 2. 机械合金化过程中 CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> 合金粉末显微形貌

#### 3.2. 合金物相

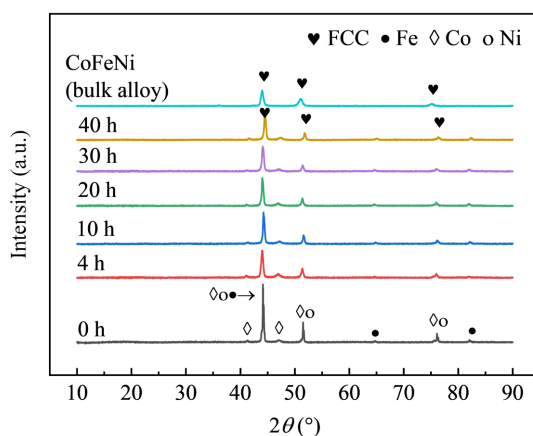


Figure 3. XRD spectrum of CoFeNi alloy powder and after sintering

图 3. CoFeNi 合金粉体和烧结后的 XRD 谱图

图3是CoFeNi合金粉末在不同球磨时间以及烧结后块体合金的XRD谱图。在0 h的谱图中，可以清晰的观察到Fe、Co、Ni三个元素的衍射峰；经过4 h的球磨， $2\theta = 44.1493^\circ$ 、 $51.5171^\circ$ 和 $76.1154^\circ$ 的峰强度急剧减弱，说明球磨使三种金属元素开始趋于合金化；随着球磨时间的增加，三个主要衍射峰的强度持续降低并逐渐变宽，晶粒逐渐细化；球磨至40 h时，存在晶面指数为(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)三个衍射峰，说明此时球磨到40 h的CoFeNi合金粉末只存在FCC固溶体相。

CoFeNiAl<sub>0.5</sub>合金粉末在球磨过程及烧结后块体合金的XRD谱图如图4所示。在0 h时，依次可以观察到Al、Co、Ni、Fe四种金属的衍射峰；经过4 h的球磨，峰强减弱；随着球磨时间增加到40 h，衍射峰的强度依次降低，最后形成三个FCC的衍射峰和一个BCC的衍射峰，说明球磨至40 h时CoFeNiAl<sub>0.5</sub>合金粉末存在FCC + BCC双相。烧结后主峰FCC相转变成FCC + BCC的双主峰，其原因可能是Al元素原子半径较大，在合金化的过程中使FCC相产生了较大晶格畸变和晶格畸变能，放电等离子烧结后，一些畸变较大的亚稳态的FCC相便转变为稳定的BCC相。

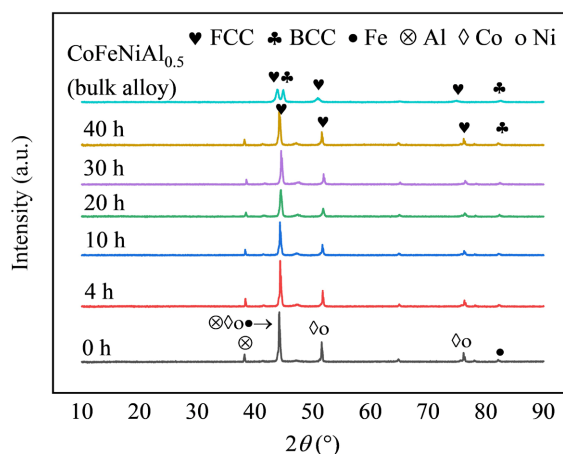


Figure 4. XRD spectrum of CoFeNiAl<sub>0.5</sub> alloy powder and after sintering  
图4. CoFeNiAl<sub>0.5</sub>合金粉末和烧结后的XRD谱图

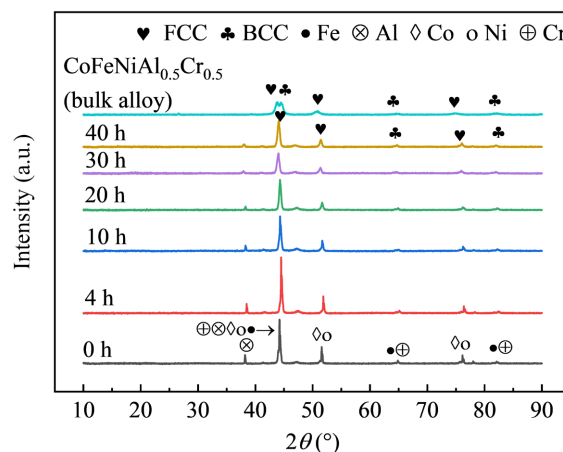


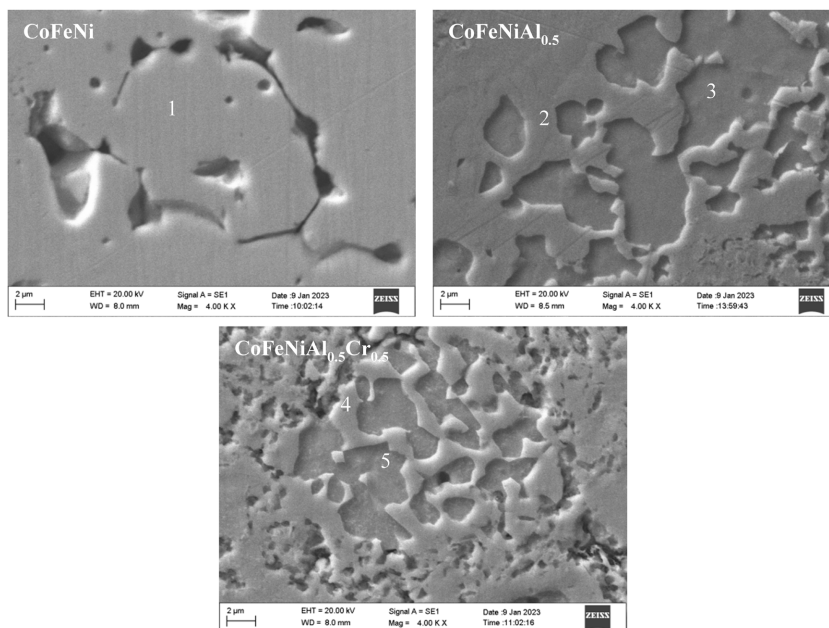
Figure 5. XRD spectrum of CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> alloy powder and after sintering  
图5. CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>合金粉末在不同球磨时间的XRD图谱

CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>合金粉末在不同球磨时间及烧结后块体合金的XRD图谱如图5所示。在0 h时，可以观察到Al、Co、Ni、Fe和Cr五种组成合金的金属元素的衍射峰；随着球磨时间的增加，衍射峰强度

逐渐减弱,宽度变宽,球磨使颗粒经过碰撞、冷焊后细化;球磨至 40 h 时,可以观察到三个 FCC 相和两个 BCC 相的衍射峰,说明此时合金系统形成了以 FCC 为主相, BCC 为次相的双相固体结构;烧结后部分 FCC 相转变为 BCC 相。

### 3.3. 合金显微组织

三种块体高熵合金的显微组织形貌如图 6 所示。结合表 3 中对标注区的 EDS 分析结果,可知 CoFeNi 合金由 Co-Cr-Fe 形成的 FCC 相组成; CoFeNiAl<sub>0.5</sub> 和 CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> 合金包含两种不同的组织,耐腐蚀区为富 Fe-Co-Cr 相,凹陷区域为富 Al-Ni 相。在高熵合金中, FCC 相通常比 BCC 相耐腐蚀性更好,结合 XRD 的分析结果可以推断出富 Fe-Co-Cr 相的耐腐蚀区为 FCC 相,富 Al-Ni 相的凹陷区域为 BCC 相。



**Figure 6.** Microstructure morphology of high-entropy alloys  
**图 6.** CoFeNi 系高熵合金组织显微形貌

各元素占合金的原子百分比与名义成分相差无几,说明烧结成块体后合金化完全,且成分分布较为均匀。值得一提的是,在 CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub> 合金中存在 Cr 元素的偏聚,造成这种现象的原因是 Cr 元素的熔点高于组成该合金的其他元素(1857℃),扩散系数最低,合金化速率最慢,所以在合金化的过程中少部分的 Cr 元素并未充分合金化并且固溶到新相中。

**Table 3.** Results of EDS analyses of the labelled areas in Figure 6 (atomic percent)

**表 3.** 图 6 中标注区的 EDS 分析结果(原子百分比)

Zone	Co	Fe	Ni	Al	Cr
1	36.76	37.45	25.79		
2	37.59	22.19	27.87	12.35	
3	25.66	14.44	32.35	27.55	
4	38.52	11.81	31.28	14.91	3.48
5	20.19	4.70	40.99	30.37	3.76

## 4. 分析与讨论

图7为烧结后块状高熵合金的XRD图谱。由图7可知，CoFeNi合金只存在FCC相；随着元素的增加，CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>两种合金的组织由FCC+BCC双相组成。对比合金烧结前后的XRD图谱发现，CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>高熵合金粉末在烧结过程中分别都发生了不同程度的相变，分别在 $2\theta = 44.8898^\circ$ 和 $2\theta = 44.4806^\circ$ 处生成了一个BCC衍射峰，且FCC衍射峰的强度都有大幅度减小。SPS烧结过程使合金中的部分FCC相转化成BCC相。

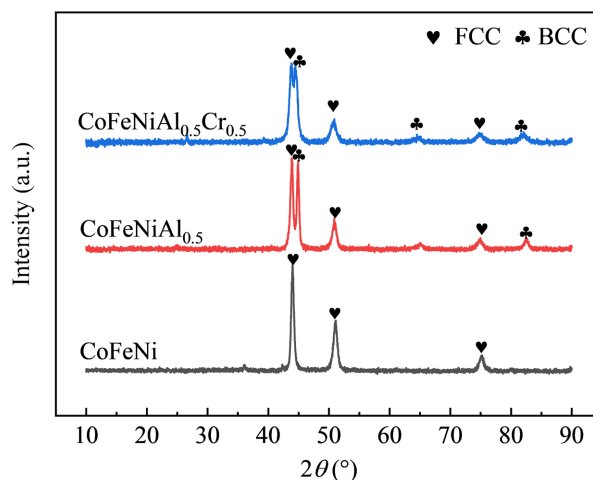


Figure 7. XRD spectrum of the sintered alloys

图7. 烧结后合金的XRD图

加入Al元素后，采用MA法制备的CoFeNiAl<sub>0.5</sub>合金中出现少量BCC相；继续加入Cr元素后，CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>中BCC相数量增加。在SPS烧结后，CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>合金的XRD谱图中出现新的BCC相主峰。综合上述分析可知，机械合金法制备CoFeNi系高熵合金时，加入Al、Cr元素能够促进BCC相和亚稳态FCC相形成，经过SPS烧结，亚稳态FCC相转变为BCC相。

## 5. 结论

采用MA+SPS工艺制备CoFeNi、CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>高熵合金，对机械合金化过程中合金粉体的物相、显微形貌以及烧结后的组织进行分析，探求高熵合金的合金化机制。

球磨40h后，CoFeNi三元高熵合金只存在FCC单相，CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>是以FCC为主相、BCC为次相的固溶体结构。随着Al、Cr元素的加入，合金混合熵增加，BCC相含量逐渐增加。SPS烧结使块状CoFeNiAl<sub>0.5</sub>和CoFeNiAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>合金中的部分FCC相转化成BCC相，BCC相含量高于合金粉体。

## 基金项目

辽宁省教育厅基本科研项目，项目编号：LJKQZ20222305；辽宁科技学院大学生创新创业训练计划项目“菱镁矿增强Al<sub>0.5</sub>CoCr<sub>0.5</sub>FeNiSi<sub>0.5</sub>高熵合金的研究”，项目编号：202311430112。

## 参考文献

- [1] Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., *et al.* (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>

- [2] Varalakshmi, S., Kamaraj, M. and Murty, B.S. (2008) Synthesis and Characterization of Nanocrystalline AlFe-TiCrZnCu High Entropy Solid Solution by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, **460**, 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>
- [3] Chen, Y., Hu, Y., Hsieh, C., Yeh, J. and Chen, S. (2009) Competition between Elements during Mechanical Alloying in an Octonary Multi-Principal-Element Alloy System. *Journal of Alloys and Compounds*, **481**, 768-775. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.087>
- [4] Tong, C., Chen, M., Yeh, J., Lin, S., Chen, S., Shun, T., *et al.* (2005) Mechanical Performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**, 1263-1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
- [5] Li, B.S., Wang, Y.P., Ren, M.X., Yang, C. and Fu, H.Z. (2008) Effects of Mn, Ti and V on the Microstructure and Properties of AlCrFeCoNiCu High Entropy Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **498**, 482-486. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.08.025>
- [6] Chen, M., Lin, S., Yeh, J., Chen, S., Huang, Y. and Tu, C. (2006) Microstructure and Properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFe-NiTi<sub>x</sub> ( $x = 0-2.0$ ) High-Entropy Alloys. *Materials Transactions*, **47**, 1395-1401. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1395>
- [7] Praveen, S., Murty, B.S. and Kottada, R.S. (2012) Alloying Behavior in Multi-Component AlCoCrCuFe and NiCoCr-CuFe High Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **534**, 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.044>
- [8] Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U. and Ohyanagi, M. (2006) The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method. *Journal of Materials Science*, **41**, 763-777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
- [9] Zhou, Y.J., Zhang, Y., Wang, Y.L. and Chen, G.L. (2007) Solid Solution Alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with Excellent Room-Temperature Mechanical Properties. *Applied Physics Letters*, **90**, Article 181904. <https://doi.org/10.1063/1.2734517>
- [10] Zhang, K.B., Fu, Z.Y., Zhang, J.Y., *et al.* (2009) Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeNiTiAl<sub>x</sub> High-Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **508**, 214-219.
- [11] 李思念, 黄海鸿, 赵伦武, 等. 外加磁场对等离子熔覆 FeCoNiCr<sub>0.5</sub>B 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 机械工程学报, 2022, 58(13): 10.
- [12] 齐兆鑫, 梁卉, 赵延周, 等. Al 含量对 CoFeNi<sub>2</sub>V<sub>0.5</sub> 高熵合金微观组织和力学性能的影响[J]. 铸造, 2022, 70(9): 1047-1053.
- [13] 高炜, 余竹焕, 阎亚雯, 王晓慧, 刘旭亮, 杜伟. Cr 对 FeCoNiAlCr<sub>x</sub> 高熵合金组织与力学性能的影响[J]. 材料工程, 2023, 51(2): 91-97.
- [14] 魏婷, 陈建, 王兆强, 等. AlFeCrCoNi 高熵合金的机械合金化法制备及退火行为研究[J]. 西安工业大学学报, 2015, 35(2): 162-166+172.