

引用格式: 谢马冲, 杨坤, 李来平. CoCrFeMnNi 高熵合金组织与力学性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 627-636.

XIE M C, YANG K, LI L P. Research Progress on Microstructure and Mechanical Behavior of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy[J]. Materials China, 2024, 43(7): 627-636.

# CoCrFeMnNi 高熵合金组织与力学性能研究进展

谢马冲<sup>1,2</sup>, 杨坤<sup>2</sup>, 李来平<sup>1,3</sup>

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

(3. 西部宝德科技股份有限公司, 陕西 西安 710299)

**摘要:** 等原子比 CoCrFeMnNi 合金是目前研究最为深入的高熵合金之一, 具有许多超越传统合金的优异性能, 包括良好的室温塑性、稳定的相结构、优异的低温力学性能等, 具有巨大的发展潜力和广泛的应用前景。总结梳理了不同制备工艺下 CoCrFeMnNi 高熵合金的组织特点, 简要讨论了现有制备工艺的优缺点。重点分析论述了该合金的力学性能和变形行为, 主要包括各种强化手段对合金力学性能的影响规律, 以及合金在高温和低温下的力学性能和变形机制, 介绍了合金相稳定性的相关研究进展。最后探讨了限制该合金发展的主要问题, 对其未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 高熵合金; CoCrFeMnNi; 制备工艺; 力学性能; 相稳定性

**中图分类号:** TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)07-0627-10

## Research Progress on Microstructure and Mechanical Behavior of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy

XIE Machong<sup>1,2</sup>, YANG Kun<sup>2</sup>, LI Laiping<sup>1,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Western Baode Technology Co., Ltd., Xi'an 710299, China)

**Abstract:** Equiatomic CoCrFeMnNi alloy, one of the most widely studied high-entropy alloy, has many excellent properties beyond traditional alloys, including remarkable plasticity, stable phase structure, outstanding cryogenic mechanical properties, etc., which endow it with great development potential and extensive application prospects. The microstructure characteristics of the CoCrFeMnNi alloy fabricated by various fabrication methods were summarized, and the advantages and disadvantages of these fabrication methods were briefly discussed. The mechanical properties and deformation behaviors of the alloy were mainly analyzed, including the effects of different strengthening methods on the mechanical properties of the alloy and the mechanical properties and deformation mechanisms of the alloy at cryogenic temperature and high temperature. The research progress of the phase stability of the alloy was also introduced. Finally, the major problems restricting the development of the alloy were discussed, and the future development direction of the alloy was prospected.

**Key words:** high-entropy alloy; CoCrFeMnNi; fabrication method; mechanical properties; phase stability

## 1 前言

1995 年台湾学者叶均蔚首次提出等物质的量多主元合金概念, 并在 2004 年将它重新定义为高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs)<sup>[1]</sup>。与传统的单一主元合金设计理念不同, 高熵合金的设计理念基于多种主要成分, 通常含有至少 5 种元素, 每种元素的原子百分含量都在 5% 到 35% 之间<sup>[2]</sup>。颠覆性的成分设计理念, 为高熵合金

收稿日期: 2022-08-25 修回日期: 2022-12-01

基金项目: 陕西省青年科技新星项目(2021KJXX-75); 西北有色金属研究院种子创新专项(22FY2021)

第一作者: 谢马冲, 男, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 李来平, 男, 1974 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: llp0706@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208027

带来了独特的高熵效应、缓慢扩散效应、大晶格畸变效应和鸡尾酒效应,使高熵合金不但表现出了较高的力学性能、耐温性能和耐腐蚀性能,同时,在组织结构方面,更容易形成具有体心立方、面心立方或者密排六方结构的单相结构<sup>[3,4]</sup>。近年来,因其成分设计的灵活多变和所表现出的优异性能,高熵合金受到国内外研究人员的广泛关注,成为了当前金属材料领域的研究热点之一。

在已开发的高熵合金体系中,等原子比 CoCrFeMnNi 合金是最经典、研究最广泛,也是最有望率先实现工业化应用的高熵合金之一。该合金最早是由牛津大学的 Cantor 教授于 1981 年在研究多组元等原子比合金时,开发出的一种由 Co, Cr, Fe, Mn 和 Ni 这 5 种元素,以等原子比例组成的单相 FCC 高熵合金<sup>[5]</sup>。自此之后,因其简单的相结构、良好的高温相稳定性和优异的低温断裂韧性,CoCrFeMnNi 合金受到了国内外研究人员的广泛研究(近年来,随着高熵合金领域的不断发展,CoCrFeMnNi 合金这一名称也可指代非等原子比的一系列变体合金,本文中若无特殊说明则特指等原子比 CoCrFeMnNi 合金)。据统计,以 CoCrFeMnNi 高熵合金为研究对象的文献已超过 1500 篇,并且还在逐年增加,如图 1 所示。

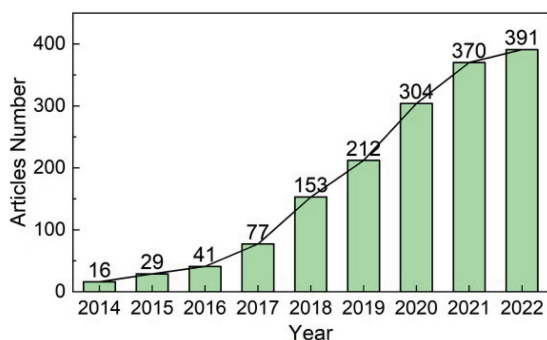


图 1 以 CoCrFeMnNi 合金为主题的文章数量统计

Fig. 1 Statistics on the number of articles on the topic of CoCrFeMnNi alloy (data source is Elsevier SD electronic journal database)

为了更加全面地对 CoCrFeMnNi 合金的组织与性能进行总结梳理,加快推进合金工程应用,本文系统分析了现有制备方法下 CoCrFeMnNi 合金的组织特点,对合金的力学性能和变形行为进行了重点分析,介绍了合金组织相稳定性的相关研究进展,讨论了限制合金发展的主要问题,并对该合金未来的发展方向进行了展望。

## 2 CoCrFeMnNi 合金的制备工艺

### 2.1 熔炼法

熔炼法制备工艺简单、成本较低,是目前被广泛采用的高熵合金制备工艺。但因为高熵合金的缓慢扩散效应,其在熔炼过程中容易出现多组元成分偏析。多次反

复熔炼虽可减小成分偏析发生的可能性,但增加了合金的制造成本,降低了效率,并使合金晶粒组织粗大、力学性能较差,需要进一步通过后处理予以改善。

Li 等<sup>[6]</sup>使用电弧熔炼法制备了不同 C 含量的 CoCrFeMnNi 合金,并通过添加  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  来控制合金的 C 含量。为了提高合金成分的均匀性,将合金熔炼次数增加至 5 次,并在随后进行了均匀化退火(800 °C、24 h)。实验结果表明,经过多次反复熔炼制备的 CoCrFeMnNi 合金成分结构均匀但晶粒粗大(200~500  $\mu\text{m}$ )(图 2),而在经过冷轧和退火处理后,合金的晶粒尺寸减小为 5  $\mu\text{m}$  左右。Semenyuk 等<sup>[7]</sup>将高纯度的 Co, Cr, Fe, Mn, Ni 元素在氩气保护下进行了感应熔炼,并通过添加氮化物制备了不同氮含量的 CoCrFeMnNi 合金,研究发现该合金同样出现了晶粒粗大和性能不足等问题,在经过随后的冷轧和退火处理后才得到改善。

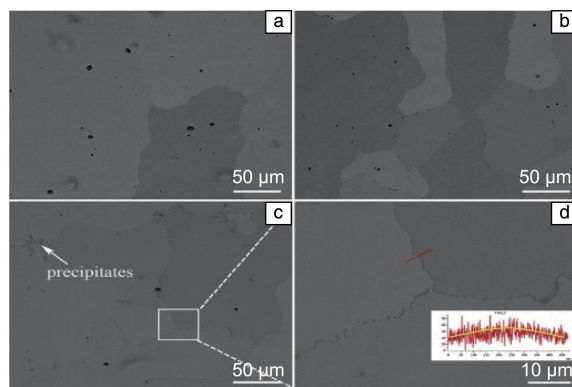


图 2 真空电弧熔炼技术制备的 CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> 合金的背散射电子像<sup>[6]</sup>: (a)  $x=0$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=3$ , (d) CoCrFeMnNiC<sub>3</sub> 合金中的碳分布

Fig. 2 Backscattered electron images of CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> alloys fabricated by vacuum arc melting<sup>[6]</sup>: (a)  $x=0$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=3$ , (d) the distribution of carbon in CoCrFeMnNiC<sub>3</sub> alloy

### 2.2 放电等离子烧结

放电等离子烧结是一种粉末冶金烧结工艺,通过向石墨模腔内的粉末通入电流,使粉末颗粒之间产生电火花从而快速提高模腔内粉末的温度,并通过模具两端的冲模向模具施加一定压力,使模腔内的粉末在高温和加压的条件下迅速完成致密化<sup>[8]</sup>。一般而言,放电等离子烧结仅需 5~10 min 就可以完成合金的致密化过程,效率高、冷却速率快,制备的样品晶粒细小(可小于 1  $\mu\text{m}$ )。但因烧结时需要使用石墨模具,模具中的 C 元素和合金中的 Cr 元素生成的碳化物会显著损害合金的塑性。

Joo 等<sup>[9]</sup>使用了高能机械球磨+放电等离子体烧结的工艺路线成功制备了 CoCrFeMnNi 合金,并分析了球

磨时间和烧结温度对合金相成分、组织结构和力学性能的影响。结果表明, 20 min 的高能机械球磨即可完成粉末的合金化, 但过长(60 min)的球磨过程, 会在粉末中引入  $\text{ZrO}_2$  相, 在经过随后的烧结工艺后,  $\text{ZrO}_2$  相依然得到了保留, 并且引入了碳化铬( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  和  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) 污染物。经由 60 min 球磨、900 °C 放电等离子烧结所制备合金的晶粒尺寸可以达到 0.28  $\mu\text{m}$ , 显著优于其他制备工艺。在晶粒细化和第二相强化的作用下, 合金的强度显著提升, 但杂质元素污染也使合金的塑性明显降低。Laurent-Brocq 等<sup>[10]</sup> 同样采用机械合金化+放电等离子烧结工艺成功制备了 CoCrFeMnNi 合金, 他们在球磨过程中选用了不锈钢作为球磨介质, 避免了粉末在球磨过程中的污染, 但经烧结后仍在合金中发现了  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  析出物, 如图 3 所示。

### 2.3 热压烧结

热压烧结又称为加压烧结, 是对封装入包套中的粉末同时加热和加压, 使得粉末在应力场和温度场的共同作用下完成烧结过程<sup>[11]</sup>。热压烧结可以看作是将传统粉末冶金粉末成型工序和烧结工序结合在一起的一种固结工艺, 通过这种结合可以降低成型压力、烧结温度和烧结时间, 并大大提高成品的致密度。

Yang 等<sup>[12]</sup> 以气雾化制备的合金粉末为原料, 采用热压烧结技术成功制备了 CoCrFeMnNi 合金。该合金成分均匀, 无杂质元素污染物, 平均晶粒尺寸为 16  $\mu\text{m}$ , 相对密度达到 99.3%。合金的显微组织为典型的等轴晶结构, 如图 4 所示, 进一步的研究发现, 合金等轴晶结构内部包含着纳米级的亚结构(枝状晶和微小的气孔)。他们认为这些亚结构是由气雾化粉末制备过程中合金熔滴的快

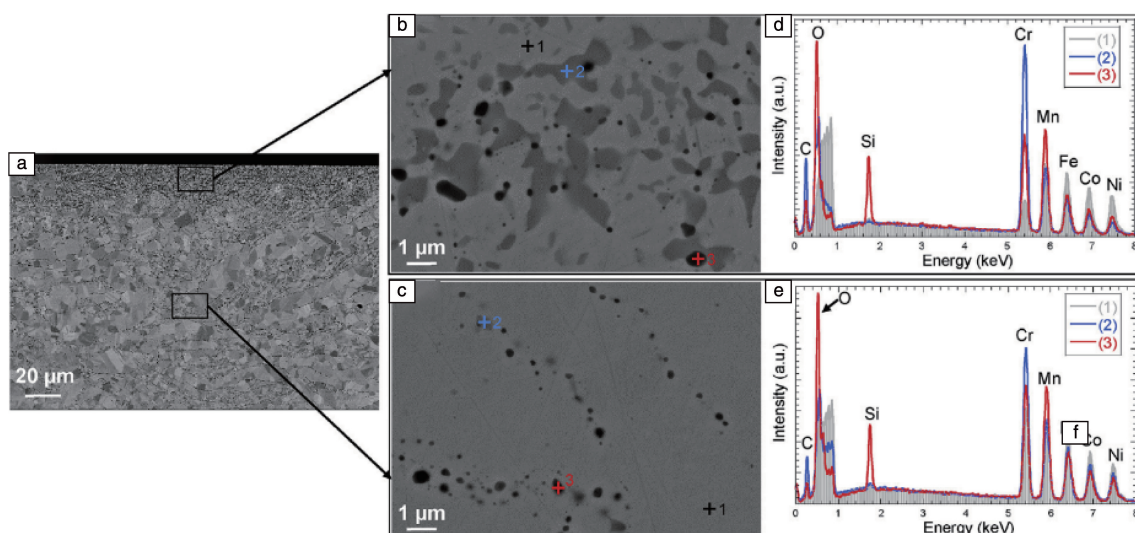


图3 机械合金化+放电等离子烧结制备的 CoCrFeMnNi 合金的微观形貌<sup>[10]</sup>: (a) 样品横截面的背散射电子像, 图像上方为样品表面; (b, c) 样品表面位置和中间位置的背散射电子放大像, (d, e) 样品表面位置和中间位置的 EDS 分析结果

Fig. 3 The microstructure of CoCrFeMnNi alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering<sup>[10]</sup>: (a) the backscattered electron image of a cross-section of the pellet, whose surface is on the top of the image; (b, c) zooms of respectively the border and the middle of the densified pellet; (d, e) the energy dispersive spectra which were measured respectively in the border and in the middle of the pellet

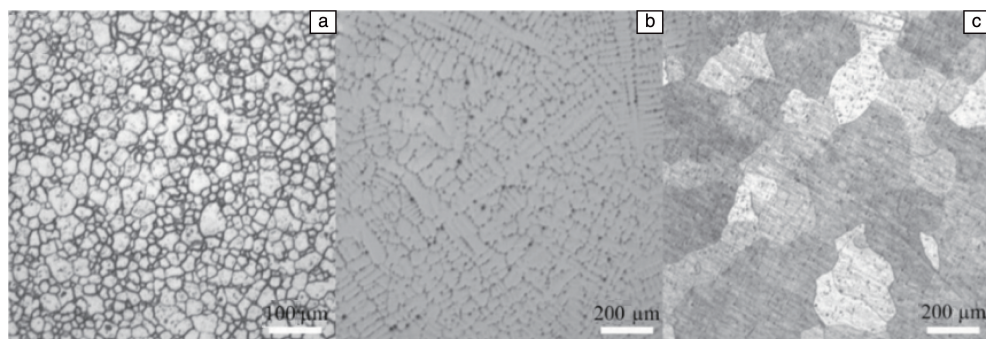


图4 CoCrFeMnNi 合金的光学显微组织<sup>[12]</sup>: (a) 热压烧结, (b) 熔铸, (c) 熔铸+均匀化处理

Fig. 4 Optical micrographs of CoCrFeMnNi HEAs<sup>[12]</sup>: (a) sintered at 1100 °C for 2 h, (b) as-cast and (c) homogenized at 1100 °C for 1 h



速冷却凝固所产生的,并在经过热压烧结后留存在了块体合金中。因具有良好的组织结构,热压烧结技术制备的 CoCrFeMnNi 合金的力学性能相比较于放电等离子烧结制备的合金,较好地实现了强度和塑性的平衡。

## 2.4 激光选区熔化

SLM 技术以计算机辅助设计的零部件模型为基础,采用金属粉末为原材料,高能激光束为能量源,通过逐层累积成形复杂结构,具有成形一体化、材料利用率高、生产周期短等优点<sup>[13]</sup>。激光选区熔化极快的冷却速率 ( $10^4 \sim 10^6$  K/s) 可以阻碍 CoCrFeMnNi 合金凝固过程中的成分偏析,但也会造成合金中残余应力的集中和微观裂纹、孔洞等冶金缺陷的形成。

Li 等<sup>[14]</sup>使用 SLM 技术制备了 CoCrFeMnNi 合金,并发现随着激光能量密度的增加合金的致密度不断提高,在激光能量密度为  $74 \text{ J/mm}^3$  时,合金的相对密度最高可以达到 98.2%。但在较高的能量密度下,不稳定的熔池容易形成球化和飞溅,增加了气体被困在熔体中的可能性,使得合金中依然存在大量的微观孔洞。除这些微观孔洞,因热应力所导致的微观裂纹也在合金中被发现,这些冶金缺陷最终导致了合金塑性的下降。Zhang 等<sup>[15]</sup>深入研究了 SLM 成形过程中合金微观组织的演变和微观裂纹的形成。他们使用 SLM 技术所制备的 CoCrFeMnNi 合金为单相 FCC 结构,组织成分均匀,无

明显的元素偏析,晶粒为柱状晶结构。EBSD 结果表明,在晶粒长大转向时形成的直角形带状区域积累了较多的残余应力,如图 5 所示,并因此促进了微观裂纹在此处的萌生。

## 2.5 定向凝固

定向凝固是在合金凝固过程中使用强制手段,在未凝固的熔体中建立起沿特定方向的温度梯度,从而使得熔体形核后沿着特定的结晶取向生长凝固的熔炼技术<sup>[16]</sup>。采用定向凝固技术可以消除合金结晶过程中生成的横向晶界,改善合金的微观组织结构,从而提高材料的单向力学性能。

Zheng 等<sup>[17]</sup>对铸态 CoCrFeMnNi 合金进行了定向凝固态处理,分析了定向凝固过程中冷却速率对合金的微观组织、织构取向、相稳定和力学性能的影响。经过定向凝固处理后,合金的晶粒结构呈现典型的枝状晶结构(图 6),其相组成也从单一的 FCC 相结构转变为富 MnNi 的 FCC 相+富 FeNi 的 FCC 相的双相结构。随着定向凝固时的冷却速率从 0.03 逐渐升高到 0.6 K/s,富 MnNi 相的择优取向由 (001) 方向转变为 (101) 方向,富 FeNi 相的择优取向由 (010) 方向转变为 (100) 方向。与此同时,合金的主枝晶间距由 500 减小为 100  $\mu\text{m}$ ,次枝晶间距由 120 减小为 10  $\mu\text{m}$ ,合金的力学性能也随着合金微观结构的细化而得到提升。

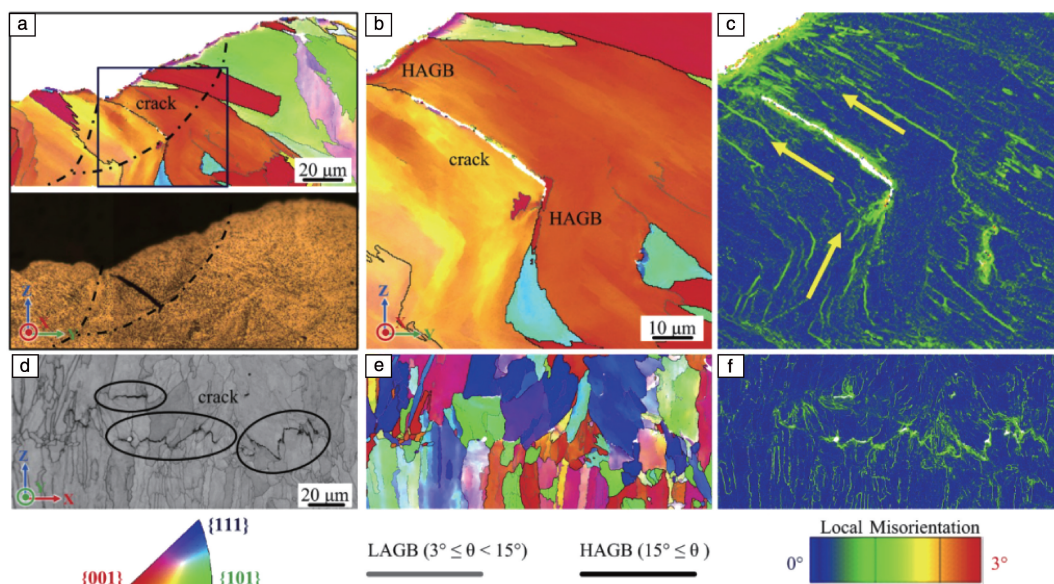


图 5 激光选区熔化技术成形 CoCrFeMnNi 合金的 EBSD 结果<sup>[15]</sup>: (a) 0-扫描 Y-Z 截面顶层处裂纹的 IPF 图和 OM 照片; (b, c) 图 5a 中黑色方框对应的放大图和 KAM 图, 黄色箭头表示晶粒的生长方向; (d~f) 0-扫描顶层 X-Z 截面裂纹的 IPF 图、IPF 图和 KAM 图

Fig. 5 EBSD results of CoCrFeMnNi alloy fabricated by SLM<sup>[15]</sup>: (a) IPF figure and OM image showing one crack locating on top layer of Y-Z section of 0-scan; (b, c) enlarged view and corresponding KAM figure of black box in Fig. 5a, respectively, yellow arrows indicate grain growth directions of grains; (d~f) IPF figure and KAM figure of cracks on X-Z section of 0-scan near top layer, respectively



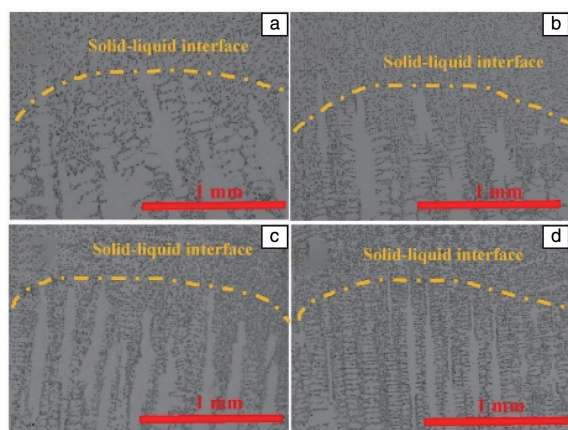


图6 不同冷却速率下定向凝固制备 CoCrFeMnNi 合金的固-液界面形貌<sup>[17]</sup>: (a) 0.03 K/s, (b) 0.06 K/s, (c) 0.3 K/s, (d) 0.6 K/s

Fig. 6 Morphology of solid-liquid interface of CoCrFeMnNi alloy fabricated by directional solidification with different cooling rates<sup>[17]</sup>: (a) 0.03 K/s, (b) 0.06 K/s, (c) 0.3 K/s, (d) 0.6 K/s

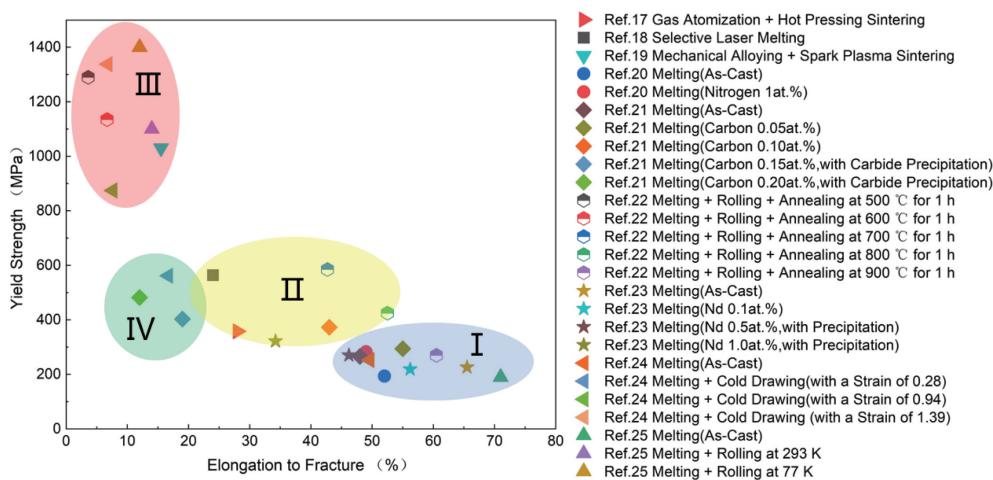


图7 CoCrFeMnNi 合金的屈服强度与断裂延伸率数据汇总<sup>[12, 15, 18-24]</sup>

Fig. 7 Summary of yield strength and fracture elongation of CoCrFeMnNi alloy<sup>[12, 15, 18-24]</sup>

综上,单相 FCC 的结构特点赋予了 CoCrFeMnNi 合金优异的室温塑性,但也带来了强度不足的缺点<sup>[25]</sup>,限制了其工程应用。因此,如何在确保合金塑性的基础上,获得材料室温强度的提升,填补图中的空白区域,是目前针对 CoCrFeMnNi 合金的研究热点。为此,各国的科技工作者围绕该合金的力学性能进行了大量的工作,如下将按强化方式的不同,分别进行介绍。

### 3.1.1 固溶强化

Xiong 等<sup>[19]</sup>研究了 N 元素添加对 CoCrFeMnNi 合金微观组织和力学性能的影响,并发现,1% (原子数分数) N 的添加既不会影响合金元素分布的均匀性,也不会造成氮化物沉淀相的析出,同时,由于 N 元素在合金中的固

## 3 CoCrFeMnNi 合金的力学性能

### 3.1 室温力学性能

图7对现有报道的 CoCrFeMnNi 合金室温屈服强度与断裂延伸率数据进行了汇总分析<sup>[12, 15, 18-24]</sup>。可以看出,合金室温力学性能在图中分为了4个区域。

I 区:低强度高塑性区域。多为铸态样品,此时合金表现出了优异的断裂延伸率(超过 45%),但屈服强度则维持在 300 MPa 以下。

II 区:中强度中塑性区域。随着强化手段的引入合金的强度得到一定程度提升,但塑性也有所下降。

III 区:高强度低塑性区域。经过有效的强化,合金的屈服强度获得极大提升,最高可超过 1400 MPa,但随之而来的是合金断裂延伸率的急剧下降。

IV 区:低强度低塑性区域。不合适的强化方式导致合金的断裂延伸率下降严重(<20%),同时,材料的强度也没有获得有效提高。

溶强化,合金的室温屈服强度从 194 提升为 283 MPa,但断裂延伸率(~50%)未出现明显下降。Chen 等<sup>[20]</sup>系统研究了 C 含量(0~0.2%, 原子数分数)对 CoCrFeMnNi 合金微观组织、力学性能和变形机制的影响规律。结果表明,随着 C 含量的增加,合金的强度也不断增加(见图7)。C 元素含量为 0.05% 和 0.1% 的合金中未发现碳化物相的析出,因 C 元素的固溶强化作用,其屈服强度分别为 310 和 400 MPa,相比于不含 C 的合金分别提高了 24% 和 60%。值得注意的是,对于 C 含量为 0.05% 的合金,C 元素的添加不仅提高了合金的强度,还增加了合金塑性。这可归因于合金变形机制的改变,0.05% C 元素的添加诱导了合金变形过程中孪晶的形成,使合金由位错

滑移主导的变形机制转变为滑移加孪生的混合变形机制,从而提高了合金的塑性。而当 C 含量增加到 0.1% 时,随着 C 含量增加而增加的层错能使合金在变形过程中难以发生孪生变形,继而导致了合金塑性的下降。当 C 含量进一步增加到 0.15% 和 0.2% 时,则在合金晶界处发现  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  析出相。因为该析出相主要分布在合金的晶界处,不仅对合金的强化效果有限,而且显著损害了合金的塑性, C 含量为 0.15% 和 0.2% 的合金的断裂延伸率分别只有 18% 和 12%。

### 3.1.2 第二相强化

Wang 等<sup>[22]</sup>通过添加 Nd 元素和冷轧复合的方式来改善合金的力学性能。实验结果表明, Nd 含量超过 0.5% (原子数分数) 时,冷轧处理后的合金中出现了大量 HCP 结构的 Nd-Ni-Mn 第二相颗粒,如图 8c 和 8d 中的亮白色点状物所示。第二相颗粒随机分布在合金晶粒内和晶界处,其平均尺寸和体积分数随着 Nd 添加量的增加而不断增加。此外, Nd 的添加还细化了合金基体相的晶粒尺寸,随着 Nd 含量从 0 增加到 1%,合金基体相的平均晶粒尺寸从 37.13 逐渐减少到 21.87  $\mu\text{m}$ ,如图 8a 和 8b 所示。纳米压痕实验表明, Nd-Ni-Mn 相的硬度 (10.06 GPa) 远远高于基体相硬度 (3.88 GPa),这使得合金的强度亦随着 Nd-Ni-Mn 相含量的增加而不断提高。1% Nd 含量的 CoCrFeMnNi 合金的屈服强度为 322 MPa、极限拉伸强度为 820 MPa、断裂延伸率为 35%,与不含 Nd 的合金相比,屈服强度和抗拉强度分别提升了 42% 和 38%,但断裂延伸率下降了 30%。

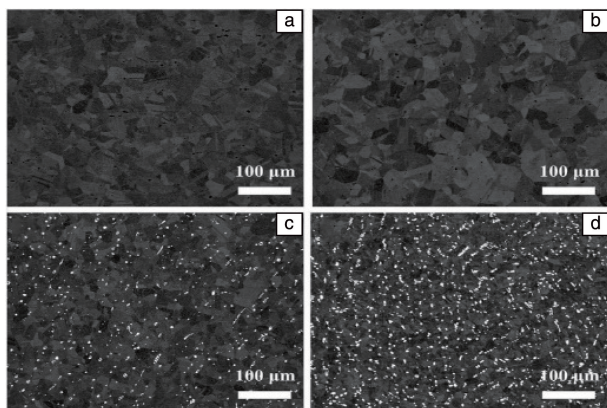


图 8 Nd 含量(原子数分数)对 CoCrFeMnNi 合金冷轧退火后微观形貌的影响<sup>[22]</sup>: (a)0, (b)0.1%, (c)0.5%, (d)1.0%

Fig. 8 Backscattered electron image of the CoCrFeMnNi alloy with different Nd content after cold rolling and recrystallization<sup>[22]</sup>: (a) 0, (b) 0.1at%, (c) 0.5at%, (d) 1.0at%

### 3.1.3 形变强化

Ma 等<sup>[23]</sup>研究了冷拉变形对 CoCrFeMnNi 合金的微观组织、变形行为和力学性能的影响。结果发现,当冷拉

应变量小于 28% 时,合金的变形机制主要是位错滑移,变形后合金内部包含大量的位错滑移带结构。而应变量在 28%~196% 之间时,合金的微观组织主要包含位错胞状结构、变形孪晶和不规则分布的位错簇聚;当应变量大于 196% 时,合金的变形组织主要由变形孪晶和剪切带导致的平行于变形方向的层片状结构组成。变形后,合金的强度与硬度随着应变量的增加而不断提高,在应变量为 277% 时,合金的硬度为 450HV,相比于初始合金提升了 230%。塑性变形所导致的加工硬化是合金强化的主要原因,但此外,变形所引入的孪晶强化和织构强化也一定程度上提高了合金的强度。

Stepanov 等<sup>[24]</sup>研究了 80% 变形量的低温轧制 (77 K) 和室温轧制 (293 K) 对 CoCrFeMnNi 合金的微观组织、变形行为和力学性能的影响。结果发现,在分别经过变形量为 80% 的低温轧制 (77 K) 和室温轧制 (293 K) 后,合金的微观组织都由变形孪晶、位错胞状结构和不规则的位错簇聚组成。但相比于室温轧制,低温轧制使合金中的位错密度更低而变形孪晶含量更高。他们认为这是由于合金的孪生变形在低温条件下具有更好的动力学效应,使得在整个变形过程中,孪生变形得以承担更多的合金塑性变形。较低的位错密度和较高的变形孪晶含量使得合金具有更好的强化效果和加工硬化能力。低温轧制和室温轧制后的合金的拉伸强度分别为 1500 和 1200 MPa,相比于铸态合金分别提升了约 240% 和 170%,但与此同时其断裂延伸率则由铸态合金的 71% 分别降至 12% 和 14%。

### 3.1.4 细晶强化

Sun 等<sup>[26]</sup>通过电弧熔炼+冷轧+退火的工艺路线制备了晶粒尺寸从 503 nm 到 88.9  $\mu\text{m}$  的 CoCrFeMnNi 合金,并研究了不同晶粒尺寸对合金力学性能的影响。实验结果显示,随着晶粒尺寸从 88.9  $\mu\text{m}$  降低到 503 nm,合金的屈服强度和极限拉伸强度不断提高,而塑性则呈下降趋势。当晶粒尺寸为 503 nm 时,合金在拥有 888 MPa 的屈服强度和 984 MPa 的拉伸强度下仍然保留了 21% 的断裂延伸率。此外也有人研究了 CoCrFeMnNi 合金在不同温度下的细晶强化规律, Sun 等<sup>[27]</sup>制备了晶粒尺寸分别为 0.65, 2.1 和 105  $\mu\text{m}$  的 CoCrFeMnNi 合金,并研究了不同温度下晶粒尺寸对合金力学性能的影响,结果发现:在 77~873 K 的温度范围内,合金的细晶强化规律都符合 Hall-Petch 方程。

### 3.2 低温力学性能

CoCrFeMnNi 合金具有较低的层错能,而这一特点在低温条件下更为显著(合金层错能随着温度的下降而减小),这导致该合金在低温变形过程中更容易发生孪生变形,并最终使得合金表现出了优异的低温力学性能<sup>[28]</sup>。



Otto 等<sup>[29]</sup>的研究结果表明, 77 K 时, 合金的屈服强度约为 380 MPa, 断裂延伸率约为 90%, 显著高于其室温强度和断裂延伸率(如图 9)。他们认为, 合金优异的低温力学性能主要源于变形机制的改变, 在低温条件下合金的变形机制为滑移变形机制+孪生变形机制, 孪生变形为合金的塑性变形提供了另一种变形模式从而提高了合金的塑性。此外, 合金在塑性变形过程中的孪生变形会产生大量的孪晶界, 使合金得到一种“动态的晶界强化”, 提高了合金的强度。

Sun 等<sup>[30]</sup>通过熔炼+热锻+冷轧+退火的工艺路线制备出了具有部分再结晶结构的 CoCrFeMnNi 合金, 并研究了合金在室温和液氮温度(77 K)下的变形行为和组织演变规律。结果表明, 在液氮温度下合金的屈服强度为 1692 MPa, 并具有 10.3% 的均匀断裂延伸率, 与之相比在室温下合金屈服强度为 1210 MPa, 而均匀断裂延伸率只有 1.1%。他们认为, 在室温变形过程中, 合金中的位错密度较高, 变形时难以再产生更多的位错, 使合金的应变硬化能力下降, 合金进入塑性失稳状态并最终断裂, 可见图 10a~10e。但在低温变形条件下, 因为合金层

错能降低而更易发生的孪生变形补偿了变形过程中合金因位错缠结而降低的应变硬化能力, 使合金的塑性得到了提高, 如图 10c 和 10f 所示。此外, 合金变形过程中因孪生变形所产生的大量的孪晶界为合金提供了一种“动态的晶界强化”, 从而提高了合金的强度。

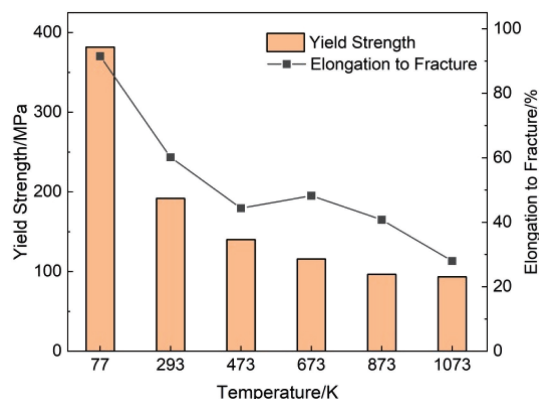


图 9 温度对 CoCrFeMnNi 合金屈服强度和断裂延伸率的影响<sup>[29]</sup>

Fig. 9 Effect of temperature on yield strength and fracture elongation of CoCrFeMnNi alloy<sup>[29]</sup>

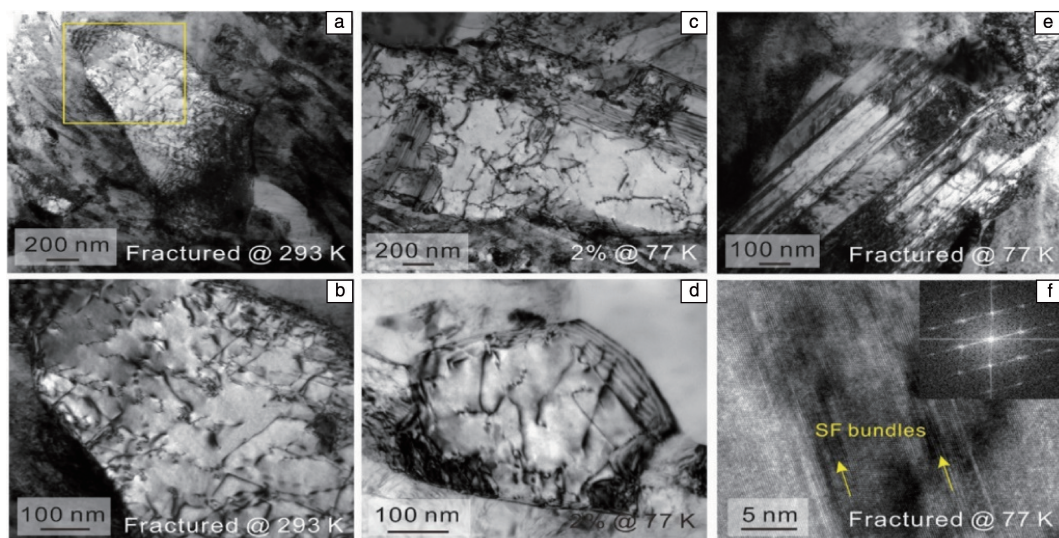


图 10 CoCrFeMnNi 合金在室温和低温拉伸变形条件下的组织演变<sup>[30]</sup>: (a, b)经室温拉伸断裂后样品的 TEM 明场像, (c, d)经低温拉伸应变量为 2% 的样品的 TEM 明场像, (e)经低温拉伸断裂后样品的 TEM 明场像, (f)经低温拉伸断裂后样品的 TEM 高分辨图像

Fig. 10 Microstructure evolution of CoCrFeMnNi alloy after tensile deformation at room temperature and cryo-temperature<sup>[30]</sup>: (a, b) TEM bright-field image of fractured tensile sample at 273 K, (c, d) TEM bright-field image of tensile sample with a strain of 2% at 77 K, (e) TEM bright-field image of fractured tensile sample at 77 K, (f) high resolution TEM image of fractured tensile sample at 77 K

### 3.3 高温力学性能

CoCrFeMnNi 合金的缓慢扩散效应及其本身的固溶强化效果使得它在高温下仍能保持较为良好的力学性能。同时, 该合金在高温下也具有较为优异的抗氧化性和组织稳定性, 这使得它具备了作为高温结构材料运用的潜力。

Ghosh 等<sup>[31]</sup>在温度为 950~1100 °C、应变速率为  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  的范围内研究了 CoCrFeMnNi 合金的高温压缩力学性能和变形机制。实验结果表明, CoCrFeMnNi 合金的流变应力随着变形温度的升高和变形速率的减小而降低。在 1100 °C、应变速率为  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  的变形条件下, 合金的



流变应力于应变量为 20% 时达到最大值 112 MPa, 并随着应变量的增大而降低。真应力-真应变曲线(图 11)表明合金的高温变形过程主要可划分为 3 个阶段, 在应变较低初始阶段, 由于合金中位错的增殖和累积, 此时加工硬化为合金变形的主导机制。在此阶段, 合金较低的层错能导致位错的交滑移和攀移受阻, 无法出现动态回复现象, 合金的流变应力急剧上升。随着应变量的增加, 合金中的 Shockley 不全位错难以再重组为全位错, 合金中出现动态再结晶现象, 并使位错密度降低, 合金的变形过程转变为应变软化阶段。最后, 随着加工硬化和动态再结晶所导致的软化相互平衡, 合金的变形过程呈现出稳态流变过程。

Jeong 等<sup>[32]</sup>研究了温度在 1023~1323 K、应变速率在

$10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  范围内 CoCrFeMnNi 合金的压缩力学性能, 发现整体上合金的变形阶段仍可分为 3 个阶段。但在应变速率较大(大于  $1 \text{ s}^{-1}$ )的变形条件下, 合金变形过程中的加工硬化阶段占据主要地位, 即使在温度为 1323 K 时, 合金变形的加工硬化阶段也一直持续到应变量为 70% 时才逐渐转变为稳态流变阶段。这一独特的高温变形机制主要由 CoCrFeMnNi 合金的缓慢扩散效应和较低的层错能共同引起。缓慢扩散效应和低层错能会极大地阻碍动态回复和动态再结晶过程, 使它们所导致的应变软化被抑制, 加工硬化占据主导地位。较强的加工硬化能力使得该合金具有了较高的流变应力, 在温度为 1323 K、应变速率为  $10 \text{ s}^{-1}$  的变形条件下, 合金的流变应力最高可达约 275 MPa。

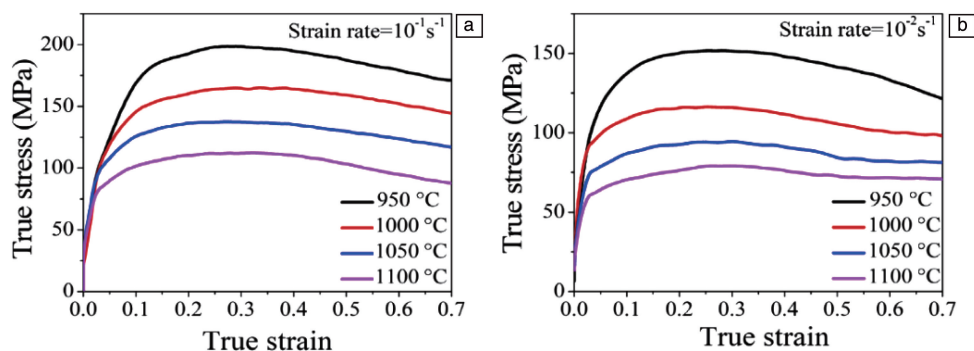


图 11 不同应变速率下记录的不同温度下 CoCrFeMnNi 合金的真应力-真应变曲线<sup>[31]</sup>: (a) 应变速率为  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , (b) 应变速率为  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Fig. 11 True stress vs. true strain curves of CoCrFeMnNi alloy at various temperatures recorded at the strain rates<sup>[31]</sup>: (a)  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , (b)  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$

#### 4 CoCrFeMnNi 合金的组织稳定性

CoCrFeMnNi 合金固有的高熵效应和缓慢扩散效应, 使得它在大多数情况下皆能维持较为稳定的 FCC 结构<sup>[33-35]</sup>, 从而具备了作为高温结构材料的基础。为此, 大量学者对该合金的相稳定性进行了研究。张太超等<sup>[36]</sup>对 CoCrFeMnNi 合金进行了 1000 °C、72 h 的退火处理, 结果显示即使在经过上述退火处理后, 合金仍然保持了单相 FCC 结构而未发生明显的相转变。

然而, 有文献报道, 在特定条件下, CoCrFeMnNi 合金会析出其他相。Schuh 等<sup>[37]</sup>使用电弧熔炼法制备了 CoCrFeMnNi 合金, 并使用高压扭转工艺对合金施加了大塑性变形。经过中温退火后发现, 合金内出现了纳米级的 MnNi 相、富 Cr 相和 Fe-Co 相, 如图 12 所示。他们认为, 经过大塑性变形后合金中的高位错密度和大量的晶界是 FCC 相分解的主要原因, 大塑性变形后合金中的大量位错和纳米晶晶界为新物相的形成提供了快

速扩散通道和形核位置, 使新物相能够克服高熵合金的缓慢扩散效应得以快速形成。Zhou 等<sup>[38]</sup>研究了大变形量冷轧对 CoCrFeMnNi 合金相分解的影响, 结果发现, 经大塑性变形冷轧的合金在经过 700 或 800 °C 退火处理后出现了富 Cr 的第二相, 与之对比, 未经过冷轧的合金在经过相同条件的退火处理后并未发生相分解。

此外, 长时间的中温热处理亦可导致合金的相分解。Otto 等<sup>[39]</sup>对 CoCrFeMnNi 合金进行了长达 500 d 超长时间的热处理, 在热处理温度为 900 °C 时合金仍然保留了单相面心立方结构, 而在热处理温度为 700 和 500 °C 时则出现了相分解现象。在 700 °C 的热处理条件下, 在合金的晶界处出现了富 Cr 相的析出, 该富 Cr 相的化学成分为  $\text{Co}_{17.6}\text{Cr}_{46.5}\text{Fe}_{16.6}\text{Mn}_{12.7}\text{Ni}_{6.6}$ , 其晶体结构为 Cr-Fe 类型的  $\sigma$  相结构。而在热处理温度为 500 °C 时, 则在合金的晶界处出现了富 Cr 的 BCC 相、富 MnNi 的  $\text{L}_{10}$  相和富 FeCo 的 B2 相。

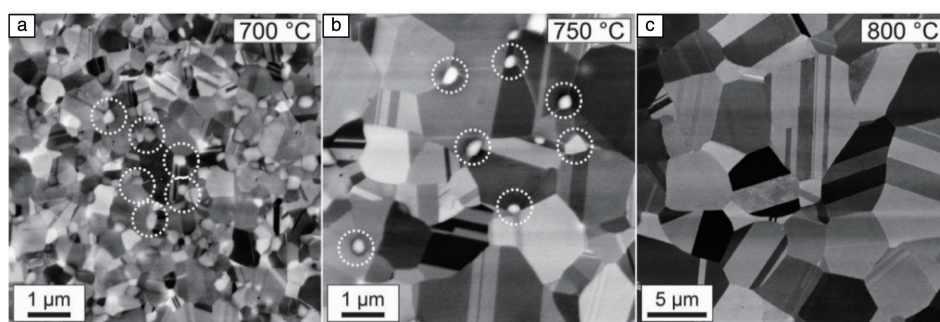


图 12 CoCrFeMnNi 合金在高压扭转后经不同温度热处理后的背散射电子像, 第二相析出由白色圆圈标出<sup>[37]</sup>: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C

Fig. 12 Backscattered electron images of CoCrFeMnNi alloy after high pressure torsion and heat treatment at different temperatures, the second phase precipitations were marked by white circles<sup>[37]</sup>: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C

## 5 结 语

作为最早被开发出的单相高熵合金, CoCrFeMnNi 合金表现出了优异的室温塑性和良好的低温力学性能, 但过低的室温强度和现有制备技术的不足, 限制了该合金的工业化应用。结合作者课题组的工作, 对 CoCrFeMnNi 合金的未来发展提出如下建议。

(1) 开发低成本、高效率的规模生产技术研究。现有制备方法虽然可以实现实验室级别样品的制备, 但缺点显著, 不利于规模化生产。熔炼法为了避免元素偏析, 进行的多次反复熔炼大大提高了生产成本, 造成晶粒粗大, 损伤力学性能。放电等离子烧结引入的杂质元素污染也存在问题。因此, 开发适合 CoCrFeMnNi 合金特点的低成本、高效率的制备技术, 是实现合金工业化应用的重要基础。

(2) 实现合金室温强度和塑性的平衡。针对 CoCrFeMnNi 合金室温强度不足的研究已经开展了很多, 但如何在现有工作的基础上, 通过多种强化方式复合, 实现合金塑性和强度的兼顾, 并开展在不同温度下合金的动态疲劳性能研究, 是 CoCrFeMnNi 合金在实现工业化应用前的重要研究方向。

(3) 围绕合金优异的塑性和低温力学性能拓展应用技术研究。结合材料的组织性能特点, 通过制备工艺和强化手段的创新, 进一步降低材料的制造成本, 开拓 CoCrFeMnNi 合金在核能、航空、航天等领域的应用技术研究, 是实现合金工业化应用所要解决的另一重要问题。

## 参考文献 References

- [1] TSAI M H, YE H J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107-123.
- [2] MIRACLE D B, SENKOV O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448-511.

- [3] 肖邦, 贾文鹏, 王建, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(9): 3056-3064.  
XIAO B, JIA W P, WANG J, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(9): 3056-3064.
- [4] 马军, 王建忠, 敖庆波, 等. 中国材料进展[J], 2021, 40(5): 384-393.  
MA J, WANG J Z, AO Q B, *et al.* *Materials China*[J], 2021, 40(5): 384-393.
- [5] GAO M C, YE H J W, LIAW P K, *et al.* *High-Entropy Alloys*[J], 2014, 10: 170-190.
- [6] LI J, GAO B, WANG Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2019, 792: 170-179.
- [7] SEMENYUK A, KLIMOVA M, SHAYSULTANOV D, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 888: 161452.
- [8] VAIDYA M, ANIRUDHA K, MARSHAL A, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 770: 1004-1015.
- [9] JOO S H, KATO H, JANG M J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 698: 591-604.
- [10] LAURENT-BROCQ M, GOJON P A, MONNIER J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 780: 856-865.
- [11] SHI W, GUAN S Y, LI X, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 15(42): 6968-6976.
- [12] YANG T, CAI B, SHI Y, *et al.* *Micron* [J], 2021, 147 (2/3): 103082.
- [13] KIM Y K, CHOE J, LEE K A. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2019, 805: 680-691.
- [14] LI R, NIU P, YUAN T, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 746: 125-134.
- [15] ZHANG C C, FENG K, KOKAWA H, *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 789: 139672.
- [16] 贺毅强, 徐虎林, 任昌旭, 等. 有色金属工程[J], 2020, 10(6): 29-34.  
HE Y Q, XU H L, REN C X, *et al.* *Nonferrous Metals*[J], 2020, 10(6): 29-34.
- [17] ZHENG H, XU Q, CHEN R, *et al.* *Intermetallics*[J], 2020, 119:

- 106723.
- [18] JIANG F, ZHAO C, LIANG D, *et al.* Materials Science and Engineering[J], 2020, 771: 138625.
- [19] XIONG F, FU R D, LI Y J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 822: 153512.
- [20] CHEN J, YAO Z H, WANG X B, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2018, 210(1): 136–145.
- [21] KLIMOVA M V, SHAYSULTANOV D G, ZHEREBTSOV S V, *et al.* Materials Science and Engineering[J], 2019, 748: 228–235.
- [22] WANG C, LI T H, LIAO Y C, *et al.* Materials Science and Engineering[J], 2019, 764: 138192.
- [23] MA X, CHEN J, WANG X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 795: 45–53.
- [24] STEPANOV N, TIKHONOVSKY M, YURCHENKO N, *et al.* Intermetallics[J], 2015, 59: 8–17.
- [25] SUN S J, TIAN Y Z, LIN H R, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 163: 111–115.
- [26] SUN S J, TIAN Y Z, LIN H R, *et al.* Materials & Design [J], 2017, 133: 122–127.
- [27] SUN S J, TIAN Y Z, LIN H R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 806: 992–998.
- [28] ZADDACH A J, NIU C, KOCH C C, *et al.* JOM[J], 2013, 65 (12): 1780–1789.
- [29] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, *et al.* Acta Materialia [J], 2013, 61(15): 5743–5755.
- [30] SUN S J, TIAN Y Z, LIN H R, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2019, 740–741: 336–341.
- [31] GHOSH S, PATNAMSETTY M, SOMANI M C, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 15: 6608–6623.
- [32] JEONG H T, PARK H K, PARK K, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2019, 756: 528–537.
- [33] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(5): 299–303.
- [34] MA D, GRABOWSKI B, KORMANN F, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 100: 90–97.
- [35] PARK N, LEE B J, TSUJI N, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 719: 189–193.
- [36] 张太超, 李俊魁, 王旭彪. 金属热处理[J], 2018, 43(9): 10–15.
- ZHANG T C, LI J K, WANG X B. Heat Treatment of Metals[J], 2018, 43(9): 10–15.
- [37] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VOLKER B, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 96: 258–268.
- [38] ZHOU W, FU L M, LIU P, *et al.* Intermetallics[J], 2017, 85: 90–97.
- [39] OTTO F, DLOUHY A, PRADEEP K G, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 112: 40–52.

(编辑 吴 锐)