

球磨时间对热压烧结制备 TiC-CoCrFeNi 复合材料微观组织及力学性能的影响

Effect of milling time on microstructure and mechanical properties of TiC-CoCrFeNi composites prepared by hot pressing sintering

王桂芳, 刘忠侠, 张国鹏

(郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

WANG Gui-fang, LIU Zhong-xia, ZHANG Guo-peng

(The Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

摘要: 采用机械合金化-热压烧结法, 制备 TiC-CoCrFeNi 复合材料, 研究球磨时间对材料微观组织及力学性能的影响。结果表明: Co, Cr, Fe 和 Ni 粉体在球磨 10h 后形成 fcc 结构的单相固溶体。经 1200℃/1h 热压烧结后, 烧结体中生成 TiC 和 Cr_7C_3 结构的碳化物, 并弥散分布于 CoCrFeNi 固溶体中。球磨时间显著改变了烧结体中碳化物的数量和尺寸, 进而影响材料的力学性能。在球磨 10h 时, 烧结体中纳米级 TiC 相急剧增多, 此时复合材料的硬度 (671HV) 和屈服强度 (1440MPa) 达到最大值。

关键词: 机械合金化; 球磨; 高熵合金; 复合材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000082

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)06-0094-07

Abstract: TiC-CoCrFeNi composite was fabricated by mechanical alloying and consequently vacuum hot pressing sintering, and the effects of milling time on the microstructure and mechanical properties of the composite was investigated. The results show that a single-phase solid solution with fcc structure is obtained after milled for 10h of Co, Cr, Fe and Ni powders. TiC and Cr_7C_3 structured carbides are formed and dispersed in the CoCrFeNi solid solution after hot pressing sintered at 1200℃ for 1h. Milling time has a significant effect on the size and amount of TiC and Cr_7C_3 structured carbides, which can affect the mechanical properties of the composite. When the milling time reaches 10h, the hardness and yield strength of the composite reach the maximum values of 671HV and 1440MPa, respectively, which is probably attributed to the dramatically increasing of nano-sized TiC in sintered bodies.

Key words: mechanical alloying; ball-milling; high entropy alloy; composite

高熵合金也称为多主元高熵合金, 即该种合金是由多种主要元素组成, 其元素种类在 5 种或 5 种以上, 每种主要元素的原子分数不超过 35%^[1-3]。高熵合金作为一种全新的合金体系, 打破了传统合金的设计理念, 以多种主要元素组成共同发挥作用。近年来的研究表明: 高熵合金具有一些优良的性能, 如高强度、高硬度、耐腐蚀等^[4-8], 这在工程领域显示出巨大的研究价值和应用潜力。

然而, 由于高熵合金多主元间复杂的协同作用, 一部分体系的元素混合会形成多相合金^[9-10] (包括形成难以预测的中间相等脆性相), 影响了材料的力学性能。近年来, 研究人员通过优化合金成分, 制备出了一系列仅有单相固溶体组成的高熵合金^[11-14], 称为单相高熵合金, 该类合金具有物相简单, 组织均匀, 加工性能好, 热力学稳定性优异 (退火时不发生有序化转变、spinodal 分解、析出等) 等优点。进一步研究发现, 一

些具有面心立方结构(fcc)的单相高熵合金还具有优异的塑性,引起了学者们的兴趣^[15-17]。

文献[18]研究结果表明 CoCrFeNi 高熵合金为典型的单相高熵合金,其物相为单一的 fcc 结构固溶体,且合金经 1100K/4h 退火处理后,仍保持单一 fcc 结构。CoCrFeNi 单相高熵合金一般都具有优异的塑性,但其硬度和强度较低。Salishchev 等^[19]对 CoCrFeNi 高熵合金铸态和均匀化态的力学性能进行研究,发现合金在铸态和均匀化态的伸长率均超过 80%,但硬度较低,仅为(160±4)HV 和(134±4)HV。Wang 等^[20]采用“过冷法”处理 CoCrFeNi 高熵合金,发现合金经 50~300K 过冷处理后,仍保持了较大的伸长率(>40%),且其硬度和强度有一定程度的提高,分别从铸态的 150HV,137MPa 提高至 272HV,455MPa。因此,尽管 CoCrFeNi 高熵合金具有优异的塑性,但其硬度和强度仍处于较低水平。若能进一步提高 CoCrFeNi 高熵合金的硬度和强度,则将极大地扩展该类材料在工程领域的应用。

为了提高 CoCrFeNi 单相高熵合金的硬度和强度,采用高硬度 TiC(3000kg/mm²)作为增强相对 CoCrFeNi 高熵合金进行改性修饰。此外,由于 C 与体系中其他过渡金属元素密度和熔点相差较大(C 的密度为 2.26g/cm³,熔点为 3550℃,其他过渡金属元素的密度在 4.51~8.91g/cm³ 之间,熔点在 1455~1907℃之间),若采用电弧熔炼或感应熔炼等熔炼法进行制备会造成元素偏析及过渡族元素的损耗,从而不能精确地控制体系中各元素的配比。机械合金化工艺可以避开普通冶金方法的高温熔化、凝固过程,在室温下就可以实现合金化,得到均匀并具有精细结构的合金,故本工作采用机械合金化-真空热压烧结法制备 TiC-CoCrFeNi 复合材料,并重点研究了球磨时间对复合材料微观组织及力学性能的影响。

1 实验方法

选用纯度高于 99.5%(质量分数)、直径小于 200 目的 Ti,C,Co,Cr,Fe 和 Ni 粉按摩尔比例为 1:1:2:2:2:2 制备 TiC-CoCrFeNi 复合材料,各个元素的性质如表 1 所示。为确保 Co,Cr,Fe 和 Ni 元素充分合金化,并抑制 Ti 和 C 粉与其在球磨过程发生反应,本工作采用“两步法”球磨处理:(1)先将称量好的 Co,Cr,Fe 和 Ni 粉体置于充入高纯 Ar 的不锈钢球磨罐中进行不同时间(2,6,10,22,46h)的球磨处理;(2)然后再加入 Ti 和 C 粉球磨混料 2h 获取复合粉末。

球磨过程在型号为 QM-WX4 的球磨机上进行,转速为 350r/min,球料比为 20:1。为方便表述,后文均采用第一阶段球磨时间代表总球磨时间。获得球磨粉体后,称量一定量的粉体放入直径为 12.5mm 的石墨模具中,在型号为 CXZT-65-207 的真空热压炉中进行热压烧结,压力为 50MPa,烧结温度为 1200℃,保温时间为 1h,获取 TiC-CoCrFeNi 烧结试样。

表 1 TiC-CoCrFeNi 中各元素的熔点、密度、原子尺寸和晶体结构

Table 1 Melting temperature, density, atomic radius and crystal structure in TiC-CoCrFeNi

Element	Melting point/℃	Density/(g·cm ⁻³)	Atomic radius/pm	Crystal structure
Co	1495	8.9	125	hcp
Cr	1907	7.14	128	bcc
Fe	1538	7.87	126	bcc
Ni	1455	8.91	124	fcc
Ti	1668	4.51	147	hcp
C	3550	2.26	77	hex

烧结后的试样经线切割、打磨抛光处理后,用 X 射线衍射分析仪(XRD,X'Pert PROX)、场发射扫描电子显微镜(SEM,JEOL-JSM-6700F)、能谱分析仪(EDS)和透射电镜(TEM,JEOL2100)对样品进行表征,分析其微观组织形貌、相结构和相成分等。用 LCD 型数字显微硬度计(HXD-2000TMSC)测定合金样品的硬度。用万能电子试验机(MTS-CMT5105)测试试样的室温压缩力学性能。

2 实验结果及分析

2.1 球磨过程 CoCrFeNiTiC 复合粉体的物相演化

图 1 为不同球磨时间下 TiC-CoCrFeNi 复合材料粉体的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出,球磨 2h 后,Co 的衍射峰消失,Ni 的衍射峰强度下降并宽化,说明合金中形成了类似 Ni 结构的固溶体,且粉末晶粒发生细化。此外,bcc 结构的 Cr/Fe 衍射峰仍然存在,说明有残余的 Cr/Fe 未发生固溶。球磨 6h 后,Cr/Fe 的衍射峰强进一步减弱,fcc 结构的衍射峰显著宽化,说明粉末晶粒进一步破碎细化。球磨 10h 后 Cr/Fe 衍射峰消失,说明此时 Cr/Fe 完全固溶于 fcc 相中。进一步延长球磨时间至 22h 和 46h,粉末的物相未发生变化。综上所述,TiC-CoCrFeNi 复合材料粉体在球磨 2h 时发生部分合金化,球磨 10h 后 Co,Cr,Fe 和 Ni 元素形成 fcc 结构的单一物相。

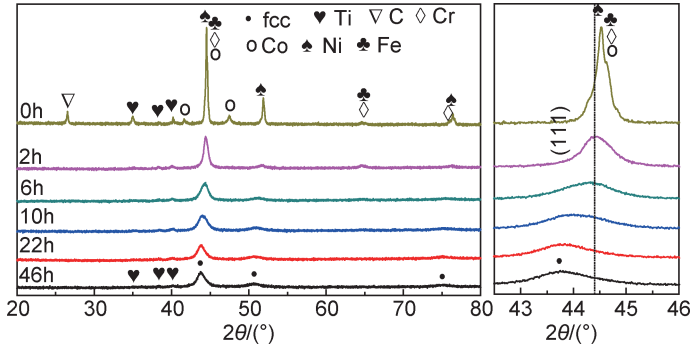


图 1 不同球磨时间下 TiC-CoCrFeNi 复合材料粉体 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of TiC-CoCrFeNi composite powders under different milling time

此外,在第二阶段加入的 Ti 和 C 粉经 2h 球磨后,Ti 的衍射峰一直存在,C 衍射峰消失,说明 Ti 元素未发生完全固溶,而石墨有可能发生了无定型转变。并且,当球磨时间达 22h 后,Ti 的衍射峰减弱,这可能是由于长时间球磨活化了 Co,Cr,Fe 和 Ni 粉体,有利于 Ti 元素的固溶。另外,随着球磨时间的延长,fcc 相衍射峰峰位左移,这是因为 Co,Cr,Fe 和 Ti 元素固溶导致的晶格膨胀造成的^[21]。

2.2 球磨时间对 CoCrFeNi 粉体形貌的影响

考虑到本工作仅改变了第一阶段 CoCrFeNi 粉体球磨过程的时间,故重点研究了该过程粉体形貌的变化规律。图 2 为 CoCrFeNi 粉体不同球磨时间后的扫描电镜照片。从图 2(a)可以看出,原始粉体为近球形颗粒,尺寸约 1~3 μm 。球磨 2h 和 6h 后,粉体均变为

块状颗粒,尺寸分别增大到 10 μm (如图 2(b))和 60 μm 左右(如图 2(c)),这说明在球磨的初期阶段,粉体硬度较小,塑性较好,磨球-粉体间强烈的碰撞作用促使粉体发生强烈的塑性变形,并在颗粒间形成明显的冷焊作用使颗粒尺寸变大。延长球磨时间至 10h,粉体呈大小均匀的块状颗粒,且尺寸显著变小,约 2~5 μm (如图 2(d)),这是因为长时间球磨碰撞作用使颗粒不断发生加工硬化,在后续的球磨过程中,这些硬脆的粉体发生断裂而细化。继续延长球磨时间至 22h,粉体的部分块状颗粒尺寸变大,约为 5~15 μm (如图 2(e)),这说明了粉末再次发生冷焊,产生较大团聚颗粒。而当球磨 46h 后,粉体又转变为近球形颗粒,且尺寸减小,约 2~8 μm (如图 2(f)),这是粉体再次发生断裂而细化引起的。综上所述,粉体在机械合金化过程

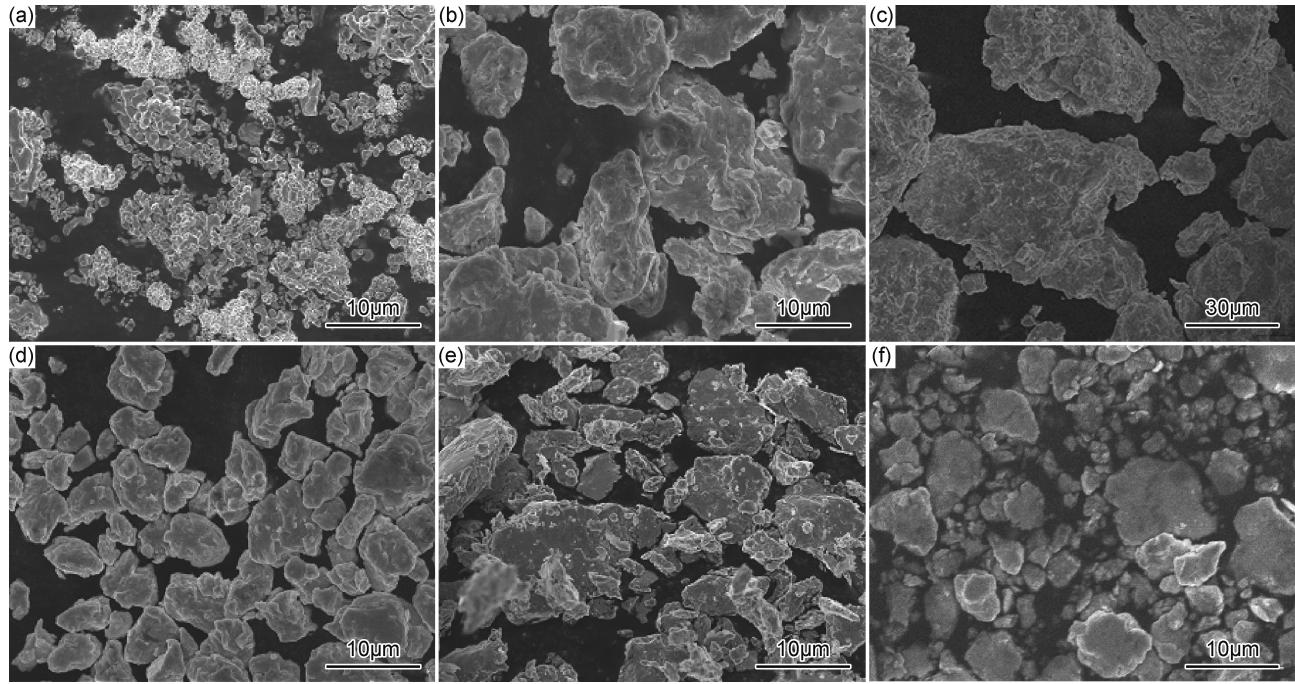


图 2 不同球磨时间下 CoCrFeNi 粉体的形貌图 (a)0h;(b)2h;(c)6h;(d)10h;(e)22h;(f)46h
Fig. 2 SEM images of CoCrFeNi powders under various ball milling time (a)0h;(b)2h;(c)6h;(d)10h;(e)22h;(f)46h

中,经历了颗粒变形—冷焊—破碎—冷焊—破碎的过程,经过上述过程的不断重复,粉体内部缺陷不断增多,显著提高了粉体的活性,有利于粉体的合金化过程和烧结过程中元素的固相扩散。

2.3 球磨时间对 TiC-CoCrFeNi 复合材料烧结体结构组织的影响

图 3 为 CoCrFeNiTiC 复合粉体经 2, 6, 10, 22h 和 46h 球磨处理,然后经 1200℃/1h 热压烧结后烧结试样的 XRD 图谱。从图 3 可以看出,烧结后的试样均由 fcc 相、TiC 相和 Cr_7C_3 相组成。结合粉体球磨态 XRD 结果(图 1)可知,复合粉体在烧结过程原位生成了 fcc 结构的 TiC 相和正交结构的 Cr_7C_3 相。随着球磨时间的延长,烧结体中的相种类和结构未发生变化。除 TiC 外,烧结过程还生成了相当数量的 Cr_7C_3 相。通过查找相关热力学数据^[22]可知,在 1200℃ 时 TiC 和 Cr_7C_3 的吉布斯自由生成能($\Delta_f G^\circ$)分别为 -165.8 kJ/mol 和 -207.5 kJ/mol,这可能是产生上述现象的主要原因。

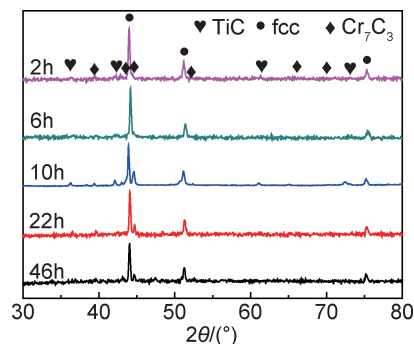


图 3 不同球磨时间下 TiC-CoCrFeNi 复合材料烧结体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of sintered TiC-CoCrFeNi composite under various ball milling time

图 4 为 TiC-CoCrFeNi 复合材料经 2, 6, 10, 22h 和 46h 球磨后的烧结体的 SEM 照片。图 4(a) 中样品出现空隙,而图 4(b)~(e) 中无空隙,说明短时间(2h)球磨下,烧结样品的致密性较差,延长球磨时间,可提高烧结样品的致密性。从图 4(a)~(e) 中还可以看出

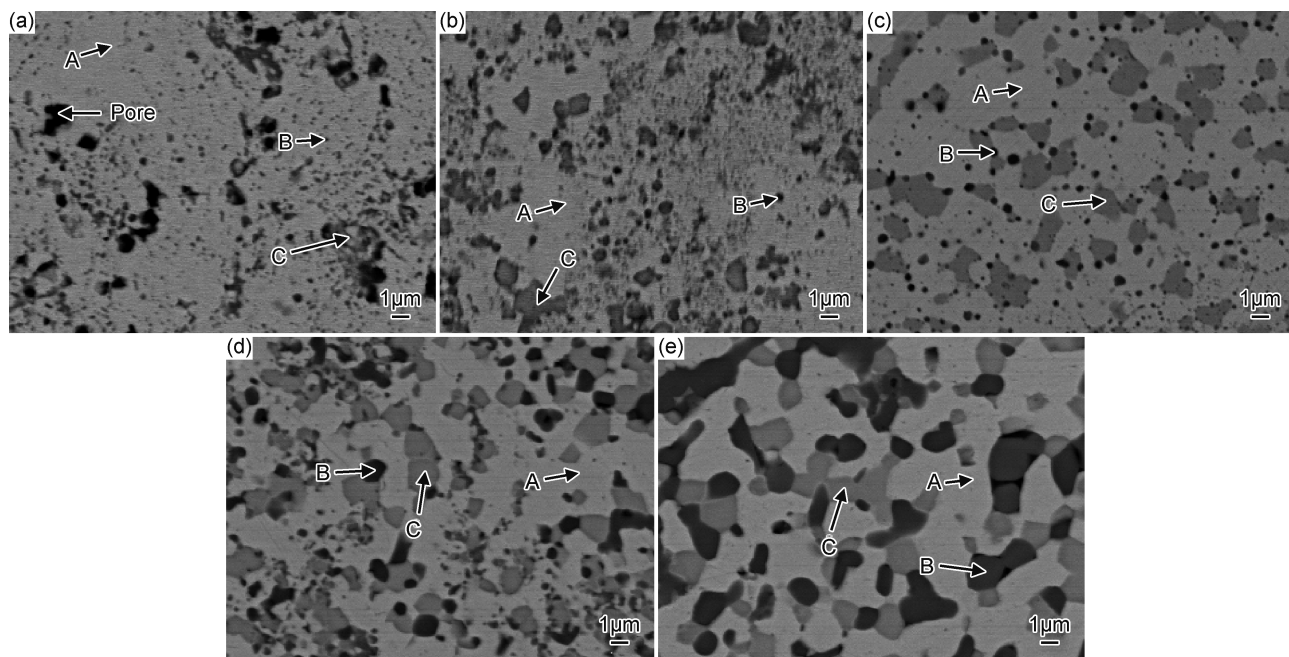


图 4 球磨时间对 TiC-CoCrFeNi 经 1200℃/1h 烧结后微观组织的影响 (a)2h; (b)6h; (c)10h; (d)22h; (e)46h

Fig. 4 Effect of milling time on microstructure of TiC-CoCrFeNi composites sintered at 1200℃ for 1h (a)2h; (b)6h; (c)10h; (d)22h; (e)46h

Ti-CoCrFeNi 复合材料试样均由大区域的浅灰色 A、近圆形黑色 B 和无规则形状的深灰色 C 3 种物质组成。表 2 为上述 A、B 和 C 区域的 EDS 结果,结合图 3 中的 XRD 结果分析 A、B、C 分别可能是 fcc 结构的 CoCrFeNi 固溶体相、TiC 相和 Cr_7C_3 相。

此外,由图 4(a), (b) 可知,烧结体中存在较多的 Cr_7C_3 相和较少的 TiC 相,尺寸分别约为 0.1~1 μm 和

0.1 μm。当球磨时间延长至 10h 时,烧结体中 Cr_7C_3 相的尺寸(约 1~2 μm)和 TiC 相的尺寸(约 0.3~0.5 μm)增大,并且 TiC 相的数量显著增多(见图 4(c))。从图 4(c)~(e) 可知,继续延长球磨时间,烧结体中 Cr_7C_3 相的尺寸变化不大,维持在 1~2 μm 之间,但 TiC 相的尺寸持续增大,如球磨 22h 后,烧结体中 TiC 相的尺寸增大到 0.5~1 μm(见图 4(d)),球磨

表 2 TiC-CoCrFeNi 复合材料烧结体中不同相的 EDS 结果

Table 2 EDS results of different phases in sintered TiC-CoCrFeNi composite

Phase	Atom fraction/%					
	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	C
A	28.65	10.63	27.42	29.48	3.82	—
B	17.14	6.95	18.19	17.38	25.32	15.03
C	4.79	36.80	7.40	1.71	0.59	48.72

46h 后, TiC 相的尺寸增大到 1~3 μm (见图 4(e))。

图 4(a)~(e)的组织变化说明球磨时间对烧结体中 TiC 的数量和尺寸有显著影响,这与球磨过程粉末所形成的微观缺陷数量有关。球磨 2h 和 6h 时, 粉体

在短时间球磨下产生的缺陷较少, Ti, C 元素的扩散速率较慢, 故烧结体中 TiC 相较少。当球磨时间为 10h 时, 产生的缺陷增多, 粉体活性增大, 有利于烧结过程中 Ti, C 元素的扩散, 因而烧结体中 TiC 相含量显著增多。随着球磨时间的延长, 粉体内部的微观缺陷密度进一步增加, 加速了 TiC 相在烧结过程中的粗化。

图 5(a)为 TiC-CoCrFeNi 复合材料球磨 10h 试样的 TEM 明场图片, 从图 5(a)中可以看出样品是由 3 种物相组成, 分别为亮白色扁球物相(1)、浅灰色片状物相(2)和浅黑色片状物相(3)。图 5(b)~(d)分别是 1, 2 和 3 选区的电子衍射斑点照片(SAED), 标定结果进一步证实了 TiC-CoCrFeNi 复合材料烧结体由 fcc 结构的 TiC 相、正交结构的 Cr_7C_3 相和 fcc 结构的固溶体相组成。

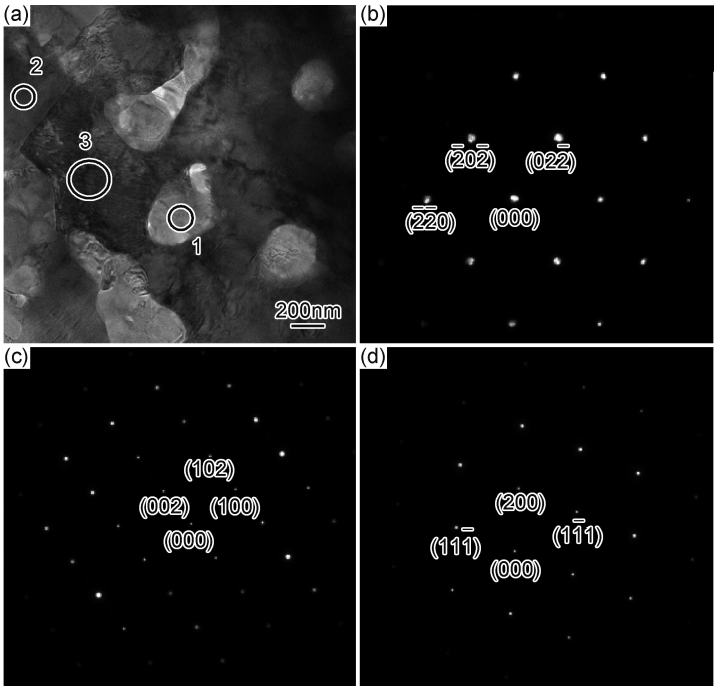


图 5 TiC-CoCrFeNi 复合材料球磨 10h 烧结体的 TEM 明场照片和相应的电子衍射照片 (a)TEM 照片; (b)沿 $[\bar{1}11]_{\text{TiC}}$ 方向; (c)沿 $[010]_{\text{Cr}_7\text{C}_3}$ 方向; (d)沿 $[011]_{\text{CoCrFeNi}}$ 方向

Fig. 5 TEM bright field images of sintered TiC-CoCrFeNi composite under ball milling for 10h and the corresponding SAED patterns (a)TEM image; (b)taken along $[\bar{1}11]_{\text{TiC}}$; (c)taken along $[010]_{\text{Cr}_7\text{C}_3}$; (d)taken along $[011]_{\text{CoCrFeNi}}$

2.4 TiC-CoCrFeNi 复合材料室温力学性能

图 6 为球磨时间对 TiC-CoCrFeNi 烧结体硬度影响的关系图。从图 6 中可以看出, Ti, C 的引入提高了合金的硬度, 并随着球磨时间的延长硬度先增大后减小, 在球磨 10h 时取得最大值 671HV。结合图 4 可知, 球磨 2h 和 6h 的烧结体中硬度的提高可能与大量 Cr_7C_3 相的生成有关; 球磨 10h 时烧结体的硬度急剧变大, 主要是第二相 TiC 的增多引起的; 球磨 22h 和 46h 烧结体的硬度下降, 分析是与 TiC 相尺寸的粗化有关。

图 7 为不同球磨时间下 TiC-CoCrFeNi 烧结体的

压缩应力-应变曲线。烧结体的屈服强度(σ_y), 抗压强度(σ_b)和断裂伸长率(ϵ)如表 3 所示。从表 3 中可看出, 随着球磨时间的延长, TiC-CoCrFeNi 烧结体的屈服强度先增大后减小且在球磨 10h 时达到最大值, 抗压强度呈下降趋势, 断裂伸长率先减小后增大再减小。上述变化与烧结体组织的变化密切相关。结合图 4 可知, 球磨 2h 和 6h 的烧结体中产生大量弥散分布的 Cr_7C_3 相及少量的 TiC 相, 且两种强化相尺寸较小, 故试样均具有较高的屈服强度、抗压强度和断裂伸长率。球磨 10h 时, 烧结体中大量出现的 TiC 相有利于材料

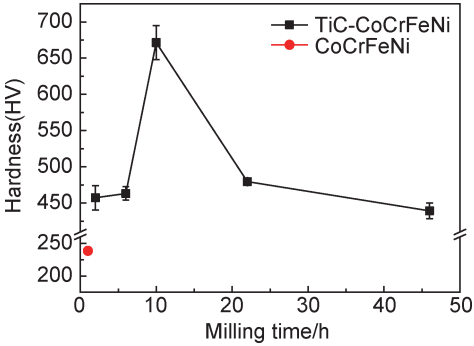


图 6 球磨时间对 TiC-CoCrFeNi 复合材料硬度的影响

Fig. 6 Effect of ball milling time on hardness of TiC-CoCrFeNi composite

屈服强度的提高,但同时 CoCrFeNi 固溶体/TiC 界面数量也急剧增多,在压缩过程中大量位错在界面处塞积产生微裂纹,易引起样品发生脆性断裂,导致烧结体的抗压强度降低。延长球磨时间时,随着 TiC 相的粗化,CoCrFeNi 固溶体/TiC 界面数量减少,导致样品屈服强度下降,断裂伸长率上升。

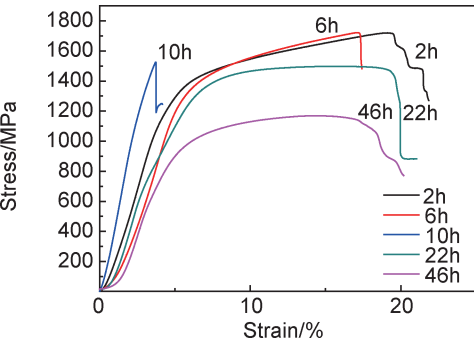


图 7 不同球磨时间下 TiC-CoCrFeNi 复合材料试样的压缩应力-应变曲线

Fig. 7 Compressive stress-strain curves of TiC-CoCrFeNi composite specimens at different ball milling time

表 3 TiC-CoCrFeNi 复合材料的压缩力学性能

Table 3 Compression mechanical properties of the TiC-CoCrFeNi composite

Time/h	σ_y /MPa	σ_b /MPa	ϵ /%
2	1270	1720	19.54
6	1230	1720	17.36
10	1440	1450	3.74
22	820	1510	19.32
46	735	1170	16.87

3 结论

- (1)采用机械合金化-热压烧结法成功制备出了 TiC-CoCrFeNi 复合材料。
- (2) CoCrFeNi 粉体在球磨时经历了变形—冷

焊—破碎—冷焊—破碎的过程,球磨 10h 后形成了 fcc 结构的单相固溶体。

(3)经 1200℃/1h 热压烧结后,烧结体中除 fcc 结构的 CoCrFeNi 固溶体外,还生成了 TiC 和 Cr₇C₃ 结构的碳化物。

(4)球磨时间显著改变了烧结体中碳化物的数量和尺寸,进而影响材料的力学性能。在球磨 10h 时,烧结体中纳米级 TiC 相急剧增多,此时复合材料的硬度和屈服强度达到最大值。

参考文献

[1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5):299-303.

[2] HSU Y J, CHIANG W C, WU J K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution[J]. Materials Chemistry & Physics, 2005, 92(1):112-117.

[3] 梁秀兵,魏敏,程江波,等. 高熵合金新材料的研究进展[J]. 材料工程,2009(12):75-79.

LIANG X B, WEI M, CHENG J B, et al. Reaserch progress in advanced materials of high-entropy alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2009(12):75-79.

[4] 谢红波,刘贵仲,郭景杰,等. Al 元素对 Al_xFeCrCoCuV 高熵合金组织及摩擦性能的影响[J]. 材料工程,2016,44(4):65-70.

XIE H B, LIU G Z, GUO J J, et al. Effects of Al addition on microstructure and wear properties of Al_xFeCrCoCuV high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(4):65-70.

[5] 任明星,李邦盛. CrFeCoNiCu 多主元高熵合金的相分析[J]. 材料工程,2012(1):9-12.

REN M X, LI B S. Phase analysis of CrFeCoNiCu high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(1):9-12.

[6] WANG R, ZHANG K, DAVIES C, et al. Evolution of microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy prepared by direct laser fabrication[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 694:971-981.

[7] 刘恕,黄维刚. AlCoCrNiSi_x 高熵合金微观组织结构与力学性能[J]. 材料工程,2012(1):5-8.

LIU S Q, HUANG W G. Microstructure and mechanical performance of AlCoCrNiSi_x high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(1):5-8.

[8] TAN X R, ZHANG G P, ZHI Q, et al. Effects of milling on the microstructure and hardness of Al₂NbTi₃V₂Zr high-entropy alloy [J]. Materials & Design, 2016, 109:27-36.

[9] MA S G, ZHANG Y. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Materials Science & Engineering: A, 2012, 532(1):480-486.

[10] SRIHARITHA R, MURTY B S, KOTTADA R S. Alloying, thermal stability and strengthening in spark plasma sintered

- $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 583(2):419-426.
- [11] YAO M J, PRADEEP K G, TASAN C C, et al. A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 72/73(1):5-8.
- [12] FU Z, CHEN W, WEN H, et al. Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$ high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 107:59-71.
- [13] YANG T, XIA S, LIU S, et al. Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ High-entropy alloy[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2015, 648:15-22.
- [14] VAIDYA M, TRUBEL S, MURTY B S, et al. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2018, 146:211-224.
- [15] LI J, JIA W, WANG J, et al. Enhanced mechanical properties of a CoCrFeNi high entropy alloy by supercooling method[J]. *Materials & Design*, 2016, 95:183-187.
- [16] HUO W, ZHOU H, FANG F, et al. Strain-rate effect upon the tensile behavior of CoCrFeNi high-entropy alloys[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2017, 689:366-369.
- [17] SATHIARAJ G D, AHMED M Z, BHATTACHARJEE P P. Microstructure and texture of heavily cold-rolled and annealed fcc equiatomic medium to high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 664:109-119.
- [18] ABHAYA S, RAJARAMAN R, KALAVATHI S, et al. Effect of dose and post irradiation annealing in Ni implanted high entropy alloy FeCrCoNi , using slow positron beam[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 669:117-122.
- [19] SALISHCHEV G A, TIKHONOVSKY M A, SHAYSULTANOV D G, et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 591(5):11-21.
- [20] WANG J, GUO T, LI J, et al. Microstructure and mechanical properties of non-equilibrium solidified CoCrFeNi high entropy alloy[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2018, 210:192-196.
- [21] HUO W Y, ZHOU H, FANG F, et al. Microstructure and properties of novel CoCrFeNiTa_x eutectic high-entropy alloys [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 735:897-904.
- [22] CHASE M W, DAVIES C A, DOWNEY J R, et al. Thermochemical tables forth edition [M]. New York, US: American Chemical Society and American Institute of Physics, 1998.

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(16A140037)

收稿日期:2018-01-19;修订日期:2018-05-10

通讯作者:张国鹏(1987—),男,博士,主要从事金属陶瓷复合材料方面的研究工作,联系地址:河南省郑州市二七区大学北路75号郑州大学南校区材料物理教育部重点实验室,E-mail:gpzhang@zzu.edu.cn

(本文责编:杨 雪)