

选区激光熔化技术处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的力学性能及耐腐蚀性能

库岩涛¹, 邱贺方², 袁晓静¹, 罗伟蓬¹, 靳梦星¹

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025;

2. 96763 部队, 河南 南阳 473000)

摘要: 为了研究不同工艺参数下 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的力学性能及耐蚀性能, 利用选区激光熔化技术, 在高纯度氩气保护下, 采取长直线往复扫描方式及层间旋转 90° 的扫描路径处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 粉末, 通过调整激光能量密度制备了不同性能的试样。利用扫描电镜、透射电镜检测试样微观形貌, 分析了试样微观组织结构和元素分布, 利用数字显微硬度计和万能拉伸实验机检测了试样机械性能, 并通过对比开路电位和极化曲线的测量结果分析了试样耐蚀性能。实验结果表明: 该共晶高熵合金试样具有优异的力学性能和耐腐蚀性能; 当激光能量密度为 160 J/mm³ 时, 试样具有最优的力学性能; 当激光能量密度为 180 J/mm³ 时, 试样具有最强的耐腐蚀性能; 随着激光能量密度的提升, 试样表面硬度逐渐下降, 抗拉伸强度和耐腐蚀能力逐渐升高。

关键词: AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金; 选区激光熔化技术; 激光能量密度; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TJ410

文献标志码: A

文章编号: 2097-2741(2024)06-105-11

Mechanical Properties and Corrosion Resistance of AlCoCrFeNi_{2.1} Eutectic High-Entropy Alloy Processed by Selective Laser Melting Technology

KU Yantao¹, QIU Hefang², YUAN Xiaojing¹,

LUO Weipeng¹, JIN Mengxing¹

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, Shaanxi;

2. Troops No.96763, Nanyang 473000, Henan)

ABSTRACT: In order to study the mechanical property and corrosion resistance of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy (EHEA) under different processing parameters, the AlCoCrFeNi_{2.1} powder was processed by selective laser melting (SLM). Firstly, under the protection of high purity argon gas, the AlCoCrFeNi_{2.1} powder was processed in a long linear reciprocating scanning mode with a 90° scanning path rotation between layers. Furthermore, specimens with different properties were prepared by adjusting the laser volume energy density (VED). The scanning electron microscope (SEM) and the transmission electron microscope (TEM) were used to de-

收稿日期: 2024-05-17

第一作者: 库岩涛 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事军事装备研究。E-mail: 285363870@qq.com

引用格式: 库岩涛, 邱贺方, 袁晓静, 等. 选区激光熔化技术处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的力学性能及耐腐蚀性能[J]. 火箭军工程大学学报, 2024, 38 (6): 105-115.

test the microscopic characteristics of specimens. Thereby, the microstructure and the element distribution of the specimens were analyzed. Accordingly, mechanical properties of the specimens were tested by the digital microhardness tester and the universal tensile tester. Simultaneously, the corrosion resistance of the specimens were analyzed by comparing test results of the open-circuit potential and the polarization curve. Experimental results showed that the specimen has the optimal mechanical property when VED is 160 J/mm^3 , while the specimen has best corrosion resistance when VED is 180 J/mm^3 . It indicated that the EHEA specimen processed by the proposed method has excellent mechanical properties and corrosion resistance. With the increase of VED, the surface hardness gradually decreases while the tensile strength and corrosion resistance gradually increase.

KEYWORDS: $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ EHEA; SLM; VED; mechanical property; corrosion resistance

高熵合金由于高混合熵以及增强固溶相的形成,抑制了金属间化合物的形成,各主元特性以及原子之间的相互作用使得合金呈现出热力学上的高熵效应、动力学上的缓慢扩散效应、结构上的晶格畸变效应、性能上的“鸡尾酒”效应和组织上的高稳定性,在这些效应的综合作用下,使高熵合金具有很高的稳定性和优异的性能^[1-2],高熵合金也迅速成为世界各国学者的研究热点。然而,由于高熵效应,大部分高熵合金倾向于形成单相固溶体,而且合金主元多样,导致合金的流动性较差,成分偏析也比较严重,难以制备大尺寸的铸件并进行实际应用。而共晶高熵合金(Eutectic High-Entropy Alloy, EHEA)同时具有高熵合金和共晶合金的特性,铸造缺陷少,尤其是 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金^[3],在较宽的温度($70 \sim 1\,000 \text{ K}$)和成分偏差范围内均具备良好的组织结构、铸造性以及强塑兼备的力学性能和抗腐蚀性能,可以通过调控相比和尺寸来获得具有优异强塑性的材料,具备制作大型铸件的基础,将成为第一种大规模工业化应用的高熵合金。

目前,国内外对共晶高熵合金领域开展了大量研究,主要采用激光粉末床熔融(Laser Power Bed Fusion, LPBF)、液态沉积成型(Liquid Deposit Modeling, LDM)、选择性激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)和电子束熔炼(Electron Beam Machining, EBM)等技术对传统技术方法的改进、高熵合金性能的改良和新技术应用后的性能进行对比,不断推动新产品的工业化应用。例如,唐旭等^[4]对比了铸态和LPBF技术制备 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金的微观组织及力学性能,发现铸态和LPBF制备的样品均为面心立方(Face-centered Cubic, FCC)相和体心立方

BCC/B2(BCC:体心立方,Body-centered Cubic)相交替组成的共晶结构,且LPBF成型试样的室温抗拉强度相对于铸态样品提升了约28%,虽然可实现较高的制造精度,但所需原材料通常为预合金粉或混合粉,粉末制备工艺复杂且价格高昂,成型效率较低且在成型过程中容易产生气孔、裂纹等缺陷。Ding等^[5]采用气雾化法分别制备了 $\text{Al-CoCrFeNi}_{2.1}$ 粉体与304 L不锈钢粉末,对比研究了两者的耐腐蚀性能,发现 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 粉末在体积分数10% HCl溶液和质量分数3.5% NaCl溶液中均表现出优异的耐腐蚀性,在体积分数10% HCl溶液中的自腐蚀电流密度 I_{corr} 更低。与气雾法相比,水雾法得到的 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 粉末粒度分布更符合正态分布。Hasannaeimi等^[6]采用扫描振动电极技术研究了铸态 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金在NaCl溶液中的局部腐蚀行为,发现在非极化和极化条件下,B2相的优先溶解是主要的腐蚀引发机制,耐腐蚀性还有待提高。

选区激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)技术是一种典型的非平衡快速凝固过程,其快速凝固过程中所形成的独特热力学和动力学条件,可以使 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金的凝固和生长偏离最低能量状态,达到了纳米级双相共晶组织,并且可以不需要黏结剂而直接成型,成型后零件的精度和力学性能都要比传统工艺所制备的更优。

本文通过实验分析的方法,重点研究了利用SLM技术处理 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金的方法,以及SLM处理 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金“材料-工艺-组织-性能”之间的关系,分析了激光能量密度(Volume Energy Density, VED)变化对该合金力学性能和耐腐蚀性能的影响。

1 实验材料与方法

实验选用 EP-M260 SLM 选区激光熔化设备, 其最大功率为 500 W, 激光光斑直径为 76~100 μm , 选择 Q235 钢作为基板材料。

1.1 实验材料制备

采用水雾化法处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金粉末。该粉末具有典型的球状结构, 粉末粒径主要分布在 23.4~55.6 μm , 平均粒径为 36.1 μm , 如图 1 所示。

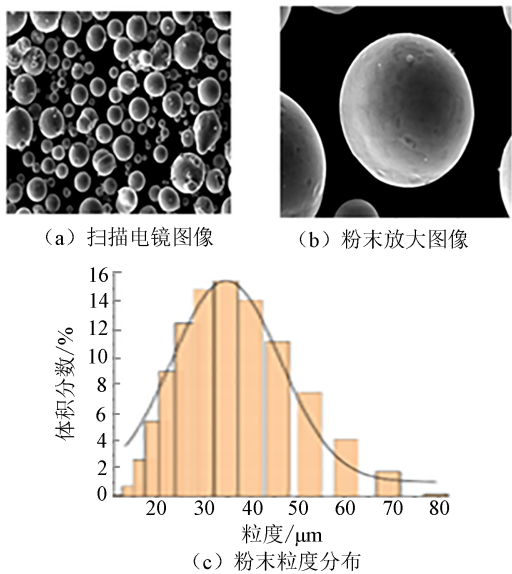


图 1 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金粉末及尺寸分布

Fig. 1 Images of AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA and the distribution of powder particle size

实验前对粉末进行干燥处理, 通过扫描电子显微镜 (Scanning Electro Microscope, SEM) 和 X 射线能谱 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 检测原料粉末的标称组成, 列于表 1。

表 1 AlCoCrFeNi_{2.1} 粉末成分

Tab. 1 Compositions of AlCoCrFeNi_{2.1} powder

元素	标准质量分数/%	质量分数/%
Al	8.01~9.01	8.450
Co	17.59~19.59	18.560
Cr	15.40~17.40	16.640
Ni	余量	余量
Fe	16.62~18.62	17.890
O	—	0.018

1.2 共晶高熵合金处理

选用激光作为能量源, 按照三维切片模型中规划好的路径在金属粉末床层进行逐层扫描, 扫描过的金属粉末通过熔化、凝固从而达到冶金结合的效果, 最终获得所需要的试样。将激光扫描间距设置为 100 μm , 扫描速度为 900 mm/s, 铺粉层厚为 30 μm , 在高纯度氩气的保护下, 采取长直线往复式扫描方式, 层间旋转 90° 扫描路径处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 粉末, 成型尺寸为 50 mm $\times$ 30 mm $\times$ 20 mm 的长方体片状试样, 如图 2 所示。通过改变激光功率来调整能量密度 (见表 2), 制备不同性能的试样。通过线切割将试样加工成长度 50 mm、宽度 30 mm、厚度 3 mm 的狗骨形拉伸试样, 对所有试样进行打磨和抛光处理。

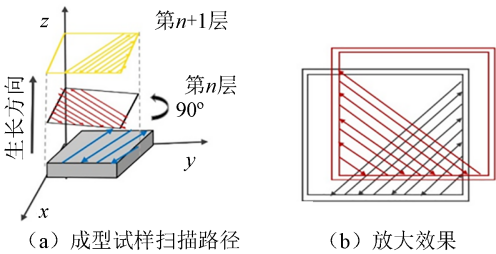


图 2 SLM 扫描路径

Fig. 2 SLM scanning path

表 2 SLM 成型试样工艺参数

Tab. 2 Processing parameters of SLM-processed specimen

激光功率/ W	扫描速度/ (mm $\cdot$ s ⁻¹)	扫描宽 度/mm	层厚/ mm	能量密度/ (J $\cdot$ mm ⁻³)
216	900	0.1	0.03	80
270	900	0.1	0.03	100
324	900	0.1	0.03	120
378	900	0.1	0.03	140
405	900	0.1	0.03	150
432	900	0.1	0.03	160
486	900	0.1	0.03	180

1.3 试样微观表征检测

采用布鲁克-AXS D8 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 检测原样粉末和成型试样的物相组成 (Cu-K α 辐射, 扫描速度 4 ($^{\circ}$)/min, 2 θ 的扫描范围为 20°~100°); 采用 Olympus 金相显微镜, 观察试样的金相组织及孔隙分布情况; 用配有能谱仪的扫描电子显微镜 (日立 SU5000), 对试样的微观组织、元素分布进行观察和表征;

采用 FEI Tecnai G2 F20 透射电镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 对试样微观组织、相组成和元素分布进行表征检测。

1.4 试样力学性能测试

采用 HV-1000Z 型数字显微硬度计, 以载荷为 500 g、停留 10 s 为基准条件, 对不同参数下制备的试样进行硬度测试。测试前将试样上表面和侧表面进行抛光处理, 每个试样表面在不同位置重复测试 5 次, 取平均值, 预防测试数据坏值导致数据出现大的偏差。

采用 5982B18430 型万能拉伸试验机, 以 0.1 mm/min 的应变速率进行拉伸实验。为研究试样在常温下力学性能的各向异性, 使拉伸加载方向分别平行和垂直于扫描方向, 将每个方向的拉伸实验分别进行 3 次, 以确保数据的可靠性。

1.5 试样耐腐蚀性能测试

采用 PARSTAT2273 电化学工作站测量试样的电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), 电解质为质量分数 3.5% 的 NaCl 熔液, 设置测试温度为 25 °C, 扫描电位范围为 0.5~1.2 V, 扫描速率为 1 mV/s, 阻抗测试频率为 10 kHz~10 MHz, 电压振幅为 10 mV; 采用科斯特电 CS310 电化学工作站测量试样的 Tafel 极化曲线。利用 Zview 分析 EIS 数据, 在软件中设置好测试参数后开始测试, 当电流密度超过 10 mA/cm² 时停止测试, 每组的测试时间为 1 h。

2 实验结果与讨论

2.1 试样物相与微观组织分析

分别在不同的 VED 条件下, 运用 SLM 技术处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 粉末, 成型共晶高熵合金试样, 利用 X 射线衍射仪对试样表面进行检测, 结果如图 3 和图 4 所示。

在图 3 和图 4 中, 试样均具有 FCC/L12 和 BCC/B2 双相结构, 不同工艺参数下试样的 FCC 和 BCC 相的最大强度衍射峰分别是 (111) 和 (110)。这主要是由于共晶高熵合金在铸态下皆由两相组成, 其中, BCC 相中 Al 元素的原子半径和化学活性较为接近, 且混合焓接近零, 这些特性能够削弱形成化合物的趋势, 具有显著的固溶强化效应, 有利于简单固溶体的形成。熊婷等^[7]研究发现铸造条件下的 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金中 BCC/B2 相中富含 Al、Ni 元素, 而 FCC/L12 相

中富含 Co、Cr、Fe 元素, Al 含量与 BCC/B2 相含量和晶格常数呈正相关, FCC/L12 相只是过渡相, 而 BCC/B2 相为稳定相。另外, 过高的 VED 使沸点较低的 Al 元素 (Al 沸点为 2 327 °C) 挥发, 改变了合金的相组成, 使得 FCC 相含量有所增加, 因而导致衍射峰向右偏移。

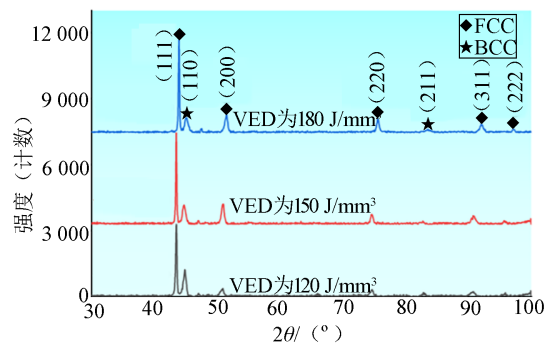


图 3 不同 VED 条件下成型试样的 XRD 结果

Fig. 3 XRD molded specimens under different VED conditions

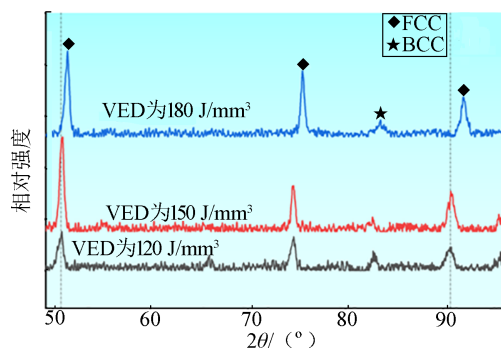
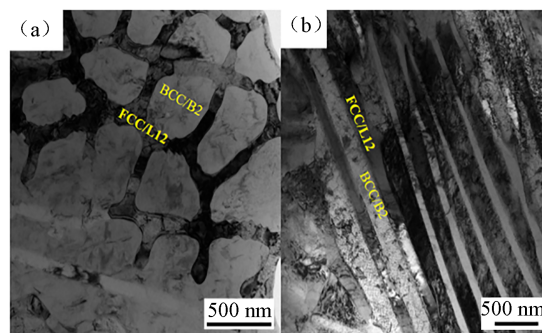


图 4 不同 VED 条件下成型试样的 XRD 放大结果

Fig. 4 XRD magnifications of molded specimens under different VED conditions

采用扫描电子显微镜和透射电镜, 对试样的微观组织、相组成和元素分布进行表征观察和检测, 如图 5、图 6、图 7 所示。



(a) 横向双相结构 (b) 纵向双相结构

图 5 微观组织 TEM 图像

Fig. 5 Microstructure textures by TEM

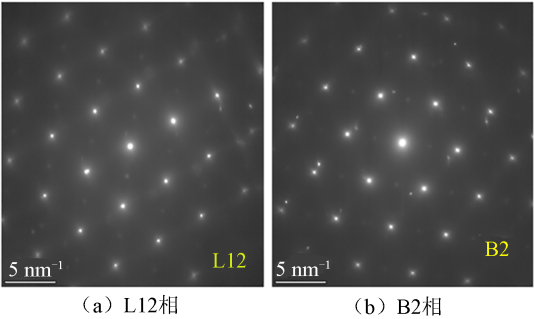


图 6 微观组织花斑衍射图像

Fig. 6 Florid diffractograms of different microstructures

从图 5 和图 6 可以发现, 试样微观组织中主要由层片状组织构成, 少部分区域存在胞状组织。图 6 显示胞状组织内部为 BCC/B2 相, 而胞壁为 FCC/L12 相, 层片状组织由 FCC/L12 相和 BCC/B2 相组成。这一结果与 Lan^[8] 和 Geng^[9] 的研究

结论一致。

另外, 在铸态条件下, 由于在 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的凝固过程中, Al 和 Ni 原子从 FCC 晶粒的边界排出, 随后扩散到 BCC 相的边界; 同时, Cr、Co 和 Fe 原子从 BCC 相的边界排出, 以同样的方式向 FCC 相扩散, 进而导致铸态条件下的 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金 BCC 相富含 Al、Ni 元素, 贫 Cr、Co 和 Fe 元素, 而 FCC 相则相反。然而, EDS 面扫描结果 (图 7) 显示, 选区激光熔化成型试样中 Al 元素在 B2 相中有轻微的偏析现象, Co、Cr、Fe 和 Ni 元素在 FCC 相中富集。其主要原因是由于快速冷却条件下, 元素扩散时间不足, 因而形成了元素分布相对均匀的固溶体。

2.2 激光能量密度对试样质量的影响

激光能量密度对 SLM 成形试样密度的影响如

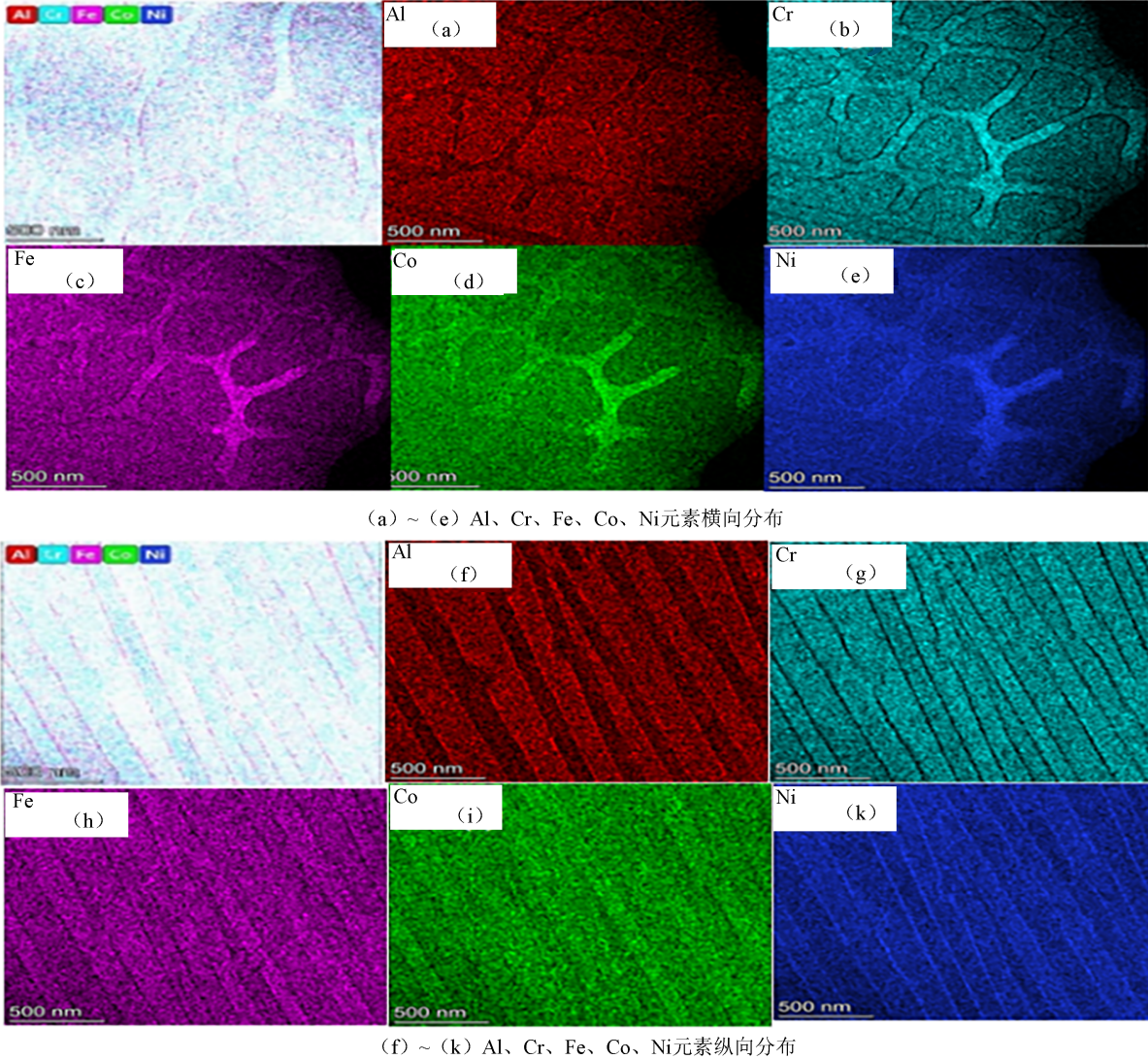


图 7 微观组织 EDS 面扫结果

Fig. 7 EDS surface scanning results of different microstructures

图 8 所示。

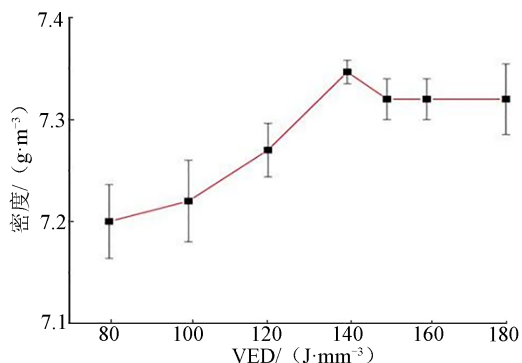


图 8 成型试样密度与激光能量密度关系

Fig. 8 Relationship between the density of processed specimens and laser VED

从图 8 可以看出, 不同激光能量密度对 SLM 成型试样密度的影响不同。随着 VED 从 80 J/mm³ 提升到 180 J/mm³, 试样的密度增加呈现出先升高而后降低的趋势; 当 VED=140 J/mm³ 时, 试样密度达到最大的 7.347 g/cm³, 相应的致密度达到 99.55%。

不同能量密度下, SLM 技术成型试样的水平面形貌略有不同。当 VED 分别取值为 80、100、120、140、160 和 180 J/mm³ 时, 对试样成型表面的影响如图 9 所示。

对图 9 分析发现, 随着能量密度的增大, 孔洞

数量呈现出先减少后增加的趋势, 试样依次经过一个欠熔合、致密化和过熔合阶段, 过高或过低的 VED 对试样的致密度都有不利影响。当能量密度较低时, 试样呈现出规则缺陷, 形成了大量 20~50 μm 的大孔隙; 而后试样孔洞缺陷逐渐变小, 当 VED 达到 140 J/mm³ 时, 气孔几乎完全消失; 随着能量密度进一步提升, 试样出现了较大的圆球状孔洞。这主要是由于当激光能量密度较低时, 输入金属粉的能量不足以将金属粉完全熔化, 因而试样形成大量不规则孔洞。随着 VED 的增大, 未熔化颗粒随着熔池温度和流动性的增大而消失, 孔洞逐渐减小或消失。而当激光 VED 过大时, 因过高的能量密度而形成了不稳定的熔池, 伴随着金属的蒸发和较大的反冲压力, 导致熔化的金属和未熔化的粉末飞溅^[10]。由于熔池快速凝固, 氩气等气体来不及逃出熔池, 形成球形气孔。

另外, 球化效应也是激光增材制造过程中的一种典型缺陷, 由于液态金属的表面张力通过产生液体球体而使表面积最小化, 熔融金属液表面收缩成球形, 它在低扫描速度和高功率情况下容易出现。溅落的液态金属形成微小的凝固球体落在表面上, 由于液体黏度低、寿命长, 这种液滴溅射诱导的球化效应在激光功率大、扫描速度慢的情况下普遍存在。此外, 高 VED 导致熔池的瞬时温度过高, 由于铝的熔点较低, 可能会被气化,

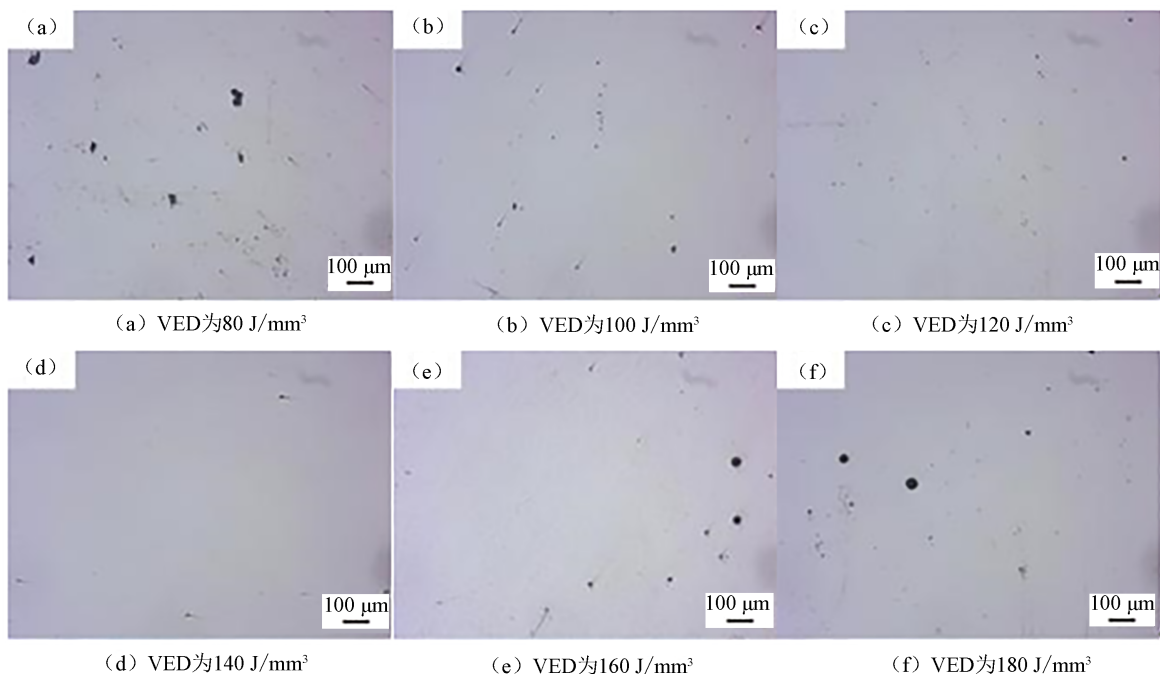


图 9 不同 VED 对试样成型质量影响

Fig. 9 Effects of different VEDs on qualities of processed specimens

进而产生大量球形气孔。

2.3 试样硬度分析

在试样表面随机选取 5 个测试点, 检测试样表面硬度, 测试均值随 VED 变化情况如图 10 所示。

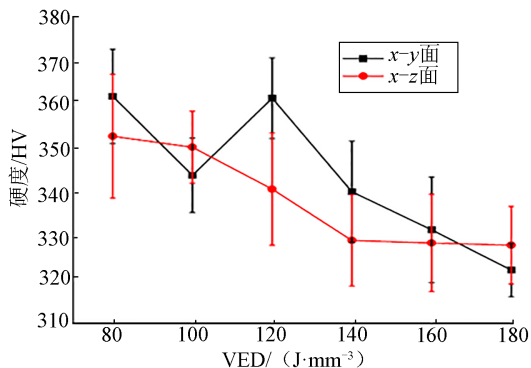


图 10 试样硬度随 VED 变化

Fig. 10 Variation of specimen hardness with VED

可以看出, 随着 VED 的增大, x - y 平面和 x - z 平面的表面平均硬度由 361.9 HV 和 352.8 HV, 逐渐下降到 322.2 HV 和 327.9 HV, 但 x - y 平面的硬度总体上高于 x - z 平面的硬度。而且, SLM 处理的 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金硬度值整体上均高于电弧熔炼的 310 HV^[11] 和激光近净成型工艺处理的 (278±11) HV (x - z 平面) 和 (316±14) HV (x - y 平面)^[12]。

当 VED 较低时, x - z 面的硬度值方差大于 x - y 面; 随着 VED 的增加, 两者的硬度趋于相等。这种趋势是多尺度缺陷和微观组织结构造成的。过低的 VED 由于激光能量不足, 而导致试样内含有大量的缺陷 (裂缝、气孔和未熔化的粉末), 当施加压力负载时, 这些缺陷加速了试样的崩溃。随着 VED 的升高, 试样致密度逐渐提高, 缺陷率逐渐降低, 而硬度也随之降低, 且试样硬度方差值也逐渐减小。另外, x - z 平面的孔洞缺陷数量多于 x - y 平面, 且分布更为密集, 因而导致 x - y 平面的硬度整体上高于 x - z 平面, x - y 平面的硬度方差值小于 x - z 面。此外, x - y 平面受压时, 外力平行于晶界方向时, 与柱状晶体的生长方向一致, 有效阻碍了晶界的滑移, 因此 x - y 平面硬度更高。

在 SLM 处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金过程中, 晶体沿着 z 方向一层一层向上生长, 所以, x - y 面与 x - z 面存在力学性能和耐蚀性能方面的差异。

2.4 试样力学性能分析

在扫描速度为 900 mm/s 条件下, 对不同

VED 的试样进行不同拉伸方向的应力测试, 得到相应的应力曲线变化情况, 如图 11 所示。

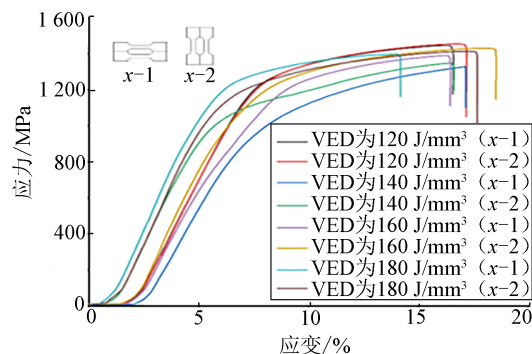
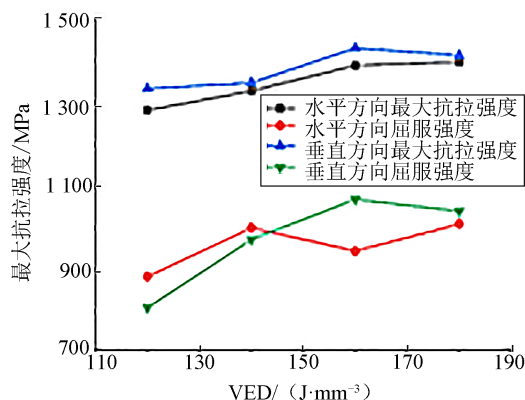


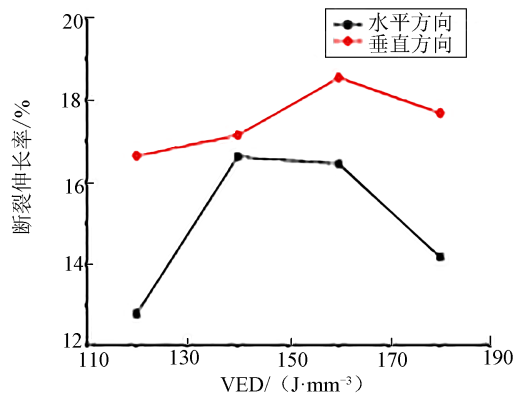
图 11 试样在不同拉伸方向上的应力-应变曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of the specimen in different tensile directions

当以 VED 为变量进行测试时, 试样的力学性能也随之变化, 其最大抗拉强度和屈服强度以及断裂伸长率随 VED 变化情况如图 12 所示。



(a) 试样最大抗拉强度、屈服强度



(b) 断裂伸长率

图 12 试样力学性能与 VED 的关系

Fig. 12 Relationship between mechanical properties of the specimen and VED

分析发现: 试样的最大抗拉强度和屈服强度呈逐渐增加的趋势, 且垂直方向的最大抗拉强度、

屈服强度和断裂伸长率始终大于水平方向，当 VED 为 160 J/mm³ 时，试样的综合性能达到最优，沿垂直方向具有最优的拉伸强度、屈服强度和断裂伸长率分别达到 1 430.26 MPa、1 069.27 MPa 和 18.54%，沿水平方向拉伸强度、屈服强度和断裂伸长率分别达到 1 389.29 MPa、945.33 MPa 和 16.45%。因此，SLM 技术处理的试样具有一定的力学各向异性，但总体差异不大。

造成以上现象的原因如下。一方面由于在成形过程中，熔池的热量可以通过基板进行传导，从而形成垂直于熔池边界的最大温度梯度，在激光向前移动过程中，熔池底部为熔融的液态金属凝固提供了异相成核的基底，导致晶体垂直于熔池边界进行择优生长。从熔池底部到顶部，温度梯度逐渐减小，凝固速度逐渐增大。同时，最大温度梯度方向从底部垂直于扫描方向到顶部接近甚至平行方向变化。因而，柱状晶生长在顶部逐步转变为等轴晶，由于晶粒的细化效应，导致强度差异不明显。另一方面，当垂直方向受到外力作用时，柱状晶受到晶界的阻碍相较于水平方向要少，因此具有更好的延伸率。而在水平方向上施加外力时，该方向与柱状晶生长方向垂直，大量晶界阻碍了变形，并且晶间阻力大于晶内阻力，因此，延伸率相对于垂直方向要低。

2.5 试样耐腐蚀性能分析

2.5.1 交流阻抗分析

为更加快捷高效得到实验结果，简化了实验测试内容，取编号为 1 号、4 号、6 号的试样，分别测试不同参数条件下试样的耐腐蚀能力。将 $x-y$ 面定义为正面， $x-z$ 面定义为侧面，SLM 处理的 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金相对应工艺参数的试样分别用 1 正、1 侧，4 正、4 侧，6 正、6 侧命名，

具体参数与编号如表 3 所示。

表 3 电化学腐蚀测试试样工艺参数及编号
Tab. 3 Processing parameters and designation of electrochemical corrosion test specimens

测试方向	VED 为 120 J/mm ³	VED 为 160 J/mm ³	VED 为 180 J/mm ³
$x-y$ 面 (正面)	1 正	4 正	6 正
$x-z$ 面 (侧面)	1 侧	4 侧	6 侧

本文设计了如图 13 所示的等效测试电路，其中： R_s 为溶液电阻； R_a 为电极的电荷转移电阻； CPE_{dl} 由膜电容 C_d 和弥散指数 n_d 组成； CPE_f 由双电层电容 C_f 和弥散指数 n_f 组成； R_f 为钝化膜电阻。

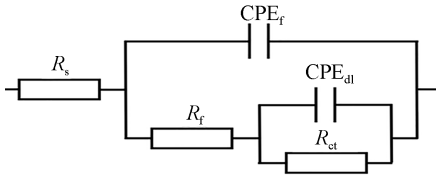


图 13 等效测试电路

Fig. 13 Equivalent test circuit

用等效电路拟合 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金在质量分数 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗数据，拟合得到的电化学参数见表 4。

结果显示：6 正试样的膜电阻 R_f 最大，为 $1.703 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，其耐腐蚀性能最好；1 正的膜电阻 R_f 最小，为 $1.075 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，其耐腐蚀性能最差；4 正的膜电阻 R_f 居于 1 正和 6 正之间，试样的 $x-y$ 面为晶体生长面，其耐腐蚀性能随着 VED 的提升而逐渐升高。

钝化膜的 C_f 和 R_f 反映了 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高

表 4 电化学阻抗谱拟合结果

Tab. 4 Results of electrochemical impedance spectra fitting

试样	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_d / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_d	$R_a / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	n_f	$R_f / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1 侧	7.978	8.305	0.821	0.637	0.878	0.421E+5
1 正	12.330	7.637	0.845	631.800	0.535	1.075E+4
4 侧	9.910	1.966	0.834	0.355	0.811	8.033E+5
4 正	12.910	20.250	0.871	237.900	1.000	2.506E+5
6 侧	9.660	12.150	0.904	24.940	0.836	4.234E+5
6 正	8.534	5.512	0.892	43.110	0.726	1.703E+6

熵合金钝化膜的特性。表4的结果表明, 该共晶高熵合金钝化膜虽然受到侵蚀性离子的干扰, 但抗腐蚀性能整体好, 钝化膜的稳定性强。实验得到 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗如图 14 所示。

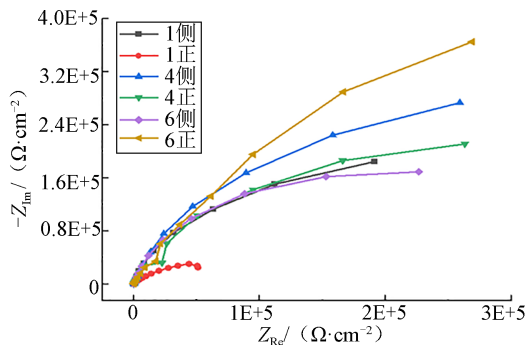


图 14 试样在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗
Fig. 14 AC impedance of the specimen in 3.5% NaCl solution

可以发现: 不同的试样在质量分数 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能差异较大; 6 种不同试样的高熵合金交流阻抗均位于第一象限, 呈现出容抗特性, 其中, 6 正的容抗弧半径最大, 其次是 4 侧, 1 正的容抗弧半径最小, 表明 1 正试样的抗腐蚀性能较差。

2.5.2 极化曲线分析

在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中, 不同高熵合金试样在溶液中的极化曲线均有一段较长的钝化区, 表现出明显的钝化特性。表 5 为极化曲线的拟合参数, 图 15 为 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金在质量分数 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。

表 5 极化曲线拟合结果			
Tab. 5 Results of polarization curves fitting			
试样	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_b/V
1 侧	-0.236	6.24E-7	0.231
1 正	-0.242	83.2E-7	0.118
4 侧	-0.231	6.21E-7	0.330
4 正	-0.236	8.58E-7	0.332
6 侧	-0.238	10.89E-7	0.411
6 正	-0.240	8.13E-7	0.467

注: E_{corr} 为自腐蚀电位; I_{corr} 为自腐蚀电流密度; E_b 为击破电位。

从图 15 中可以看出: 1 侧高熵合金材料的自

腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.236 V、击破电位 E_b 为 0.231 V, 1 正高熵合金材料的 E_{corr} 为 -0.242 V、自腐蚀电流密度 I_{corr} 增加至 $83.2 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 E_b 降低为 0.118 V, 所以 1 侧的耐腐蚀性能大于 1 正; 4 侧的自腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.231 V、击破电位 E_b 为 0.330 V, 4 正的 E_{corr} 和 I_{corr} 均变化不大, E_b 也比较相近, 两者的耐腐蚀能相差不大; 6 侧的自腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.238 V、击破电位 E_b 为 0.411 V, 6 正高熵合金材料的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度变化不大, 但 E_b 较高, 且 6 正、6 侧两种试样的极化曲线的钝化区明显较长; 与 1 号和 4 号试样相比, 6 号两种试样表现出优异的耐腐蚀性能, 与交流阻抗的测试结果基本一致。

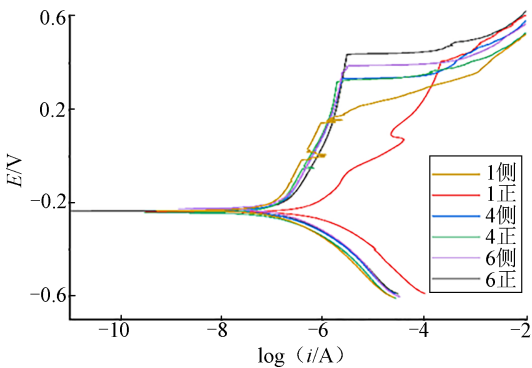


图 15 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金在 NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 15 Polarization curves of AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA in NaCl solution

综上, AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性由强到弱依次是: 6 号、4 号、1 号试样。也就是说, 随着 VED 的增大, 试样的耐腐蚀性能逐渐变强。根据图 8, 6 号试样的致密度与 4 号 (99.2%) 相同而大于 1 号 (98.5%) 试样, 由于 1 号试样表面存在大量的孔洞等方面缺陷, 导致 1 号试样的耐腐蚀性能最差。另外, SLM 技术形成的纳米级层片状组织更加细小, 促进了试样表面钝化膜的形成, 因而使钝化膜更加致密和均匀, 阻碍了 Cl⁻ 离子的渗透, 增强了抗腐蚀能力。

2.5.3 腐蚀后的微观组织形貌

以 1 号、4 号、6 号试样的 x - y 面和 x - z 面作为取样面, 分析 VED 不同时成型试样腐蚀后的微观形貌, 如图 16 所示。

从图 16 中可以看出: 试样 x - z 面出现了明显的腐蚀现象, 胞状组织内部由于优先被腐蚀而变

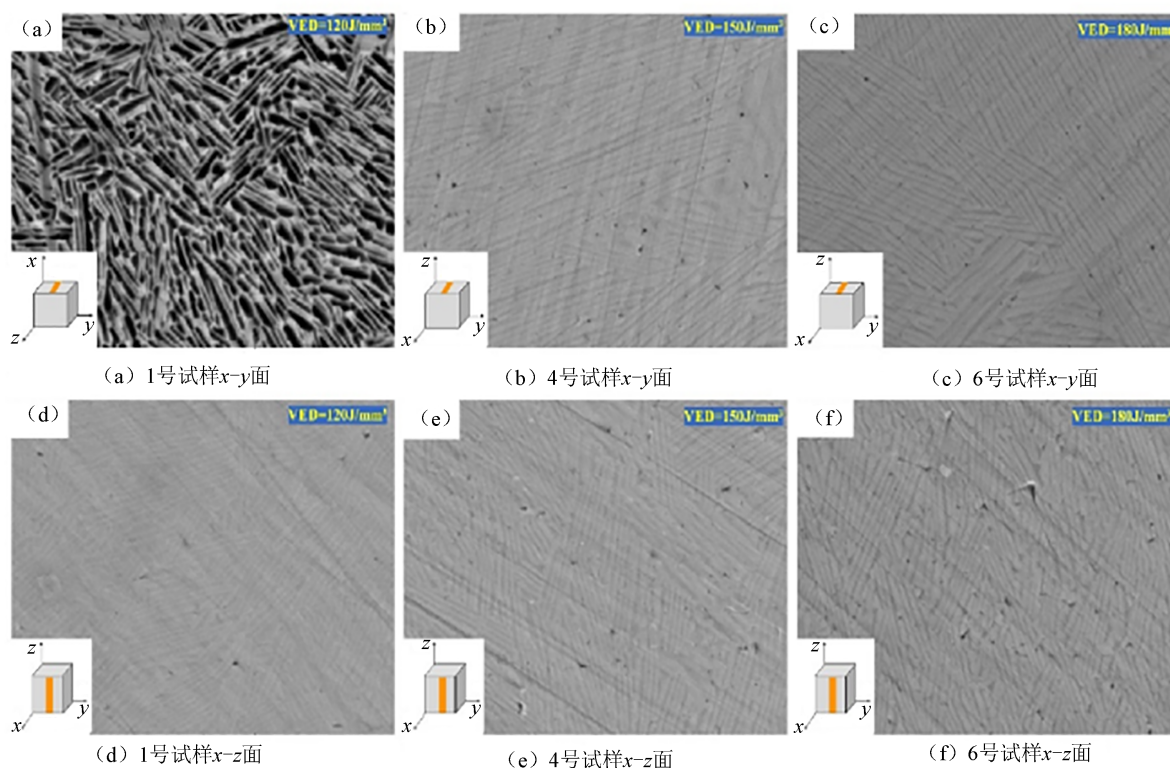


图 16 电化学腐蚀后的组织形貌

Fig. 16 Textures of specimens after electrochemical corrosion

暗；而其他试样则呈现出较浅的平行沟痕，无明显的腐蚀痕迹。由图 4 和图 16 (a) 可知，富含 Al、Ni 元素的 B2 相被优先腐蚀，而富含 Fe、Cr 和 Co 元素的 FCC 相在极化曲线测试后保持良好的表面形貌。该合金试样的点状和条带状腐蚀渗透主要集中在 BCC/B2 相含量较高的区域，主要原因是 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金具有 BCC/B2 和 FCC/L12 双相，FCC/L12 相中 Cr 和 Co 含量较高，具有较强的抗腐蚀能力。另外，在微观组织中，由于两相元素含量的不同，导致 FCC/L12 相和 BCC/B2 相形成局部的微原电池效应，相对于 FCC/L12 基体，BCC/B2 相是阳极，在非极化和极化条件下，富含 Al、Ni 的 BCC/B2 相优先溶解，容易受到 Cl⁻ 离子的侵蚀，进而诱发选择性腐蚀现象的发生。

从不同方向上的耐腐蚀性能综合对比来看，6 号试样 $x-y$ 面的耐腐蚀性能强于 $x-z$ 面，而 1 号和 4 号试样 $x-y$ 面的耐腐蚀性能弱于 $x-z$ 面，因此，尚不能判定不同方位的试样耐腐蚀性强弱。 $x-y$ 面和 $x-z$ 面之间规律性不强的原因可能有 2 个方面：一是 SLM 技术的工艺不稳定性导致 $x-y$ 面和 $x-z$ 面表面和内部仍存在大量的未熔合、孔隙、微裂纹等

缺陷，进而影响腐蚀过程中电子的迁移能力和溶质离子在腐蚀液中的迁移能力，使得试样耐腐蚀性能不够稳定；二是在 SLM 处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金过程中，晶体是沿着 z 方向一层一层向上生长的，所以， $x-y$ 面与 $x-z$ 面存在耐腐蚀性能方面的差异，这也是需要继续深入研究的一项重要内容。

从整体来看，AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金在氯化物环境下具有良好的腐蚀性，且随着 VED 的提升，试样的耐腐蚀性能逐渐升高。与其他技术方法相比，SLM 技术处理试样使得抗腐蚀元素 (Cr 和 Co) 在 L12 基体中分布更加均匀，且 Cr 和 Co 的含量较高，形成局部微原电池，具有更高活性的 B2 相作为阳极，FCC 相作为局部阴极，可将 L12 相视为该合金的基体，阴极保护的存在有效抑制了腐蚀的发生。Lan 等^[13] 研究发现，由于 FCC 相的吉布斯自由能在较高的温度下较低，随着 VED 的升高，SLM 技术处理的试样中 BCC 相的含量逐渐降低，FCC 相体积分数逐渐升高。因此，随着 VED 的升高，试样的 BCC 相体积分数减少，局部微电池腐蚀效应减弱，试样的耐腐蚀性能得到提升。

3 结论

本文采用 SLM 技术处理 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的方法, 研究了不同 VED 条件下成型试样的力学性能和耐腐蚀性能, 结论如下: 随着激光能量密度的增加, 试样表面平均硬度逐渐下降, 力学性能呈现出先增加后降低的趋势, 耐腐蚀能力逐渐升高, 获得了力学性能和耐腐蚀性能最佳的试样。在后续研究中, 可将试样长期放置, 以装备所处的实际环境进一步检验 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的性能。

参考文献

- [1] ZHANG Y, ZUO T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [2] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [3] LU Y P, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6200.
- [4] 唐旭, 张昊, 薛鹏, 等. 铸态及激光粉末床熔融 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的微观组织及力学性能 [J/OL]. *金属学报*, [2024-01-15]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1139.tg.20231220.1413.004>.
TANG X, ZHANG H, XUE P, et al. Microstructure and mechanical properties of as-cast and laser powder bed fused AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, [2024-01-15]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1139.tg.20231220.1413.004>.
- [5] DING P P, MAO A Q, ZHANG X, et al. Preparation, characterization and properties of multicomponent AlCoCrFeNi_{2.1} powder by gas atomization method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721: 609-614.
- [6] HASANNAEIMI V, MUKHERJEE S. Galvanic corrosion in a eutectic high entropy alloy[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 848: 113331.
- [7] 熊婷, 郑士建, 马秀良. 高熵合金 AlCoCrFeNi_{2.1} 的共晶组织及析出相研究 [J]. *电子显微学报研究*, 2020, 39(5): 470-474.
XIONG T, ZHENG S J, MA X L. An investigation on the eutectic structure and precipitates in the high-entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1} [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2020, 39(5): 470-474.
- [8] LAN L W, WANG W X, CUI Z Q, et al. Effect of scanning speed on microstructure and mechanical properties of selective laser melting AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2023, 330: 133321.
- [9] GENG Z W, CHEN C, LI R D, et al. Composition inhomogeneity reduces cracking susceptibility in additively manufactured AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy produced by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 56: 102941.
- [10] LI X X, GUO Q L, CHEN L Y, et al. Quantitative investigation of gas flow, powder-gas interaction, and powder behavior under different ambient pressure levels in laser powder bed fusion[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2021, 170: 103797.
- [11] MIAO J W, LIANG H, ZHANG A J, et al. Tribological behavior of an AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy sliding against different counter-faces[J]. *Tribology International*, 2021, 153: 106599.
- [12] VIKRAM R J, MURTY B S, FABIJANIC D, et al. Insights into micro-mechanical response and texture of the additively manufactured eutectic high entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1} [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154034.
- [13] LAN L W, WANG W X, CUI Z Q, et al. Anisotropy study of the microstructure and properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 129: 228-239.