

# 激光烧结制备 $\text{CrFeNiAlSiCu}_x(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)$ 多孔高熵合金组织与性能

李 刚<sup>1,2</sup>, 于中民<sup>1</sup>, 温 影<sup>1</sup>, 蔡 畅<sup>2</sup>, 魏 巍<sup>2</sup>, 卢 伟<sup>2</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

(2. 营口理工学院 材料科学与工程学院, 辽宁 营口 115000)

**摘 要:** 在 Cr、Fe、Ni、Al、Si 纯粉末中添加非等摩尔比的 Cu 元素混合后压制成坯, 采用激光自蔓延烧结制备  $\text{CrFeNiAlSiCu}_x(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)$  高熵合金。通过 OM、XRD、SEM 和 EDS、维氏显微硬度计、磨粒磨损机及电化学工作站进行表征, 分析物相结构、显微组织、密度和孔隙率、硬度、耐磨及耐蚀性能。结果表明: 合金中 bcc 和 fcc 两相共存, 随着 Cu 元素添加, fcc 相增多, 但 bcc 相仍多于 fcc 相, 合金是典型树枝晶组织并伴有许多菊花状的组织, 菊花状组织主要含有 Cr、Fe、Si、Ni 元素, 枝晶间组织主要含有 Cu 元素。 $\text{CrFeNiAlSiCu}_{0.4}$  综合性能最佳, 显微硬度(HV)最大, 为 9086 MPa, 单位面积磨损量最小, 为  $48 \text{ mg cm}^{-2}$ , 腐蚀电流最小, 为  $0.4100 \mu\text{A/cm}^2$ , 腐蚀电位最大, 为  $-149.264 \text{ mV}$ 。

**关键词:** 激光烧结; 高熵合金; 硬度; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4502-07

高熵合金<sup>[1,2]</sup>具有优异的性能, 如高硬度强度<sup>[3,4]</sup>、耐腐蚀<sup>[5]</sup>、耐高温<sup>[6]</sup>、良好的塑韧性<sup>[7]</sup>、磁学性能<sup>[8]</sup>和抗辐照<sup>[9]</sup>等。目前, 高熵合金块体制备方法主要是粉末冶金和电弧熔炼等方法。韩杰胜等<sup>[10]</sup>通过放电等离子烧结工艺制备了 MoNbTaW 难熔高熵合金, 在保温 5 min 且烧结温度在 1800 °C 时, 可生成单相的 bcc 结构固溶体, 在 2000 °C 时, 致密度达到最高, 屈服强度和断裂韧性分别为  $(1314 \pm 14) \text{ MPa}$  和  $5 \sim 6 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。江洪林等<sup>[11]</sup>通过真空电弧熔炼工艺制备了新型 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金, 发现此合金由单一且无序的 bcc 固溶体结构组成, 同时硬度和屈服强度  $\sigma_{0.2}$  分别约为 3800 MPa 和 650 MPa。李智龙等<sup>[12]</sup>通过机械合金化工艺在纯 Cu 表面原位制备了 NiCoFeCuCr 高熵合金涂层, 发现当球磨时间为 5 h 时, 涂层致密最好, 厚度约为 40  $\mu\text{m}$ , 且涂层与基体形成冶金结合。Verma 等<sup>[13]</sup>通过电弧熔炼工艺制备了 CoCrFeNiCu<sub>x</sub> 高熵合金, 发现随着 Cu 含量的增加, 室温 and 高温下的磨损率均降低, 且高温比室温时的耐磨性更好。Dias 等<sup>[14]</sup>通过电弧熔炼工艺制备了 Cu<sub>x</sub>CrFeMoTi 高熵合金发现, 不同 Cu 含量的合金均为富铜的枝状结构, 同时 Cu<sub>0.17</sub>CrFeMo<sub>0.17</sub>Ti 在 425~875 K 时热扩散系数较低。

Cr、Fe、Ni 为元素周期表中序列相近的元素, 其原子半径相差很小, 混合焓较小, 性能相似, 因此容易形成无限固溶体, 促使高熵合金更加稳定; Al 元素原子尺寸大, 促进 bcc 相的生成, 利于降低合金的整体密度且与其它元素键合较强, 可显著提升合金的强度、硬度; 非金属元素 Si 元素有较强的脱氧和造渣能力, 它的加入可以改善烧结的质量, 增加晶格畸变效应, 且 Si 元素与其他元素有较负的混合焓, 彼此之间互溶性达到最佳; Cu 元素作为浓度变化的主元素, Cu 在这一系合金中作为半径较小的一种元素, 促进了 fcc 固溶体的形成, 产生偏聚效应, 可以起到粘合剂的作用, 并且 Cu 元素能促进纳米晶结构的生成并析出, 产生析出强化, 致使高熵合金获得优异的综合性能。

加工流程短、瞬间能量高且集中、生产成本低、污染小的激光引燃自蔓延烧结是制备高熵合金块体的一种新工艺。本研究在 Cr、Fe、Ni、Al、Si 纯粉末中添加非等摩尔比的 Cu 元素混合后压制成坯, 采用激光自蔓延烧结制备  $\text{CrFeNiAlSiCu}_x(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)$  高熵合金。探究此合金物相结构、显微组织、硬度、耐磨及耐蚀等方面的变化规律。

收稿日期: 2020-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(51805235); 营口理工学院创新团队支持计划(TD202001); 营口理工学院高层次人才科研启动项目(YJRC202014)

作者简介: 李 刚, 男, 1969 年生, 博士, 教授, 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000, E-mail: stars2387@vip.sina.com

## 1 实 验

采用纯度均为 99.5%、粒度 $\leq 74\ \mu\text{m}$ 的 Cr、Fe、Ni、Al、Si 和 Cu 粉末, 按照非等摩尔比配制 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)高熵合金混合粉末, 记为 CrFeNiAlSi、HEA/Cu<sub>0.2</sub>、HEA/Cu<sub>0.4</sub>、HEA/Cu<sub>0.6</sub>、HEA/Cu<sub>0.8</sub>、HEA/Cu<sub>1.0</sub>、HEA/Cu<sub>1.2</sub>。

将混合粉末干燥后利用 QM-3SP2-CL 型行星式球磨机进行 3 h 球磨, 转速为 300 r/min。将均匀混合的高熵合金粉末倒入自制模具, 在 WDW-600C 型微机控制电子式万能试验机压制成  $\Phi 15\ \text{mm} \times 14\ \text{mm}$  的柱体, 控制速度为 1 kN/s, 压力 100 kN。

将压制后柱体利用 HL-1500 型无氦横流 CO<sub>2</sub> 激光器进行激光自蔓延烧结试验, 参数设置为: 激光功率 1000 W, 光斑直径  $\Phi 10\ \text{mm}$ , 辐照时间 8 s。

利用日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 主要技术参数为 Cu 靶, 扫描角度  $20^\circ \sim 90^\circ$ ; 扫描步长  $0.04^\circ$ ; 扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ 。

利用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜观察试样微观组织并且进行 EDS 成分分析。

采用流体静力法测试密度和孔隙率。为了保证测试的准确性, 实验前将试样表面均匀涂抹少量凡士林, 以避免测试时液体进入孔隙产生误差。用如下公式(1)和(2)计算合金密度及孔隙率。

$$\rho = \frac{\delta M_a}{M_a - M_b} \quad (1)$$

式中:  $\rho$  为待测高熵合金的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\delta$  为液体在空气中的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $M_a$  为试样在空气中的质量 (g),  $M_b$  为试样排出液体的质量 (g)。

$$\theta = (1 - \frac{\rho}{\rho_0}) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\theta$  为烧结合金的孔隙率 (%),  $\rho_0$  为烧结合金的理论密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

使用 HV-1000Z 自动转塔式显微维氏硬度计对试样进行显微硬度测试, 设置载荷为 100 g, 保载时间 8 s, 为了测试的准确性, 在试样表面随机测试 6 个点, 取其平均值为硬度值。

使用 PAR2273 型电化学工作站进行电化学试验, 质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液作为腐蚀液, 工作电极为试样, 阳极为铂片, 参比电极为 Ag-AgCl, 扫描速度为 2 mV/s。

在 ML-100 型滑动摩擦磨损试验机进行磨损试验, 试验使用 400# 的砂纸, 10 N 的载荷, 控制有效时间为 8 min, 利用如下公式(3)计算不同单位面积磨损量。

$$\varphi = \frac{N_1 - N_2}{S} \quad (3)$$

式中:  $\varphi$  为单位面积磨损量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $N_1$  为磨损前质量 (mg),  $N_2$  为磨损后质量 (mg),  $S$  为磨损面积 ( $\text{cm}^2$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

不同 Cu 含量试样的 XRD 图谱如图 1 所示。可见, CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)系合金随着 Cu 含量的不断增加, 出现了 fcc 结构固溶体, 但是 bcc 固溶体仍居多。这表明随着 Cu 含量的不断加入会促进 CrFeNiAlSi 这个高熵合金体系 fcc 固溶体的形成, 同时抑制 bcc 固溶体的形成。

CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)合金的混合熵、混合焓、原子半径差、电负性、价电子浓度、 $\Omega$  和  $A$  可由公式(4)~(13)计算得到, 其结果如表 1 所示。此系高熵合金熵值均在  $1.61R$  以上, 且随 Cu 含量的增加而增大。根据吉布斯自由能公式  $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$  可知, 混合熵的增加必然会导致系统内自由能的降低, 当合金中元素较多时就会导致系统的混合熵比金属间化合物的大, 因此会促进 fcc 或者 bcc 的形成, 抑制金属间化合物的形成<sup>[15]</sup>。对于高熵合金固溶体相的形成, 国内外的研究者有着不同的见解。高熵合金的晶体结构与价电子浓度 (VEC) 相关, Guo 等人<sup>[16]</sup>认为当  $\text{VEC} \geq 8.0$  时, fcc 结构相对稳定; 当  $\text{VEC} < 6.87$  时, bcc 结构相对稳定。根据其理论可知, 本研究中的高熵合金 VEC 均小于 6.87, 故可进一步推测 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)高熵合金中的 bcc 结构较为稳定; Singh 等<sup>[17]</sup>提出了利用参数  $A$  来预测高熵合金固溶体相的形成。当某一高熵合金体系当  $A \geq 0.96$ ,  $0.24 \leq A \leq 0.96$  时, 会形成两相的固溶体相; 当  $A \leq 0.24$  时, 会形成带有化合物相的多

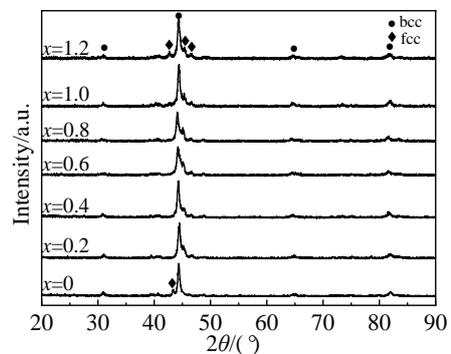


图 1 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)高熵合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2) HEAs

表 1 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)高熵合金各项参数  
Table 1 Parameters of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2) HEAs

Alloy	$\Delta S_{\text{conf}}/\text{J}(\text{K mol})^{-1}$	$\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\delta/\%$	$\Delta X$	VEC	$\Omega$	$A$
CrFeNiAlSi	1.61R	-29.44	6.81	0.124	6.20	0.8	0.28
HEA/Cu <sub>0.2</sub>	1.71R	-26.95	6.68	0.124	6.00	0.9	0.32
HEA/Cu <sub>0.4</sub>	1.75R	-24.72	6.55	0.123	5.81	1.0	0.34
HEA/Cu <sub>0.6</sub>	1.78R	-22.76	6.43	0.123	5.64	1.1	0.36
HEA/Cu <sub>0.8</sub>	1.79R	-21.02	6.32	0.122	5.48	1.1	0.37
HEA/Cu <sub>1.0</sub>	1.79R	-19.43	6.22	0.122	5.33	1.2	0.38
HEA/Cu <sub>1.2</sub>	1.79R	-18.00	6.11	0.121	5.19	1.3	0.40

种组织。此 CrFeNiAlSi 系合金的  $A$  均在 0.24~0.96 之间, 因此均生成了 bcc 和 fcc 两相固溶体相, 与 XRD 分析吻合。

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, j \neq 1}^n 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (5)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (6)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2} \quad (7)$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n c_i x_i \quad (8)$$

$$\Delta X = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (10)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (11)$$

$$\Omega = \frac{T_{\text{mix}} \Delta S_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{mix}}} \quad (12)$$

$$A = \Delta S_{\text{mix}} / \delta^2 \quad (13)$$

其中,  $R$  为气体常数 ( $R=8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ),  $c_i$ 、 $c_j$  为合金中元素的摩尔分数,  $r_i$  为合金中元素的原子半径,  $\sum_{i=1}^n c_i=1$ ,  $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$  是由第  $i$  个元素和第  $j$  个元素组成的二元液态合金在规则溶体中的混合焓,  $x_i$  为元素  $i$  的电负性,  $(\text{VEC})_i$  为合金中第  $i$  个元素的价电子浓度,  $(T_m)_i$  为第  $i$  个元素的熔点,  $\Delta S_{\text{conf}}$  为混合熵,  $\Delta H_{\text{mix}}$  为混合焓,  $\bar{r}$  为合金所含元素的原子平均半径,  $\delta$  为合金所含元素的原子尺寸差,  $\bar{x}$  为第  $i$  个元素的平均电负性,  $\Delta X$  为电负性差异, VEC 为价电子浓度,  $T_m$  为合金理论熔点。

## 2.2 显微组织形貌分析

图 2 为 HEA/Cu<sub>0.4</sub>、HEA/Cu<sub>0.8</sub>、HEA/Cu<sub>1.2</sub> 合金 500、2000 倍的显微形貌。从图 2 中可知, 合金是典型树枝

晶结构, 由枝晶和枝晶间组织构成的并伴有许多菊花状的组织, 随着 Cu 含量的不断增加, 组织聚集在一起, 且变得更加均匀细小, 形状呈现一定的规则分布。这是因为在激光自蔓延烧结的凝固过程中产生了许多细小均匀致密的组织, 联在一起形成共晶体, 表现出菊花的形状。

图 3 为 HEA/Cu<sub>0.4</sub> 和 HEA/Cu<sub>1.2</sub> 合金的显微组织。表 2 是两合金各相的 EDS 分析结果。结果表明, 菊花状组织主要含有 Cr、Fe、Si、Ni 元素, 枝晶间组织主要含有 Cu 元素, 与 XRD 分析中出现 fcc 相吻合。原因有两方面, 第一此体系中每种元素的熔点不一样, 第二此体系中任意两者之间的混合焓也不一样。该高熵合金体系中 Cr、Fe、Ni、Al、Si、Cu 的熔点分别为 1857、1538、1455、660、1410、1100 °C, 可知, Cr、Fe、Si、Ni 的熔点高, 首先凝固且存在于枝晶, 但是 Al、Cu 的熔点较低, 凝固时, 被排挤到枝晶间而发生聚集现象。表 3<sup>[18]</sup> 为 Cr、Fe、Ni、Al、Si 和 Cu 元素各自两者之间的混合焓。可以得出, Cr、Fe、Si、Ni 这 4 个原子的随意两者的混合焓均很小, Cr-Fe、Cr-Si、Cr-Ni、Fe-Si、Fe-Ni、Si-Ni 的混合焓分别为 -1、-37、-7、-35、-2、-40 kJ/mol, 所以容易互相溶解聚集在枝晶。Cu 与 Cr、Fe、Ni 的混合焓均为正值, 分别为 12、13、4 kJ/mol, 表现出差的互溶性, 因此导致 Cu 原子进一步被排挤, 在枝晶间凝固且聚集。

## 2.3 密度和孔隙率测试

由图 2 可知, HEA/Cu<sub>0.4</sub> 合金显微形貌中孔隙小且少, HEA/Cu<sub>1.2</sub> 合金显微形貌中孔隙大且多。图 4 是 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)合金密度和孔隙率曲线。从图中可以看出, 随着 Cu 含量的增加, 高熵合金的孔隙率与密度成反比, 孔隙率越大, 密度就越小。在  $x=0.4$  时出现极值点, 此时孔隙率最低为 27.32%, 密度最高为 5.31 g/cm<sup>3</sup>, 这是因为当  $x>0.4$  时, 随着 Cu 含量的进一步增加, 合金中 fcc 结构固溶体相也随之增多, 就会对金属的扩散起到一定的抑制作用, 气

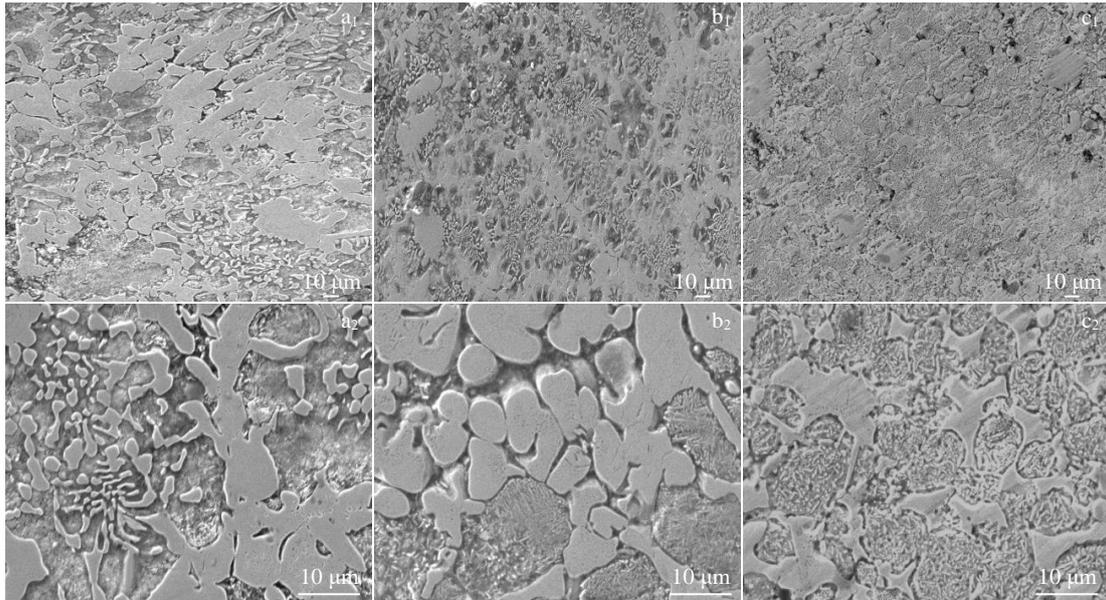


图 2 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>高熵合金显微形貌

Fig.2 Morphologies of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub> HEAs: (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) HEA/Cu<sub>0.4</sub>; (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) HEA/Cu<sub>0.8</sub>; (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) HEA/Cu<sub>1.2</sub>

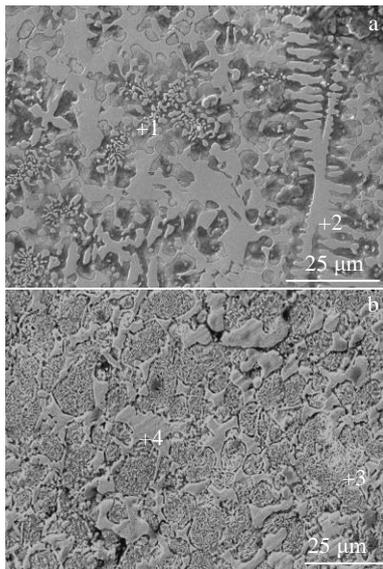


图 3 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>高熵合金显微组织

Fig.3 Microstructures of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub> HEAs alloys: (a) HEA/Cu<sub>0.4</sub> and (b) HEA/Cu<sub>1.2</sub>

表 2 图 3 中不同位置点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of different points in Fig.3 (wt%)

Point	Cr	Fe	Ni	Al	Si	Cu
1	22.12	22.22	20.46	7.55	21.57	6.08
2	20.27	19.46	18.53	14.16	15.55	12.03
3	19.98	17.00	15.96	17.53	20.91	8.62
4	16.20	15.95	13.02	15.76	18.95	20.12

表 3 合金元素间的混合焓

Table 3 Mixing enthalpy of alloying elements (kJ/mol)<sup>[18]</sup>

Element (atomic radius/×0.1 nm)	Cr	Fe	Ni	Al	Si	Cu
Cr(1.25)	-	-1	-7	-10	-37	12
Fe(1.24)	-	-	-2	-11	-35	13
Ni(1.25)	-	-	-	-22	-40	4
Al(1.43)	-	-	-	-	-19	-1
Si(1.17)	-	-	-	-	-	-19
Cu(1.27)	-	-	-	-	-	-

体很难逸出。因此，合金密度开始下降，孔隙率上升。

出现气孔原因：第 1，粉末冶金工艺难以达到其他工艺下的致密程度，在自蔓延烧结过程中激光快冷快热，气体来不及逸出形成气孔；第 2，各个元素之间的扩散速率不同造成气孔，是著名的 Kirkendall 效应<sup>[19]</sup>。

### 2.4 硬度分析测试

图 5 是 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub> 合金的显微硬度。由图 5 可以看出：当 x=0.4 时，合金显微硬度(HV)达到最大值为 9086 MPa。结合 XRD 可知，当 Cu 摩尔比为 0.4 时，合金 bcc 相相对较多。主要因为 bcc 相比 fcc 相的滑移系更少，位错运动受阻，同时 bcc 相致密度小，硬度更高。当 x 在 0~0.4 之间时，合金的硬度升高。这是因为合金体系出现相对较多的 bcc 相，bcc 相的硬度高，促使合

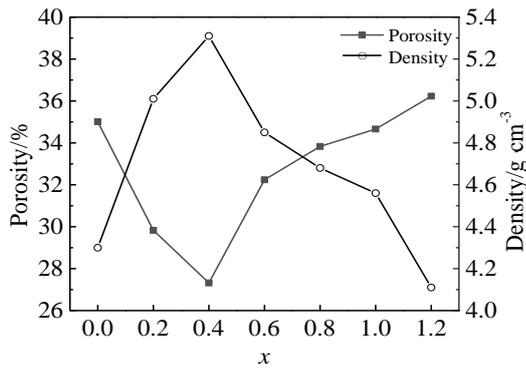


图 4 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)高熵合金密度和孔隙率

Fig.4 Density and porosity of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2) HEAs

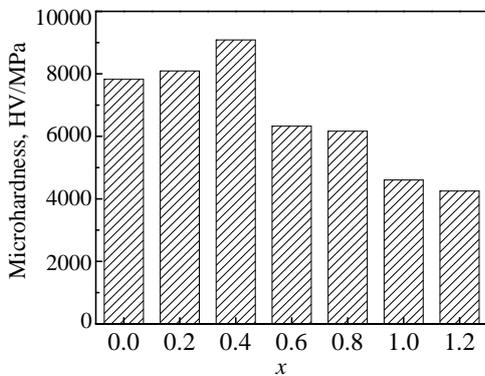


图 5 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)高熵合金的显微硬度

Fig.5 Microhardness of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2) HEAs

金的硬度升高。当 x 在 0.4~1.2 之间时，高熵合金的硬度下降。这是因为高熵合金体系出现相对较多的 fcc 相，

fcc 相本身就硬度低，滑移方向多，同时 Cu 原子会促进滑移趋势，易滑移产生塑性变形。

### 2.5 耐磨性分析测试

图 6 是 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0.4, 0.8, 1.2)合金磨损后的形貌。图 7 是 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)合金的单位面积磨损量。由图 6 可知，试样表面存在大量的气孔。HEA/Cu<sub>0.4</sub>合金气孔最小且分布均匀，犁沟较浅较细。HEA/Cu<sub>1.2</sub>合金气孔最多且大，犁沟深浅不一。试样表面孔洞较大，犁沟深浅不一。从图 7 可知，随着 Cu 含量的增加，HEA/Cu<sub>0.4</sub>合金单位面积磨损量最低，为 48 mg/cm<sup>2</sup>，HEA/Cu<sub>1.2</sub>合金单位面积磨损量最高。由图 1 可知，当 Cu 含量不断增加时，bcc 固溶体相先是增加的，HEA/Cu<sub>0.4</sub>合金内含有此相最多。随后 fcc 固溶体相增加，fcc 固溶体相的耐磨性弱于 bcc 固溶体相，因此 HEA/Cu<sub>1.2</sub>单位面积磨损量最大。

### 2.6 耐腐蚀性分析测试

图 8 是 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>合金的极化曲线。表 4 是 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度。由图 8 可知，在电化学作用下，没有产生钝化现象，这是因为 NaCl 中的 Cl 离子在合金表面有一定的吸附性，导致腐蚀速度进一步加快，在没有形成完整的钝化膜之前 Cl 离子会发生贯穿现象，进而导致合金被腐蚀。结合图 8 和表 4 可以发现，随着 Cu 含量的增加，腐蚀电位逐渐减小，腐蚀电流密度逐渐增加，腐蚀性变差，这与 Cai 等<sup>[20]</sup>研究的结果一样。HEA/Cu<sub>0.4</sub>合金的腐蚀电位最高为-149.264 mV，腐蚀电流密度最小为 0.4100 μA/cm<sup>2</sup>。这是因为，一方面 Cu 元素本身存在偏析，进而导致成分分布不匀；另一方面，随着 Cu 含量的不断增加，促使合金中生成 fcc 固溶体，就会伴随晶格畸变效应的产生，不利于合金表面钝化膜的产生，因此耐蚀性有所下降。

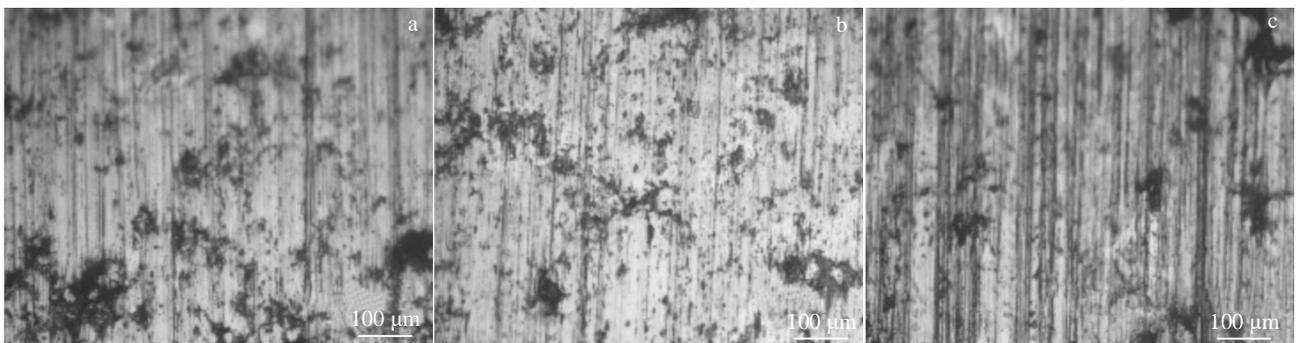


图 6 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0.4, 0.8, 1.2)高熵合金的磨损形貌

Fig.6 Wear morphologies of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0.4, 0.8, 1.2) HEAs: (a) HEA/Cu<sub>0.4</sub>, (b) HEA/Cu<sub>0.8</sub>, and (c) HEA/Cu<sub>1.2</sub>

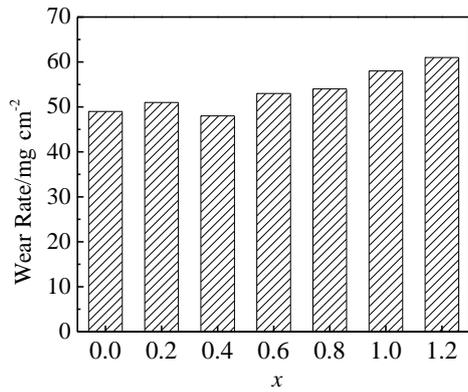


图 7 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)高熵合金的单位面积磨损量

Fig.7 Wear per unit area of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2) HEAs

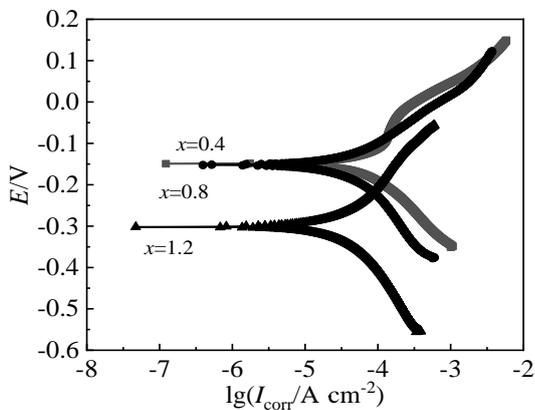


图 8 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0.4, 0.8, 1.2)高熵合金的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0.4, 0.8, 1.2) HEAs

表 4 CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0.4, 0.8, 1.2)高熵合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 4 Corrosion potential and corrosion current density of

CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0.4, 0.8, 1.2) HEAs

Alloy	$E(I=0)/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
HEA/Cu <sub>0.4</sub>	-149.264	0.4100
HEA/Cu <sub>0.8</sub>	-152.115	0.4399
HEA/Cu <sub>1.2</sub>	-301.835	0.4650

### 3 结 论

1) CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)合金中始终是 bcc 和 fcc 两相共存, 随着 Cu 元素添加, 合金中 fcc 相增多, 但 bcc 相仍多于 fcc 相, 合金是典型树枝晶组织并伴有许多菊花状的组织, 菊花状组织主要含有 Cr、Fe、Si、Ni 元素, 枝晶间组织主要含有 Cu 元素。

2) 随着 Cu 含量的不断增加, CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub> 合金的硬度和密度先增大后减小, 孔隙率先减小后增大, 磨损率先减小后增大。CrFeNiAlSiCu<sub>0.4</sub> 综合性能最佳, 显微硬度 (HV) 平均值最大为 9086 MPa, 密度最大为 5.31 g/cm<sup>3</sup>, 孔隙率最小为 27.32%, 单位面积磨损量最小为 48 mg cm<sup>-2</sup>, 腐蚀电流最小为 0.4100 μA cm<sup>-2</sup>, 腐蚀电位最大为 -149.264 mV。

### 参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Tong C J, Chen M R, Yeh J W *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36: 1263
- [3] Sunkari U, Reddy S R, Athira K S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 793: 139 897
- [4] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C. *Acta Materialia*[J], 2014, 68(15): 214
- [5] Zhao R F, Ren B, Cai B *et al. Results in Physics*[J], 2019, 15: 102 667
- [6] Yurchenko N Y, Stepanov N D, Zhrebtsov S V *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 704: 82
- [7] Zhang L, Huo X F, Wang A G *et al. Intermetallics*[J], 2020, 122: 106 813
- [8] Fu Z Q, MacDonald B E, Dupuy A D *et al. Applied Materials Today*[J], 2019, 15: 590
- [9] Do H S, Lee B J. *Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 107
- [10] Han Jiesheng(韩杰胜), Wu Youzhi(吴有智), Meng Junhu(孟军虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 2021
- [11] Jiang Honglin(江洪林), Hu Zhifang(胡志方), Yuan Xuetao(袁学韬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2820
- [12] Li Zhilong(李智龙), Hou Lifeng(侯利锋), Wei Huan(卫欢) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 47(1): 305
- [13] Verma A, Tarate P, Abhyankar A C *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 161: 28
- [14] Dias M, Ruza A, Guerreiro F *et al. Materials Science & Engineering B*[J], 2018, 238: 18
- [15] Wang Z X, Ma M X, Zhou J C *et al. International Journal of New Developments in Engineering and Society*[J], 2017, 1(3): 137
- [16] Guo S, Ng C, Lu J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103 505
- [17] Singh A K, Kumar N, Dwivedi A *et al. Intermetallics*[J], 2014, 53(10): 112

- [18] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [19] Munir Z A, Anselmi T U. *Materials Science Reports*[J], 1989, 133: 91
- [20] Cai Y C, Chen Y, Luo Z *et al. Materials & Design*[J], 2017, 3(3): 277

## Microstructure and Properties of CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ ) Porous High Entropy alloy Prepared by Laser Sintering

Li Gang<sup>1,2</sup>, Yu Zhongmin<sup>1</sup>, Wen Ying<sup>1</sup>, Cai Chang<sup>2</sup>, Wei Wei<sup>2</sup>, Lu Wei<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

(2. School of Material Science and Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115000, China)

**Abstract:** By adding non-equimolar ration Cu element into Cr, Fe, Ni, Al and Si pure powder, the mixed powder was prepared was prepared. And then, the mixed powder was pressed into blank. CrFeNiAlSiCu<sub>x</sub>( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ ) high entropy alloys (HEAs) were prepared by laser self-propagating sintering. The phase structure, microstructure, density, porosity, hardness, wear resistance and corrosion resistance were analyzed by OM, XRD, SEM, EDS, Vickers microhardness tester, abrasive wear machine and electrochemical workstation. The results show that bcc and fcc phase coexists in the alloy. With the addition of Cu, the content of fcc phase increases, but the content of bcc phase is still more than that of fcc phase. The HEAs show typical dendrite structures accompanied by many chrysanthemum-like structures, which mainly contain Cr, Fe, Si and Ni elements, and the interdendritic structure mainly contains Cu element. CrFeNiAlSiCu<sub>0.4</sub> alloy has the best comprehensive performance, the maximum microhardness (HV) is 9086 MPa, the minimum wear per unit area is 48 mg cm<sup>-2</sup>, the minimum corrosion current is 0.4100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and the maximum corrosion potential is -149.264 mV.

**Key words:** laser sintering; high entropy alloy; hardness; wear resistance; corrosion resistance

---

Corresponding author: Li Gang, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, P. R. China, E-mail: stars2387@vip.sina.com