

退火温度对 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ 复合材料 耐磨和耐腐蚀性的影响

郭 晶^{1,2}, 王德兴^{1,2}, 郑杜彬^{1,2}, 翟若凯^{1,2}, 马 陈^{1,2}, 李玉道^{1,2}

(1. 山东农业大学 机械与电子工程学院, 山东 泰安 271018)

(2. 山东农业大学 山东省园艺机械与装备重点实验室, 山东 泰安 271018)

摘 要: 利用选区激光融化 (SLM) 技术制备了耐磨耐腐蚀性能优异的 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$, 质量分数) 复合材料。并对其进行了退火处理。利用 XRD、SEM、EDS、EBSD、硬度计、摩擦磨损试验机、电化学工作站和 X 射线光电子能谱分析等技术手段研究了不同退火温度 (600、800、1000 °C) 对 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$, 质量分数) 的组织结构、硬度、耐磨性和耐腐蚀性的影响规律及机制。经过 600 °C 退火后, 复合材料的相组成没有变化, 均由 bcc 相和 B2 相组成, 晶粒比退火前更加均匀细小。经过 800 和 1000 °C 退火后, fcc 相出现, 晶粒更加粗大。退火温度越高, fcc 相比重越大, 晶粒尺寸越大。随退火温度的升高, 复合材料的硬度和耐磨性先提高后降低。由于细晶强化作用, 600 °C 退火试样的硬度最高和耐磨性最好, 与退火前的试样相比, 硬度提高了 26.9%, 磨损失重降低了 32%。退火处理促进了钝化膜中 Cr_2O_3 的富集, 提高了复合材料的耐腐蚀性, 1000 °C 退火试样的耐腐蚀性最优。

关键词: 复合材料; 选区激光熔化成型; 退火处理; 耐磨性; 耐腐蚀性

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3437-10

近年来, 我国的工业和制造业飞速发展, 很多领域的机械产品在智能化、自动化和结构设计方面已经取得了很大成就, 但对于长期处于潮湿、灰尘、沙砾、油污等恶劣环境下的机械关键零部件腐蚀磨损问题, 仍然是限制机械发展且亟待解决的重要问题^[1-5]。因此, 获得一种耐磨耐腐蚀性优异的新型材料是机械行业进一步发展的重要突破口。高熵合金及高熵合金基复合材料因具有特殊的组织结构在实际应用中展示出了优异的综合性能, 引起诸多学者的广泛关注^[6-8]。其中 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$, 质量分数, 下同) 复合材料在前期的研究中展示出了突出的耐磨和耐腐蚀性能, 在耐磨耐腐蚀材料领域有很大的应用前景。为了促进该复合材料的应用, 对其耐磨和耐腐蚀性能仍需进一步研究。有关报道表明退火工艺对材料的组织及性能有很大影响^[9-12]。

本研究对选区激光融化 (selective laser melting, SLM) 成型的 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料进行不同温度的退火处理, 研究不同退火温度对其组织, 耐磨和耐腐蚀性能的影响规律及机制, 为高熵合金及其复合材料的制备工艺提供参考, 为 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料的应用提供理论依据。

1 实 验

试验用原材料为气雾化工艺预制的 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末和 CoCrNi 中熵合金粉末。粉末形状为球形, 平均粒径为 60 μm , 粉末形貌如图 1 所示。

采用 JHT1 型双运动干粉混合机按照选定质量比 ($m_{\text{高}}:m_{\text{中}}=4:1$) 将 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末和 CoCrNi 中熵合金粉末进行混合 24 h。在 100 °C 干燥箱内干燥 1 h, 去除粉末内水分, 避免制备过程中产生气孔。采用 FastForm-M140 型选区激光熔化成型系统 (大连美光速造科技有限公司) 制备 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料, 选用的最佳工艺参数如表 1 所示, 激光功率为 280 W, 扫描速度为 2000 mm/s, 粉层厚度为 30 μm , 热床温度为 100 °C。

对复合材料原始试样分别进行不同温度 (600、800、1000 °C) 的退火处理。如图 2 所示, 升温时间为 30 min, 保温时间为 180 min, 冷却方式为随炉冷却, 冷却至室温后将试样从电阻炉中取出。

采用电火花线切割机切出所需试样。测试前利用 PG-1A 型金相试样抛光机 (上海金相机械设备有限公司有限公

收稿日期: 2023-12-06

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2022ME207); 山东省现代农业技术体系杂粮产业创新团队基金 (SDAIT-15-05); “十四五” 国家重点研发计划子课题 (2022YFD2001903-03)

作者简介: 郭 晶, 女, 1979 年生, 博士, 教授, 山东农业大学机械与电子工程学院, 山东 泰安 271018, E-mail: gjcp@sdau.edu.cn

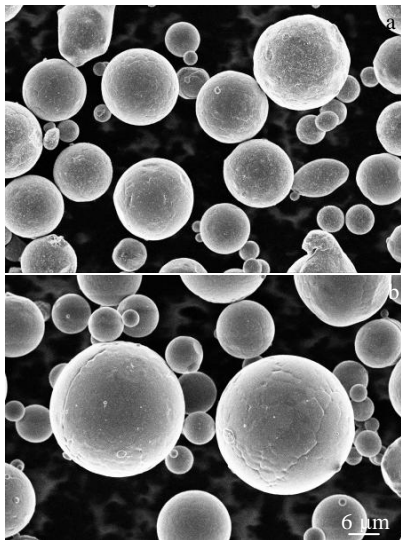


图 1 原材料粉末形貌

Fig.1 Morphologies of AlCoCrFeNi (a) and CoCrNi (b) powders

表 1 选区激光熔化成型技术参数

Table 1 Technical parameters of selective laser melting molding

Parameter	Value
Laser power/W	280
Substrate temperature/°C	100
Scanning speed/mm·s ⁻¹	2000
Powder layer thickness/μm	30

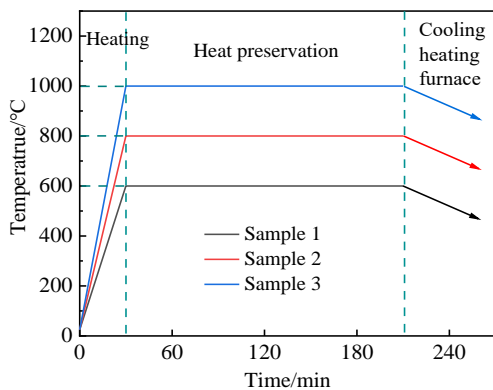


图 2 退火处理工艺路线

Fig.2 Process of annealing treatment

司)对试样进行打磨。选用荷兰的 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean)对复合材料的相成分进行了分析,扫描速度为 5°/min,扫描角度为 20°~100°,靶材为 Cu。

使用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300 型,德国蔡司公司)观察材料的微观组织和表面形貌,并使用扫描电子显微镜上配备的能量色散光谱仪(EDS, X-MAX 50 型,英国牛津公司)对试样表面的特定区域的元素分布进行表征。

采用 TMVP-1 型硬度仪进行维氏硬度的测量。测试所用载荷为 0.981 N,加载时间为 15 s,为保证结果的准确性,在每个试样表面随机测试 18 个点,去掉 3 个最大值和 3 个最小值,将其余值求取平均数,最后所得值作为硬度值。

采用 MMS-2A 型摩擦磨损试验机(济南益华摩擦学测试技术有限公司)进行各试样在室温和干摩擦环境中摩擦磨损试验,并通过比较摩擦磨损试验前后的质量损失和动态摩擦系数的方法来评价材料的磨损性能。试验载荷为 100 N,实验时间为 60 min。

将试样悬于装有 3.5% NaCl 溶液的密闭容器中浸泡 360 h,进行全浸试验。使用精度为 0.0001 g 的精密电子天平对试验前后的试样进行测量。并根据式(1)计算出试样的腐蚀速率^[13]。

$$v_c = \frac{m_2 - m_1}{St} \quad (1)$$

式中, v_c 为腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$; m_1 为腐蚀后质量, g ; m_2 为腐蚀前质量, g ; S 为试样表面积, m^2 ; t 为浸泡时间, h 。

利用 LK2010 型电化学工作站(天津市兰力科化学电子技术有限公司)进行动电位极化测试和电化学阻抗测试。采用三电极电解池,其中铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,试样为工作电极,电解质溶液为 3.5% NaCl 溶液。动电位极化曲线测试扫描速度为 1 mV/s,电流灵敏度为 10 $\mu A/V$ 。电化学阻抗频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific ESCALAB Xi+)对腐蚀表面的元素成分和化合态信息进行分析。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 3 为不同退火温度复合材料的 XRD 图谱。从图 3 中可以发现,不同的退火温度对复合材料的相组成的影响差别很大。试样原件主要是由 bcc 相和 B2 相组成。在对其进行 600 °C 的退火处理后,相组成未有明显的变化,仍为 bcc+B2 相组成,但相较于退火前的样品,各衍射峰强度均增强。而进行 800 和 1000 °C 的退火处理后,复合材料的物相组成变化很大。800 °C 退火处理后的复合材料样品,原本的 bcc 相的(110)衍射峰峰强变弱,并且开始出现属于 fcc 相的衍射峰。这说明 800 °C 的退火处理导致复合材料内部发生了再结晶,(110)晶面的织构消失,试样的部分 bcc 相开始向 fcc 相转变。这种相变的发生归结为:退火过程中的热循环使复合材料的成分发生了偏析,偏析出的成分形成 fcc 相结构。复合材料试样经过 1000 °C

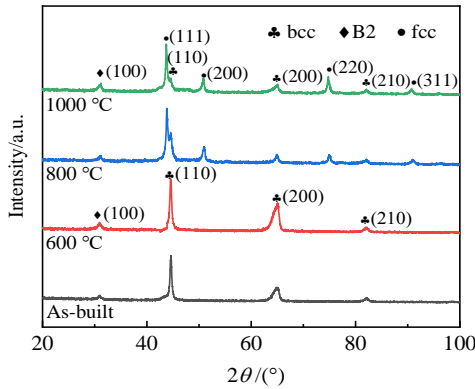


图 3 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料经不同温度退火后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures

的退火处理后，属于 bcc 相的(110)晶面及其它晶面衍射峰强进一步减小，而 fcc 相的衍射峰峰强度增大。这说明在经过 1000 °C 退火后，bcc 相进一步减少，fcc 相增多。

2.2 显微组织分析

退火温度对复合材料的显微组织有很大影响。不同温度退火后复合材料的 SEM 微观结构，如图 4 所示。

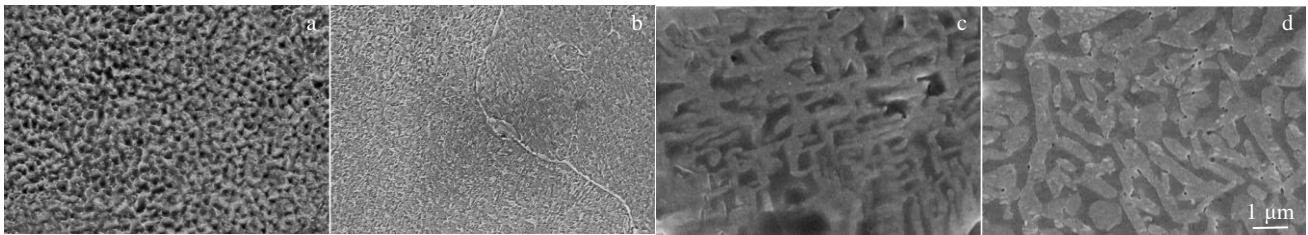


图 4 不同温度退火后 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$)复合材料的 SEM 微观结构

Fig.4 SEM microstructures of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures: (a) as-built, (b) 600 °C, (c) 800 °C, and (d) 1000 °C

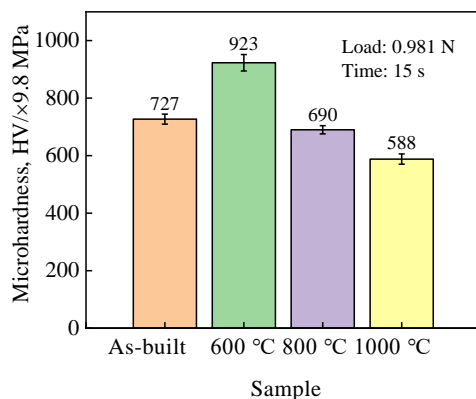


图 5 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料经不同温度退火后的显微硬度

Fig.5 Microhardness of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures

退火前的复合材料，晶粒较小，如图 4a。经过 600 °C 退火后（图 4b），晶粒明显细化，组织结构更加均匀。这是由于在退火过程中，发生了再结晶，复合材料内部原本的微观组织产生了变化，原有的晶粒重新形核形成新的晶粒。由于退火温度的影响，再结晶形成的晶粒的生长过程受到阻碍，最终导致了较退火前晶粒均匀细化的现象。800 和 1000 °C 退火后的试样（图 4c 和 4d），晶粒尺寸明显增大，甚至生长为较长的枝晶结构，且温度越高，晶粒越大。退火温度的提高，再结晶重新形核产生的晶粒可生长的时间越长，晶粒尺寸就越大。

2.3 硬度分析

图 5 为复合材料原始试样及经过不同温度退火处理后试样的显微硬度。从图 5 中可以看出，随着退火温度的提高，试样的硬度呈现先升高后降低的趋势。 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料原件的硬度 (HV) 为 7124.6 MPa。对试样进行 600 °C 退火处理后，显微硬度 (HV) 达到了 9045.4 MPa，较退火前提高了 26.9%。硬度提高的主要原因归结为复合材料内部发生的细晶强化作用。经过较低温度的退火处理后，合金内部晶粒细化，晶粒尺寸的减小必然引起晶界密度的增大，进而晶界对位错滑移的阻碍增大，在晶界处产生位错堆积，最终导致试样的强度和硬度

提高^[14]。而将退火温度提高到 800 °C 时，硬度发生明显下降，甚至比退火前降低了 5.1%。当试样进行 1000 °C 的退火后，试样硬度 (HV) 降低到 5762.4 MPa。比退火前降低了 19.2%。这是因为经过 800 和 1000 °C 退火后，退火过程中的热循环，导致部分晶体结构发生了改变，脆性 bcc 相向塑性较好的 fcc 相转变^[15]。且在退火过程中，晶粒发生了再结晶，晶粒尺寸变大，细晶强化效果消失，硬度和强度也随之降低。随着退火温度的提高，退火过程中的热循环加快，fcc 相的质量分数增大，再结晶过程中晶粒生长的速度加快，晶粒尺寸越大，硬度也进一步降低。

2.4 耐磨性分析

试验所测 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料不同退火温度下的磨损失重和摩擦系数，如图 6 所

示。从图 6a 中可以看出，磨损失重呈现先减小后增大的趋势。复合材料原件的磨损失重为 60.5 mg。经过 600 °C 的退火后，试样磨损失重低至 41.3 mg，比原件减小了 32%，耐磨性显著提高。800 °C 退火后的试样磨损失重又明显增大，而经过 1000 °C 退火试样的磨损失重几乎增大到退火前试样的 3 倍，耐磨性严重降低。通过比较硬度与磨损失重的关系，可以进一步验证 Archard 定律所得出的结论：耐磨性的提高与其硬度的提高有直接的关系^[16-17]。

图 6b 为 $(AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x$ ($x=20\%$) 复合材料在不同退火温度下的进行摩擦磨损试验过程中的实时摩擦系数。各组试样前期均经历了对偶试环与试样表面微小凸出体接触摩擦的磨合阶段，此阶段摩擦系数剧烈升高，经历 200~300 s 后摩擦系数趋于稳定，进入稳定磨损阶段。通过比较，各组试样在稳定磨损阶段的摩擦系数差异较大，说明磨损表面的粗糙度差别较大。复合材料原件和 600 °C 退火后试样的摩擦系数曲线比较相似，都在 0.29~0.3 上下波动，且波动幅度较小，但 600 °C 退火试样的摩擦系数略小一些，说明 600 °C 退火

处理磨损表面的粗糙度更小。800 °C 退火试样的摩擦系数在 0.34 上下波动，说明磨损表面的粗糙度有所增大。而 1000 °C 退火试样的摩擦系数增大到 0.39 左右，波动的幅度最大。这说明，不但其磨损表面的粗糙度明显增大，而且在摩擦表面参与堆积、脱落周期性行为的磨屑增多。随着退火温度的升高，摩擦系数的先增大后减小，说明了复合材料表面粗糙度先增大后减小，其中 600 °C 退火试样具有最小的表面粗糙度。

为更好地研究不同温度的退火处理对 $(AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x$ ($x=20\%$) 复合材料耐磨性的影响规律及影响机制，用 SEM 技术对磨损表面进行了观察，观察到的磨损形貌如图 7 所示。由图 7 可知，复合材料及其退火试样均发生了不同程度的磨粒磨损。未进行退火前的复合材料，摩擦表面较为光滑，有少量的磨屑滞留在表面，摩擦磨损过程中未及飞溅出的磨屑在表面留下较浅较窄的沟槽，沟槽方向与对偶试环的转动方向一致，如图 7a 所示。经过 600 °C 退火处理后，试样的摩擦表面更加光滑。由于 600 °C 退火试样表面粗糙度低，磨损失重小，大部分磨屑通过飞溅的方式脱离摩擦表面，所以磨屑残留也有所减少（如图 7b）。800 °C 退火试样表面残留的磨屑增多，被磨屑犁出的沟痕也比较宽大，如图 7c 所示。试样经过 1000 °C 的退火处理，干摩擦试验后的摩擦表面滞留大量的磨屑，大量磨屑聚集形成片状斑块粘附于表面，如图 7d 所示。

采用 EDS 测定不同退火温度复合材料磨损表面对应区域（如图 7 中所示）的化学成分列于表 2。各个试样表面成分相差不大，但磨屑中的 O 和 Fe 的含量明显比磨损表面要高。这说明试样均发生了氧化磨损，且磨屑是以 Fe 的氧化物为主的综合性氧化物。

尽管经不同温度退火后的复合材料磨损表面的化学成分相似，且经历的都是磨粒磨损和氧化磨损的磨损模式，但是各组试样之间的摩擦系数值和磨损失重存在显著差异。主要原因是：退火前与退火后的试样都属于脆性材料，磨损过程主要是由对偶试环所施加的法向应力导致的表面破坏^[18]。当加载力和对偶环与试样表面间的相对滑动引起的循环应力超过片间的粘聚强度时，材料就会从磨损表面脱离，形成磨屑。一些磨屑沿摩擦对偶环转动方向飞溅，另外一些来不及飞溅的磨屑，滞留在摩擦表面上，随着对偶环的转动而滑动，参与了磨粒磨损的过程，导致磨损表面上形成划痕。随着试样的硬度变化，试样抵抗磨屑划伤的能力也发生改变。试样硬度越高，抵抗法向破坏的能力越强，产生磨屑的速率越慢，由磨屑划出的沟槽越浅，所展示出的耐磨性也就越强^[19]。

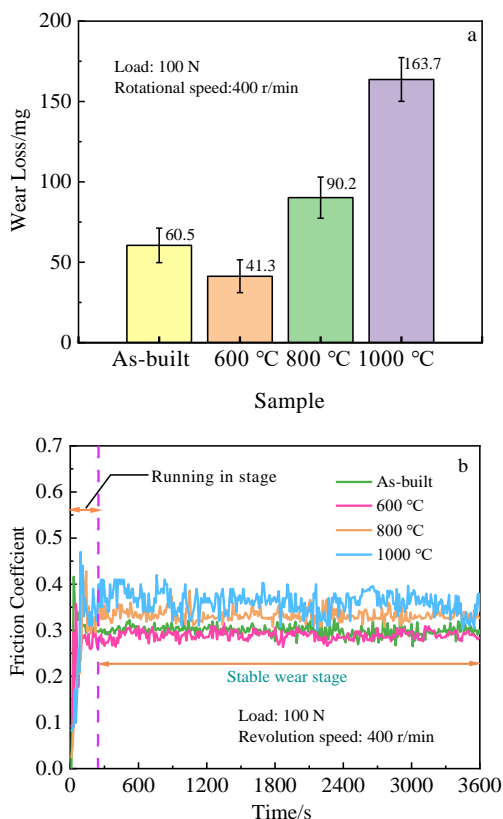


图 6 $(AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x$ ($x=20\%$) 复合材料经不同温度退火后的磨损失重和摩擦系数

Fig.6 Wear loss (a) and friction coefficient (b) of $(AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures

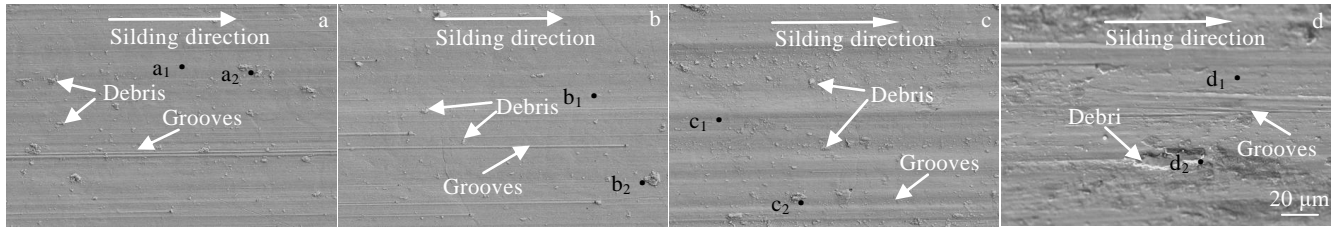


图 7 不同温度退火后 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料的磨损形貌

Fig.7 Wear surface morphologies of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures: (a) as-built, (b) 600 °C, (c) 800 °C, and (d) 1000 °C

表 2 图 7 中不同温度退火处理后 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料磨擦表面的化学成分

Table 2 Wear surface chemical composition of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures in Fig.7 (at%)

Sample	Location	Al	Co	Cr	Fe	Ni	O
As-built	a ₁	12.53	18.85	19.12	14.50	18.58	16.12
	a ₂	7.61	11.45	11.34	14.90	11.91	42.79
600 °C	b ₁	11.96	18.51	18.63	13.88	18.20	18.82
	b ₂	6.72	12.26	10.85	15.37	11.48	43.32
800 °C	c ₁	12.14	19.03	18.51	14.29	18.92	17.11
	c ₂	7.25	11.85	11.03	15.62	12.19	42.06
1000 °C	d ₁	11.71	18.35	19.27	14.16	19.01	17.50
	d ₂	6.33	12.16	11.83	15.23	11.94	42.51

2.5 耐腐蚀性分析

$(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料原始试样及不同退火温度处理后的试样在室温下的 3.5% NaCl 溶液中浸泡 360 h 的腐蚀速率, 由式 (2) 计算得出, 计算结果列于表 3。从表 3 中可以看出, 随着退火温度的升高, 腐蚀速率基本呈逐渐降低的趋势。600 °C 退火试样与退火前试样的腐蚀速率相比, 仅仅相差 $5.85 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 腐蚀速率略有降低, 说明耐腐蚀性略有提高。而经过 800 和 1000 °C 退火的试样, 腐蚀速率明显降低, 这说明 800 和 1000 °C 退火对复合材料耐腐蚀性的优化显著, 以 1000 °C 退火试样的耐腐蚀性最佳。

全浸试验只能测试出复合材料的腐蚀速率, 而动电位极化曲线还可以测试出复合材料被腐蚀的倾向。不同温度退火处理的 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 如图 8 所示。各组试样的极化曲线均展示出了较为明显的钝化区, 经过退火后, 复合材料试样的钝化区间范围明显增大, 这可以初步说明退火处理提高了复合材料钝化膜抵抗 Cl^- 侵蚀的能力。由极化曲线通过外推法计算得到的电化学腐蚀参数列于表 4。可以看出, 对复合材料进行退火后, 腐蚀电位增大, 腐蚀电流密度减小。且随着退

火温度的升高, 腐蚀电位增大和腐蚀电流密度减小的趋势越大。这说明随着退火温度的升高, 复合材料被腐蚀的倾向减小, 腐蚀速度降低, 耐腐蚀性提高。这与全浸试验所展示出的结果相似。为进一步探究退火后试样在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀形式和腐蚀状况。采用扫描电子显微镜对不同温度退火试样动电位极化测试后的腐蚀表面形貌进行了观察, 观察到的结果如图 8 所示。退火前 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料试样以及经过退火后的试样腐蚀表面都观察到有不同程

表 3 不同退火温度处理后的 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速率

Table 3 Corrosion rate of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures in 3.5% NaCl solution

Sample	Pre-corrosion mass/g	Corroded mass/g	Corrosion rate/ $\times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$
As-built	2.2734	2.2726	7.992
600 °C	2.1327	2.1319	7.407
800 °C	2.2579	2.2573	5.556
1000 °C	2.3116	2.3112	3.703

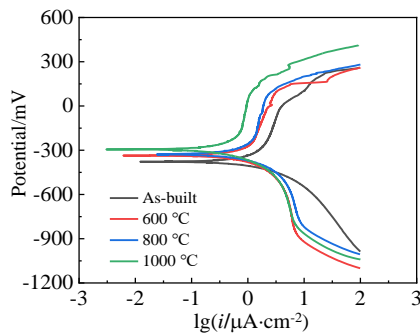


图 8 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料经不同温度退火后在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) composites after annealing at different temperatures in 3.5% NaCl solution

度的腐蚀孔洞，各组试样在 3.5% NaCl 溶液中都表现为典型的点蚀腐蚀。而且各试样的腐蚀表面没有观察到明显的腐蚀产物。600 °C 退火试样的腐蚀表面（图 9b）与退火前（图 9a）相比，情况相差不大，点蚀孔的数量略有减少。随退火温度的提高，800 °C 退火试样（图 9c）和 1000 °C 退火试样（图 9d）表面的点蚀孔洞逐渐减小，腐蚀程度减轻，这也进一步验证了退火温度的提高增强了复合材料的耐腐蚀性。

为了更好地研究不同温度退火处理的 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀机制，对极化测试后的试样进行了 XPS 测试，如图 10 所示。通过对 Al 2p、Co 2p_{3/2}、Cr 2p_{3/2}、Fe 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{3/2} 的高分辨率 XPS 光谱进行分峰拟合得到的表面金属价态的相对原子分数列于表 5。从表 5 中可以看出，退火前后试样的钝化膜成分都是由 Al₂O₃、Cr₂O₃、Cr(OH)₃、CoO、Co₂O₃、FeO、Fe₂O₃、NiO 和 Ni₂O₃ 组成。如图 10 所示，退火前试样与 1000 °C 退火试样的 Al 2p 均在 72.2 和 74.1 eV 附近的结合能位置展示出了 2 个峰，这 2 个峰分别对应着 Al 和 Al³⁺ (Al₂O₃) 峰。退火前与 1000 °C 退火试样的 Cr 的精细光谱均来自 Cr 2p_{3/2}，退火

表 4 不同温度退火的 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数

Table 4 Electrochemical corrosion parameters of (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) composites after annealing at different temperatures in 3.5% NaCl solution

Sample	E _{corr} /mV	I _{corr} /×10 ⁻⁶ A·cm ⁻²
As-built	-363	1.41
600 °C	-335	1.16
800 °C	-327	1.01
1000 °C	-295	0.49

前试样的 Cr 金属态峰位在 573.8 eV 附近波动，氧化态 Cr³⁺ (Cr₂O₃) 的峰位在 576.5 eV 附近波动，氧化态 Cr³⁺ (Cr₂O₃) 的峰位附近的 578.0 eV 结合能位置卷积出 1 个氢氧化态的 Cr³⁺ (Cr(OH)₃) 峰。1000 °C 退火试样的 Cr 金属态峰位在 573.7 eV 位置，氧化态 Cr³⁺ (Cr₂O₃) 的峰位在 576.5 eV 结合能位置，氧化态 Cr³⁺ (Cr₂O₃) 的峰位附近的 577.5 eV 结合能位置卷积出 1 个氢氧化态的 Cr³⁺ (Cr(OH)₃) 峰。从表 5 中可以看出，退火前试样表面的 Cr³⁺ (Cr₂O₃) /Cr 的相对含量为 52.59at%，经过 1000 °C 退火后的试样腐蚀表面的 Cr³⁺ (Cr₂O₃) /Cr 的相对含量达到 71.11at%。与退火前试样相比，经过 1000 °C 退火后的试样腐蚀表面 Cr³⁺ (Cr₂O₃) /Cr 的相对含量明显增多，其他元素的含量变化不大，其中 Al³⁺ (Al₂O₃) /Al 的含量略微有些减少。退火处理改变了其钝化膜的成分，Cr₂O₃ 的含量增多。

为了进一步研究不同温度退火处理后 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料在 3.5% NaCl 溶液中钝化膜的相对稳定性，对各试样进行了电化学阻抗测试，并使用等效电子电路对所得阻抗图谱进行拟合。经不同温度退火处理的 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料电化学阻抗谱的 Nyquist 图和 Bode 图，如图 11a 和 11b 所示。在图 11a 中，经过退火后的试样仍只展示出一个圆弧，这说明只发生了电荷转移机制。随退火温度的升高，下压圆弧半径整体是增大的。600 °C 退火试样

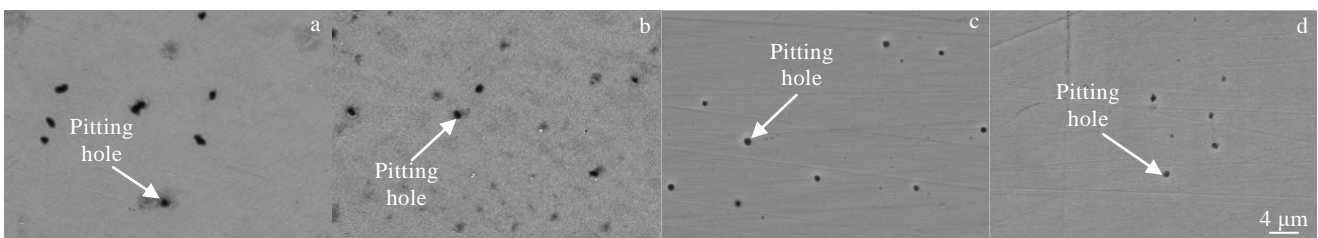


图 9 不同温度退火后 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料的腐蚀形貌

Fig.9 Corrosion surface morphologies of (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) composites after annealing at different temperatures: (a) as-built, (b) 600 °C, (c) 800 °C, and (d) 1000 °C

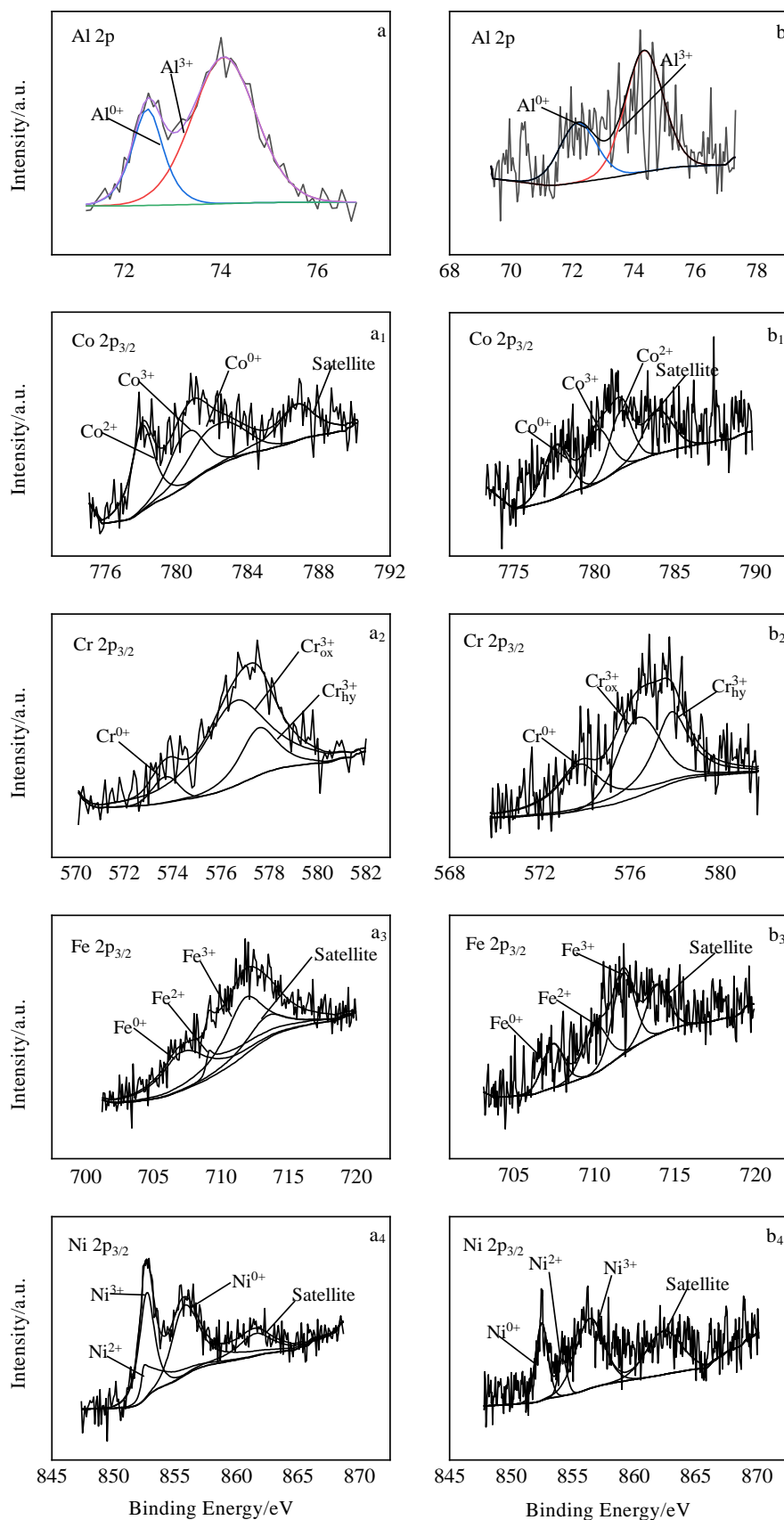


图 10 不同温度退火处理后 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料的钝化膜的高分辨率 XPS 图谱

Fig.10 High resolution XPS spectra of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) composites after annealing at different temperatures: (a-a₄) as-built and (b-b₄) 1000 °C

与原试样相比, 圆弧半径略有增加, 说明钝化膜稳定性的提升并不显著, 而 800 和 1000 °C 退火试样的圆弧半径明显增大, 说明钝化膜在腐蚀过程中的抵抗 Cl⁻ 侵蚀的能力显著提升, 1000 °C 退火试样的钝化膜展示了最佳的稳定性。在 Bode 图 (图 11b) 中, 各谱线相位角均只出现 1 个峰, 说明在测试频率区间内只表现出了 1 个时间常数, 而且 |Z| 值均随频率的增大而减小, 在频率达到 10³ 以后, |Z| 值趋于平稳, 各试样钝化膜均被击穿。各试样之间的 |Z| 值是随退火温度的升高而增大的, 1000 °C 退火试样的 |Z| 值最大, 表现出了最佳的耐腐蚀性。由于试样的相位角都小于 90°, 所以模拟钝化膜的电容元件

依然用恒定相元 (CPE) 来代替。拟合所采用的等效电路如图 11c 所示。溶液与钝化膜表面接触形成的溶液电阻为 R_s。模拟钝化膜阻碍电荷转移过程的电阻记为 R_p。CPE 与 R_p 并联, 再串联上溶液电阻 R_s, 构成简单的 (R (QR)) 结构等效电路。阻抗拟合参数定量结果列于表 6 中。可以看出, 退火处理引起钝化膜电阻增大, 且随着退火温度的升高, 试样的 R_p 也越来越大。这说明, 退火处理提高了复合材料试样钝化膜抵抗电荷转移的能力, 即提高了试样的耐腐蚀性, 退火温度越高, 耐腐蚀性提升越明显。各试样之间的 R_s 变化不明显, 并且值都较小, 说明试样表面残留的腐蚀产物较少。相对来说

表 5 不同温度退火处理后 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料腐蚀测试表面金属价态的相对原子分数

Table 5 Relative atomic ratio of metal valence on the surface of (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) composites after annealing at different temperatures after corrosion tests

Sample	Al content/at%		Co content/at%			Cr content/at%			Fe content/at%			Ni content/at%		
	Al	Al ³⁺	Co	Co ²⁺	Co ³⁺	Cr	Cr _{ox} ³⁺	Cr _{hy} ³⁺	Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni	Ni ²⁺	Ni ³⁺
As-built	33.88	66.12	33.49	32.54	33.97	23.93	52.59	23.48	23.80	30.66	45.54	28.78	10.02	61.19
1000 °C	39.68	60.32	35.14	33.98	30.88	7.41	71.11	21.48	31.25	21.62	47.14	35.28	24.31	40.41

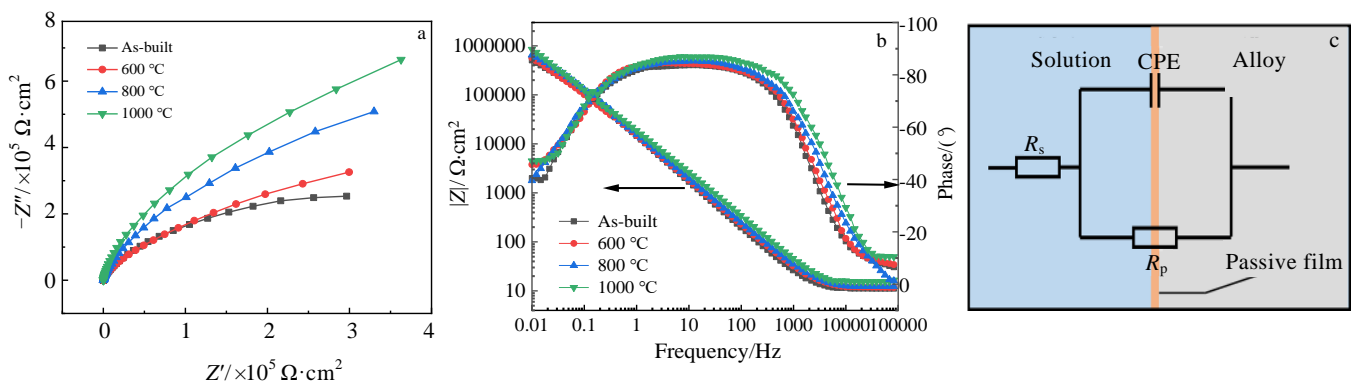


图 11 不同退火温度处理后的 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料的电化学阻抗谱及等效电路

Fig.11 Electrochemical impedance spectroscopy and equivalent circuit of (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) composites after annealing at different temperatures: (a) Nyquist plot, (b) Bode plot, and (c) equivalent electronic circuit

表 6 (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) 复合材料阻抗拟合参数

Table 6 Impedance fitting parameters of (AlCoCrFeNi)_{1-x}/(CoCrNi)_x (x=20%) composites

Sample	R _s /Ω·cm ²	R _p /Ω·cm ²	n	γ ₀ /10 ⁻⁵ Ω ⁻¹ ·cm ² ·s ⁿ	χ ² /10 ⁻⁴
As-built	9.88	4.17×10 ⁵	0.93	1.35	4.19
600 °C	9.96	4.36×10 ⁵	0.89	1.17	3.42
800 °C	9.32	5.93×10 ⁵	0.91	1.51	5.38
1000 °C	9.54	6.79×10 ⁶	0.90	1.78	3.27

Note: n-CPE exponent; γ₀-the capacitance value of CPE; χ²-fitting error percentages

800 和 1000 °C 退火试样的 R_s 略小一些, 结合图 9 中所观察到的结果, 归其原因为其产生的更少的腐蚀产物或是表面产生少量的腐蚀产物溶解到腐蚀溶液中。

退火前的 $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$) 复合材料发生了点蚀。这种腐蚀形式是由 Cl^- 的选择性破坏所导致的, Cl^- 优先攻击 Al-Ni 等相对易被破坏的成分^[20-21], 不断削弱试样表面的钝化膜, 直至钝化膜被 Cl^- 击穿, 在试样表面形成点蚀孔洞。腐蚀出的腐蚀产物由于较少, 在 3.5% NaCl 溶液中溶解, 致使表面未发现由腐蚀产物堆积。对复合材料进行退火后, 试样在 3.5% NaCl 溶液中仍然发生了点蚀。一方面经过退火后的试样表面致密稳定的 Cr_2O_3 含量明显增多, 提高了钝化膜抑制电荷转移的能力; 另一方面, 随退火温度的升高, 试样中逐渐产生不易被腐蚀的 fcc 相组成。所以, 随退火温度的升高, 复合材料的耐腐蚀性也逐渐提升。

3 结 论

1) 退火处理对复合材料的相组成影响很大, 经 600 °C 退火处理后, 相成分与退火前相比没有变化, 仍是由 bcc+B2 相组成。退火温度进一步升高, 复合材料中部分 bcc 相转化为 fcc 相, 且随温度的升高, fcc 相的含量增多。600 °C 退火处理导致复合材料内部的晶粒更加均匀细小, 经 800 和 1000 °C 退火后, 复合材料的晶粒又显著增大, 甚至远大于退火前的晶粒尺寸。

2) 由于经过不同温度退火后复合材料的组织结构改变, 硬度与耐磨性也有很大变化, 随退火温度的提高, 呈现先提高后降低的趋势。受细晶强化机制的影响, 经 600 °C 退火处理后, 硬度 (HV) 达到 9045.4 MPa, 较退火前提高了近 26.9%。经 800 °C 及以上退火后, 由于 fcc 相的形成, 复合材料的硬度又逐渐降低。由于各试样的硬度都相对较高, 磨损形式为磨粒磨损和氧化磨损, 且磨损过程主要受正应力的破坏, 所以耐磨性与硬度呈相同趋势, 600 °C 退火试样的磨损失重和摩擦系数都是最低。

3) 不同退火温度的复合材料在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀均发生的是由 Cl^- 引起的点蚀。并且随着退火温度的升高, 钝化膜中致密稳定的 Cr_2O_3 含量增多, 耐腐蚀性不断提高, 以 1000 °C 退火试样的耐腐蚀性最优。

参考文献 References

[1] Cheng Lei(成磊), Fan Zishuan(樊自拴), Liu Dandan(刘丹丹). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2021, 50(14): 17

[2] Wen Yanghao(文杨昊). *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2021(12): 192

[3] Luo Jianbin(雒建斌). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J],

2020, 65(27): 2967

[4] Luo Jianbin(雒建斌). *Research on China Market Supervision* (中国市场监管研究)[J], 2020(10): 12

[5] Yang Jiaoxi, Miao Xuanhe, Wang Xibing et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 216

[6] Zhou Hang(周航), Yang Shaofeng(杨少锋), Yang Yanan(杨亚楠) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2018, 47(18): 5

[7] Deng Lin, Bai Chunyan Jiang Zhongyao et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 822: 141642

[8] Jiang Y Q, Li J, Juan Y F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 1

[9] Tian Yanwen(田彦文), Ren Junye(任俊业), Huang Qianli(黄千里) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2018, 23(5): 482

[10] Wen Xin(温鑫), Jin Guo(金国), Pang Xuejia(庞学佳) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2017, 31(12): 79

[11] Jiang Shuying(蒋淑英), Lin Zhifeng(林志峰), Xu Hongming(许红明) *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(有色金属学报)[J], 2019, 29(2): 326

[12] Cheng Jiangbo, Liu Dan, Liang Xiubing et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 281: 109

[13] Li Mingxing(李明祥). *Research of Corrosion and Wear Properties of WC/High Entropy Alloys (AlCoCrFeNi) Laser Cladding Layer* (WC/高熵合金(AlCoCrFeNi)激光熔覆层组织与性能的研究)[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2022

[14] Gao Yunlei, Kou Shuqing, Dai Junnan et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 823: 141772

[15] Li Shuangyuan(李双元), Wang Hong(王宏), Peng Yuli(彭渝丽) et al. *Journal of Xi'an Technological University*(西安工业大学学报)[J], 2020, 40(1): 95

[16] Liu Rong, Li D Y. *Wear*[J], 2001, 251: 956

[17] Guo Yaxiong(郭亚雄), Liu Qibin(刘其斌), Zhou Fang(周芳). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2017, 41(12): 1327

[18] Chen Ming, Lan Liwei, Shi Xiaohui et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 180

[19] Wu Zhongxuan, He Minjun, Feng Chuangshi et al. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2022, 31: 1244

[20] Muangtong P, Rodchanarowan A, Chaysuwan D et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 172: 108740

[21] Zhang Weiran, Liao Weibo, Peter K Liaw et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 918: 165762

Effect of Annealing Temperature on Wear Resistance and Corrosion Resistance of $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ Composites

Guo Jing^{1,2}, Wang Dexing^{1,2}, Zheng Dubin^{1,2}, Zhai Ruokai^{1,2}, Ma Chen^{1,2}, Li Yudao^{1,2}

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

(2. Shandong Key Laboratory of Horticultural Machinery and Equipment, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: $(\text{AlCoCrFeNi})_{1-x}/(\text{CoCrNi})_x$ ($x=20\%$, mass fraction) composites with excellent wear and corrosion resistance were prepared by selective laser melting (SLM). Then the composites were annealed at different temperatures (600, 800, 1000 °C). The effects of annealing temperature on the microstructure, hardness, wear resistance and corrosion resistance of the composites were studied by XRD, SEM, EDS, EBSD, hardness tester, friction and wear tester, electrochemical workstation and X-ray photoelectron spectroscopy. After annealing at 600 °C, the phase composition of the composites does not change, which is composed of bcc phase and B2 phase, and the grains are more uniform and finer than those before annealing. After annealing at 800 and 1000 °C, the fcc phase appears and the grains are coarser. The higher the annealing temperature, the heavier the fcc and the larger the grain size. With the increase in annealing temperature, the hardness and wear resistance of the composites increase first and then decrease. Due to the fine grain strengthening effect, the hardness and wear resistance of the sample annealed at 600 °C are the highest. Compared with the sample before annealing, the hardness of the annealed sample is increased by 26.9% and the wear mass loss is decreased by 32%. Annealing treatment promotes the enrichment of Cr_2O_3 in the passive film and improves the corrosion resistance of the composites. The sample at 1000 °C shows the best corrosion resistance.

Key words: composites; selective laser melting molding; annealing treatment; wear resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Li Yudao, Senior Experimentalist, College of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, P. R. China, E-mail: liyudao@sdau.edu.cn