

高熵合金高能束增材制造及性能的研究进展

郭义乾¹, 郭正华², 李智勇³, 汪广平³, 刘奋成¹, 曾一达¹

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(3. 江西昌河航空工业有限公司, 江西 景德镇 333002)

摘 要: 高熵合金 (HEA) 是目前材料和工程科学领域的研究热点。HEA 不同于传统合金, 由多种主要元素组成, 因此 HEA 成分数量可能大大超过传统合金。HEA 因其独特“近/等摩尔比”的成分构成, 具备高硬度、抗氧化、抗腐蚀、耐高温、耐磨等优异的性能。增材制造 (AM) 与 HEA 结合可制备出高强度、高塑性、高度复杂几何体的金属零件。本文探讨了目前广泛使用的选区电子束熔化技术 (SEBM)、选区激光熔化技术 (SLM)、激光熔覆技术 (LC) 以及等离子熔覆技术 (PC)。前两者用于制备块状 HEA, 后两者用于制备涂层 HEA。SEBM 制备的 HEA 延展性好, 不易开裂; SLM 制备的 HEA 成形精度、强度、表面光洁度高; LC 制备的 HEA 熔覆层稀释度极低, 组织致密; PC 制备的 HEA 熔覆层几乎无气孔、无裂纹。本文系统总结了 4 种不同 AM 方法的技术特点, 以及制备的 HEA 相较于传统铸造技术在微观结构特征、力学和耐腐蚀性能方面的优势, 并详细介绍其内在机理。将为开发 AM 制备高熵合金的前沿技术提供理论思路。

关键词: 高熵合金; 增材制造; 成形工艺; 力学性能; 耐腐蚀性

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2965-13

Cantor 等人^[1]于 2004 年首次报道等原子比 CoCrFeMnNi 多主元固溶体合金, 提出了不同于传统设计合金的思路。随着研究深入, 中国台湾新竹清华大学叶均蔚^[2]等人将等原子比或近等原子比的 5 种或以上元素的多主元固溶体合金命名为高熵合金 (high entropy alloy, HEA)。高熵合金具有热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应、性能上的鸡尾酒效应。这四大效应使其具备高硬度^[3]、抗氧化、抗腐蚀^[4]、耐高温^[5]、耐磨^[6]等优势, 因此, 高熵合金被誉为 21 世纪三大合金突破性理论之一, 相关研究领域受到极大的关注^[7]。

HEA 的晶体组织主要是由 fcc、bcc、hcp 晶格组成, 不同半径的原子随机占据晶格节点位置, 进而造成了严重的晶格畸变, 故 HEA 具有很高的混合熵 ($\geq 1.61R$, R 为气体摩尔常数)^[8]。根据热力学第二定律, 系统自由能低且结构稳定。由于没有一种元素的含量超过 50%而作为主要元素, 故 HEA 的力学、耐腐蚀等性能由各主元集体主导。根据 Boltzmann 假设, HEA 体系的混合熵表示为:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n (C_i \ln C_i) = R \ln n \quad (1)$$

R 为理想气体常数, C_i 为第 i 元素的摩尔分数, n 为组员总数。从热力学的角度分析, HEA 是通过降低吉布斯自由能进而实现组织调控和性能强化。根据吉布斯自由能定律:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (2)$$

公式 (2) 中 ΔH_{mix} 为体系混合焓, ΔS_{mix} 为体系混合熵, T 为热力学绝对温度, ΔG_{mix} 为吉布斯自由能。由公式 (2) 可知, ΔS_{mix} 随着合金组元数量增多而增大, 当 ΔS_{mix} 增大到足够弥补由 ΔH_{mix} 引起的自由能差异时, ΔG_{mix} 减小, 合金体系稳定性就越好。因此, 吉布斯自由能的降低会抑制金属间化合物的生成, 于是原子以固溶体形式存在于合金体系中, 得到热力学结构稳定的简单固溶体^[9]。

目前制备 HEA 广泛采用真空熔炼法 (vacuum induction melting, VIM) 以及粉末冶金法 (powder metallurgy, PM)。真空熔炼技术可分为电弧熔炼和感应熔炼 2 种。真空电弧熔炼制备的 HEA 晶粒细小、成分

收稿日期: 2022-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (52105451); 江西省重大科技研发专项 (20194ABC28001); 江西省重点研发计划重点项目 (20212BBE51007); 江西省重点研发计划 (20202BBEL53029); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放课题研究基金 (EG202003411)

作者简介: 郭义乾, 男, 1999 年生, 硕士生, 南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063, E-mail: 2103085600021@stu.nchu.edu.cn

均匀、致密度高,但制备过程中低沸点元素易蒸发,成分含量不易控制;真空感应熔炼加热效率高、升温迅速、节能环保,但不适用于制备含有难熔或自感能力差的元素的 HEA^[10],且易产生典型铸造缺陷。粉末冶金法的优势在于金属元素可以不经固液转化便可将 HEA 烧结成形,尤其适用于熔点较高的金属元素,但粉末冶金法制备的 HEA 致密度不足,抗拉强度较低。采用传统方法制备成型后,后期需结合轧制、锻造、挤压、热等工艺才能达到使用要求。但由于 HEA 的高硬度、高强度,很难通过二次加工得到复杂的立体几何构件^[11]。同时由于制备成本较高,限制了该技术的广泛应用。

增材制造 (additive manufacturing, AM) 是基于“离散—堆积”原理的新型材料成形技术,以粉末为原料制备符合工艺要求的结构件^[12-15],材料利用率达到了 90% 以上甚至接近于 100%。AM 具有高温梯度、高冷却速率、高设计和制造自由度、良好的精度控制等优点,可以获得简单的固溶体相和超细均质组织,抑制脆性金属间化合物的形成^[16],理论上可制备出力学以及耐腐蚀性能优异的金属结构件。目前在工业领域最常见的金属 AM 是高能束增材制造,这也是 AM 领域的重要分支,其按热源可主要分为电子束、激光束以及等离子束 3 类。电子束增材制造技术主要指选区电子束熔化技术 (selective electron beam melting, SEBM),该方法具有能量密度高、能量利用率高、低缺陷率等优势;激光增材制造包括选区激光熔化技术 (selective laser melting,

SLM)、激光熔覆技术 (laser cladding, LC) 等,具备小尺寸金属零件精密成形、设备和工艺成熟等优势;等离子增材制造主要指等离子熔覆技术 (plasma cladding, PC),具备能量密度高,穿透性强,基材稀释度低等优势。因此这些技术获得研究人员的广泛关注,典型 AM 技术制造 HEA 的相结构及力学性能如表 1 所示。

本文重点讨论了目前广泛采用制备块状 HEA 的 SEBM、SLM 技术,以及制备涂层 HEA 的 LC、PC 技术,同时对于微观组织形貌、力学与耐腐蚀等性能以及对应机理进行了梳理,系统总结了目前采用增材制造技术制备 HEA 的研究成果。

1 增材制造技术制备块状高熵合金

1.1 选区电子束熔化技术 (SEBM)

(1) 成形原理

选区电子束熔化是一种电子束在电磁偏转线圈的作用下对粉末层中特定区域进行扫描熔化,经过层层堆积直至加工完成金属结构件的粉末床成形的增材制造技术。SEBM 工艺步骤包括送粉、铺粉、熔化等。工艺原理如图 1 所示。在借助三维制图软件的设计下,金属零件经过分层切片处理。按照对应层的截面轮廓信息,电子束在偏转线圈的驱动下,对位于铺粉平台上预热好的金属粉末进行扫描,使其快速熔化和凝固,形成一层致密且连续的二维金属层面。此后反复进行、层层堆积,得到完整的 HEA 金属零件。

表 1 不同高能束 AM 技术制造 HEAs 的相结构及力学性能

Table 1 Phase structure and mechanical properties of HEAs prepared by different high-energy beam AM techniques

Technique	Alloy	Phase structure	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Hardness, HV/×9.8 MPa	Ref.
SEBM	CoCrFeNiTi	sc+fcc	773.0	1178.0	-	[17]
	WMoTaNbTi	bcc	-	1312	578±17	[18]
	AlCoCuFeNi	bcc/B2+fcc	859	2233	-	[19]
	CoCrFeNiMn	fcc	-	762	157.1±4.5	[20]
	Co _{1.5} CrFeNi _{1.5} Ti _{0.5} Mo _{0.1}	fcc	-	900	-	[21]
SLM	CoCrFeNiMn	fcc	-	681±14	261±7	[22]
	CoCrFeNiC _{0.05}	fcc	787	-	340	[23]
	AlCoCrFeNi	bcc	-	-	632.8	[24]
	Al _{0.3} CoCrFeNi	fcc	730	896	-	[25]
	TiVCrHfNb	bcc	-	-	652.6	[26]
	AlCrFeNiV	fcc	651.4	1057.21	-	[27]
LC	CoCrFeNiTi	fcc+αMn+hcp	-	-	700	[28]
	CoCeFeNi ₂ V _{0.5} Ti	bcc+(Co,Ni)Ti ₂ +αTi	-	-	960	[29]
	Al _{0.3} CoCrFeNi	fcc	-	-	234	[30]
	Al _{0.85} CoCrFeNi	bcc	-	-	611	[31]
	FeCoNiCrCu	fcc	-	-	375	[31]
	TiZrNbWMo	bcc+βTi _x W _{1-x}	-	-	700	[32]
PC	FeCoNiAlCu	fcc+bcc	-	-	-	[33]
	(CoCrFeMnNi) ₈₅ Ti ₁₅	fcc+bcc+σ	-	-	910.5	[34]
	CoNiCuFeCr	fcc	-	-	194.8	[35]
	(FeCoCrNi) ₇₅ Nb ₁₀ B ₈ Si ₇	bcc	-	-	415	[36]
	CoCrFeMnNiVNb	fcc+Laves+σ	-	-	948.5±25.9	[37]
	CoCrFeMnNiTi	fcc+bcc+σ	-	-	903.2±45.2	[38]

由于 SEBM 技术在打印金属结构件时处于真空环境,可以有效避免粉末氧化以及混入杂质。同时,该技术的能量利用率高,对于电子的能量转换效率达到了 75%以上。此外 SEBM 技术还具备反射率低、功率高、成形速度快、对焦方便、零件残余应力小等特点^[39],故 SEBM 技术在制备 HEA 具有独特的优势。

(2) 粉末预热与显微组织

H. Shiratori 等^[40]通过 SEBM 制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金。Shiratori 认为 SEBM 工艺中的预热过程对于 HEA 的力学性能与成形效果紧密相关,这是因为预热可以有效防止金属粉末在后续熔化过程中出现扩散,同时降低了结构件的温度梯度,有效降低产品的残余应力^[41]。由于 HEA 结构件顶部受到的预热高温时间短,故出现顶部组织以 B2/bcc 相混合物为主,这与传统铸造的 HEA 微观组织相似。与之相反的是,HEA 底部受到了约 13 h 的高温预热, fcc 相占比达到了 20%以上。图 2 是在顶部和底部垂直于构建方向的截面上获得铸型和 SEBM 试样的相位图,红色和绿色区域分别表示 B2/bcc 和 fcc 相,可以看出 SEBM 所制备的 HEA 底部中 B2/bcc 晶粒晶界处出现 fcc 相析出。由此可得,HEA 的微观结构高度依赖于 SEBM 的预热温度与预热时间。

(3) 晶体结构及元素分布特点

Fujieda 等^[42]同样也通过 SEBM 技术制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金,观察传统铸造与 SEBM 技术制备的 HEA 微观组织的差异。Fujieda 发现传统铸造的 AlCoCrFeNi 仅含有 bcc 相,而 SEBM 技术制备的 AlCoCrFeNi 同时含有 bcc 和 fcc 两相组织,这与上述 H. Shiratori 等的发现一致。同时 Fujieda 发现了 SEBM 制备的 HEA 强度更高,这是因为其内部的 bcc 晶粒统一沿构建方向取向,晶粒取向在<100>附近。由于 SEBM 的加热速率与冷却速率相较于铸造较高,影响了 HEA 的元素分布使得晶粒细化,这有助于提升

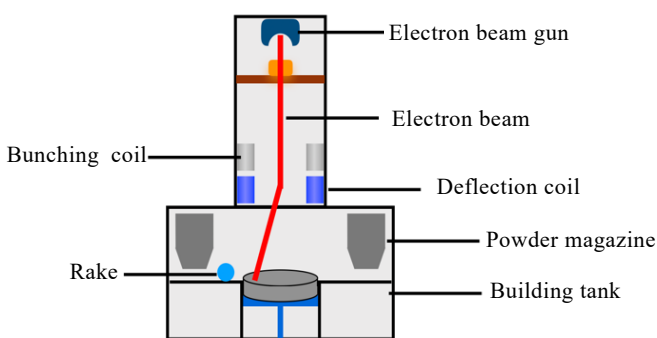


图 1 选区电子束熔化技术原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of SEBM technique

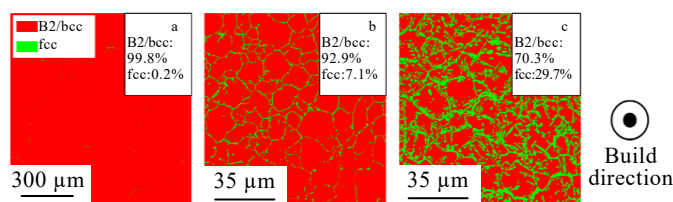


图 2 在顶部和底部垂直于构建方向的截面上获得 SEBM 与铸造试样的相位图

Fig.2 Phase maps of the as-cast and the SEBM specimens obtained at the cross-section perpendicular to the build direction^[40]: (a) as-cast, (b) SEBM top, and (c) SEBM bottom

HEA 的硬度、强度等力学性能,尤其是延展性得到显著提升,且极限拉伸强度达到了 1400 MPa 以上。图 3 是铸造与 SEBM 技术制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金的高倍 BSE 显微图及 EPMA 元素面扫描,只有在 SEBM 制备的 HEA 中发现了晶粒内部出现了 Fe 和 Cr 析出的亚晶粒,起到了亚晶界强化的作用。

(4) 耐腐蚀性能

Kuwabara 等^[43]对于 SEBM 制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金进行了耐腐蚀的研究。图 4 是模拟在海水环境中动电位极化曲线,发现了铸造和 SEBM 制备的 HEA 耐腐蚀性均低于 SUS304 不锈钢试样,且均出现了阳极钝化行为,其中 Cr 所形成的氧化膜被认为是耐腐蚀的主要因素。此外 SEBM 技术导致的 HEA 相分离也会影响到耐腐蚀性能。对于铸态 HEA 试样来说,优先出现点蚀的位置在缺 Cr 的晶界区域,而对于 SEBM 制备的 HEA 试样来说,晶粒中的 bcc/B2 相界面提供了更多的点蚀位点。

Fujieda 等^[21]采用固溶处理 (solution treatment, ST) 改善了 SEBM 制备的 HEA 的耐腐蚀性能,其 ST 包括水淬 (water-quenched, WQ) 以及风冷 (air-cooled, AC)。图 5 为未处理和 ST 后的 SEBM 样品在 3.5% 的 NaCl 溶液, 353 K 下 CoCrFeNiTi 的动电位极化曲线。在电流密度突然增加的情况下,点蚀电位显著提高,且 WQ 略高于 AC 处理后 HEA 的点蚀电位,均高于未处理的点蚀点。这是由于 ST 技术使得细颗粒有序相 (贫 Cr 区) 的均匀析出,促进了 Cr 元素均匀分散,引起点蚀的贫 Cr 区减少。其中 WQ 与 AC 处理后的点蚀电位差异被认为是有序相的粒径不同引起的。由此可得,ST 可明显提高 SEBM 制备 HEA 的耐腐蚀性能。

1.2 选区激光熔化技术 (SLM)

(1) 成形原理

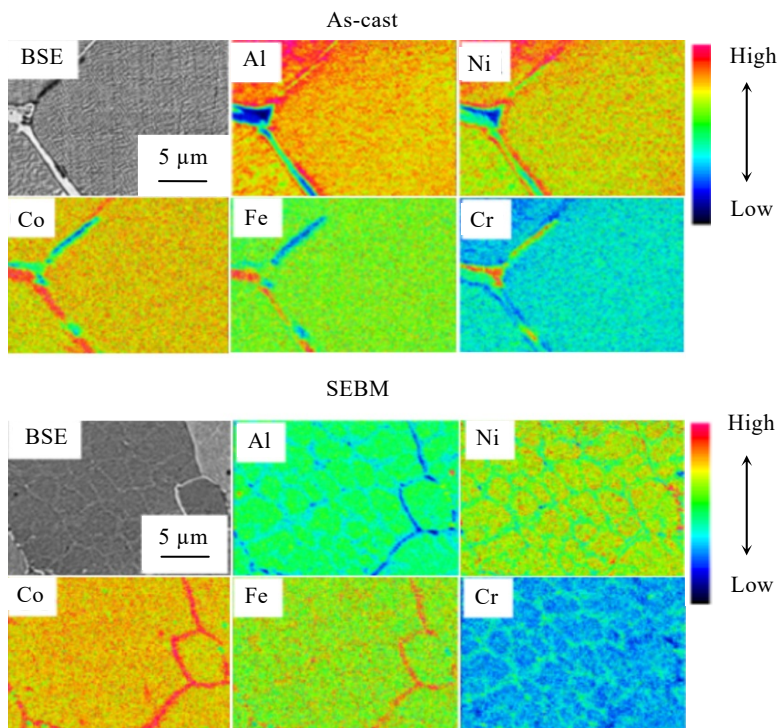


图 3 铸造和 SEBM 试样的高倍 BSE 图及 EPMA 元素面扫描

Fig.3 High magnification BSE images and EPMA elemental mappings of the as-cast and SEBM specimens^[42]

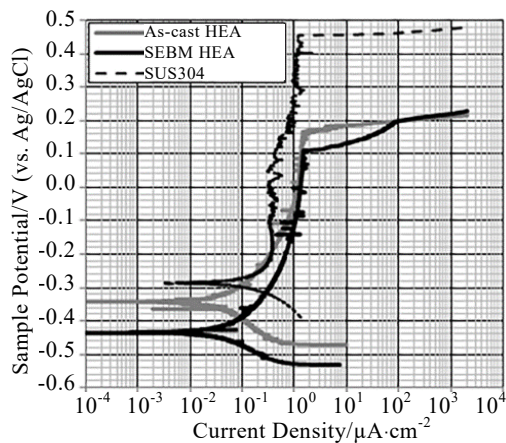


图 4 298 K 人工海水环境下的铸造、SEBM 制备的高熵合金与 SUS304 不锈钢的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of as-cast HEA, SEBM HEA, and SUS304 stainless steel under seawater environment at 298 K artificial^[43]

选区激光熔化技术成形金属零件过程以及原理与 SEBM 技术类似，均是预先铺展一定厚度的金属粉末后，根据三维零件切片模型，在选择性的区域进行高能束轰击形成零件的一层，经过层层堆积形成设计好

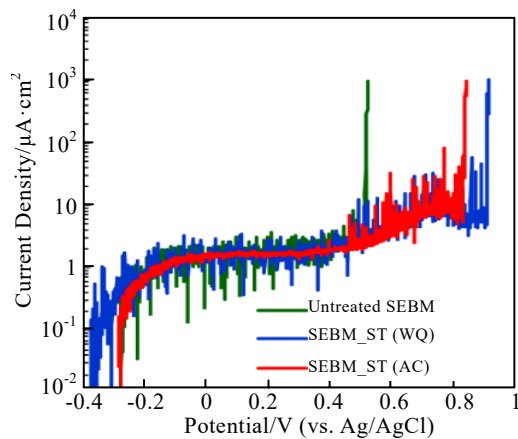


图 5 未处理和固溶处理的 SEBM 样品在 3.5% NaCl 溶液中 353 K 下的腐蚀性能动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves depicting corrosion properties of untreated and solution-treated SEBM specimens in 3.5wt% NaCl solution at 353 K^[21]

的金属结构件。与 SEBM 的电子束相比，SLM 技术采用了高能微细的激光束（如图 6），有助于避免发生粉末被轰击时的溃散现象，因此对形状复杂零件的成形精度得到了进一步提高。

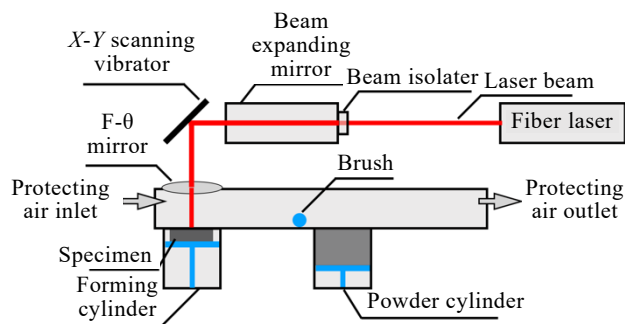


图6 选区激光熔化技术原理示意图

Fig.6 Schematic diagram of SLM technique

(2) 相结构

SLM 技术的独特优势在于极速冷却的速率高达 $10^3 \sim 10^5$ K/s，故成形的金属零件晶粒内生成更细的晶粒和亚结构，这有助于显著提升其整体机械性能^[44]。多数情况下，铸造与 SLM 技术制备的 HEA 相组成是一致的^[45]。例如 Li 等^[46]通过 SLM 技术制备了 CoCrFeMnNi 高熵合金，通过 XRD 证实了 HEA 粉末中原始 fcc 单相在 SLM 过程中被保留下来。同样的，Gu 等^[47]通过 SLM 技术制备的 VNbMoTaW 高熵合金与熔炼铸造得到的都是 bcc 结构。

但是也存在铸造与 SLM 技术制备的 HEA 相组成不一致的例外。Jinhong 等^[48]与 Anmin 等^[49]通过传统铸造发现 AlCrCuFeNi 高熵合金由 bcc 和 fcc 两相组成，但 Luo 等^[50]通过 SLM 技术制备的 AlCrCuFeNi 高熵合金仅含有 bcc 相。Luo 认为 SLM 的极速冷却速率阻止了 fcc 相的形成，Zhang 等^[51]认为是由于被称为“bcc 稳定剂”的 Al 元素含量达到了与其他元素相同的含量，总结了 SLM 加工的零件中，随着 Al 元素逐渐增多（从 $\text{Al}_{0.3}\text{CrCuFeNi}$ 到 AlCrCuFeNi ），HEA 从 fcc 晶格结构演变成 bcc 结构。同时这也侧面反映了 Guo 等^[52]提出的通过价电子浓度（VEC）预测 HEA 的 fcc 与 bcc 相理论可能在预测 SLM 过程中存在不足：该理论认为 VEC 在 6.87~8.00 的范围时 bcc 与 fcc 相共存，但 SLM 制备的呈现出简单 bcc 固溶的 AlCrCuFeNi 的 VEC 为 7.60^[50]。

(3) 显微组织

Karlsson 等^[53]比较了 SLM 技术与铸造制备的 AlCoCrFeNi 的晶粒形态与尺寸。铸造制备的 AlCoCrFeNi 合金晶粒尺寸数百微米，而 SLM 技术得到的晶粒尺寸通常小于 20 μm （如图 7 所示）。SLM 快速冷却的条件下，晶粒的外延生长导致柱状晶的生长，而在金属反复沉积下重熔产生的竞争生长导致了

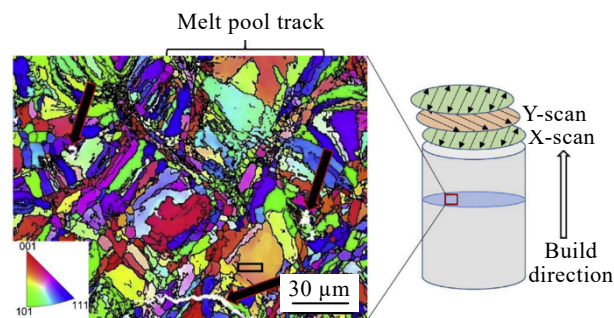


图7 SLM 制造的 AlCoCrFeNi 高熵合金的 EBSD 图像

Fig.7 EBSD image of the SLM printed AlCoCrFeNi high-entropy alloy^[53]

晶粒的择优取向。因此，SLM 制备 HEA 的固有特性是极易产生柱状晶和微观织构。

(4) 耐腐蚀性能

由于 HEA 相之间的电位差较小，不易形成腐蚀微电池，且组织致密均匀，进一步降低了腐蚀倾向。此外，大多数的 HEA 含有耐腐蚀的元素比如 Co、Cr、Nb、Mo 等元素，经过 SLM 处理后耐腐蚀性能显著高于传统铸造所制备的 HEA。

Ren 等^[54]通过 SLM 技术制备了 CoCrFeMnNi 高熵合金，探究了 3.5% 的氯化钠溶液环境下的腐蚀动电位极化和电化学阻抗谱（如图 8）。可以看出 SLM 制备的 CoCrFeMnNi 具有更宽的钝化区（ ΔE ）、更高的极化电阻（ R_p ）和更高的点蚀电位（ E_{PIT} ），SLM 与铸造制备的 HEA 腐蚀电位（ E_{CORR} ）分别为 -189 和 -179 mV，即 SLM 比铸造可制备出更耐腐蚀的 HEA。这是由于 SLM 技术使得 HEA 元素分布更加均匀，微孔密度减少所致：SLM 相较于铸造制备的 HEA，一方面元素偏析的情况减少，则萌生腐蚀的活性部位减少；另一方面相较铸造存在的孔洞类缺陷，SLM 孔洞的数量更少，进一步降低了亚稳态点蚀的可能性^[55-57]。

2 增材制造技术制备涂层高熵合金

2.1 激光熔覆技术（LC）

(1) 成形原理

激光熔覆技术与选区激光熔化类似，都采用了高功率密度的激光束。LC 包括同步送粉和预铺粉 2 种方法，其中同步送粉法因粉末利用率高、操作简便而得以广泛使用，原理示意图如图 9 所示。在激光束的作用下，基材与粉末快速熔化并形成熔池，在马兰戈尼力的熔池搅拌作用以及极速冷却的条件下，形成冶金较好的熔覆层。LC 不仅具备工艺灵活性高、加工速度快、易实现

自动化、基材热变形与热影响区较小等特点, 而且保留了原始基材的韧性、塑性以及易加工的特点^[13,58-59]。

(2) 表面形貌

为了获得高质量的 HEA 涂层, LC 工艺参数的调整与优化极为重要。以往的研究主要集中在激光功率 (P)、扫描速度 (v) 以及光斑尺寸 (D) 等单一参数上的调整, 而 Zhang 等^[60]研究了不同工艺参数联合作用下的协同效应, 观察了 FeNiCoCrTi_{0.5} 高熵合金的微观组织与力学性能差异。并且引入了激光加工比能量

(E_s) 的概念, 如公式 (3) 所示。

$$E_s = \frac{P}{D \cdot v} \quad (3)$$

式中, E_s 是激光加工比能量, $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$; P 为激光功率, J ; D 为光斑直径, mm ; v 为扫描速度, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 P 、 D 、 v 三者相互影响、协同作用, 对于熔覆层的表面形貌、微观组织、机械性能等有重要影响。

图 10 展示了不同 E_s 下制备的 FeNiCoCrTi_{0.5} 高熵合金涂层单道次横截面, 可以看出 LC 极速冷却的特点

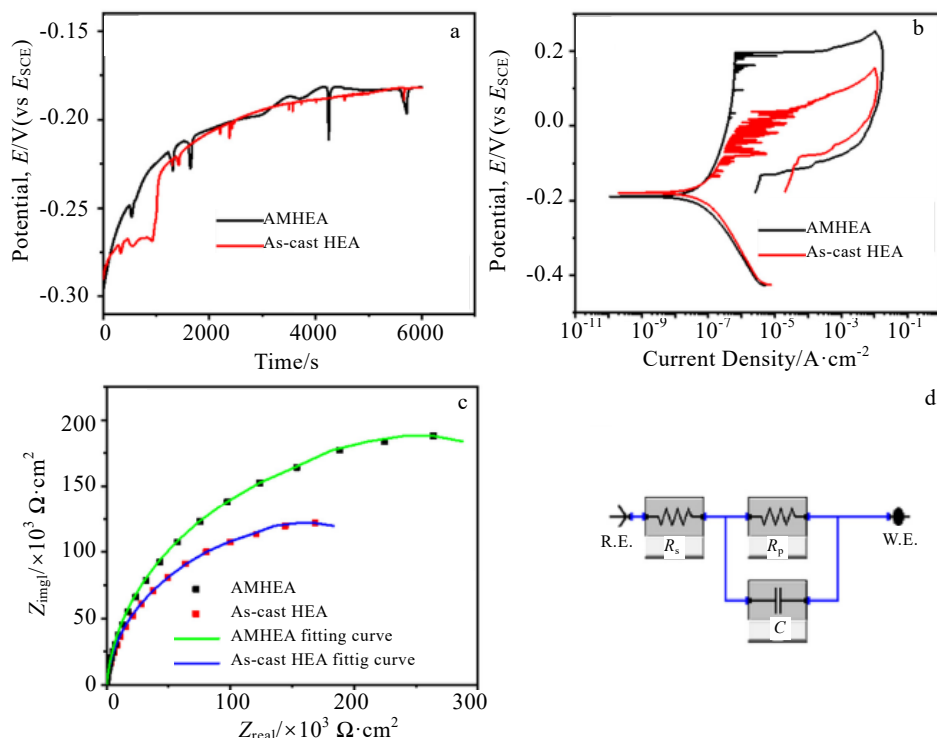


图 8 饱和甘汞电极 (E_{SCE}) 的开路电位 (E_{OCP}) 作为时间的函数; 在 0.25 mV/s 的扫描速率下的循环极化曲线, 奈斯特曲线, 及拟合的等效电路

Fig.8 Open-circuit potential (E_{OCP}) with respect to saturated calomel electrode (E_{SCE}) as a function of time (a); cyclic polarization plots at scan rate of 0.25 mV/s (b), Nyquist plot (c), and equivalent circuit of the fitting curve (d) ^[54]

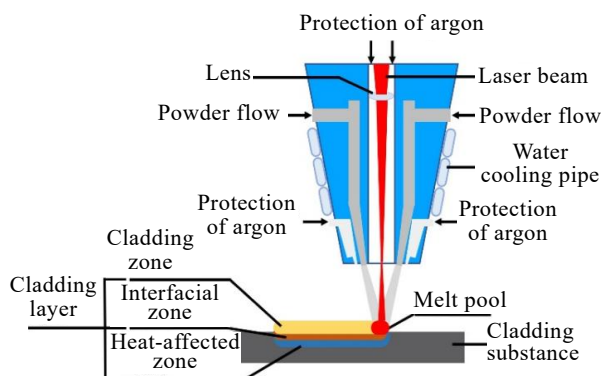


图 9 激光熔覆技术原理示意图

Fig.9 Schematic diagram of LC technique

使得粉末从熔池中心到边缘的流动受到了极大的抑制作用, 迅速凝固成山状。当 E_s 过低时, “山状”较为明显, 这是由于基材与粉末受到的激光能量较低而导致的未完全融合的缺陷, 进而降低了熔覆层的表面质量。当 E_s 逐渐升高时, 基材与粉末的冶金结合效果提升, 且熔覆层的光滑度大大提高。图 11 展示了各 HEA 涂层的吸收率与涂层宽度和涂层对基材的稀释程度之间的关系, HEA 的涂层宽度随着 E_s 的增加而增加, 稀释率也同样得到了提升, 但在 $108.33 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ 出现了反常降低的情况。这可能是因为过高的横截稀释面包含了极宽的基材稀释面。在固定的能量输入下, 稀释面越宽, 基材的纵向稀释深度越浅, 从而导致稀释率下降。

(3) 微观组织

LC 技术制备 HEA 相较于 SLM 的难度更高, 这主要是因为受到激光-基材、激光-粉末、粉末-基材三者之间更为复杂的相互作用与影响: 一方面, 部分 bcc 单晶的 HEA 结构延展性有限, 而 fcc 单相结构虽然延展性高, 但强度低; 另一方面, LC 过程中, 熔覆层边缘位置由于极速冷却, 温度梯度过大, 进而产生较大的内应力^[61-63]。这些都导致了 HEA 在制备过程中易产生裂纹。在 LC 过程中预热基材、使用同步超声振动以及添加稀土元素 (rare earth, RE) 可以使 HEA 降低裂纹敏感性, 其中添加 RE 是目前较为热门的研究方向。

Cui 等^[64]在 LC 制备 FeCoNiCrMo 高熵合金时添加

了 CeO₂ 稀土氧化物, 发现 CeO₂ 的添加显著降低了 HEA 涂层的裂纹敏感性 (如图 12 所示的 HEA 涂层和 CeO₂/HEA 涂层的显微结构), 但并未改变 HEA 的 bcc 相。通过 SEM 分析可以看出, 未添加 CeO₂ 粉末的 HEA 涂层顶部区域出现微裂纹, 中部可以清楚地看到晶界处同样存在裂纹; 但 CeO₂/HEA 复合涂层的组织中未发现明显的裂纹。Cui 认为, 这是由于 Ce 的原子半径较大, 易引起严重的晶格畸变, 增加了系统的自由能。由于系统总是自发地降低体系自由能, 故 Ce 元素在晶界聚集。此外 Ce 作为表面活性元素, 可降低晶粒成核所需的吉布斯自由能和临界形核功^[65], 进一步抑制了晶粒的生长, 导致晶粒细化, 进而促进 HEA 的强韧化。

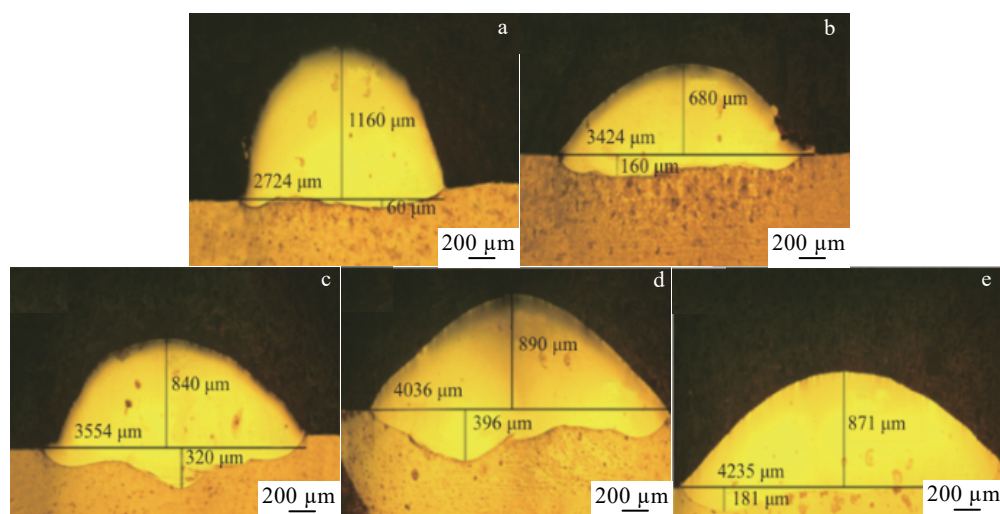


图 10 在不同特定能量下获得的 FeNiCoCrTi_{0.5} 激光熔覆涂层的横截面

Fig.10 Cross sections of FeNiCoCrTi_{0.5} coatings obtained by LC at different specific energies^[61]: (a) 54.17 J·mm⁻², (b) 55.56 J·mm⁻², (c) 72.22 J·mm⁻², (d) 88.89 J·mm⁻², and (e) 108.33 J·mm⁻²

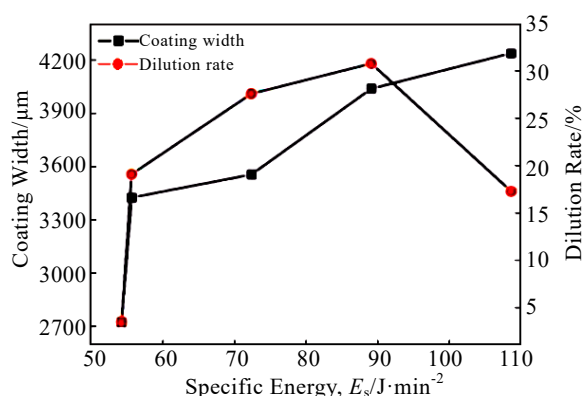


图 11 各 FeNiCoCrTi_{0.5} 涂层吸收的 E_s 与涂层宽度和涂层在基体上的稀释度的关系

Fig.11 Relationship of the E_s absorbed by each FeNiCoCrTi_{0.5} coating with the coating width and dilution rate of coating on the substrate^[60]

(4) 耐腐蚀性能

在 LC 过程中添加 RE 还可以使 HEA 获得更加优异的电化学耐腐蚀性能。Gu 等^[66]在 LC 制备 MgMoNbFeTi₂ 时添加了不同质量分数的 Y 元素, 通过电化学极化曲线和 EIS 谱图研究了 Y 元素对于 HEA 在模拟近海勘探饱和和海水泥浆环境的耐腐蚀性能的影响。从图 13a 中可以看出, 稀土元素 Y 的加入增强了 HEA 涂层的耐蚀性, 含有 0.8% 的 Y 的 HEA 具有较高的自腐蚀电位 (E_{CORR}) 和较小的自腐蚀电流密度 (I_{CORR}); 图 13b 反映了含有 0.8% 的 Y 的 HEA 的 Nyquist 曲率半径最大, 这些都表明含 0.8% 的 Y 的 HEA 耐腐蚀性最优。Gu 通过 EEC 模型分析得出, 适量的 Y 有助于 Nb 的合金化扩散, 扩散均匀易形成连续且稳定的氧化保护层。此外, Y 元素的加入使得晶界区域的缺陷减少, 抑制了 Cl⁻ 的渗透, 大大提高了 HEA 涂层的耐腐蚀性能。

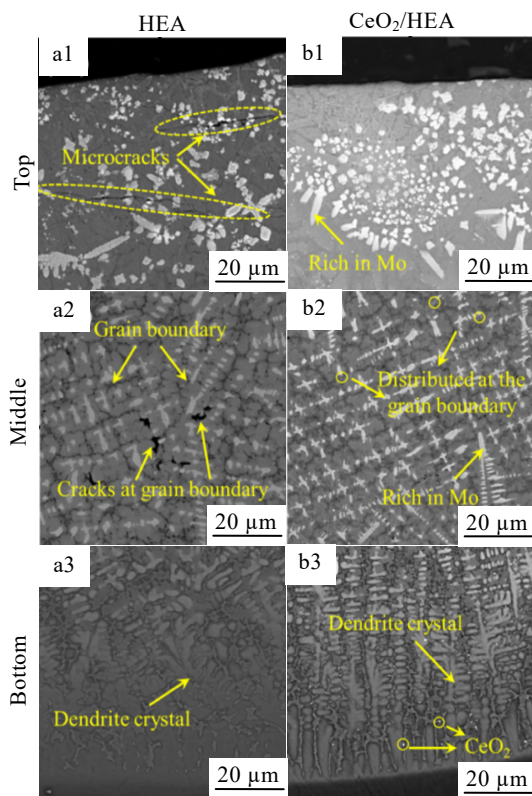


图 12 HEA 涂层和 CeO_2/HEA 涂层不同部位的显微结构
Fig.12 Microstructures of different parts of HEA coating and CeO_2/HEA coating^[64]

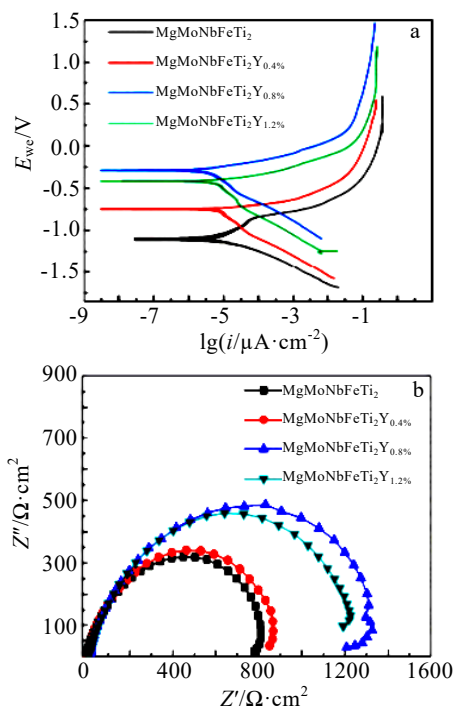


图 13 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$ 的电化学极化曲线及 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$ 的 EIS 谱图
Fig.13 Electrochemical polarization curves (a) and EIS spectra (b) of $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$ ^[67]

2.2 等离子熔覆技术 (PC)

(1) 成形原理

等离子熔覆技术与激光熔覆技术类似, 都可制备与基材结合强度高、涂层-基材呈现出良好的冶金结合的熔覆层。不同的是 PC 技术采用的是等离子弧将金属粉末与基材表面加热形成熔池, 熔融态的金属粉末与基材在熔池内快速冷却, 形成熔覆层。PC 技术示意图如图 14 所示。PC 相较于 LC 不易形成裂纹, 这是由于 PC 热输入大、热效率高, 熔池冷却速率较低, 金属熔融态维持时间长, 有助于金属元素在熔池中的充分均匀扩散, 更彻底的排气浮渣^[67]。

(2) 显微组织

Lu 等^[68]使用 PC 技术, 在 Q235 钢表面上制备了几乎无裂纹、无孔洞的 $\text{CrCuFe}_x\text{NiTi}$ 高熵合金涂层, 涂层厚度约为 2.5 mm。图 15 为 HEA 的扫描电子显微照片, 用于观察熔覆层各个部分的组织演变, 其中图 15a 包括涂层区 (CZ)、熔合区 (FZ) 和扩散影响区 (DZ)。图 15b 为 FZ 区显微组织, 是 HEA 涂层与钢基材结合区域, 可以看出平面晶顶部存在厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的柱状晶, 这是由于熔池温度梯度随钢基材距离增大而减少, 温度梯度值减少导致了 HEA 熔覆层为柱状晶结构。图 15c 展示了涂层中部的微观组织, 由于与钢基材距离进一步增大, 冷却速度进一步降低, 导致树枝晶的形成, 还观察到了典型的梅花状树枝晶。图 15d 中, 梅花状的树枝晶转化为更具方向性的向日葵状的结构。

Lu 等解释了向日葵状树枝晶结构的形成机制, 过程如图 16 所示^[68]: 钢基材内部少量的 Fe 元素在 PC 熔覆过程中溶入到 HEA 涂层中, 且 Fe 呈浓度梯度分布。此外, 非平衡凝固条件下的涂层中还发现了亚共晶成分。向日葵状树枝晶的核芯是初生相, 进一步冷却时, 共晶组织在核芯周围以辐射的方式向外侧生长。Lu 发现, 当涂层被移动的等离子束加热时, 共晶球呈椭圆

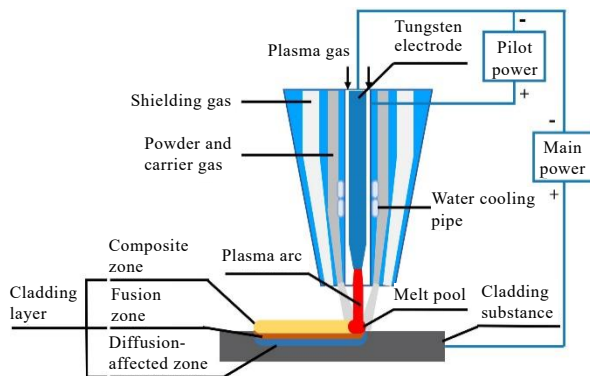


图 14 等离子熔覆技术原理示意图

Fig.14 Schematic diagram of PC technique

形分布, 这说明金属共晶正向生长并不取决于结晶性能, 而取决于热流的方向。

由于 PC 具有易制备无明显裂纹、孔洞的金属结构件的优势, Wang 等^[69]采用 PC 技术成功制备了新型核壳结构陶瓷增强的 HEA: 核壳结构 Ti(C,N)陶瓷增强 bcc 相 $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{20}$ 高熵合金复合涂层。该复合 HEA 涂层具有高韧性、高强度的特点, 克服了其他方法 (如 LC) 制备的陶瓷增强 HEA 的易脆、硬度

低、磨损率高的不足^[70]。形成的 Ti(C,N)固溶体具有富 N 核和富 C 壳的核壳结构, Ti 在整个结构中相对均匀分布, 其 STEM 与 EDS 如图 17 所示。高硬度的壳层可以承受来自基体晶粒的载荷, 而高韧性的核层可以阻止应力集中形成的微裂纹的扩展。因此, Ti(C,N)陶瓷颗粒可以表现出 Orowan 强化和载荷传递强化等多重强化效果^[71]。得益于 HEA 内部 Ti(C,N)陶瓷颗粒的强化效果, HEA 复合涂层的平均显微硬度 HV 相当于 Q235

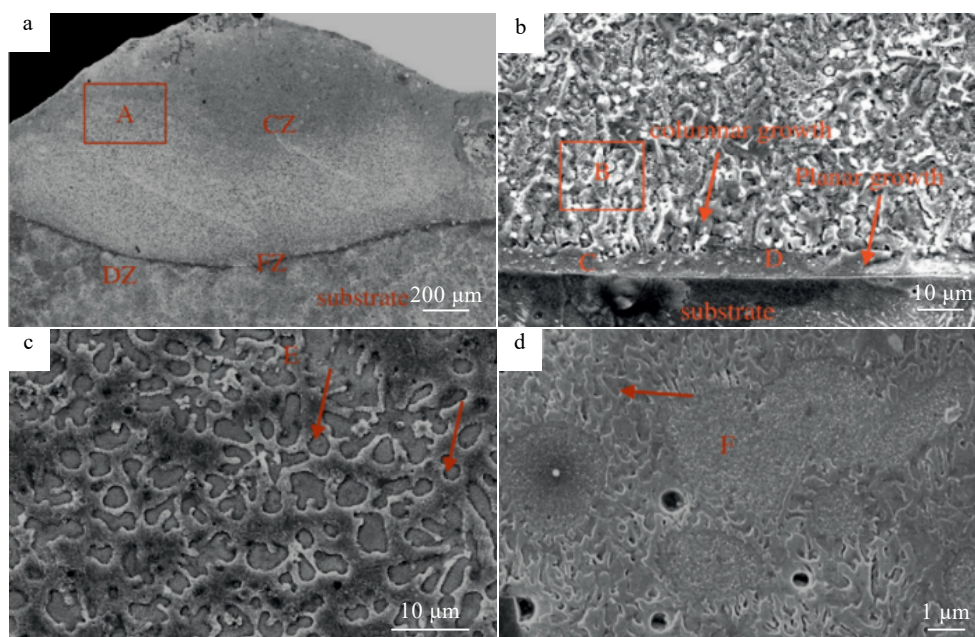


图 15 基体与涂层界面, 涂层底部, 涂层中部的显微组织

Fig.15 Microstructure of interface between matrix and coating (a), bottom coating (b), middle coating (c, d)^[68]



图 16 向日葵状结构形成机制示意图

Fig.16 Schematic diagram of formation mechanism of the sunflower-like structure^[68]

钢基材的 3.33 倍, 比纯 $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{20}$ 高熵合金高出 1248.5 MPa; HEA 复合涂层的耐磨性相较于基材提高了 8.06 倍, 相较于纯 HEA 提高了 3.03 倍, 且磨损机制主要是轻度磨粒磨损。

(3) 耐腐蚀性能

Gao 等^[72]研究了不同等离子弧电流大小对于 CoCrFeNiMn 高熵合金熔覆层耐腐蚀性的影响。图 18 显示了 4 种不同等离子电流条件下制备的 HEA 涂层

的自腐蚀电位均高于灰铸铁件基材, 均具有更好的耐腐蚀性。当电流为 60 A 时, HEA 涂层自腐蚀电位最高, 腐蚀电流密度最低, 耐腐蚀性最高。Gao 发现等离子电流过大时, 熔池冷却时间延长, 这导致了枝晶间结构的生长。Fe 和 Cr 元素在枝晶间富集, Co 和 Ni 元素在枝晶中富集, 晶粒与晶界之间电化学性能出现差异, 形成微电池结构, 耐腐蚀性逐渐降低。60 A 电流的条件下, HEA 无枝晶间结构, 固溶度高, 电荷转移电阻高, 且 Cr 元素部分沿晶界从单一 fcc 固溶体中析出形成钝化膜, 进一步抑制腐蚀。由此说明了 HEA 力学与耐腐蚀性能高度依赖于工艺参数, PC 制备的 HEA 具有优异的耐腐蚀性能不仅归因于 HEA 中存在 Cr 等耐腐蚀元素, 而且归因于 PC 制备的 HEA 具有单相 fcc、bcc 固溶体结构, 以及通过控制 PC 热输入参数, 可以形成致密均匀的组织^[73], 有效抑制元素偏析和金属间化合物的形成。

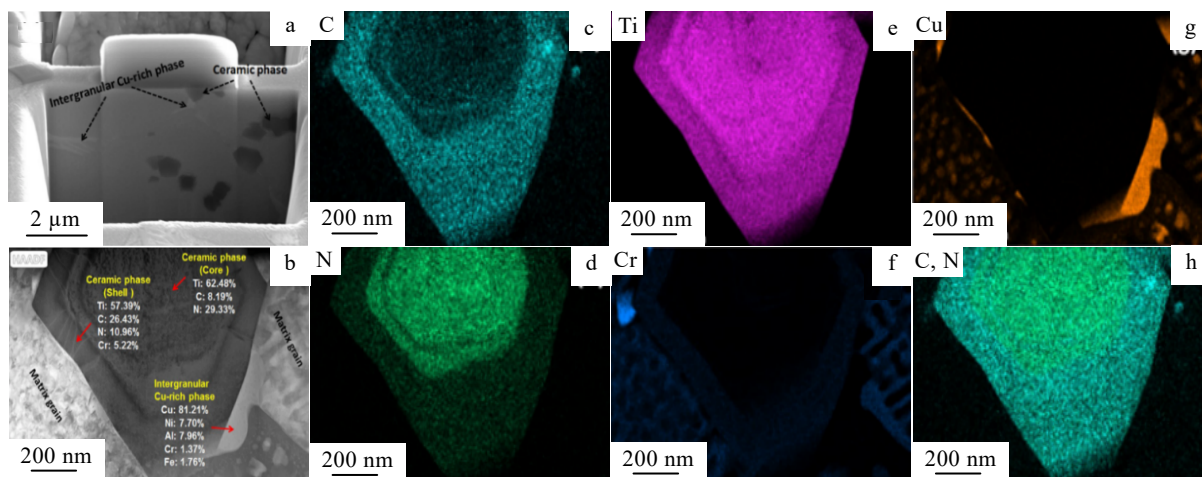


图 17 陶瓷颗粒的 STEM 表征: FIB 显示采样位置的 BSE 图像; HAADF-STEM 图像及对应的 STEM-EDS 元素分布

Fig.17 STEM characterization on the ceramic particle: (a) BSE image of sampling location by FIB, (b) HAADF-STEM image containing a ceramic particle, matrix grains, and an intergranular Cu-rich phase, (c–g) STEM-EDS elemental mappings of corresponding Fig.17b showing C, N, Ti, Cr and Cu, respectively, (h) superimposed STEM-EDS elemental mapping of C and N^[69]

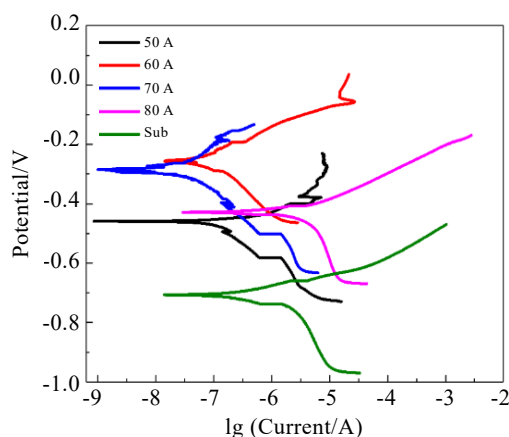


图 18 基材与不同等离子弧电流条件下制备的 HEA 涂层的极化曲线

Fig.18 Polarization curves of the substrate and HEA coatings prepared under different plasma arc current conditions^[73]

3 结 语

高熵合金因其独特的“近/等摩尔比”成分组成,实现多主元协同作用,具备优异的力学、耐腐蚀等性能,具有广泛的应用前景,并有望取代部分传统金属材料。增材制造因其独特的“离散—堆积”原理,制备的金属零件具有组织成分均匀、晶粒细小等优点。增材制造技术与高熵合金结合,可以制备出高强度、高塑性、高度复杂几何体的金属部件。主流增材制造技术的优点与不足如下:

1) 选区电子束熔化技术 (SEBM) 具有能量利用

率高、成形速度快等优点。但工艺准备和调试繁琐。SEBM 制备 HEA 的环境为真空,常用光束点尺寸 0.2~1 mm,电压为 60 kV,电流 15~35 mA,扫描速度 2~7 m/s,预热温度 200~1250 °C。HEA 不受到 O、C、N 等元素污染,残余应力小,延展性好,不易变形开裂。此外可与固溶处理结合提升其耐腐蚀性能。

2) 选区激光熔化技术 (SLM) 具有光斑尺寸小,能量密度高,冷却速率快等优点。但成型速度慢,难以制备大尺寸结构件。SLM 制备 HEA 时环境为氩气,常用光斑直径 0.03~0.25 mm,激光功率 140~400 W,扫描速度 500~2000 mm/s,体积能量密度 60~130 J/mm³。预热温度 80~300 °C,远低于 SEBM。成形后的 HEA 结构精度、强度、表面光洁度高,孔隙率、残余应力高。

3) 激光熔覆技术 (LC) 工艺灵活性高、加工速度快、成形精度高。LC 制备 HEA 时环境为氩气,常用光斑直径 1.5~4.5 mm,激光功率 400~2000 W,扫描速度 5~12 mm/s,能量密度 40~170 J/mm²。制备的 HEA 熔覆层稀释度极低,组织致密,元素分布均匀。但极速冷却易造成应力分配不均,出现裂纹、气孔等缺陷,可通过预热基材或添加稀土元素等方法解决。

4) 等离子熔覆技术 (PC) 热输入大、热效率高。PC 制备 HEA 时环境为氩气,常用电压 28~38 V,主弧电流 100~175 A,扫描速度 1.3~6 mm/s。制备的 HEA 熔覆层元素扩散均匀,应力小,几乎无气孔、无裂纹,根据此优势可以制备出新型的核壳结构陶瓷增强 HEA。但工艺繁琐,HEA 力学与耐腐蚀性能高度依赖

于工艺参数, 以及熔覆材料限制在自熔性合金。

由于高熵合金的“浓固溶体”的特性, 具备较强的畸变应力, 使得高熵合金零件有可能产生细小的气孔、裂纹等缺陷。因此, 未来研究将一方面探究优化工艺参数与添加新材料来改善此缺陷, 另一方面探究缺陷形成的热力学、动力学理论基础, 共同致力于制备致密无缺陷的高熵合金。

参考文献 References

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375: 213
- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [3] Zeng Cong(曾 聪), He Wen(何 文), Liang Bingliang(梁炳亮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4031
- [4] Lei Sheng(雷 声), Liu Yafeng(刘亚峰), Li Shuai(李 帅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3050
- [5] Zhang Ping(张 平), Li Yuantian(李远田), Zhang Jinyong(张金勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3640
- [6] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(16): 6308
- [7] Kuang Yunfeng(旷云峰). *Study on Microstructure and Properties of Alloy Coatings by Laser Cladding AlFeMnSi System Multi-principal Element Alloys on Aluminum Alloy*(铝合金表面激光熔覆 AlFeMnSi 系多主元合金涂层的组织与性能研究)[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2016
- [8] Zhang W, Liaw P K, Zhang Y. *Science China Materials*[J], 2018, 61(1): 2
- [9] Wang Yongxing(王永兴), Zhang Dongdong(张东东), Zhang Jinyu(张金钰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 743
- [10] Sun Xiaodong(孙晓东). *Research on In-situ TiC(TiB₂) Reinforced Al_xFeCoNiCuV_y High Entropy Alloy Matrix Composites*(原位 TiC(TiB₂)增强 Al_xFeCoNiCuV_y 高熵合金基复合材料研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018
- [11] Wei Shuimiao(魏水淼), Ma Pan(马 盼), Ji Pengcheng(季鹏程) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021, 49(10): 17
- [12] Li Chun(李 纯), Zhang Wei(张 玮), Zhou Yuzhao(周昱昭) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 3011
- [13] Li Quan(李 权), Luo Zhiwei(罗志伟), Feng Chen(冯 晨) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3969
- [14] Ding Hongyu(丁红瑜), Yin Yanjun(尹衍军), Guan Jieren(关杰仁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2237
- [15] Fang Xingchen(方星晨), Li Zhongwen(李忠文), Yu Zhishui(于治水). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1011
- [16] Ma Mingyu(马旻昱), Lian Yong(连 勇), Zhang Jin(张 津). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(17): 17 082
- [17] Fujieda T, Chen M, Shiratori H *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2019, 25: 412
- [18] Xiao B, Jia W P, Tang H P *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 108: 54
- [19] Zhang M N, Zhou X L, Wang D F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 893: 162 259
- [20] Wang P, Huang P, Ng F L *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 168: 107 576
- [21] Fujieda T, Shiratori H, Kuwabara K *et al.* *Materials Letters*[J], 2017, 189: 148
- [22] Chen P, Li S, Zhou Y H *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 43: 40
- [23] Zhou R, Liu Y, Liu B *et al.* *Intermetallics*[J], 2019, 106: 20
- [24] Niu P D, Li R D, Yuan T C *et al.* *Intermetallics*[J], 2019, 104: 24
- [25] Peyrouzet F, Hachet D, Soulas R *et al.* *JOM*[J], 2019, 71(10): 3443
- [26] Li Cong(李 聪). *Study on the Microstructure and Mechanical Properties of TiVCrHfNb High-Entropy Alloy Fabricated by Selective Laser Melting*(激光选区熔化成形 TiVCrHfNb 高熵合金微观组织与力学性能研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2019
- [27] Yao H L, Tan Z, He D Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 813: 152 196
- [28] Liu H, Gao W P, Liu J *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(11): 7170
- [29] Li Y N, Liang H, Nie Q X *et al.* *Crystals*[J], 2020, 10(5): 352
- [30] Chao Q, Guo T, Jarvis T *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 332: 440
- [31] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Materials & Design*[J], 2011, 32(4): 1910

- [32] Zhang M N, Zhou X L, Yu X N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 311: 321
- [33] Cai Z B, Wang Y D, Cui X F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 330: 163
- [34] Wang J Y, Zhang B S, Yu Y Q *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 384: 125 337
- [35] Cheng J B, Liang X B, Wang Z H *et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing*[J], 2013, 33(5): 979
- [36] Chen H, Cui H Z, Jiang D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 899: 163 277
- [37] Zhu S S, Zhang B S, Tao X W *et al. Tribology Transactions*[J], 2021, 64(2): 264
- [38] Wang J Y, Zhang B S, Yu Y Q *et al. Surface Topography: Metrology and Properties*[J], 2020, 8(1): 015 004
- [39] Yang Rui(杨 睿). *The Research on the Forming Process by Selective Electron Beam Melting 3D Printing of Copper*(电子束选区熔化 3D 打印铜成形工艺研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020
- [40] Shiratori H, Fujieda T, Yamanaka K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 656: 39
- [41] Sochalski-Kolbus L M, Payzant E A, *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46(3): 1419
- [42] Fujieda T, Shiratori H, Kuwabara K *et al. Materials Letters*[J], 2015, 159: 12
- [43] Kuwabara K, Shiratori H, Fujieda T *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 23: 264
- [44] Joseph J, Haghdadi N, Shamlaye K *et al. Wear*[J], 2019, 428: 32
- [45] Zhang C, Zhu J K, Zheng H *et al. International Journal of Extreme Manufacturing*[J], 2020, 2(3): 032 003
- [46] Li R D, Niu P D, Yuan T C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 746: 125
- [47] Gu P F, Qi T B, Chen L *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 105: 105 834
- [48] Jinhong P, Ye P, Hui Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 534: 228
- [49] Anmin L I, Zhang X. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2009, 22 (3): 219
- [50] Luo S C, Gao P, Yu H C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 771: 387
- [51] Zhang C, Zhu J K, Zheng H *et al. International Journal of Extreme Manufacturing*[J], 2020, 2(3): 32 003
- [52] Guo S, Ng C, Lu J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103 505
- [53] Karlsson D, Marshal A, Johansson F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 784: 195
- [54] Ren J, Mahajan C, Liu L *et al. Metals*[J], 2019, 9(10): 1029
- [55] Ayyagari A, Barthelemy C, Gwalani B *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 162
- [56] Christofidou K A, Pickering E J, Orsatti P *et al. Intermetallics*[J], 2018, 92: 84
- [57] Flemings M C. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1974, 5(10): 2121
- [58] Xu J, Liu W J, Kan Y D. *Materials & Design*[J], 2006, 27(5): 405
- [59] Qi Yanfei(齐艳飞), Ren Xiqiang(任喜强), Zhou Jingyi(周景一) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 735
- [60] Zhang Y, Han T F, Xiao M *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2020, 27(5): 630
- [61] Wang M L, Zhang G J, Cui H Z *et al. Journal of Materials Science*[J], 2021, 56(9): 5878
- [62] Sun Y P, Wang Z, Yang H J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 842: 155 825
- [63] Kuncce I, Polanski M, Karczewski K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 648: 751
- [64] Cui C, Wu M P, Miao X J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 890: 161 826
- [65] Liang J, Yin X Y, Lin Z Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 409
- [66] Gu Z, Mao P, Gou Y F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 303
- [67] Chai Tingxi(柴廷玺), Xu Hongtong(徐宏彤), Yan Liqin(晏丽琴) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2022, 43(3): 11
- [68] Lu J B, Wang B F, Qiu X K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 328: 313
- [69] Wang M L, Lu Y P, Zhang G J *et al. Vacuum*[J], 2021, 184: 109 905
- [70] Chen S Y, Chen X L, Wang L *et al. Journal of Laser Applications*[J], 2017, 29(1): 12 004
- [71] Wang M L, Cui H Z, Wei N *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(4): 4250
- [72] Gao P H, Fu R T, Chen B Y *et al. Metals*[J], 2021, 11(11): 1876
- [73] Vyas A, Menghani J, Natu H. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30(4): 2449

Research Progress of Preparation and Properties of High Entropy Alloy Prepared by High Energy Beam Additive Manufacturing

Guo Yiqian¹, Guo Zhenghua², Li Zhiyong³, Wang Guangping³, Liu Fencheng¹, Zeng Yida¹

(1. National Defense Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(3. Jiangxi Changhe Aviation Industry Co., Ltd, Jingdezhen 333002, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEA) are a research hotspot in the field of materials and engineering sciences. Unlike traditional alloys, HEA is composed of many main elements. Thus, the number of HEA components may greatly exceed that of traditional alloys. HEA has excellent properties (high hardness, oxidation resistance, corrosion resistance, high-temperature resistance and wear resistance) due to its unique composition of “near/equimolar ratio.” The combination of additive manufacturing (AM) and HEA can produce metal parts with high strength, high plasticity, and highly complex geometry. This paper discusses the widely used selective electron beam melting (SEBM), selective laser melting (SLM), laser cladding (LC), and plasma cladding (PC) techniques. The first two are used to prepare bulk HEA. The last two are used to prepare the coated HEA. The HEA prepared by SEBM has good ductility and is not easy to crack. The HEA prepared by SLM has high forming accuracy, strength, and surface finish. The HEA cladding layer prepared by LC has very low dilution degree and dense structure. The HEA cladding layer prepared by PC barely has pores or cracks. This paper systematically summarizes the technical characteristics of four different AM methods, as well as the advantages of the prepared HEA compared with those prepared by traditional casting techniques in terms of microstructural characteristics, mechanics and corrosion resistance, and introduces their intrinsic mechanisms in detail. This paper provides theoretical basis for the development of cutting-edge technologies to prepare HEAs by AM.

Key words: high entropy alloy; additive manufacturing; forming process; mechanical properties; corrosion resistance

Corresponding author: Zeng Yida, Ph. D., Lecturer, National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: zyd_welding@163.com