

# 激光熔覆 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的微观组织及耐蚀性能

刘 昊<sup>1,2</sup>, 高 强<sup>1</sup>, 郝敬宾<sup>1</sup>, 张国忠<sup>1</sup>, 胡 元<sup>1</sup>, 杨海峰<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 中国矿业大学 江苏省矿山智能采掘装备协同创新中心, 江苏 徐州 221008)

**摘 要:** 利用激光熔覆技术在 AISI 304 不锈钢表面制备了 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub>( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )高熵合金涂层。采用 XRD、SEM、EDS、TEM、维氏硬度计和电化学工作站等, 分析了 Si 元素对 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层微观组织和性能的影响。结果表明: AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层由体心立方 (bcc) 固溶体晶粒构成。随着 Si 含量的增加, Si 元素置换固溶使晶格收缩, 晶粒逐步细化, 纳米尺度球状 AlNi 相在晶粒内脱溶, 少量的 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物沿晶界析出。微观组织的演化导致涂层的显微硬度升高, 最大硬度(HV<sub>0.05</sub>)达到 8481 MPa。AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的热力学腐蚀倾向和均匀腐蚀速率均低于基材 AISI 304 不锈钢。Si 元素的掺杂提高了钝化膜的修复能力和稳定性, 使腐蚀机制从自催化发展的点蚀转变为晶间腐蚀。

**关键词:** 激光技术; 激光熔覆; 高熵合金; 微观组织; 显微硬度; 腐蚀机制

**中图分类号:** TG174.44; TN249

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)06-2199-10

高熵合金 (HEA) 作为一种新型的多组元金属材料, 因其独特的成分构成和微观结构而受到广泛关注。传统合金 (如铁碳合金、铝合金等) 一般以一种元素作为主要组元, 添加一种或几种少量元素作为次要组元, 用以改善合金的某些性能。高熵合金被定义为由 5 或 5 种以上等摩尔或近等摩尔比的组元构成的多组元合金体系<sup>[1,2]</sup>。高熵合金多组元特征提高了合金系统的混合熵, 降低了吉布斯自由能, 抑制了有序金属间化合物的产生, 促进了元素间的互溶性, 促使原子随机分布于晶格, 从而形成混乱度高的固溶体, 使高熵合金中构成相的数目远小于 Gibbs 相律所预测的构成相的数目<sup>[3]</sup>。通过合理的合金材料设计, 可以获得具有高强度<sup>[4]</sup>和高硬度<sup>[5]</sup>、优异的耐磨性<sup>[6]</sup>和良好的耐蚀性<sup>[7]</sup>的高熵合金。优异的性能表现使高熵合金成为表面工程领域一类颇具发展潜力的材料<sup>[8,9]</sup>。

在诸多已开发的高熵合金中, 具有 fcc 晶格结构的 CoCrFeMnNi 和具有 bcc 晶格结构的 AlCoCrFeNi 是 2 种典型的、较为成熟的高熵合金体系<sup>[10,11]</sup>。其中 AlCoCrFeNi 高熵合金具有更高的硬度和耐磨性, 在激光熔覆技术之中广泛应用。Kunze 等<sup>[12]</sup>采用激光熔覆在不锈钢上沉积了 AlCoCrFeNi 高熵合金, 研究结

果表明, 熔池快速凝固效应使激光熔覆制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金比铸态 AlCoCrFeNi 硬度更高<sup>[12]</sup>。Zhang 等人<sup>[13]</sup>发现 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的抗空蚀性能达到了 304 不锈钢的 7.6 倍。组元成分对高熵合金涂层的组织结构和性能表现具有显著的调控作用。Jiang 等<sup>[14]</sup>研究了 Cr 元素对 AlCoCrFeNi 高熵合金激光熔覆层组织性能的影响, 发现随着 Cr 元素含量的增高, 高熵合金涂层在 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 和质量分数 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性先提高后降低。Liu 等人<sup>[15]</sup>在 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层添加 Ti 元素, 原位合成了 TiC 颗粒, 提高了涂层的硬度和耐磨性。Juan 等<sup>[16]</sup>研究了 Mo 元素对 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的影响, 实验结果表明等原子比的 AlCoCrFeNiMo 高熵合金具有最高的硬度、最低和最稳定的摩擦系数、以及最小的磨损量。Li 等人<sup>[17]</sup>研究表明 Al 元素含量的变化能够改变激光熔覆制备的 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵合金涂层的晶格结构, 这与对铸态高熵合金的影响规律一致。

除了 Cr、Ti、Mo、Al 等金属元素外, 依据金属学理论, 非金属元素对高熵合金的组织 and 性能也会起到关键的作用。陈国进等人<sup>[18]</sup>发现在激光熔覆

收稿日期: 2021-06-02

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51905534); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD)

作者简介: 刘 昊, 男, 1985 年生, 博士, 副教授, 中国矿业大学机电工程学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: liuhao56@cumt.edu.cn

FeCoCrNi 高熵合金涂层中掺杂 B 元素, 促使  $M_3B$  相 ( $M=Fe, Cr$ ) 从 fcc 固溶体析出, 从而提高了高熵合金涂层的硬度和耐磨特性<sup>[18]</sup>。添加 Si 元素提高了 CoCrFeNi 基高熵合金涂层的润湿能力和硬度, 对涂层起到耐磨减摩的作用<sup>[19]</sup>。Zhang 等人<sup>[20]</sup>也通过实验说明了 Si 元素能够提高 FeCoNiCrCu 高熵合金涂层的耐磨性。而对于激光熔覆 FeCoCr<sub>0.5</sub>NiBSi<sub>x</sub> 涂层, Si 含量的增加则消除了共晶组织, 使耐磨性先降低后升高<sup>[21]</sup>。以上研究表明, 作为一种自熔性非金属元素, Si 的掺杂将会影响高熵合金涂层的微观组织结构和力学性能。另一方面, 在对铁铬基非晶合金电化学腐蚀性能的研究发现, Si 元素有助于形成氧空位密度低、电荷转移阻力大、稳定性高的钝化膜<sup>[22]</sup>。并且少量 Si 元素足以形成包含 SiO<sub>2</sub> 的致密钝化膜, 增加钝化膜中富 Cr 层的厚度。另外, 在海洋大气环境中, Si 元素对桥梁钢的腐蚀作用与其相对含量有关, 其耐蚀性随着 Si 元素含量的增加先提高后下降<sup>[23]</sup>。由此可见 Si 元素对非晶合金和钢铁的腐蚀特性具有复杂的影响机制。所以, 在高熵合金的多组元、高混合熵、严重晶格畸变和迟滞扩散等特性下, 不同 Si 含量的高熵合金的腐蚀行为和机制仍是一个需要研究的课题。

本研究采用激光熔覆工艺在 AISI 304 不锈钢表面制备了不同 Si 含量的 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 高熵合金涂层, 探索了不同 Si 含量对 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的微观组织和性能的影响。

## 1 实验

实验选用尺寸为 200 mm×300 mm×15 mm 的 AISI 304 不锈钢作基材, 其化学成分 (质量分数, %): 19 Cr, 11 Ni, 2 Mn, 1 Si, 0.08 C, 0.035 P, 0.03 S, 余量为 Fe。采用纯度大于 99.5% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Si 粉末按照原子比 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 混合粉末作为熔覆材料, 粉末粒径 45~150 μm。将混合粉末置于真空干燥箱中干燥 2 h, 以保证粉末的流动性。采用 IPG YLS-4000 型光纤激光器进行激光熔覆试验。在高熵合金涂层制备前, 通过单因素实验设计法研究了激光功率密度、送粉速率和扫描速度对涂层缺陷和质量的影响规律, 建立了激光熔覆工艺窗口<sup>[24]</sup>。由此确定本实验采用的工艺参数为: 激光功率 2 kW, 工作速度 300 mm/min, 粉末输送速率 3.3 g/min, 光斑半径 2.0 mm, 搭接率为 50%。采用流量为 4 L/min 的氩气作为输送粉末的载粉气体与防止熔池氧化的保护气体。涂层制备完成后, 将其包裹于保温棉中缓慢冷却, 以防止裂纹产生。

为简化描述, 激光熔覆制备的 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub>

( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 高熵合金涂层在本研究标记为 HEA-Si<sub>x</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 涂层。采用电火花数控线切割机沿横截面切割熔覆层, 并进行打磨抛光。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker, D8 advanced) 分析涂层的物相构成, 阳极靶材采用 Cu 靶, 加速电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 2°/min。使用氯化铁盐酸溶液腐蚀试样横截面, 并采用光学显微镜 (OM, Leica DM4M) 和扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 250) 来观察涂层的微观组织, 同时采用配备的能谱 (EDS) 仪分析涂层成分分布。采用透射电子显微镜 (TEM, JEM 2100) 观察涂层的微观亚结构, 并采用选区电子衍射 (SAED) 确认各个相的晶体结构。采用维氏显微硬度计 (HVS-1000 型) 测量高熵合金涂层显微硬度, 施加载荷 0.3 kg, 保载时间 15 s, 每个试样沿深度方向间隔测量 10 点的显微硬度值, 取平均值作为涂层的硬度。采用电化学工作站测试 (CHI660D) 高熵合金涂层在 3.5% NaCl (质量分数) 溶液中的动电位极化曲线, 采用三电极测量系统, 待测涂层试样为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂电极作为辅助电极, 实验参数如下: 实验时间 400 s, 采样间隔 0.1 s, 初始电位 -0.6 V, 终止电位 0.6 V。

## 2 分析与讨论

### 2.1 微观组织

图 1 为不同 Si 含量下制备的高熵合金涂层的 XRD 图谱。从图 1a 中可以看出, 所有的高熵合金涂层均由体心立方 (bcc) 结构的单一固溶体相构成。涂层中相的数目远少于吉布斯相率所指出的最大平衡相数目。一方面, 这是因为高熵合金材料高的混合熵提高了元素间的互溶性, 抑制了相分离。另一方面, 激光熔覆的快速凝固效应提高了固溶体的固溶度极限, 也起到了抑制金属间化合物产生的作用<sup>[25]</sup>。从图 1b 观察到, 随着高熵合金涂层中 Si 元素含量逐渐增加, bcc 固溶体的 (110) 衍射峰向右逐渐移动, 衍射峰强度降低, 衍射峰宽化。说明 Si 元素的掺杂导致了固溶体的晶格常数逐渐减小, 晶格畸变加重, 从而导致晶体结构对称性降低, 衍射峰宽化。Si 的原子半径 (0.117 nm) 小于 Al (0.143 nm)、Co (0.125 nm)、Cr (0.121 nm)、Fe (0.124 nm) 和 Ni (0.124 nm) 的原子半径, 但同时 AlCoCrFeNi 构成的 bcc 晶格的四面体间隙和八面体间隙不能够容纳 Si 原子。所以, Si 原子只能通过置换的方式进入 bcc 固溶体, 占据其他原子在点阵中的位置, 从而引起了晶格收缩。

不同 Si 含量的 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的微观组织如图 2 所示。可以发现, 涂层中下部的微观组织主要

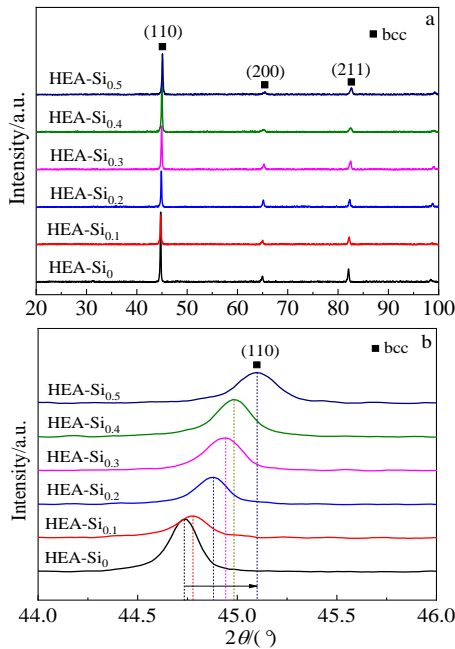


图 1 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of HEA-Si<sub>x</sub> coatings

由均匀的胞状晶粒和柱状晶粒构成。随着 Si 元素摩尔含量的增加，晶粒逐渐细化。然而，由于非平衡凝固中的成分过冷效应，大部分激光熔覆制备的 Fe 基合金涂层、Ni 基合金涂层的凝固形貌通常为具有高度方向性的柱状树枝晶和等轴树枝晶，而胞状晶粒的形态则鲜有报道。这是因为合金的凝固形貌是受到传热和传质 2 个物理过程相互影响而决定的。在 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金中，由于各元素随机占据晶格节点位置，是互为

溶剂、互为溶质的关系，使高熵合金的凝固组织出现类似纯金属（如纯铁）结晶的特点。并且，各元素之间半径差不同所导致的高熵合金迟滞扩散效应，增厚了固液界面的溶质富集层，使固液界面平稳的推进，从而导致了胞状晶粒的生成。另外，值得注意的是，在图 2f HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层晶界处可以看到白色的析出物。从图 3 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层横截面显微组织的高倍图像中可以看出，晶界之间有白色析出物生成，微观组织观测结果与 XRD 检测结果存在差异。这是因为晶界处析出物的尺寸以及体积分数较小，XRD 不能准确检测出相的组成。

表 1 为 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的宏观成分统计结果。从中可以看出，同名义值相比，不同 Si 含量的高熵合金涂层 Fe、Cr 元素含量远高于名义值，而 Al、Co、Si 元素含量低于名义值。元素含量的差异可以归因于以下几点：首先，Al、Si 元素沸点相对较低，激光熔覆过程中过高的熔池温度导致部分 Al、Si 元素蒸发，从而导致涂层中 Al、Si 元素含量下降。另外，Al 元素的耐蚀性低于其他元素，制备涂层样品过程中 Al 元素被选择性腐蚀<sup>[26]</sup>同样会导致 Al 元素含量降低。最后，本研究所用 Co、Si 元素粉末粒径相对较小（45~75 μm），Co、Si 元素单个粉末的质量较轻，从而导致 Co、Si 粉末在送粉时的收敛性较差<sup>[27]</sup>，在送粉过程中部分 Co、Si 元素粉末没有被输送到熔池中，粉末利用率降低，导致 Co、Si 元素成分低于名义值。而 Fe、Cr 元素的偏高主要是因为基体的稀释作用。稀释率的计算由下式给出：

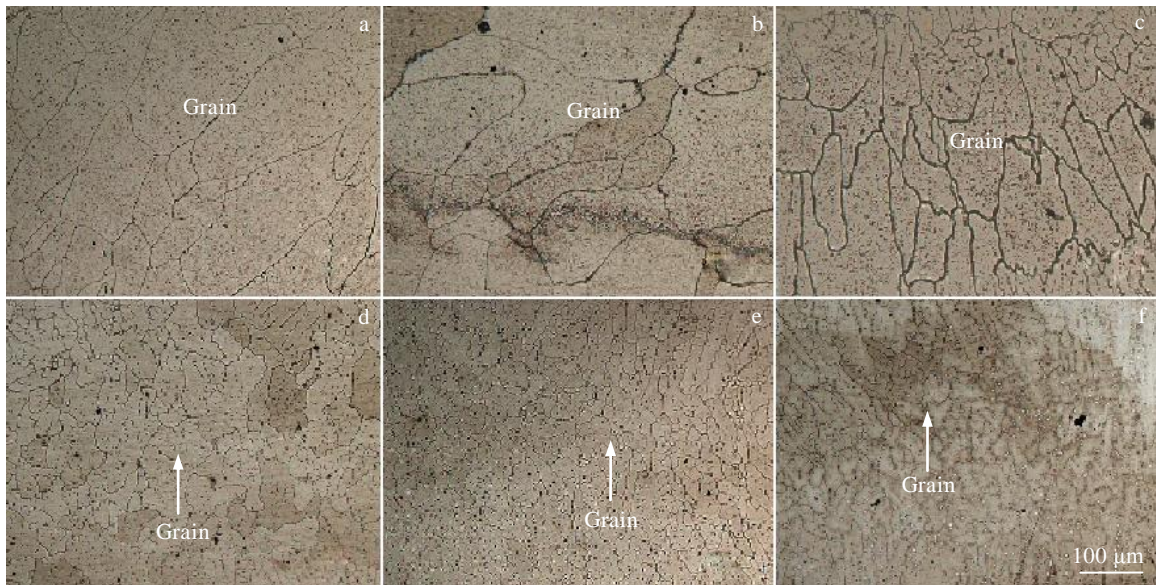


图 2 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层横截面 OM 显微组织

Fig.2 OM microstructures of the cross-section for HEA-Si<sub>x</sub> coatings: (a) HEA-Si<sub>0</sub>, (b) HEA-Si<sub>0.1</sub>, (c) HEA-Si<sub>0.2</sub>, (d) HEA-Si<sub>0.3</sub>, (e) HEA-Si<sub>0.4</sub>, and (f) HEA-Si<sub>0.5</sub>

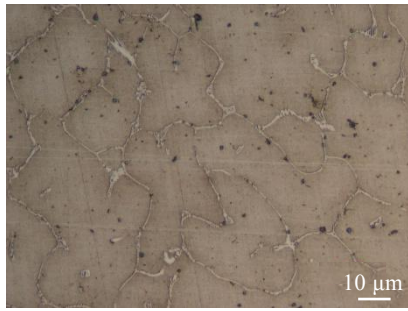


图 3 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层横截面显微组织

Fig.3 Microstructure of the cross-section for HEA-Si<sub>0.5</sub> coating

$$\lambda = \frac{\rho_p(x_{p+nb} - x_p)}{\rho_p(x_b - x_{p+nb}) + \rho_p(x_{p+nb} - x_p)} \quad (1)$$

其中,  $\lambda$  为稀释率,  $\rho_p$  为合金粉末密度,  $\rho_b$  为基材材料的密度,  $x_p$  为合金粉末中元素  $x$  的质量分数,  $x_{p+nb}$  为熔覆层搭接处元素  $x$  的质量分数,  $x_b$  为基材材料中元素  $x$  的质量分数。由上式计算得到 HEA-Si<sub>x</sub> 涂层稀释率平均值为 47.4%。AISI 304 不锈钢基体中 Fe 含量约为 70%, Cr 含量接近 20%, 较高的稀释率造成了 Fe、Cr 含量高于名义成分。

为进一步研究高熵合金涂层的相组成, 采用透射电子显微镜 (TEM) 对 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层进一步分析, 如图 4 所示。高熵合金涂层低倍 TEM 明场像 (图 4a) 显示了胞状晶粒的形貌, 晶界间存在黑色析出物。进一步由晶粒内部的高倍 TEM 暗场像 (图 4b) 发现, 晶粒由连续相和颗粒相构成。纳米尺度的颗粒相呈近球状, 较为均匀地分布于连续相构成的晶粒基体中, 颗粒相直径在 15~50 nm 之间, 平均直径为 35 nm, 平均分布间距为 70 nm。成分分析表明, 晶粒内部的连续相富含 Fe、Cr、Si (图 4a), 球状颗粒相富含 Al、Ni (图 4b)。连续相和颗粒相的选区电子衍射花样 (SAED) 如图 4d、4e 所示, 结合 XRD 分析结果, 判断连续相为具有 bcc 结构的无序 FeCr 相, 颗粒相为具有 bcc 结构的有序 AlNi 相。由晶界间析出相的 EDS 分析结果可知, 晶界处的析出相富含 C、Cr,

表明析出相为碳化物, 如图 4c 所示。结合图 4f 的 SAED 花样, 确定碳化物为 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>。图 4g 为晶粒内部的高分辨 TEM 照片, 图 4h 和图 4i 分别是图 4g 中 FeCr 相和 AlNi 相对应位置 (白色方框、黄色方框) 的快速傅里叶逆变换 (IFFT) 图像。根据 SAED 衍射花样标定结果 (图 4d、4e) 可以确定, FeCr 相和 AlNi 相的晶格常数分别为 0.2846 和 0.2879 nm。比较接近的晶格常数使两相 (110) 晶面衍射峰重合, 从而导致 XRD 中仅检测出 bcc 单相。同时, 晶粒内部的两相的晶格错配度仅为 1.15%, 具有低界面能的共格界面, 如图 4g 所示。AlNi 相在晶粒内部的分布不规则, 并没有形成调幅分解所导致的周期性图案, 可以推断 AlNi 相是通过连续脱溶作用在晶粒内部析出。

根据高熵合金相形成规律的研究, 高熵合金中的相的类型与合金系统中的混合熵 ( $\Delta S_{mix}$ )、混合焓 ( $\Delta H_{mix}$ )、原子尺寸差 ( $\delta$ ) 相关。定义参数  $\Omega$  衡量高熵合金中混合熵与混合焓的相对作用<sup>[28]</sup>:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (2)$$

其中,  $T_m$  为高熵合金的熔点。根据高熵合金热力学参数的统计学研究, 在  $\Omega \geq 1.1$ ,  $\delta \leq 6.6\%$  时, 高熵合金具有稳定的固溶体结构。根据表 1 高熵合金涂层宏观 EDS 测试结果, Si 元素对 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层热力学参数的影响计算结果如图 5 所示。对于  $x=0\sim 0.5$  范围内的 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层, 随着 Si 含量的增加,  $\Omega$  逐渐减小,  $\delta$  先减小后增大。但  $\Omega$  和  $\delta$  均在  $\Omega \geq 1.1$  和  $\delta \leq 6.6\%$  范围内。从热力学角度上说明了在本研究 Si 含量范围内的 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层仍具有足够的固溶体相形成能力, 但 Si 含量的增加降低了固溶体的稳定性。另一方面, 高熵合金中相的形成不仅与热力学条件有关, 同时也受到凝固动力学条件的控制<sup>[25]</sup>。激光熔覆的凝固速率高, 若其大于原子在金属间化合物中超晶格的扩散速率, 金属间化合物的生长将受到较慢的扩散速率的控制, 从而促使固溶体相的形成; 同时, 由于高熵合金的迟滞扩散效应, 降低了熔体的频率因子  $\nu$  和有效扩散系数  $D$ , 从而抑制了金属间化合物的形核, 也促进了单一固溶体相的产生。

在熔池凝固过程中, 高熔点的 Fe、Cr 在结构起伏和能量起伏条件下大概率首先形核, 晶核的长大主要以多组元固溶体方式进行。激光熔覆的稀释作用使少量的 C 元素从基材进入熔池内部。又由于 C 元素与 Cr 元素的混合焓最负, 两者之间的结合力最强, 最终在晶界产生了碳化物 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>。随后, 在快速冷却过程中, bcc 固溶体晶粒的饱和固溶度下降, 使固溶体处

表 1 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层元素含量

Table 1 Element content of HEA-Si<sub>x</sub> coatings (at%)

Coating	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Si
HEA-Si <sub>0</sub>	6.55	7.74	36.16	37.77	11.78	0
HEA-Si <sub>0.1</sub>	5.13	6.74	32.97	40.67	11.55	2.94
HEA-Si <sub>0.2</sub>	4.34	6.18	31.42	46.73	8.04	3.29
HEA-Si <sub>0.3</sub>	3.76	6.31	30.64	41.74	13.02	4.53
HEA-Si <sub>0.4</sub>	4.13	5.68	29.91	44.43	9.99	5.86
HEA-Si <sub>0.5</sub>	5.02	6.23	30.91	41.52	10.29	6.02

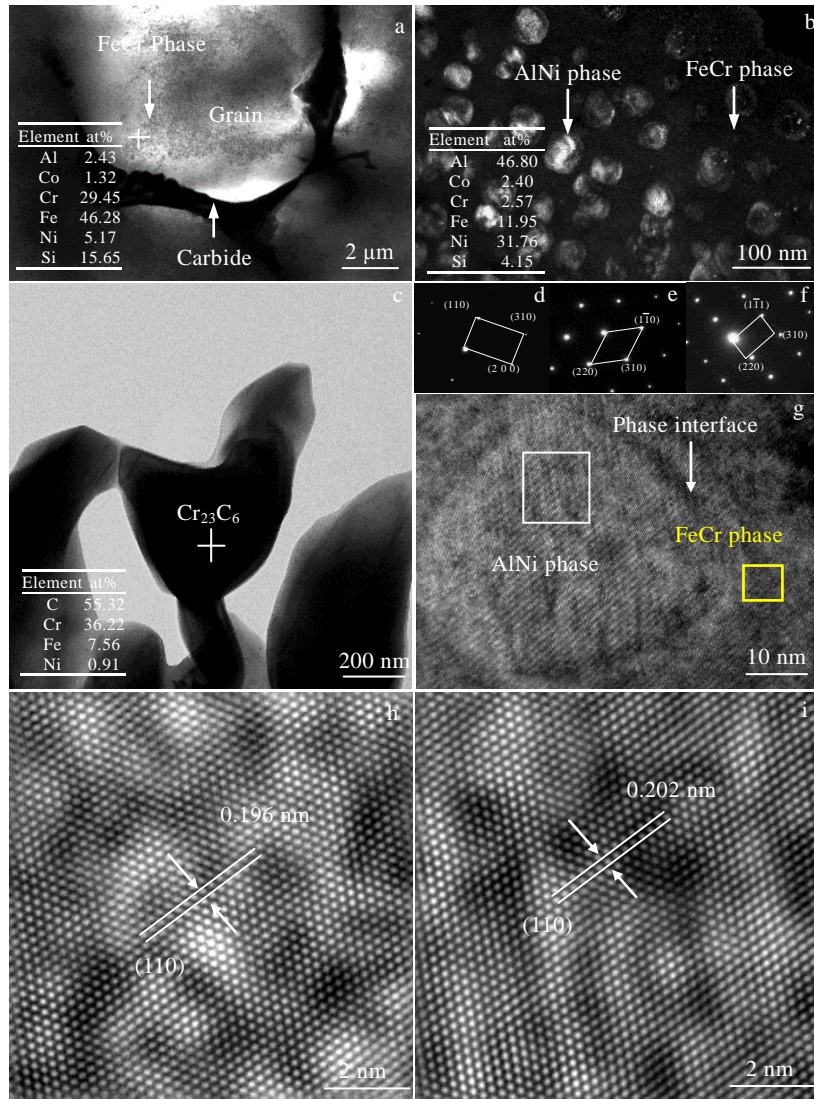


图 4 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层的 TEM 分析

Fig.4 TEM analysis of HEA-Si<sub>0.5</sub> high-entropy alloy coating: (a) bright field image; (b) dark field image of crystal grain; (c) bright field image of carbides in grain boundary; (d, e, f) SAED patterns of FeCr phase, AlNi phase, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> phase; (g) high-resolution TEM image of grain interior; (h) IFFT image of FeCr phase; (i) IFFT image of AlNi phase

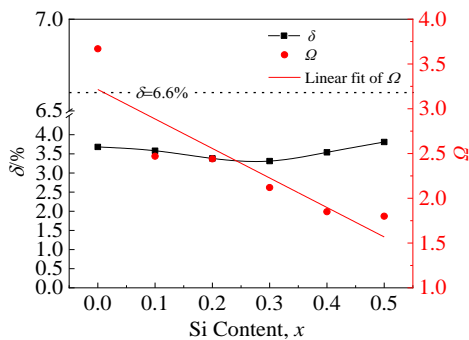


图 5 Si 元素对 HEA-Si<sub>x</sub> 涂层高熵合金热力学参数的影响

Fig.5 Effects of Si element on the thermal parameters of HEA-Si<sub>x</sub> coating

于过饱和状态。同时 Si 的掺杂降低了固溶体的稳定性，并且晶粒内部 Al 和 Ni 原子对之间具有最强的结合力，所以 AlNi 相以较低界面能的球状在固溶体内连续均匀脱溶析出。

另外，Si 元素的掺杂增加了熔池的过冷度<sup>[29]</sup>，促进了异质形核<sup>[30]</sup>，从而提高了凝固过程中的形核率。同时 Si 元素的添加使凝固过程中晶粒的生长限制因子增大，降低了固液界面的推进速度，Si 元素的固溶增加了晶粒的微观应力，从而抑制了晶粒的长大<sup>[30]</sup>。在晶界析出的碳化物 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 也起到了阻止晶粒长大的作用。总之，由于 Si 元素使凝固过程中的形核率增大，晶粒长大速度降低，从而 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层中的

晶粒随着 Si 元素含量的增加而逐渐细化。

### 2.2 显微硬度

HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的显微硬度随 Si 元素含量变化如图 6 所示。随着高熵合金涂层中的 Si 含量  $x$  从 0 增加到 0.5 时, 显微硬度(HV<sub>0.3</sub>)从 6415 MPa 增加到 8481 MPa。基材 AISI 304 不锈钢的显微硬度(HV<sub>0.3</sub>)约为 2000 MPa, HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层的显微硬度达到基材的 3 倍。

和传统合金类似, 高熵合金的力学性能与位错紧密相关。根据 Williamson-Hall 方法, 高熵合金涂层的位错密度( $\rho$ )为<sup>[31]</sup>:

$$\rho = 14.4 \frac{\xi^2}{b^2} \quad (3)$$

其中,  $\xi$  表示微观应变,  $b$  表示 Burgers 矢量的绝对值。微观应变  $\xi$  可以由 XRD 分析结果计算<sup>[31]</sup>:

$$\frac{\beta \cos \theta_{hkl}}{\lambda} = \xi \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} + \frac{1}{d} \quad (4)$$

其中,  $\beta$  表示衍射峰的半高宽 (FWHM),  $d$  表示晶粒直径。通过计算得到的不同 Si 含量的高熵合金涂层位错密度如图 7 所示。HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的位错密度较高, 随着 Si 含量的增加, 位错密度线性增高。当 Si 含量  $x$  为 0.5 时, 位错密度达到  $2.05 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 。激光熔覆的快速凝固效应使高熵合金固溶体过饱和度和晶格畸变增大, 提高了凝固过程中的收缩应力, 从而使高熵合金涂层中容易形成高密度位错。同时, Si 元素的掺杂导致的晶粒细化和 AlNi 相脱溶, 进一步提高了合金在晶界、相界面的微观应力, 导致位错密度随 Si 元素含量的增加而增大。高熵合金的硬化和位错密度的关系可由下式表达<sup>[32]</sup>:

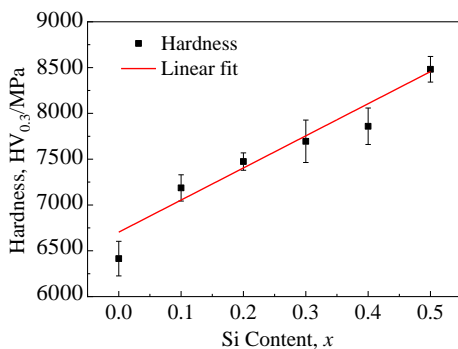


图 6 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层显微硬度随 Si 含量的变化关系

Fig.6 Variation of microhardness of HEA-Si<sub>x</sub> coatings with different Si contents

$$\Delta H_{\text{Dis}} = kGb\rho^{1/2} \quad (5)$$

式中,  $\Delta H_{\text{Dis}}$  表示由位错密度引起的硬度增量,  $k$  是与材料相关的常数,  $G$  是剪切模量。可见, 高熵合金的硬度随着位错密度的增大而提高。

根据高熵合金涂层物相鉴定和微观组织结构推断, 由于 Si 元素的掺杂引起的固溶效应、晶粒细化、AlNi 纳米相脱溶和碳化物析出, 也是导致 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层硬度显著升高的关键因素。Si 元素在 FeCr 相内的固溶而扭曲晶格引起的局部弹性应力场、晶粒细化产生的大量高能量晶界、AlNi 纳米相脱溶诱导的钉扎效应, 阻碍了位错的滑移, 从而导致高熵合金强度、硬度的升高。高硬度的碳化物同时也起到了第二相硬化的作用, 随着碳化物含量的增大, 其硬化作用越显著。

### 2.3 电化学腐蚀性能

图 8 为在 3.5% NaCl 溶液中 HEA-Si<sub>x</sub> 激光熔覆层的动电位极化曲线。由电化学理论可知, 自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 反映材料的热力学腐蚀倾向, 自腐蚀电位越正, 材料腐蚀倾向越小; 自腐蚀电流密度 ( $i_{\text{corr}}$ ) 反应材料的均匀腐蚀速率, 自腐蚀电流密度越大, 均匀腐蚀速率越大<sup>[33]</sup>。根据动电位极化曲线, 利用塔菲尔外推法计算出各高熵合金涂层的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和自腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$ , 如图 9 所示。不同 Si 含量高熵合金涂层的自腐蚀电位在  $-0.31 \sim -0.33 \text{ V}$  之间, 几乎维持不变。随着 Si 含量的增高, 高熵合金涂层的自腐蚀电流密度从  $2.92 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$  增加到  $4.37 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ 。值得注意的是, 在相同测试条件下, AISI 304 不锈钢的自腐蚀电位约为  $-0.48 \text{ V}$ , 自腐蚀电流密度为  $7.0 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ <sup>[34]</sup>。这说明 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的热力学腐蚀倾向和均匀腐蚀速率均低于基材 AISI 304 不锈钢, 具有更好的耐蚀性能。

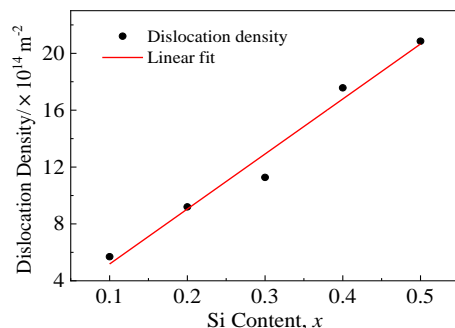


图 7 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层位错密度随 Si 含量变化

Fig.7 Variation of dislocation densities of HEA-Si<sub>x</sub> coatings with different Si contents

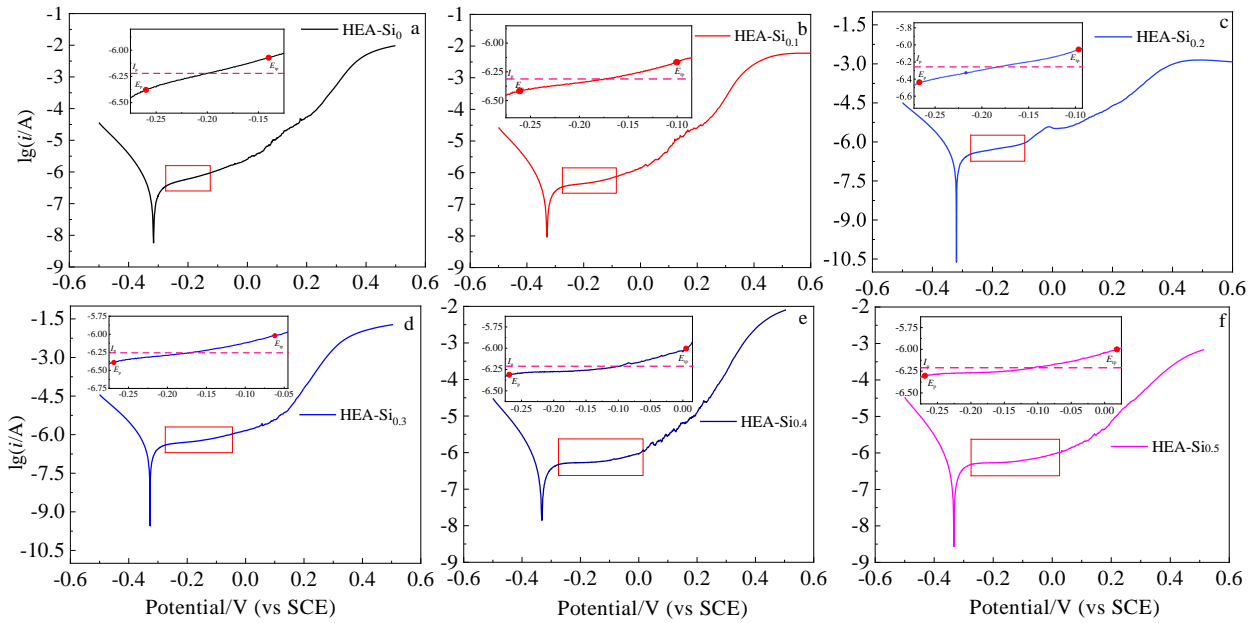


图 8 不同 Si 含量 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层在 NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of HEA-Si<sub>x</sub> coatings with different Si contents in NaCl solution

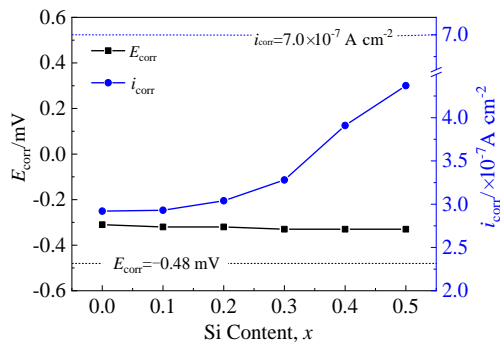


图 9 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层自腐蚀电位与自腐蚀电流密度随 Si 含量变化

Fig.9 Variations of the self-corrosion potential  $E_{corr}$  and the self-corrosion current density  $i_{corr}$  of HEA-Si<sub>x</sub> alloys with different Si contents

进一步观察动电位极化曲线(图 8)发现,所有的 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层在阳极极化时出现明显的钝化现象,即在一定的极化电位区间内电流密度基本保持稳定。钝化现象说明在电化学腐蚀过程中 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层表面产生了钝化膜,从而降低了阳极溶解速度,对材料起到腐蚀保护作用。并且,所有的阳极极化曲线中都不存在明显的钝化活化区,表明不同 Si 含量的 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层均可以在 3.5% NaCl 溶液中发生自钝化<sup>[35]</sup>。在阳极极化过程中发生钝化时

的电位为致钝电位( $E_p$ ),钝化区的平均电流密度为维钝电流密度( $I_p$ )。维钝电流密度表示阳极保护时钝态金属的腐蚀速度,其值越小说明钝化膜的保护作用越好。当钝化膜的极化电位正方向移动到过钝电位( $E_{tp}$ )后,钝化膜开始发生破坏。将过钝电位与致钝电位之差定义为钝化区宽度( $\Delta E$ )来反映钝化膜的稳定性。HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层钝化区如图 8 局部放大图所示,其中的钝化特性参数列入表 2 中。从图 8 中可以看出,随着 Si 含量的增加,钝化区的特征越来越显著。HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的致钝电位和维钝电流密度基本维持不变。但是 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的过钝电位  $E_{tp}$  随着 Si 含量的增加而逐渐提高,钝化区宽度  $\Delta E$  也显著增大,说明 Si 元素的掺杂使高熵合金涂层的钝化膜更稳定。

表 2 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的钝化特性参数

Table 2 Corrosion parameters of passivation of HEA-Si<sub>x</sub> coatings

Coating	$E_p/V$	$E_{tp}/V$	$I_p/\times 10^{-7} A cm^{-2}$	$\Delta E/V$
HEA-Si <sub>0</sub>	-0.260	-0.140	6.006	0.120
HEA-Si <sub>0.1</sub>	-0.264	-0.101	4.871	0.163
HEA-Si <sub>0.2</sub>	-0.267	-0.097	5.525	0.170
HEA-Si <sub>0.3</sub>	-0.269	-0.063	5.906	0.206
HEA-Si <sub>0.4</sub>	-0.270	0.004	6.149	0.274
HEA-Si <sub>0.5</sub>	-0.271	0.017	6.284	0.288

不含 Si 元素的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层表面在阳极极化过程中生成以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主的氧化物钝化膜<sup>[36]</sup>。根据成相膜理论,致密的铬氧化物和铝氧化物钝化膜将合金表面与介质分隔开,增大了电极过程的难度,从而降低了金属的溶解速度。在此基础上, Si 元素的掺杂会促使合金表面在阳极极化过程中生成金属硅化物,具有稳定钝化膜、提高钝化膜自我修复能力的作用<sup>[37]</sup>。这解释了随着 Si 含量的升高 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的钝化特征越显著、过钝电位逐渐提高的现象。在 NaCl 溶液中,钝化膜处于不断生成和溶解的动平衡状态中,从而使自腐蚀电流密度处于稳定状态。随着电位增加到过钝电位 ( $E_{\text{tp}}$ ),钝化膜生成和溶解的动平衡关系被打破,腐蚀电流密度上升,伴随着出现钝化膜的破坏和点蚀等局部腐蚀现象。显然,过钝电位越高,合金的耐点蚀性能越好。当 Si 含量  $x$  为 0.5 时,高熵合金涂层的过钝电位升高到 0.288 V,其耐点蚀性能最好。

图 10 是在 3.5% NaCl 溶液中 HEA-Si<sub>0</sub> 和 HEA-Si<sub>0.5</sub> 2 种高熵合金涂层阳极极化后的腐蚀表面状态。不含 Si 元素的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层表面出现了严重的点蚀,点蚀坑半径达到 150  $\mu\text{m}$  以上,其内部表面较为粗糙,合金涂层其余表面较为平整。而 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层表面几乎没有明显的点蚀坑,仅出现轻微的晶间腐蚀痕迹,其宽度小于 5  $\mu\text{m}$ 。这再次证实了 Si 元素提高了 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层的耐点蚀性能。

在阳极极化过程中,钝化膜中的电场强度逐步增加,从而使吸附在钝化膜表面的  $\text{Cl}^-$  在电场作用下进入钝化膜,使钝化膜局部转变为强烈的感应离子导体,导致局部电流密度骤升而产生点蚀。点蚀一旦产生,点蚀坑内部金属溶解,在 NaCl 溶液中,阴极反应为吸氧反应,氧消耗使点蚀坑内氧浓度下降而点蚀坑外富氧,从而形成氧浓差电池腐蚀。为了维持点蚀坑内的电中性, $\text{Cl}^-$  不断向点蚀坑内扩散,同时点蚀坑内发生水解反应产生  $\text{H}^+$ ,从而使点蚀坑内局部 pH 值下降,这样点蚀坑内金属表面相当于处于在 HCl 介质下的活化溶解状态,而点蚀坑外在富氧状态下仍保持为钝态。也就是点蚀产生后,其局部电化学条件发生变化而产生自催化腐蚀,点蚀坑内的腐蚀速度显著升高,点蚀坑外部表面由于阴极还原反应而受到保护,促使点蚀坑向内部纵深发展,从而形成图 10a 所示的具有粗糙内壁的大半径点蚀坑形貌。

HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层腐蚀表面没有类似的点蚀坑,这是因为:一方面,掺杂 Si 元素的 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层生成的钝化膜含有属于 N 型半导体的金

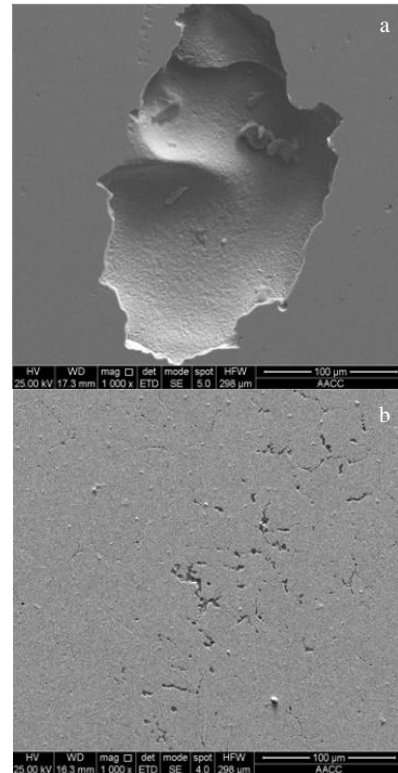


图 10 HEA-Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层表面腐蚀形貌

Fig.10 Corrosive morphologies of the surface of HEA-Si<sub>x</sub> coatings: (a) HEA-Si<sub>0</sub> and (b) HEA-Si<sub>0.5</sub>

属硅化物。与 P 型半导体相比, N 型半导体不易吸附  $\text{Cl}^-$ , 降低了  $\text{Cl}^-$  的腐蚀作用,抑制了点蚀坑的产生;另一方面, Si 元素细化了晶粒,均匀、细化的微观组织增加了钝化膜的形核位点,从而使表面易于形成更致密、修复能力更强的钝化膜,提高了耐蚀性能<sup>[33]</sup>。通过对 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层微观组织表征分析可知,在 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层晶界附近析出了碳化物  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 。由于 Cr 的扩散速度远低于 C 的扩散速度,碳化物  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  析出造成晶界附近严重贫 Cr。一般认为,当 Cr 质量分数超过 12% 时,合金表面会产生致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  钝化膜。晶界附近的贫 Cr 造成钝化膜对其局部的保护作用减弱。同时,成分差异导致在 NaCl 溶液中晶界和晶粒的电化学特性差异。由于晶界电位低、面积小,晶界作为阳极与晶粒构成腐蚀原电池,导致晶间腐蚀现象的产生。并且,晶界处的碳化物  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  与固溶体相构成腐蚀微电池,进一步提高了晶界处的溶解速度。总之, Si 元素掺杂提高了钝化膜的防护性、致密性和修复能力,碳化物  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  析出造成晶间贫 Cr,是 HEA-Si<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层腐蚀表面没有出现点蚀,而只出现轻微晶间腐蚀的原因。



### 3 结 论

1) AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层由 bcc 固溶体相构成, 微观组织呈现胞状晶粒形态。Si 元素置换固溶于 bcc 固溶体内, 导致固溶体的晶格常数逐渐减小, 引起晶格收缩。随着 Si 含量的增加, 晶粒逐渐细化, 沿晶界析出少量 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物, 同时晶粒内部 AlNi 相以纳米球形状态脱溶析出, 使固溶体相分离为 FeCr 相和 AlNi 相。

2) AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的显微硬度随着 Si 含量的增加而增大, 最高显微硬度(HV<sub>0.3</sub>)达到 8481 MPa, 是基材显微硬度的 3 倍以上。激光熔覆快速凝固和 AlNi 相的脱溶, 使高熵合金涂层具有高密度的位错。显微硬度的增大趋势是由 Si 元素掺杂导致的位错强化、固溶效应、晶粒细化、纳米相脱溶和碳化物析出的综合作用。

3) AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的热力学腐蚀倾向和均匀腐蚀速率均低于基材 AISI 304 不锈钢。随着 Si 含量的增加, 阳极极化曲线的钝化区特征越来越明显, 说明 Si 元素提高了钝化膜的修复能力和稳定性。AlCoCrFeNiSi<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层具有最高的耐点蚀性能。并且, Si 元素的掺杂使腐蚀机制从自催化发展的点蚀转变为晶间腐蚀。

#### 参考文献 References

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [3] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [4] Huang Liufei(黄留飞), Sun Yaoning(孙耀宁), Ji Yaqi(季亚奇) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2021, 48(6): 0 602 107
- [5] Cai Z B, Cui X F, Liu Z *et al.* *Optical and Laser Technology*[J], 2017, 99: 276
- [6] Shu F Y, Liu S, Zhao H Y *et al.* *Journal of Alloy and Compound*[J], 2018, 731: 662
- [7] Qiu X W, Wu M J, Liu C G *et al.* *Journal of Alloy and Compound*[J], 2017, 708: 353
- [8] Huang Liufei(黄留飞), Sun Yaoning(孙耀宁), Wang Guojian(王国建). *Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2019, 56(24): 240 003
- [9] Liu H, Gao W P, Liu J *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(11): 7170
- [10] Tasi KY, Tsai M H, Yeh J W. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(13): 4887
- [11] Wang F J, Zhang Y, Chen G L *et al.* *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the ASME*[J], 2009, 131(3): 034 501
- [12] Kunce I, Polanski M, Karczewski K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 648: 751
- [13] Zhang S, Wu C L, Zhang C H *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2016, 84: 23
- [14] Jiang Y Q, Li J, Juan Y F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 1
- [15] Liu H, Liu J, Chen P J *et al.* *Optics and Laser Technology*[J], 2019, 118: 140
- [16] Juan Y F, Li J, Jiang Y Q *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 465: 700
- [17] Li M, Gazquez J, Borisevich A *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 95: 110
- [18] Chen Guojin(陈国进), Zhang Chong(张冲), Tang Qunhua(唐群华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1418
- [19] Hao Wenjun(郝文俊), Sun Ronglu(孙荣禄), Niu Wei(牛伟) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2021, 50(5): 87
- [20] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Materials and Design*[J], 2011, 32(4): 1910
- [21] Wu Bingqian(吴炳乾), Rao Huchang(饶湖常), Zhang Chong(张冲) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2015, 44(12): 85
- [22] Zheng S, Li J W, Zhang J J *et al.* *Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2018, 493: 33
- [23] Liu H X, Huang F, Yuan W *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 173: 108 758
- [24] Liu H, Chen P J, Yang H F *et al.* *Journal of Spectroscopy*[J], 2019, 2019: 1
- [25] Zhang Hui(张晖), Pan Ye(潘冶), He Yizhu(何宜柱). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(8): 1075
- [26] Ye X Y, Ma M X, Liu W J *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2011, 2011: 7
- [27] Liu H, He X L, Yun G *et al.* *Science China-Physics Mechanics & Astronomy*[J], 2015, 58(10): 10
- [28] Zhang Y, Zhang X. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132(2-3): 233
- [29] Li Jianguo(李建国), Sun Xueying(孙雪迎), Cha Guoji(茶国吉) *et al.* *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2011, 39(11): 21
- [30] Ibrahim M K, Hussenin A H, Abdelkawy M. *Transaction of*

- Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(7): 1863
- [31] Tan X d, Xu Y B, Yang X L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 589: 101
- [32] Xin S W, Zhang M, Yang T T, *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2018, 769: 597
- [33] Li Liqun(李俐群), Shen Faming(申发明), Zhou Yuandong(周远东) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2019, 46(10): 1 002 010
- [34] Zhang G Z, Liu H, Tian X H *et al. Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2020, 29: 278
- [35] Xu Jintao(徐金涛), Li An(李安), Liu Dong(刘栋) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2016, 43(3): 3 003 006
- [36] Liu J, Liu H, Chen P J *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 361: 63
- [37] Yuan L, Wang H M. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 54(2): 421
- [34] Zhang G Z, Liu H, Tian X H *et al. Journal of Materials*

## Microstructure and Corrosion Resistance of AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding

Liu Hao<sup>1,2</sup>, Gao Qiang<sup>1</sup>, Hao Jingbin<sup>1</sup>, Zhang Guozhong<sup>1</sup>, Hu Yuan<sup>1</sup>, Yang Haifeng<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Intelligent Mining Equipment, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) high-entropy alloy coatings were prepared on the surface of AISI 304 stainless steel by laser cladding. The effects of Si element on the microstructure and properties of the high-entropy alloy were investigated by XRD, SEM equipped with EDS, TEM, Vickers hardness tester, and electrochemical workstation. The results show that the high-entropy alloy coatings consist of solid-solution grains with body-centered cubic (bcc) lattice. With the increase of the Si content, the substitutional solid solution of Si element causes the crystal lattice to shrink, and the crystal grains are gradually refined. Besides, the AlNi phase with nano-scale spherical shape is dissolved in the crystal grains, and a small amount of Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides are precipitated along the grain boundaries. The evolution of the microstructure leads to an increase in the microhardness of the coating, and the maximum hardness (HV<sub>0.3</sub>) reaches 8481 MPa. The thermodynamic corrosion tendency and uniform corrosion rate of AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> high-entropy alloy coating are lower than those of the AISI 304 stainless steel. The doping of Si element improves the repair ability and stability of the passivation film, and promotes the corrosion mechanism to transform from pitting corrosion developed by autocatalysis to intergranular corrosion.

**Key words:** laser technique; laser cladding; high-entropy alloy; microstructure; microhardness; corrosion mechanism

---

Corresponding author: Yang Haifeng, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: hfyang@cumt.edu.cn