

# 激光烧结制备 $\text{CrFeNiAlSiTi}_x$ 高熵合金组织与性能

李刚<sup>1,3</sup>, 温影<sup>1,2</sup>, 于中民<sup>2</sup>, 张东博<sup>3</sup>, 孟雨菲<sup>3</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 矿业学院, 辽宁 阜新 123000)

(2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

(3. 营口理工学院, 辽宁 营口 115000)

**摘要:** 为了验证利用铬铁矿粉直接制备高熵合金的可行性, 选取和天然铬铁矿粉成分接近的 Cr、Fe、Ni、Al、Si 作为基础元素, 向其掺杂非等摩尔比的 Ti 元素混合后压制成坯, 采用激光自蔓延烧结制备  $\text{CrFeNiAlSiTi}_x(x=0\sim 1.2)$  高熵合金。通过共聚焦显微镜、XRD、SEM 和 EDS、维氏显微硬度计、电化学工作站等进行表征, 分析物相结构、显微组织、密度和孔隙率、硬度、耐磨、耐蚀及高温氧化性能。结果表明: 随着 Ti 含量的增加, 合金中 bcc 相增多, 且通过高熵合金固溶体形成判据进行验证与实验结果吻合。树枝晶组织减少, 花瓣状组织增加, 枝晶中主要存在与 Ti 结合力强的元素。当钛摩尔含量  $x=0.6$  时, 腐蚀性能最佳, 腐蚀电流密度最小为  $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 年腐蚀深度最小为  $1.39 \times 10^{-4} \text{mm}/\text{a}$ , 当  $x=1.0$  时, 合金显微硬度 HV 最大为 9356 MPa, 密度最大为  $5.01 \text{g}/\text{cm}^3$ , 孔隙率最小为 24.01%, 单位面积磨损量最小为  $34 \text{mg}/\text{cm}^2$ , 氧化速率最大为  $5.92 \times 10^{-6} \text{mg}^2/\text{cm}^4 \text{s}^{-1}$ , 腐蚀电流密度为  $0.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 年腐蚀深度为  $1.01 \times 10^{-2} \text{mm}/\text{a}$ 。

**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(2022)05-1681-09

与传统合金相比, 高熵合金<sup>[1]</sup>具有四大特性: 高熵、迟滞扩散、晶格畸变和鸡尾酒效应<sup>[2]</sup>。因而具有优异的性能, 如高硬度强度、耐磨性、耐蚀性、抗高温氧化性能、塑韧性、抗辐照性能、储氢性能、抗疲劳性能和磁学性能等<sup>[3-11]</sup>。Xu<sup>[12]</sup>等在等原子  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金中加入 10at% 的 Ti, 增加了其蜂窝状树突微观结构不均匀性。研究了  $\text{AlCoCrFeNi}$  合金和  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$  在单向和双向滑动磨损过程中的性能, 结果表明在 2 种滑动条件下, 加入 Ti 显著提高了合金的抗磨损性能。Han 等人<sup>[13]</sup>研究了不同 Ti 含量掺杂对  $\text{AlCrFeNiMo}_{0.5}$  高熵合金组织和性能的影响。分析表明: 不同 Ti 含量下合金都具有双体心立方结构, 则 Ti 的加入并不会促使合金中新相的形成。但随着 Ti 含量的增加, 钝化膜的保护效果提升, 耐腐蚀性能加强<sup>[14]</sup>。Li 等人<sup>[15]</sup>制备了不同 Ti 含量下的  $\text{FeCoCrNiTi}_x$  高熵合金。研究发现: 组织中含有面心立方结构,  $\text{FeCoCrNiTi}_1$  合金 Nyquist 曲线半圆半径最大, 耐蚀性最好。

激光烧结技术具有合成产品纯度高、工艺技术简单、节省能源与时间等优点。周健等人<sup>[16]</sup>通过激光诱导自蔓延反应的方法制备出 Al-Ti-C 粉末作碳纤维复

合材料与铝连接的中间层, 形成的连接接头质量很好。Feng 等人<sup>[17]</sup>通过激光诱导自蔓延反应的方法将  $\text{Cr}/\text{Al}$  复合材料与 TiAl 合金连在一起, 分析接头的组织和机理。研究发现: Ni 与 Al 的尖锐反应促使中间层 Ni-Al-Ti 开始燃烧反应, 中间层反应后的组织是典型的共晶组织。Yang 等人<sup>[18]</sup>通过激光烧结和机械合金化相结合的方式, 成功地解决了铁锌降解过慢的问题, 为骨植入应用提供了理论基础。

Al 元素会促进 bcc 相固溶体产生, 提高合金的硬度和耐蚀性能<sup>[19]</sup>; 储量丰富且廉价的 Fe 元素, 会细化合金的组织同时提高合金的硬度<sup>[20]</sup>; Ni 元素可以降低晶格畸变的同时提高合金的耐蚀性<sup>[21]</sup>。Cr、Fe、Ni 3 种元素具有良好的互溶性, 从固溶体角度得知, 可以形成简单固溶体。Cr 元素可以提高合金的抗高温性能以及耐腐蚀性能, Si 可以作为提升合金耐磨性能的一种重要非金属性元素<sup>[21]</sup>; Ti 元素作为浓度变化的主元元素, 第 1: 它的原子半径均大于其他 5 种元素, 加入后原子尺寸有差异, 产生晶格畸变, 加强固溶强化<sup>[21]</sup>; 第 2: 它可以使合金表面生成氧化膜, 改善合金耐腐蚀性能<sup>[22]</sup>; 第 3: 它可以细化晶粒, 起到细晶强化, 提高合金硬度耐磨性<sup>[12]</sup>。

收稿日期: 2021-10-27

基金项目: 辽宁省教育厅科技研究项目 (LJKZ1195); 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, 辽宁工程技术大学矿业学院, 辽宁 阜新 123000, E-mail: stars2387@vip.sina.com

目前,天然铬铁矿粉资源少因此有效利用显得尤为关键,为了验证利用铬铁矿粉直接制备高熵合金的可行性,同时符合我国低碳环保、绿色发展的理念,选取与其成分相接近的元素来代替其在高熵合金中的应用具有重要意义。本实验选择一种既生产成本低又污染小的激光引燃烧结技术制备 CrFeNiAlSiTi<sub>x</sub> (x=0~1.2)高熵合金,探究掺杂非等摩尔比大原子 Ti 元素后合金物相结构、显微组织、硬度、耐磨、耐蚀、密度和孔隙率及抗氧化方面的变化规律。

## 1 实验

采用纯度均为 99.5%、粒度≤74 μm 的 Cr、Fe、Ni、Al、Si 粉末为基础合金体系,向其掺杂非等摩尔比的 Ti 粉末充分混合后压制成坯,通过激光烧结合备合金(HEA/Ti<sub>x</sub>),依次记为 HEA/Ti<sub>0.0</sub>、HEA/Ti<sub>0.2</sub>、HEA/Ti<sub>0.4</sub>、HEA/Ti<sub>0.6</sub>、HEA/Ti<sub>0.8</sub>、HEA/Ti<sub>1.0</sub>、HEA/Ti<sub>1.2</sub>。但由于制备的 HEA/Ti<sub>1.2</sub> 合金试样无法成型,没有实际利用价值,因此未对此合金进行研究分析。

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。混合后倒入自制模具,在 WDW-600C 型微机控制电子万能试验机压制圆柱体,控制速度为 1 kN/s,压力 100 kN。

将压制后柱体利用 HL-1500 型无氢横流 CO<sub>2</sub> 激光器进行激光自蔓延烧结合备,激光功率 1000 W,光斑直径 Φ10 mm,辐照时间 8 s。

利用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪进行物相分析,扫描角度 20°~90°,扫描步长 0.04°,扫描速度 10°/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。为了测试的准确性,实验前将试样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。用式(1)和式(2)计算合金密度及孔隙率。

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

式中:ρ 为待测合金的密度 (g/cm<sup>3</sup>), δ 为液体在空气中的密度 (g/cm<sup>3</sup>), M<sub>a</sub> 为试样在空气中的质量 (g), M<sub>b</sub> 为试样排出液体的质量 (g)。

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

式中:θ 为烧结合金的孔隙率 (%), ρ<sub>0</sub> 为烧结合金的理论密度 (g/cm<sup>3</sup>)。

使用 HV-1000Z 自动转塔式硬度计进行显微硬度测试,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分析,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。以腐蚀深度 V<sub>depth</sub> 来表示腐蚀速度与腐蚀电流密度的关系:

$$V_{\text{depth}} = 3.27 \times 10^{-3} i_{\text{corr}} N / \rho \quad (3)$$

式中: i<sub>corr</sub> 为自腐蚀电流密度 (μA/cm<sup>2</sup>), ρ 为合金密度 (g/cm<sup>3</sup>), N 为电化当量 (g/C)。

在 ML-100 型滑动摩擦磨损试验机进行磨损试验,实验使用 37 μm 的砂纸,10 N 的载荷,有效时间为 8 min,利用式(4)计算合金单位面积磨损量。

$$\varphi = \frac{N_1 - N_2}{S} \quad (4)$$

式中: φ 为单位面积磨损量 (mg/cm<sup>2</sup>), N<sub>1</sub> 为磨损前质量 (mg), N<sub>2</sub> 为磨损后质量 (mg), S 为磨损面积 (cm<sup>2</sup>)。

采用额定温度为 1200 °C 的箱式电炉进行抗高温氧化实验,设置氧化温度 800 °C,时间 100 h。每隔 5 h 将试样取出空冷 1 h 后称量,然后放回炉内继续氧化,利用式(5)计算合金单位面积氧化增重。

$$\eta = \frac{m_0 - m_i}{S_0} \quad (5)$$

式中: η 为单位面积增重量 (mg/cm<sup>2</sup>), m<sub>0</sub>、m<sub>i</sub> 为试样原始和第 i 次质量 (mg), S<sub>0</sub> 为氧化面积 (cm<sup>2</sup>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相理论分析及判定

图 1a 是合金 XRD 图谱,图 1b 是 2θ 为 44°~48° 的放大图。随着 Ti 含量的增加,合金相中 bcc 固溶体相增多,fcc 固溶体相减少且衍射峰的宽度也增加,由谢乐公式知当衍射反射波偏离原方向角度固定时,晶粒越细小,叠加次数越少,因此衍射峰变宽。同时伴随生成微量 Laves 相。通过表 1 公式计算出此合金的混合熵 ΔS、混合焓 ΔH、原子半径差 δ、价电子浓度 VEC, Ω 为熵焓比值、A 为几何参数和 γ 为固溶度参数,结果如表 2。随着 Ti 的增加,混合熵从 1.61R 增加到 1.79R,高的混合焓会降低系统的自由能,因此会倾向生成固溶体组织,抑制金属间化合物的形成<sup>[23]</sup>。Guo 等人<sup>[24]</sup>认为当 fcc 相较稳定时 VEC ≥ 8.0,当 bcc 相较稳定时 VEC < 6.87,这里的高熵合金 VEC 均小于 6.87,故可进一步推测此合金中的 bcc 相较稳定,这与 Tian 等人<sup>[25]</sup>认为高熵合金体系的价电子在 4.33~7.55 之间易形成体心立方结构一致,且与 XRD 分析吻合。Singh 等人<sup>[26]</sup>认为当 0.24 ≤ A ≤ 0.96 时,会形成两相的固溶体相,当 A ≤ 0.24 时,会形成带有

化合物相的多种组织。钛摩尔含量  $x$  小于 0.6 时合金的  $A$  均在 0.24 到 0.96 之间, 因此均生成了 bcc 和 fcc 两相固溶体相, 钛摩尔含量  $x$  大于 0.6 时合金的  $A$  小于 0.24, 形成多相组织。Zhang 等人<sup>[27]</sup>提出参数  $\Omega > 1.1$  且  $\delta < 6.5\%$  时合金倾向于形成简单的固溶体。研究分析发现<sup>[28]</sup>,  $\gamma$  值比  $\delta$  值更有利于高熵合金相形成的确定, 当  $\gamma$  小于 1.175 时, 合金体系容易生成固溶体相, 当  $\gamma$  大于 1.175 时, 合金体系容易生成带有金属间化合物的多相组织。此体系合金的  $\gamma$  值均大于 1.175, 因此, 随着 Ti 元素含量的不断增加, 此体系合金出现了 Laves 相。

2.2 显微组织形貌分析

图 2 为 HEA/Ti<sub>0.4</sub>、HEA/Ti<sub>0.8</sub> 合金显微组织。从图可知, 随着 Ti 含量的增加, 树枝晶组织减少, 花瓣状组织增加, 同时晶粒尺寸变小, 晶界增多, 结合 XRD 可知, 合金生成了固溶体相的组织, 因为每个元素的原

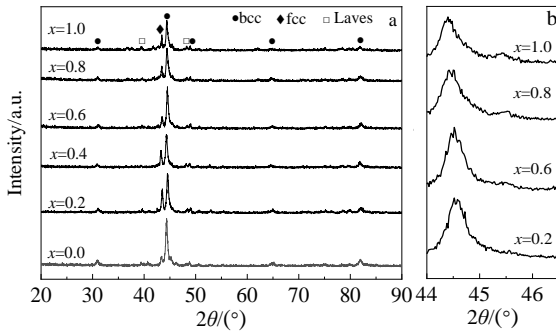


图 1 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys: (a) 20 ~90 ° and (b) 44 ~46 °

表 1 高熵合金固溶体形成判据

Table 1 Criterion of high entropy alloy solid solution

$\Delta S = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$	$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i$
$\Delta H = \sum_{i=1, j=1}^n 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j$	$\Omega = \frac{\sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \Delta S}{ \Delta H }$
$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2}$	$A = \frac{\Delta S}{\delta^2}$
$\gamma = (1 - \frac{\sqrt{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}}{(r_s + \bar{r})^2}) / (1 - \frac{\sqrt{(r_l + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}}{(r_l + \bar{r})^2})$	

Note:  $R=8.314$  J/K·mol,  $\Delta S$ -mixing entropy,  $c_i, c_j$ -element mole fraction, VEC-valence electron concentration,  $\Delta H_{ij}^{mix}$ -thi and thj mixing enthalpy,  $\Omega$ -ratio of entropy enthalpy,  $(T_m)_i$ -melting point of  $i$  element,  $\delta$ -atomic radius difference,  $r_i$ -atomic radii,  $\bar{r}$ -average atomic radius,  $A$ -geometric parameters,  $\gamma$ -solid solubility parameters,  $r_l$ -largest atomic radius,  $r_s$ -smallest atomic radius

表 2 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金各项参数计算

Table 2 Calculation parameters of HEA/Ti<sub>x</sub> alloy

$x$	$\Delta S/J K^{-1} mol^{-1}$	$\Delta H/kJ mol^{-1}$	$\delta/\%$	VEC	$\Omega$	$A$	$\gamma$
0	1.61	-29.44	6.81	6.20	0.8	0.29	1.244
0.2	1.70	-31.89	7.30	6.12	0.7	0.27	1.282
0.4	1.75	-33.90	7.68	6.04	0.7	0.25	1.282
0.6	1.78	-35.56	7.97	5.96	0.7	0.23	1.282
0.8	1.79	-36.90	8.20	5.90	0.7	0.22	1.282
1.0	1.79	-38.00	8.37	5.83	0.7	0.21	1.282

子半径不同, 就会发生晶格畸变, 改变晶格上的应变, 降低系统自由能<sup>[29]</sup>, 所以合金容易形成复杂固溶体。树枝晶的出现主要因为晶粒在堆积方向生长同时沿着晶轴生长, 结晶潜热向两侧释放, 延缓了晶轴与晶轴间的晶粒长大, 形成了典型的树枝晶。组织被细化是因为 Ti 本身熔点较高, 优先析出, 在温度一定下, 后析出的原子导致非均匀形核衬底数量进一步增多, 降低了原子的形核阻力及扩散距离, 有利于在枝晶间形核, 形核数量增加, 组织被细化。等轴晶的出现主要是因为 Ti 含量增加改变固液前沿质量浓度分布, 进而改变成分过冷区域, 使合金由柱状枝晶转变为花瓣状组织。

图 3 为 HEA/Ti<sub>0.2</sub> 和 HEA/Ti<sub>0.6</sub> 合金的显微组织, 表 3 是两者不同区域 EDS 的分析结果。结果表明, 在 HEA/Ti<sub>0.2</sub> 合金中, 1、3 区域主要有 Ti 等元素, 2 区域主要有 Cr 等元素, 4 区域主要有 Ni 等元素; 在 HEA/Ti<sub>0.6</sub> 合金中, 5 区域主要有 Ti 等元素, 6 区域主要有 Ni 等元素, 7 区域主要有 Si 等元素, 8 区域主要有 Cr、Fe、Si 等元素。

根据吉布斯自由能公式得, 混合熵越高系统自由能就越低, 如表 2 所示, HEA/Ti<sub>0.2</sub> 和 HEA/Ti<sub>0.6</sub> 的混合熵分别为 1.70R、1.78R, 因此随着 Ti 含量的增加, 系统的自由能降低, 在冷却凝固过程中就会促进合金生成简单的固溶体结构而非大量的金属间化合物。随着大原子半径 Ti 的加入, 合金会产生晶格畸变同时元素出现偏析, 这主要是因为 Ti 元素与 Cr、Fe、Ni、Al、Si 元素的混合焓相差较大, 具体见表 4 所示, 且原子尺寸和电负性差异也较大。况且, Ti 与 Cr、Fe 元素的混合焓分别为 -10、-17 kJ/mol, 高于 Ti 与合金内其他元素混合焓值, 因而 Ti 会排斥 Cr、Fe 元素, 存在于枝晶, 所以合金在冷却凝固过程中二者容易聚集在一起, 进而形成富 Cr、Fe 的固溶体相, 与 XRD 中随着 Ti 含量增多, bcc 固溶体相增多吻合。Ti 元素与 Fe、Ni 等元素互溶性差, 亲和力小, 因此就会将其从枝晶排挤到枝晶间, 形成 Ti 元素的富集区。所以随着 Ti 元素的添加易使与 Ti 结合力强的金属组合

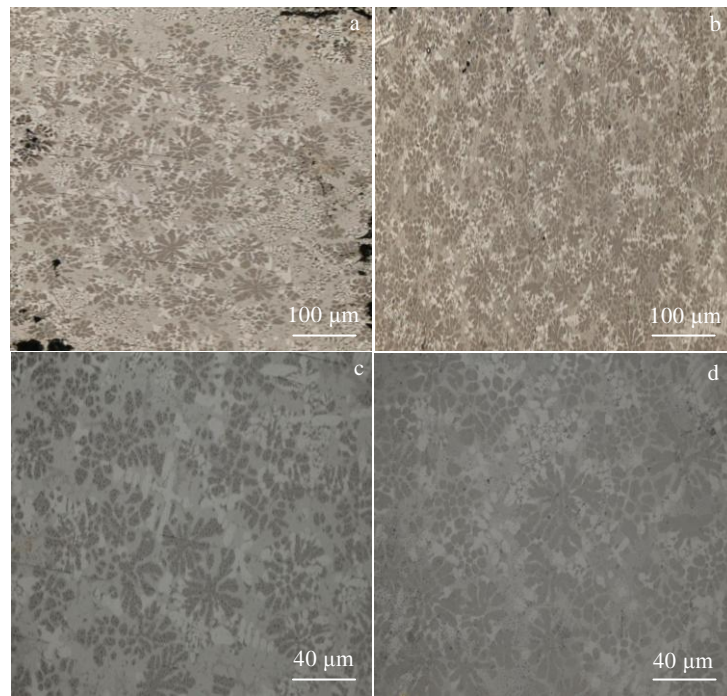


图 2 HEA/Ti<sub>0.4</sub> 和 HEA/Ti<sub>0.8</sub> 合金显微组织

Fig.2 Microstructures of HEA/Ti<sub>0.4</sub> (a, c) and HEA/Ti<sub>0.8</sub> (b, d) alloys

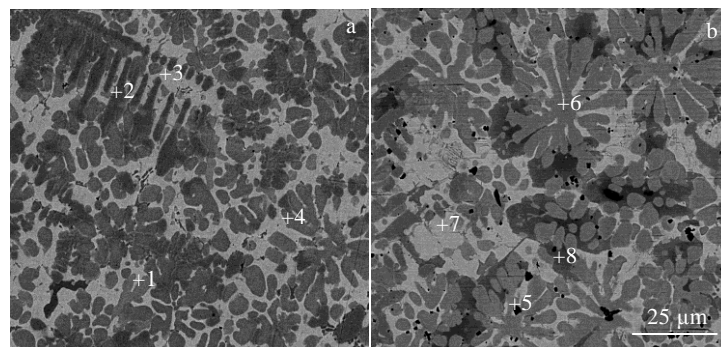


图 3 HEA/Ti<sub>0.2</sub> 和 HEA/Ti<sub>0.6</sub> 合金显微组织

Fig.3 Microstructures of HEA/Ti<sub>0.2</sub> (a) and HEA/Ti<sub>0.6</sub> (b) alloys

表 3 图 3 中 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金标注区的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of marked zones for HEA/Ti<sub>x</sub> alloys in Fig.3 (at%)

<i>x</i>	Zone	Cr	Fe	Ni	Al	Si	Ti
0.2	1	14.85	26.93	10.70	2.82	28.90	15.80
	2	63.65	8.19	0.66	0.54	25.78	1.18
	3	22.06	31.17	9.28	3.04	28.68	5.78
	4	6.18	15.40	32.37	33.99	10.54	1.52
0.6	5	18.55	2.77	2.89	2.21	1.23	72.35
	6	2.11	7.14	40.86	44.73	4.79	0.37
	7	21.08	31.87	9.05	3.13	28.78	6.08
	8	30.59	20.20	2.95	0.81	38.19	7.25

表 4 元素间的混合焓Δ*H*

Table 4 Enthalpy of mixing Δ*H* between elements (kJ/mol)<sup>[30]</sup>

Element (atomic radii/nm)	Cr	Fe	Ni	Al	Si	Ti
Cr(0.128)	-	-1	-7	-10	-37	-10
Fe(0.124)		-	-2	-11	-35	-17
Ni(0.125)			-	-22	-40	-35
Al(0.143)				-	-19	-30
Si(0.117)					-	-66
Ti(0.147)						-

留在枝晶, 结合能力不强的被排挤到枝晶间。

### 2.3 密度和孔隙率表征

图 4 是合金密度和孔隙率曲线。从图可知, 随着 Ti 含量的加入, 合金的密度呈上升趋势, 孔隙率则呈下降趋势。HEA/Ti<sub>1.0</sub> 合金孔隙率最小为 24.01%, 密度最大为 5.01 g/cm<sup>3</sup>。这是因为此时混合熵最高, 混乱度最大, 试样内部反应最剧烈, 释放出更多的能量, 促使原子之间扩散, 进而使压坯中多余的气体逸出, 所以使合金孔隙率最低的同时致密最高。

出现气孔是因为 Cr、Fe、Ni、Al、Si 和 Ti 元素的体积密度各不相同, 粉末冶金压坯过程中, 颗粒之间会产生一定孔隙, 且激光诱导自蔓延烧结并不是在真空环境下进行, 瞬间集中的能量会使坯料受热膨胀吸入气体, 一些杂质元素发生气化, 挥发无法排除而产生气孔。

### 2.4 硬度测试

图 5 是合金显微硬度。由图可以看出: 随着 Ti 含量的增加, 此合金的显微硬度一直增加, *x* 从 0 到 0.8 之间硬度值上升幅小, 0.8 到 1.0 之间硬度值升幅最大, 硬度 HV 最大为 9356 MPa。结合 XRD 可知, 主要是因为: CrFeNiAlSi 合金内存在 fcc 和 bcc 固溶体, fcc 相固溶体滑移系居多塑性好, 因此硬度值不高, 随着 Ti 含量的增加, 此合金内出现了硬度高强度高的 bcc 固溶体相且逐渐增加, 起到固溶强化, 因此硬度提高; 结合图 2 可知, 随着 Ti 含量的增多, 组织分布更加细小均匀, 晶界增多, 阻碍位错运动, 硬度有所提高, 同时大原子半径 Ti 的加入, 会使原子尺寸存在

较大差异, 使原子在扩散过程中发生严重的晶格畸变, 阻碍滑移, 增加运动阻力, 合金的硬度值逐渐增大。

### 2.5 耐磨性分析

图 6 是合金磨损后的形貌, 图 7 是合金的单位面积

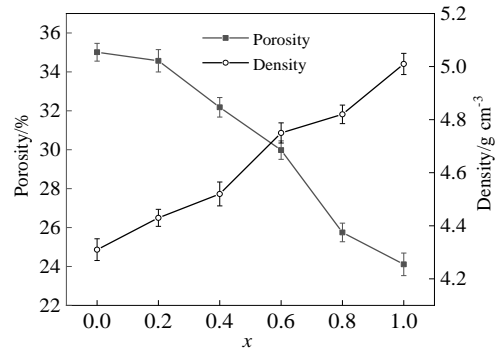


图 4 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金密度和孔隙率

Fig.4 Density and porosity of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys

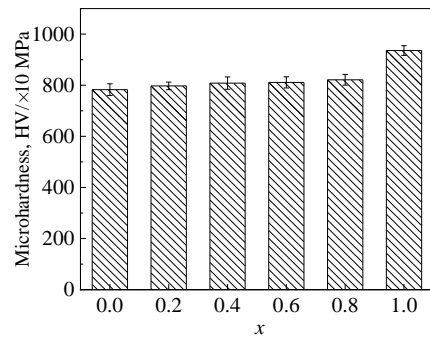


图 5 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金的显微硬度

Fig.5 Microhardness of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys

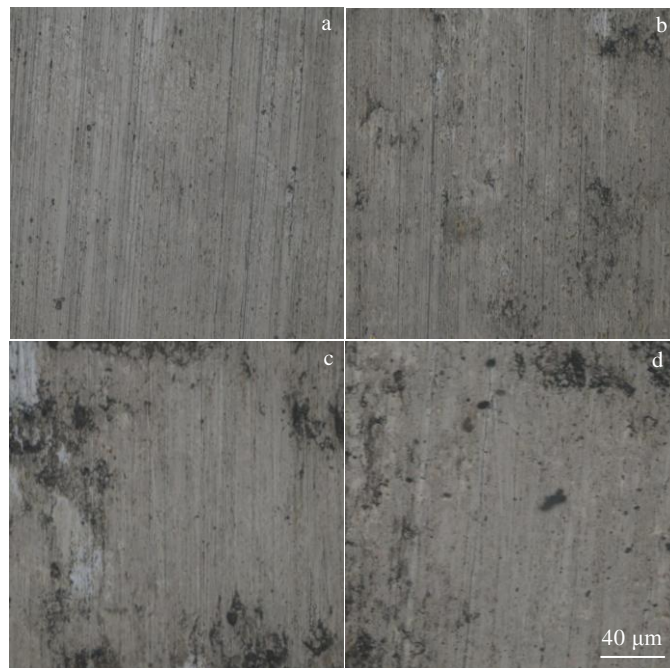


图 6 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金磨损形貌

Fig.6 Wear morphologies of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys: (a) x=0, (b) x=0.4, (c) x=0.8, and (d) x=1.0



磨损量。从图 6 可知, CrFeNiAlSi 合金犁沟最深, 磨损变形大, 表面较粗糙, HEA/Ti<sub>1.0</sub> 合金犁沟痕迹最浅, 表面较光滑, 无明显粘着痕迹。由图 7 可知, 随着 Ti 的加入, 单位面积磨损量逐渐降低, 最小值为 34 mg/cm<sup>2</sup>。

这主要是因为: 第 1, 由 XRD 可知, 随着 Ti 的增多, bcc 相占据主要地位, bcc 相强度高于 fcc 相, 因此合金耐磨性增强; 第 2, 随着 Ti 的添加, 增大了点阵常数和非均匀形核衬底, 减少了原子扩散的距离时产生的阻力, 固溶体内应力降低, 因此单位面积磨损量逐渐降低, 改善了合金耐磨性能; 第 3, 在磨损过程中温度升高, 固相颗粒增多, 为之后析出更多的相非均匀形核做准备, 组织被细化, 起到细晶强化作用。

2.6 耐腐蚀性分析

表 5 是 HEA/Ti<sub>x</sub> 腐蚀电位、电流密度和年腐蚀深度。由表 5 知, HEA/Ti<sub>0.6</sub> 合金腐蚀电流密度最小, 为 0.01 μA·cm<sup>-2</sup>, 年腐蚀深度最小, 为 1.39×10<sup>-4</sup> mm/a, 这表明, HEA/Ti<sub>0.6</sub> 合金耐腐蚀性能最佳。HEA/Ti<sub>1.0</sub> 合金腐蚀电流密度为 0.98 μA/cm<sup>2</sup>, 腐蚀电位为 -304.55 mV, 年腐蚀深度为 1.01×10<sup>-2</sup> mm/a, 结合显微硬度, 密度, 孔隙率, HEA/Ti<sub>1.0</sub> 合金综合性能最佳。随着 Ti 的增加, 耐腐蚀性能先加强后减弱。

图 8a 是合金的极化曲线。从图 8a 可知, 随着 Ti 的增加, 并没有出现明显的钝化区间, Cl 很容易通过缺陷或孔洞穿过氧化膜, 加快反应的进行。主要是因为: 贫 Cr 相与富 Cr 相由于存在电位差形成微观腐蚀电池。当 Ti 含量较少时, 使得贫 Cr 相与富 Cr 相中 Cr 元素含量差距减小, 从而腐蚀电流减弱。同时 Ti 元素与体系内其他元素互溶很好, 合金表面即使微量被破坏, 也可以自我修复; 当 Ti 含量较多时, 合金晶界析出一些 Laves 相使得合金容易形成 Cl 的侵入, 同时 Ti 的增多会使体系内耐蚀元素 Cr 与 Ni 的相对含量减少, 从而耐蚀性降低。因此 Ti 含量对此合金的耐蚀性有一个最优值, 此结论与 Kukshal 等人<sup>[31]</sup>研究的结果一样。

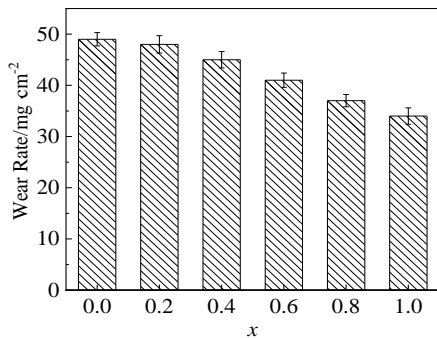


图 7 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金的单位面积磨损量  
Fig.7 Wear rates of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys

表 5 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度及年腐蚀深度  
Table 5 Corrosion potential, current density and years corrosion depth of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys

x	E(I=0)/mV	I <sub>corr</sub> /μA·cm <sup>-2</sup>	V <sub>depth</sub> /mm a <sup>-1</sup>
0.2	-325.34	0.10	1.03×10 <sup>-2</sup>
0.6	-288.79	0.01	1.39×10 <sup>-4</sup>
1.0	-304.55	0.98	1.01×10 <sup>-2</sup>

图 8b 是合金的 Nyquist 图。由图可知, 随着 Ti 含量的增加, 容抗弧半径先增大后减小。通过比较 Nyquist 图半径的大小判断合金耐蚀性的优异, 即 Nyquist 图半径越大则耐蚀性越好。可以看出, Ti 元素的加入使此合金的耐腐蚀性能先增大后减小, 这与图 8a 的极化曲线分析结果一致。

2.7 高温抗氧化性能

图 9 是合金单位面积氧化增重曲线。由图可知, 在 0~25 h 为氧化初期增重明显, 25~100 h 为氧化后期氧化增重平稳。随着 Ti 的增加, 单位面积氧化增重增加, 100 h 后 HEA/Ti<sub>1.0</sub> 合金最大为 0.33 mg/cm<sup>2</sup>。氧化增重的变化实际是氧化层厚度在变化。随着 Ti 的增加, 单位氧化增重呈上升趋势。主要因为: Ti 的加入不但没有提高氧化物与块体的粘附性, 还增加了氧化物剥落, 从而降低了氧化性能。氧化物剥落加剧可能

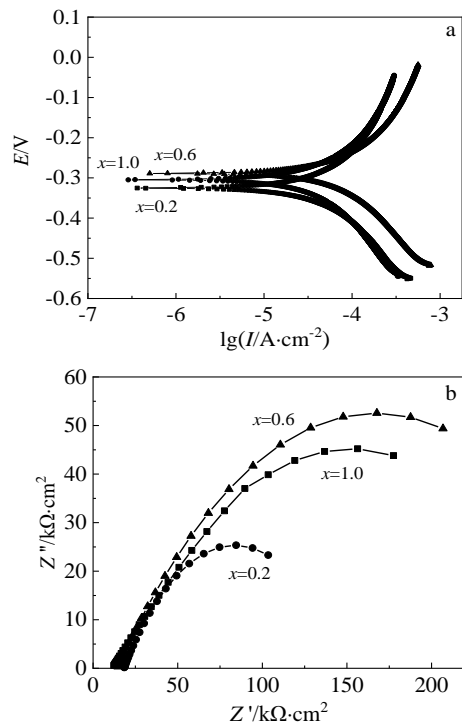


图 8 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金的极化曲线和 Nyquist 图

Fig.8 Polarization curves (a) and Nyquist diagrams (b) of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys

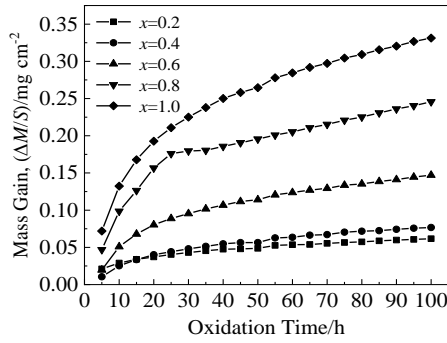


图 9 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金在 800 °C 环境下单位面积氧化增重曲线  
Fig.9 Oxidation mass gain curves of HEA/Ti<sub>x</sub> alloy per unit area at 800 °C

是试样表面生成了比较复杂含 Ti 氧化物,彼此间产生大的应力,同时氧化循环过程中产生较大的热应力,其共同作用所引起;且 Ti 元素中的氧溶解度较大,和 Al 元素在空气中不发生化学反应,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 氧化物生成的自由能相近且含量相同时会一起氧化,促使氧化层多孔且稀疏,性能变差。

图 10 是合金的氧化动力学曲线。表 6 是对图 10 拟合后斜率,截距和相关系数。从图可知,氧化增重阶段和氧化平稳增重阶段氧化速率均逐渐增加,HEA/Ti<sub>1.0</sub> 合金最大为  $5.92 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。氧化过程包括外界氧气向合金内部扩散和合金内部没有发生氧化的元素向外部扩散 2 个过程。氧化可看作是一个受到扩散控制的化学过程,其中缓慢扩散

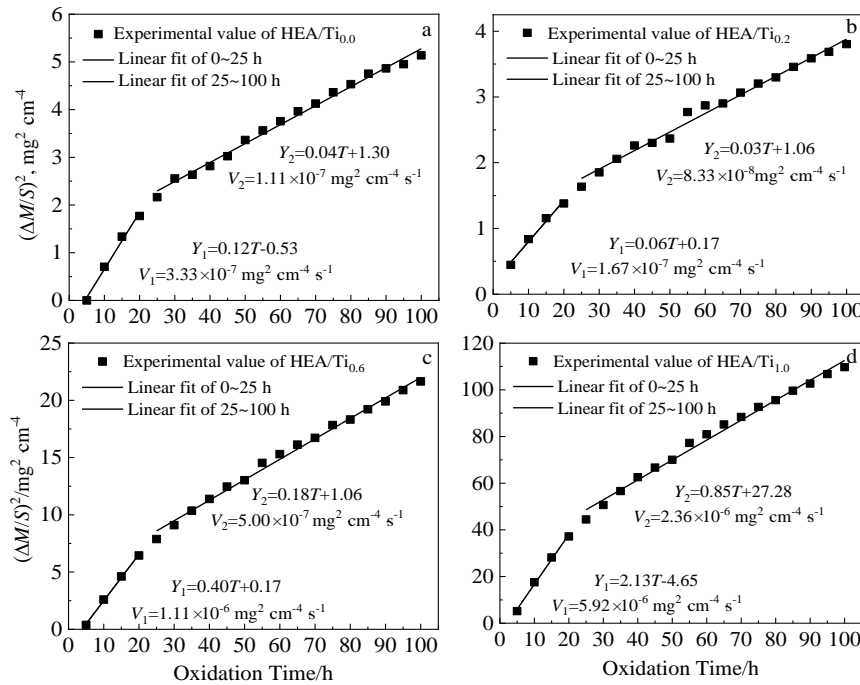


图 10 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金在 800 °C 环境下单位面积氧化动力学曲线  
Fig.10 Oxidation dynamic curves of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys per unit area at 800 °C: (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.6, and (d) x=1.0

表 6 HEA/Ti<sub>x</sub> 合金在 800 °C 大气环境下拟合参数

Table 6 Fitting parameters of HEA/Ti<sub>x</sub> alloys at 800 °C atmospheric environment

x	Slope	Intercept	Coefficient	Equation
0	0.12	-0.53	0.984	$Y_1=0.12T-0.53$
	0.04	1.30	0.991	$Y_2=0.04T+1.30$
0.2	0.06	0.17	0.979	$Y_1=0.06T+0.17$
	0.03	1.06	0.986	$Y_2=0.03T+1.06$
0.6	0.40	0.17	0.997	$Y_1=0.40T+0.17$
	0.18	1.06	0.993	$Y_2=0.18T+1.06$
1.0	2.13	-4.65	0.993	$Y_1=2.13T-4.65$
	0.85	27.28	0.989	$Y_2=0.85T+27.28$

对合金的氧化是有利的。Ti 就是缓慢扩散元素，延缓了 TiO<sub>2</sub> 保护膜的形成。高温下 Ti 特别活跃，容易与氧结合，随着氧化时间的增加生成了更多金红石型的 TiO<sub>2</sub>，但对于致密且连续保护效果好的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜形成不利，为氧流动提供更多机会。因此，Ti 元素加入不利于提高此合金的抗高温氧化性能。

从表 6 可知，HEA/Ti<sub>0.6</sub> 合金相关系数最高为 0.997 与 0.993，根据 C.瓦格纳建立关于氧化膜的抛物动力学理论可知，此合金体系满足其相关性理论。

### 3 结 论

1) CrFeNiAlSiTi<sub>x</sub>(x=0~1.2)合金以 bcc 固溶体相为主，随着 Ti 含量的增加，合金中 bcc 相增多，树枝晶组织减少，花瓣状组织增加，枝晶中主要存在与 Ti 结合力强的元素。

2) HEA/Ti<sub>0.6</sub> 合金耐腐蚀性能最佳，腐蚀电流密度最小为 0.01 μA/cm<sup>2</sup>，年腐蚀深度最小为 1.39×10<sup>-4</sup> mm/a。HEA/Ti<sub>1.0</sub> 合金综合性能最佳，显微硬度 HV 平均值最大为 9356 MPa，密度最大为 5.01 g/cm<sup>3</sup>，孔隙率最小为 24.01%，单位面积磨损量最小为 34 mg cm<sup>-2</sup>，腐蚀电流密度为 0.98 μA/cm<sup>2</sup>，腐蚀电位为 -304.55 mV，年腐蚀深度为 1.01×10<sup>-2</sup> mm/a。

3) 随着 Ti 含量的增加，单位面积氧化增重逐渐增加，氧化速率也逐渐增加，最大值为 5.92×10<sup>-6</sup> mg<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>，说明 Ti 的加入不利于提高此系合金的抗高温氧化性能。

#### 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] Zhang W R, Peter K L, Zhang Y. *Science China Materials*[J], 2018, 61(1): 2
- [3] Yang H, Li J, Guo T *et al. Metals and Materials International*[J], 2019, 25(5): 1145
- [4] Kanyane L R, Malatji N, Popoola A P I *et al. Results in Physics*[J], 2019, 14: 102 465
- [5] Li W, Xie D, Li D *et al. Progress in Materials Science*[J], 2021(5): 100 777
- [6] Sheikh S, Bijaksana M K, Motallebzadeh A *et al. Intermetallics*[J], 2018, 97: 58
- [7] Wang Ruixin(王睿鑫), Tang Yu(唐宇), Li Yongyan(李永彦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2417
- [8] Guo W Q, Jing S, Lu W J. *Acta Materialia*[J], 2020, 185: 45
- [9] Sunkari U, Reddy S R, Athira K S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 793: 139 897
- [10] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X *et al. Nature*[J], 2019, 574: 223
- [11] Zhang L, Huo X F, Wang A G *et al. Intermetallics*[J], 2020, 122: 106 813
- [12] Xu Z, Li D, Chen D. *Wear*[J], 2021(5): 203 650
- [13] Han Z D, Luan H W, Zhao S F *et al. Chinese Physics Letters*[J], 2018, 35(3): 48
- [14] Han Z D, Chen N, Lu S Y *et al. Materials and Corrosion*[J], 2018, 69(5): 641
- [15] Li S, Lei S, Wu Y B *et al. ECS Journal of Solid State Science and Technology*[J], 2021, 10(3): 033 003
- [16] Zhou Jian(周健), Liu Shuangyu(刘双宇), Zhang Fulong(张福隆). *Laser Technology*(激光技术)[J], 2019, 43(2): 147
- [17] Feng G J, Li Z R, Feng S C *et al. Rare Metals*[J], 2017, 36(9): 1
- [18] Yang Y W, Cai G Q, Shen L D *et al. Journal of Central South University*[J], 2021, 28(4): 1170
- [19] Hu Yong(胡勇), Liu Fei(刘飞), Wang Dahao(王达豪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 2967
- [20] Wang Jiang(王江), Huang Weigang(黄维刚). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2016, 30(8): 609
- [21] Wu Tao(吴韬), Duan Jiawei(段佳伟), Chen Xiaoming(陈小明) *et al. Materials Reports*(材料导报), 2020, 34(S1): 413
- [22] Qiu X W, Zhang Y P, Liu C G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 585: 282
- [23] Ma Mingxing(马明星), Wang Zhixin(王志新), Zhou Jiachen(周家臣) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2020, 56(10): 126
- [24] Guo S, Ng C, Lu J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 645
- [25] Tian F, Varga L K, Chen N *et al. Intermetallics*[J], 2015, 58: 1
- [26] Singh A K, Kumar N, Dwivedi A *et al. Intermetallics*[J], 2014, 53: 112
- [27] Zhang Y, Yang X, Liaw P. *JOM*[J], 2012, 64(7): 830
- [28] Wang Z J, Huang Y H, Yang Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 94: 28
- [29] Wang F J, Zhang Y, Chen G L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 478(1-2): 321
- [30] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [31] Kukshal V, Patnaik A, Bhat I K. *Materials Today: Proceedings*[J], 2018, 5(9): 1707



## Microstructure and Properties of CrFeNiAlSiTi<sub>x</sub> High Entropy Alloy Prepared by Laser Sintering

Li Gang<sup>1,3</sup>, Wen Ying<sup>1,2</sup>, Yu Zhongmin<sup>2</sup>, Zhang Dongbo<sup>3</sup>, Meng Yufei<sup>3</sup>

(1. College of Mines, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

(3. Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115000, China)

**Abstract:** In order to verify the feasibility of directly preparing high entropy alloy using natural ferrochrome ore powder, Cr, Fe, Ni, Al, Si close to the ferrochrome ore powder were selected as the base elements and suppressed into billet after mixed with Ti elements doped with non-equi-molar ratio, and CrFeNiAlSiTi<sub>x</sub>( $x=0\sim 1.2$ ) high entropy alloy was prepared by laser self-spreading sintering. The phase structure, microstructure, density and porosity, hardness, wear resistance, corrosion resistance and high temperature oxidation properties were analyzed by OM, XRD, SEM and EDS, Vickers microhardness tester and electrochemical workstation. The results show that with the Ti content increasing, the bcc phase increases and confirms the results of intrinsic parameters. Dendritic tissue decreases, petal-like tissue increases, and elements with strong Ti binding forces are mainly present in dendritic crystals. When molar content  $x=0.6$ , the corrosion current density of the minimum is  $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and the minimum years corrosion depth is  $1.39 \times 10^{-4} \text{ mm/a}$ . When molar content  $x=1.0$ , the maximum microhardness HV is 9356 MPa, maximum density is  $5.01 \text{ g}/\text{cm}^3$ , porosity is 24.01%, minimum wear per unit area is  $34 \text{ mg cm}^{-2}$ , oxidation rate is  $5.92 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ , corrosion current is  $0.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and annual corrosion depth is  $1.01 \times 10^{-2} \text{ mm/a}$ .

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

---

Corresponding author: Li Gang, Ph. D., Professor, College of Mines, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, P. R. China, E-mail: stars2387@vip.sina.com