

选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的高温氧化行为研究

王勇刚¹, 刘和剑¹, 董逸君¹, 周松², 王磊³, 职山杰¹,
李东亚¹, 王爽¹

(1. 苏州大学 应用技术学院, 江苏 苏州 215325)

(2. 沈阳航空航天大学 机电工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

(3. 沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 基于选区激光熔化技术制备了 AlCoCrCuFeNi 高熵合金, 研究其显微组织及 800、1000 和 1200 °C 下的高温氧化行为, 采用 X 射线衍射仪和扫描电镜等方法表征分析了氧化膜的物相组成和形貌特征。结果表明: 所制备的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金主要包含 bcc 相、bcc/B2 相和少量的 fcc 相, 显微组织为长直柱状枝晶和等轴胞晶结构组成的非平衡异质结构。AlCoCrCuFeNi 高熵合金在 3 种不同温度下的高温氧化性能优异, 氧化动力学曲线基本符合抛物线定律, 氧化速率对温度有明显的依赖性, 其随着温度的提高而增加, 并且氧化反应导致氧化膜中产生了明显的空洞和裂纹, 为金属元素的持续扩散提供了通道, 加剧了氧化反应, 所引起的剥落现象愈加严重, 氧化膜主要成分为 Cr₂O₃、Al₂O₃ 和 MCr₂O₄ 尖晶石混合氧化物, 较为致密的氧化膜可以有效地抑制基体受到进一步氧化, 提高抗氧化性能。

关键词: 高熵合金; 选区激光熔化; 高温氧化; 氧化动力学; 氧化膜

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2154-07

2004 年中国台湾学者叶均蔚教授将 5 种或 5 种以上的金属元素, 以等摩尔比或近等摩尔比配制合成了一种新型结构材料—高熵合金^[1]。由于较高的混合熵抑制了金属间化合物的形成, 因此合金内部仅具有面心立方、体心立方或密排六方的简单固溶体结构。此外, 高熵合金的四大效应: 高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应, 使其获得了高强度、高韧性、耐磨蚀、抗辐照及抗高温蠕变等优异的性能, 在航空航天、海洋工程、深空探测等高端装备领域具有广阔的应用前景^[2-4]。在众多高熵合金中, AlCrFeCoNi 系 (AlCrFeCoNi, AlCrFeCoNiSi, AlCoCrCuFeNi 等) 高熵合金由于成本低、热力学性能优异等特性获得了广泛关注^[5]。

目前, 熔炼、粉末冶金和铸造是制备高熵合金的常规方法, 但是存在缺陷率高、效率低、难以直接成形几何形状复杂的零件等不足^[6]。随着激光加工技术的发展, 激光增材制造技术 (laser additive manufacturing, LAM), 如激光金属沉积 (laser metal deposition, LMD)

和选区激光熔化 (selective laser melting SLM), 被逐渐应用于成形高熵合金。Joseph 等^[7]采用激光金属沉积技术制备了 Al_{0.3}CrFeCoNi 高熵合金, 结果表明, 试样内部形成了大量沿着沉积方向生长的柱状枝晶, 并且具有明显的<001>择优取向, 物相组成为简单的 fcc 相。此外, 由于压缩和拉伸塑性变形机制的差异, 导致该合金的加工硬化和塑性具有显著的拉伸/压缩非对称性。Xiao 等^[8]基于 fcc+bcc 双相 Al_{0.5}CrFeCoNi 预合金粉末, 采用 SLM 技术制备了高熵合金, 由于成形过程中较高的冷却速率, 发现成形试样发生了相变, 仅生成了单一的 fcc 物相, 其内部组织为等轴胞晶和柱状枝晶混合结构, 并且力学性能优于熔炼成形试样。目前, 对于 AlCrFeCoNi 系高熵合金的激光增材制造工艺、微观组织和力学性能已经进行了较为系统的研究^[9]。众多研究表明, AlCrFeCoNi 系高熵合金的热力学性能优异, 在热端部件制造领域极具应用潜力, 其中, 高温氧化性能是影响合金发展应用的重要因素, 已有部分学者对 AlCrFeCoNi 系高熵合金的高温氧化性能进行了研究。Dąbrowa 等^[10]研究了 Cu

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上项目 (21KJB460020); 国家自然科学基金青年基金 (52105157); 江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师资助项目 (苏教师函[2021]11 号)

作者简介: 王勇刚, 男, 1990 年生, 硕士, 讲师, 苏州大学应用技术学院, 江苏 苏州 215325, 电话: 0512-82094969, E-mail: wangyonggang@suda.edu.cn

的含量对电弧熔炼 AlCoCrCu_xFeNi 高熵合金高温氧化性能的影响。结果表明, 随着 Cu 含量的增加, 合金的氧化速率明显降低, 其原因是 Cu 含量增加会导致 α -Al₂O₃ 的粘附力明显降低。Chen 等^[11]研究了 Si 元素对熔炼 Al0.6CrFeCoNi 高熵合金高温氧化性能的影响, 发现氧化膜主要由 Cr₂O₃ 尖晶石和 Al₂O₃ 构成, 添加 Si 仅能在 800 °C 下提高合金的高温氧化性能。高熵合金具有典型的迟滞扩散效应, 表现出缓慢扩散的特性, 可抑制非保护性瞬态氧化物的形成, 从而抗高温氧化能力优异。本研究采用激光增材制造制备高熵合金, 极速熔化和凝固特性会导致其微观组织与熔炼成形合金有明显的区别, 进而影响高温氧化行为。目前, 有关激光增材制造 AlCrFeCoNi 系高熵合金的高温氧化行为、机制和规律的研究还鲜有报道。

本研究基于选区激光熔化技术成形 AlCoCrCuFeNi 高熵合金, 系统研究成形高熵合金的物相组成及显微组织, 分析 800、1000 和 1200 °C 下的高温氧化行为和氧化产物, 得到温度对高熵合金高温氧化的影响规律, 为选区激光熔化成形高熵合金的高温应用提供理论指导。

1 实验

选用 304 不锈钢作为基材, 对其表面依次进行打磨、抛光、清洗。采用等原子比 AlCoCrCuFeNi 高熵合金预合金粉末为原料, 化学组成(质量分数, %)为: Al 18.69, Co 18.37, Cr 16.37, Cu 20.11, Fe 17.85, Ni 18.61, 粉末颗粒的平均尺寸约为 35.6 μm 。

选区激光熔化实验采用 IPG YLR AC 500W 的光纤激光系统。为了使选区激光熔化高熵合金具有良好的致密度和性能, 经过前期探索试验, 最终确定最佳工艺参数为: 激光功率为 365 W, 扫描速度为 1050 mm/s, 扫描间距 65 μm , 层间厚度为 55 μm , 激光加工过程中, 成形腔内充满氩气保护气。

将成形试样从基材上转移, 沿着成形方向对试样进行电火花线切割, 采用标准的金相试样制备方法对试样的横截面进行打磨抛光后, 配制王水溶液进行金相腐蚀, 利用配备能谱分析仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 的 ZEISS Sigma 300 扫描电镜 (scanning electron microscopy, SEM) 观察成形试样的显微组织并进行 EDS 元素分析, 物相组成则采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 进行检测分析。利用 HXDG1000T 显微硬度计检测试样的显微硬度分布, 加载载荷为 9.8 N, 保载时间为 10 s。

用于高温氧化试验的试样为 10 mm×10 mm×5 mm 的块体, 温度分别为 800、1000 和 1200 °C, 氧化时间为 100 h, 每间隔 10 h, 将试样从氧化炉中取出, 直至冷却

到室温后采用高精度天平 (精度: 0.0001 g) 进行称重, 根据公式 (1) 计算单位面积的氧化增重 G , 然后绘制氧化动力学曲线。

$$G = \frac{m_1 - m_0}{s} \quad (1)$$

式中, m_1 为氧化后的质量, m_0 为氧化前的质量, s 为表面积。

采用扫描电子显微镜观测氧化膜表面和横截面的形貌特征, 利用 X 射线衍射仪分析氧化物的物相构成。

2 结果与分析

2.1 选区激光熔化高熵合金的物相和显微组织分析

图 1a 为选区激光熔化高熵合金的 XRD 图谱。从图中可以发现, 试样主要由 bcc 相、bcc/B2 相和少量的 fcc 相组成。这是因为选区激光熔化过程中, AlCoCrCuFeNi 高熵合金中的 Co、Cu 和 Ni 元素会形成 fcc 相, 而 Al 和 Cr 元素则会促进生成 bcc 相, 在熔化凝固的高温条件下, fcc 相会转变为 bcc 相, 并且极快的冷却速率会加速相变行为、抑制形成 fcc 相^[12]。因此, 试样中的 bcc 相含量明显高于 fcc 相。在选区激光熔化过程中, 由于快速凝固将气体滞留在熔池内, 所以试样中还出现了少量的气孔, 此外, 熔池内反复熔化和冷却产生的温度梯度会引起不均匀的热应力, 从而导致试样中产生微裂纹 (图 1b), 并且微裂纹扩展方向大都沿着垂直于扫描方向, 这可能是因为 AlCoCrCuFeNi 高熵合金对裂纹较为敏感^[13-14]。图 1b 和 1c 分别为选区激光熔化高熵合金的纵向截面显微组织形貌, 图 1d 为水平截面形貌。显微组织形貌由非平衡异质结构组成, 包含长直柱状枝晶和等轴胞晶结构, 熔合边界用白色虚线标记。相邻层和相邻激光扫描轨迹之间的边界呈良好的冶金结合, 表明成形试件具有良好的抗载荷能力。高斯光束加热熔化导致熔池呈半球形, 从熔池边界的局部放大图可以看出, 熔池边界内外两侧的显微组织明显不同, 熔池内侧为几乎垂直于边界外延生长的柱状枝晶, 而外侧则变成等轴胞晶。从图 1d 可以发现, 水平截面上有明显的激光扫描轨迹。由于扫描搭接产生重熔效应, 因此产生了等轴枝晶, 此外, 扫描轨迹边缘区域较高的温度梯度导致枝晶外延生长, 因此也生成了柱状枝晶。整体来看, 枝晶生长方向是杂乱无序的, 这是因为马兰戈尼效应导致熔池内热流方向不同, 从而引起枝晶沿不同热流方向生长。

2.2 选区激光熔化高熵合金的高温氧化行为分析

图 2 为选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金在 800、1000 和 1200 °C 下的高温氧化动力学曲线。在 3 种温度下, 高熵合金的氧化动力学曲线具有类似的演变趋势, 随着氧

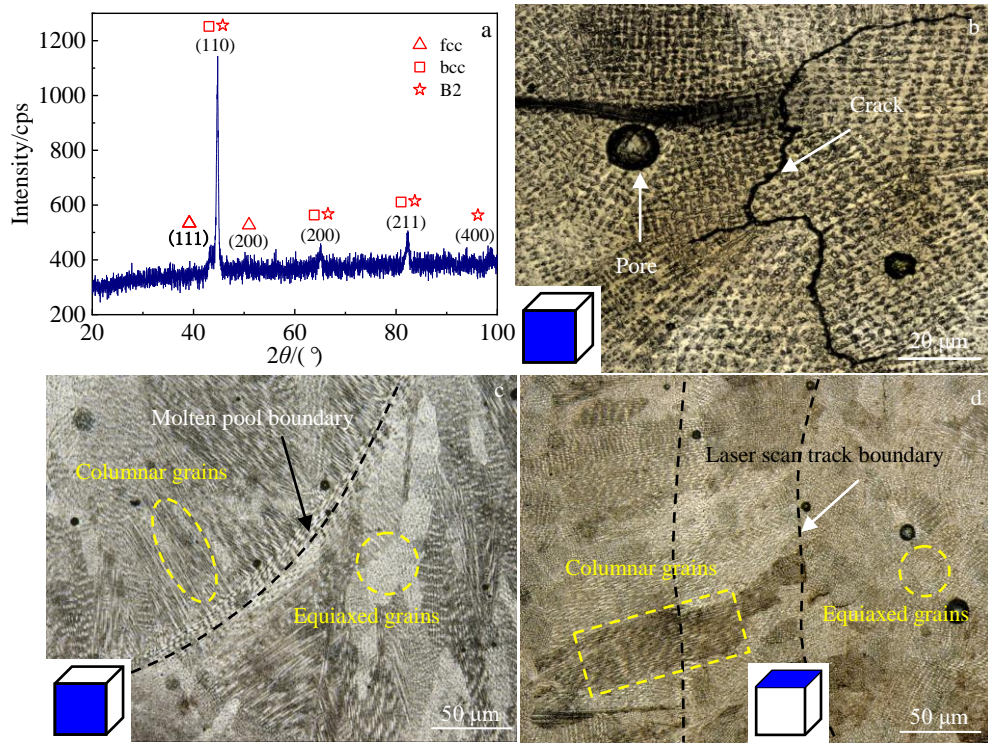


图 1 选区激光熔化高熵合金的 XRD 图谱和显微组织

Fig.1 XRD pattern (a) and microstructures (b-d) of high-entropy alloys prepared by SLM: (b, c) cross section and (d) horizontal section

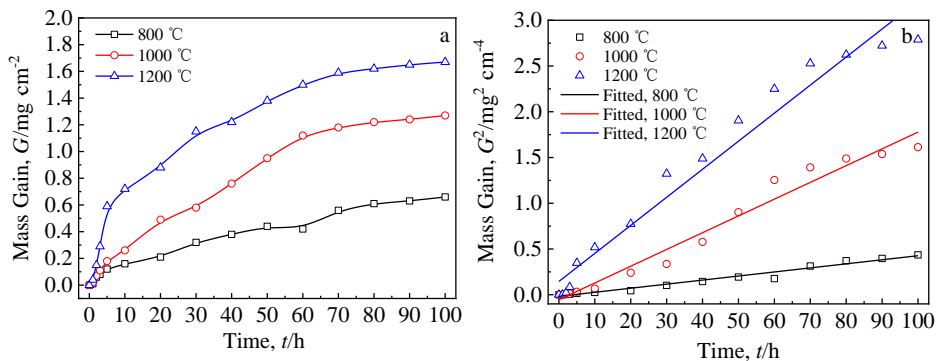


图 2 选区激光融化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金在不同温度下的高温氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation mass gain ($G-t$) (a) and oxidation kinetics (G^2-t) (b) curves of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys prepared by SLM at different temperatures

化时间的延长, 氧化物增重逐渐提高, 在前 50 h 内, 高熵合金的氧化物持续增重, 随后逐渐平缓, 经 100 h 的氧化试验后, 800、1000 和 1200 °C 下的氧化物增重分别为 0.66、1.27 和 1.67 mg/cm², 氧化动力学曲线基本符合抛物线定律。基于高温氧化动力学表达式^[15]:

$$G^2 = K_p t + C \quad (1)$$

式中, K_p 为氧化速率常数, t 为氧化时间, C 为常数。根据图 2a 中的数据, 绘制 G^2 与 t 的关系如图 2b 所示, 通过线性拟合所获得的直线斜率即为 K_p , 如表 1 所示, 在 800 °C 时, $K_p < 0.01$, 属于完全抗氧化, 当温度提高到 1000 和 1200 °C, $0.01 < K_p < 1$, 属于抗氧

化, 但是在所有温度下, 氧化增重均小于 2 mg/cm², 表明选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金具有良好的抗氧化性能^[16]。

图 3 为选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金高温

表 1 选区激光熔化成形 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的氧化速率
Table 1 Oxidation rate of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy fabricated by SLM

Temperature/°C	800	1000	1200
K_p /mg cm ⁻² h ⁻¹	0.004 44	0.018 32	0.030 65

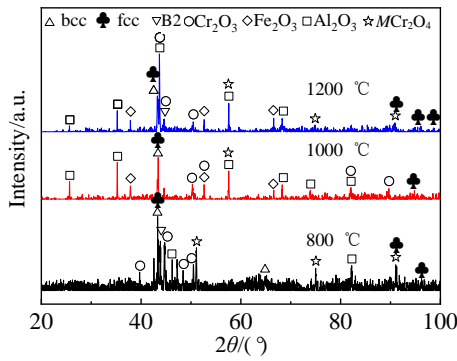


图 3 选区激光熔化的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金高温氧化 100 h 后表面氧化层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of surface oxide layer of selective laser melted AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy after high-temperature oxidation for 100 h

氧化 100 h 后表面氧化层的 XRD 图谱。氧化层内部的主要金属元素包括 Fe、Cr 和 Al。在 800 °C 下，氧化层主要由 Cr₂O₃、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 FeCr₂O₄ 组成，但是由于氧化速率较低，所有氧化膜较薄并且不连续致密，因此 XRD 图谱出现了高熵合金基体中的 bcc、B2 相和少量的 fcc 相衍射峰。当温度升高到 1000 和 1200 °C 时，氧化产物的衍射峰明显增强，表明生成的氧化物含量提高，氧化膜厚度增加且更致密。此外，在高温下高熵合金表面

还发生了相变，产生了 fcc 相，这是因为在氧化膜中生成了大量的 Al₂O₃，消耗了大量的 Al 元素，Al 元素可以使高熵合金的 bcc 相保持良好的稳定性，因此，在高温下发生 bcc 相向 fcc 相转变是一种合理的现象^[17]。在 3 种温度下，高熵合金表面氧化膜中均产生了 MCr₂O₄ (M: Fe、Ni 和 Co) 尖晶石相。

图 4 为选区激光熔化的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金高温氧化 100 h 后的表面形貌，并对氧化膜进行了 EDS 成分分析 (表 2)。在 3 种不同的温度下，与原始的高熵合金表面相比，经过高温氧化后，表面发生了明显的变化，并且在不同温度下的氧化形貌也明显不同。如图 4a1 所示，经 800 °C 高温氧化后，表面产生了大量的氧化物碎片粘附在基体上，EDS 分析结果表明，氧化膜的主要元素为 O 和 Al；局部放大图 4a2 显示，氧化膜呈现褶皱的形态，并且表面分布着大量白色团聚的氧化物，其主要成分为富集 Al、Cr 和 Fe 的氧化物，根据 XRD 结果可知，为 Al₂O₃、Cr₂O₃ 和 MCr₂O₄ 混合物。当氧化温度达到 1000 °C 时，高熵合金表面氧化膜出现了明显的凸起和褶皱，形成了大量均布的网状氧化物颗粒，氧化膜较为致密，仅在局部放大图 (图 4b2) 中发现了少量的空洞和裂纹，表明这些颗粒状氧化物在 1000 °C 氧化过程中会聚结形成连续的氧化层。虽然氧化层形态呈现少量的气孔和裂纹，会削弱抗氧化性，但较为致密的氧化层可以有效地保护表面免受进一步氧

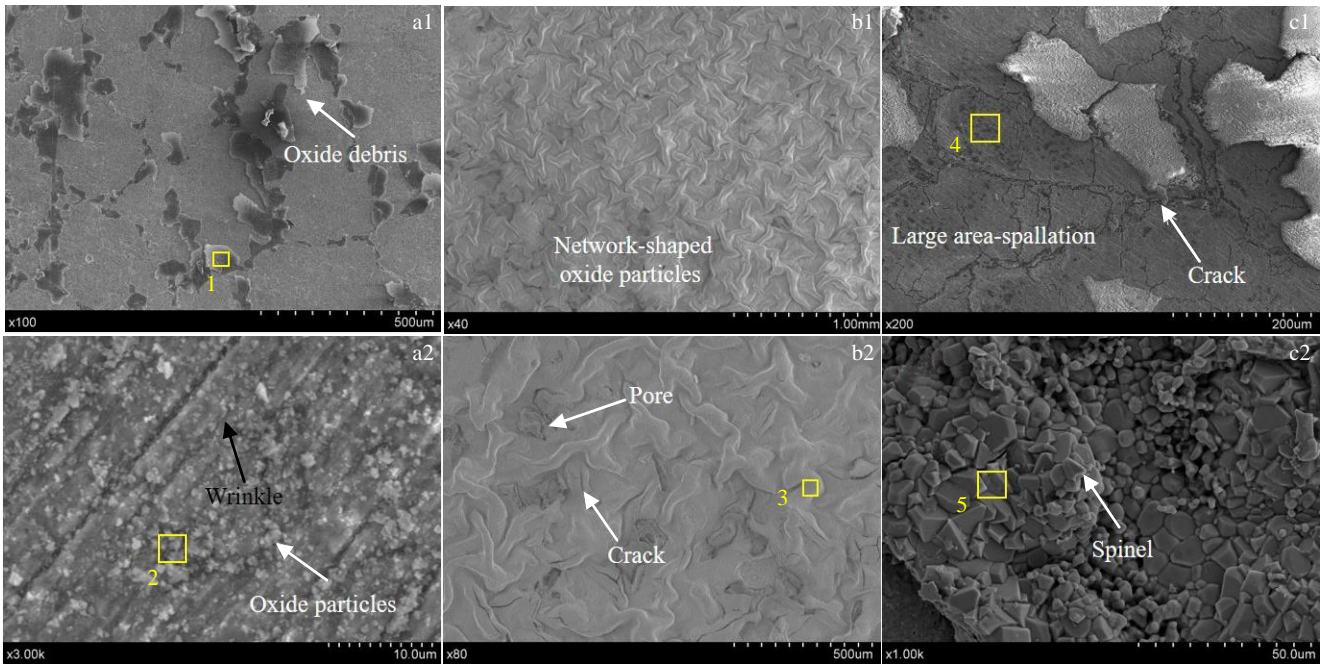


图 4 选区激光熔化的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金高温氧化 100 h 后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of selective laser melted AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy after high-temperature oxidation for 100 h: (a1, a2) 800 °C, (b1, b2) 1000 °C, and (c1, c2) 1200 °C

表 2 图 4 中不同区域的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of different regions in Fig.4 (at%)

Region	O	Al	Cr	Fe	Co	Cu	Ni
1	42.93	39.71	4.01	4.68	5.05	1.92	1.80
2	35.35	20.65	19.84	8.62	5.02	5.20	5.32
3	47.35	38.61	0.64	3.35	4.18	3.64	2.23
4	13.65	10.26	18.64	20.86	19.84	10.32	6.43
5	32.65	16.84	21.94	8.43	11.86	1.96	6.32

化^[18]。EDS 分析结果表明, 网状氧化物颗粒为富集 Al 的氧化物, 结合 XRD 分析结果, 可以确定颗粒为 Al₂O₃, 其具有良好热力学稳定性, 可以最大限度抑制离子在氧化膜中传输^[19]。在 1200 °C 下氧化后, 高熵合金表面疏松、出现了大面积的剥落, 氧化膜结构被明显破坏, 连续均匀的氧化膜消失, 在氧化膜剥落区域没有发现明显的新氧化膜, 并且出现了大量的裂纹, 说明氧化行为明显加剧, 图 4c1 中区域 4 的 EDS 分析结果表明, 该区域的 O 含量降低, Al 元素由于高温氧化的消耗, 含量也比较低, 氧化膜剥落导致基体裸露在空气中, 所以 Co、Cr、Fe 3 种元素的氧化物含量较高。在局部放大图(图 4c2)中出现大量的尖晶石氧化物。上述结果发现, 在 3 种温度下进行高温氧化, Al₂O₃ 是主要氧化物, 而 Cr₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的含量比较低, 该现象与金属元素的化学活泼性相矛盾, 其原因主要是因为二者的热力学稳定性较差, 在高温下容易分解并以蒸气的形式挥发^[20]。此外, 高熵合金的固溶效应导致其与纯金属的氧化行为存在差异。对于纯金属, 氧化产物的主要控制因素与元素化学活泼性密切相关, 本研究中的高熵合金由简单固溶体构成, 6 种金属元素以

等原子比的形式配制, 高温氧化过程的主导因素不再是元素与氧气反应的难易程度, 而是金属离子在晶格中的扩散速率^[21]。AlCoCrCuFeNi 高熵合金中 Al 的原子尺寸最大, 在晶格中的迁移具有更大的势垒, 需要更高的激活能。因此, 能够促进在高温下形成致密的 Al₂O₃ 保护膜来防止基体发生进一步氧化^[22]。

为了进一步研究选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的高温氧化行为, 对 100 h 氧化试样的截面进行观察, 如图 5 所示。由图中可以发现, 氧化横截面包含 3 个部分, 包括氧化膜、扩散层和基体, 氧化膜的 EDS 分析结果列于表 3。在 800 °C 下, 高熵合金基体表面覆盖了一层较为疏松的薄氧化膜, 并且由不同的氧化物构成, 根据 EDS 结果表明, 表面生成了 Cr₂O₃ 和少量的 MCr₂O₄ 尖晶石氧化物(图 5a 中区域 1), 氧化层中的灰色区域为 Al 和 O 元素含量较高的 Al₂O₃(图 5a 中区域 2), 从而提升高熵合金的抗氧化性能。高熵合金的晶格畸变效应导致金属元素的扩散系数低于传统合金, 由于 Cr、Fe、Co 和 Ni 的浓度相等, 在生成 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 后迅速又产生了 NiO、CoO 和 FeO, 最终通过 MO (M: Fe、Ni 和 Co) 和 Cr₂O₃ 反应生成尖晶石 MCr₂O₄。在氧化膜下方出现了空洞结构, 并且随着温度的升高, 空洞的数量增加, 为元素持续扩散提供了通道, 对空洞区域(图 5c 中区域 7)进行了 EDS 检测, 发现该区域的 Al 含量极低, 表明氧化过程中 Al 元素反应剧烈, 大量的 Al 元素向外扩散导致基体中靠近氧化膜的区域出现空洞, 并且 Al 元素被耗尽。随着氧化温度的升高, 氧化膜的厚度也随之增加, 通过 EDS 分析, 氧化膜的构成依然为 Cr₂O₃、Al₂O₃ 和 MCr₂O₄ 混合氧化物, 这与 XRD 的分析结果一致。此外, 氧化膜、扩散层和基体中出现了裂纹, O 和活性元素将分别向内和向外扩散, 加剧氧化反应, 随着氧化时间的延长, 最外层的 Cr₂O₃ 颗粒不断长大, 在热应力的作用下发生剥落^[23]。

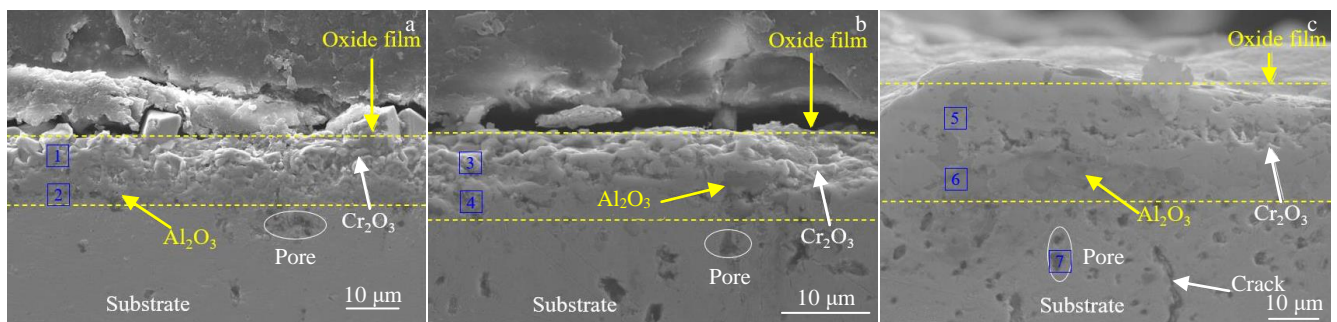


图 5 选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金高温氧化 100 h 后横截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of selective laser melted AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy after high-temperature oxidation for 100 h: (a) 800 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1200 °C

表 3 图 5 中不同区域的 EDS 成分分析

Table 3 EDS analysis results of different regions in Fig.5 (at%)

Region	O	Al	Cr	Fe	Co	Cu	Ni
1	37.61	18.61	29.85	9.35	1.84	1.33	1.41
2	40.62	34.61	11.32	7.31	1.24	2.31	2.59
3	41.61	11.32	37.68	3.81	1.27	2.52	1.79
4	38.39	31.86	12.37	4.91	2.51	1.82	6.32
5	42.81	16.84	28.71	2.81	3.42	1.61	3.80
6	43.92	32.67	13.92	4.62	1.53	1.21	1.13
7	0.26	3.67	18.64	21.97	20.61	17.94	16.91

3 结 论

1) 选区激光熔化成形 AlCoCrCuFeNi 高熵合金主要包含 bcc 相、bcc/B2 相和少量的 fcc 相, 显微组织为长直柱状枝晶和等轴胞晶结构组成的非平衡异质结构, 尽管致密性较高, 但依然出现少量的微裂纹和气孔。

2) AlCoCrCuFeNi 高熵合金在 800、1000 和 1200 °C 3 种温度下的氧化动力学曲线近似遵循抛物线定律, 氧化物增重随着氧化时间的延长而逐渐提高, 并且温度越高, 氧化增重越明显, 根据氧化动力学曲线分析获得的氧化速率常数, 阐明了选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金具有良好的抗氧化性能。

3) 高熵合金氧化膜厚度随着温度的升高而增大, 氧化膜主要成分为 Cr₂O₃、Al₂O₃ 和 MCr₂O₄ 尖晶石混合氧化物, 固溶效应对于氧化物的形成和成分具有重要的作用。氧化膜中的气孔和裂纹会削弱抗氧化性, 但较为致密的氧化膜可以有效地保护基体免受进一步氧化。

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] Jiang Mingming(姜明明), Sun Shufeng(孙树峰), Wang Jin(王津) *et al.* *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2022, 50(3): 18
- [3] Su Chuanchu(苏传出), Chen Xizhang(陈希章), Kononov S *et al.* *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2022, 50(3): 43
- [4] George E P, Raabe D, Ritchie R O. *Nature Reviews Materials*[J], 2019, 4: 515
- [5] Yang S F, Liu Z L, Pi J H. *Materials Letters*[J], 2019, 261:

127 004

- [6] Tong Z P, Ren X D, Jiao J F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 785: 1144
- [7] Joseph J, Stanford N, Hodgson P *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 129: 30
- [8] Zhou P F, Xiao D H, Wu Z *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 739: 86
- [9] Kim J, Wakai A, Moridi A. *Journal of Materials Research*[J], 2020, 35: 1963
- [10] Dąbrowa J, Cieślak G, Stygar M *et al.* *Intermetallics*[J], 2017, 84: 52
- [11] Chen L J, Zhou Z, Tan Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 845
- [12] Manzoni A M, Glatzel U. *Materials Characterization*[J], 2018, 147: 512
- [13] Luo S C, Gao P, Yu H C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 771: 387
- [14] 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): 1
- [15] Zhao Ruifeng(赵瑞锋), Ren Bo(任波), Chen Haijun(陈海军) *et al.* *Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2021, 41(9): 1063
- [16] Chen X, Sui Y W, Qi J Q *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2017, 32(11): 2109
- [17] Jin B Q, Zhang N N, Yu H S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 328
- [18] Tong Z P, Liu H L, Jiao J F *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2020, 130: 106 326
- [19] Wu Bo(吴波), Zhao Chunfeng(赵春风), Yang Shangjin(杨上金) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(12): 3228
- [20] Moghaddam A O, Shaburova N A, Sudarikov M V *et al.* *Vacuum*[J], 2021, 192: 110 412
- [21] Cho F Y, Tung S W, Ouyang F Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 278: 125 678
- [22] Liu Yong(刘勇), Zhu Jingchuan(朱景川), Zhao Xiaoliang(赵晓亮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(9): 2743
- [23] Hou Lili(侯丽丽), Guo Qiang(郭强), Gao Yuyu(高雨雨) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(9): 3342

High-Temperature Oxidation Behavior of AlCoCrCuFeNi High-Entropy Alloys Prepared by Selective Laser Melting

Wang Yonggang¹, Liu Hejian¹, Dong Yijun¹, Zhou Song², Wang Lei³, Zhi Shanjie¹, Li Dongya¹, Wang Shuang¹

(1. Applied Technology College of Soochow University, Suzhou 215325, China)

(2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(3. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys (HEAs) were prepared by selective laser melting (SLM). The microstructure and high-temperature oxidation behavior at 800, 1000 and 1200 °C were studied. The phase composition and morphological characteristics of the oxide film were analyzed by XRD and SEM. The results indicate that the prepared AlCoCrCuFeNi HEAs mainly contain bcc phase, bcc/B2 phase and a small amount of fcc phase, and the microstructure is a non-equilibrium heterostructure composed of long straight columnar dendrite and equiaxed cell structures. The HEAs have good oxidation resistance at different temperatures. The oxidation kinetics curves basically follow the parabolic law. The oxidation rate exhibits a clear dependence on temperature, which increases with the increase in temperature, and obvious voids and cracks appear in the oxide films, which provide channels for diffusion of elements to aggravate the oxidation reaction; as a result, the oxide film peeling becomes more and more serious. The main components of the oxide films are Cr₂O₃, Al₂O₃ and spinel MCr₂O₄ mixed oxides. The denser oxide film can effectively inhibit the matrix from being further oxidized and improve the anti-oxidation properties of SLMed HEAs.

Key words: high-entropy alloys; selective laser melting; high-temperature oxidation; oxidation kinetics; oxide film

Corresponding author: Zhou Song, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Electrical Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89728640, E-mail: zhousong@sau.edu.cn