

# 激光熔化沉积 CrCoNi 中熵合金的热腐蚀性能

王勇刚<sup>1,2</sup>, 刘和剑<sup>1</sup>, 王传洋<sup>2</sup>, 王磊<sup>3</sup>, 钱润东<sup>2</sup>, 李东亚<sup>1</sup>, 董逸君<sup>1</sup>

(1. 苏州大学应用技术学院, 江苏苏州 215325; 2. 苏州大学机电工程学院, 江苏苏州 215137; 3. 苏州科技大学机械工程学院, 江苏苏州 215009)

**摘要:** 针对激光熔化沉积制备的 CrCoNi 中熵合金进行了热腐蚀性能研究, 解决了温度对中熵合金热腐蚀动力学、腐蚀形貌及产物影响规律的问题, 得到了以下结果: 成形合金的物相为 FCC 相, 试样中包含少量的气孔和裂纹, 显微组织为等轴胞状和柱状的混合枝晶亚结构。在 700、900、1 100 °C 3 种温度下热腐蚀速率  $k_p$  分别为  $3.920\ 37 \times 10^{-4}$ 、0.002 36、0.005 49  $\text{mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ , 热腐蚀动力学曲线基本遵循抛物线定律。热腐蚀层产物为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及少量的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  尖晶石物相。在挥发性氯气和热应力共同作用下, 腐蚀层会发生破坏剥落。研究结果对促进激光熔化沉积中熵合金在高温结构件领域的应用具有理论价值。

**关键词:** 机械工程; 激光熔化沉积; CrCoNi 中熵合金; 热腐蚀; 腐蚀动力学

**中图分类号:** TG139 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2025)05-1544-08

**DOI:** 10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20231069

## Hot corrosion behaviors of CrCoNi medium entropy alloy by laser melting deposition

WANG Yong-gang<sup>1,2</sup>, LIU He-jian<sup>1</sup>, WANG Chuan-yang<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>3</sup>,  
QIAN Run-dong<sup>2</sup>, LI Dong-ya<sup>1</sup>, DONG Yi-jun<sup>1</sup>

(1. Applied Technology College of Soochow University, Suzhou 215325, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Soochow University, Suzhou 215137, China; 3. College of Mechanical Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** This work focuses on the hot corrosion performances of CrCoNi medium entropy alloy (MEA) prepared by laser melting deposition (LMD), and solves the problem that affecting laws of temperature on the hot corrosion kinetics, corrosion morphology and product of MEA. The following results are obtained: the phase of the formed alloy is FCC phase, and the sample contains a small amount of pores and cracks. The microstructure is a mixed dendritic substructure of equiaxed cell and column dendrites. The hot corrosion rates  $k_p$  at three temperatures of 700, 900 and 1 100 °C are  $3.920\ 37 \times 10^{-4}$ , 0.002 36, and 0.005 49  $\text{mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ , respectively. The hot corrosion rate increases with the increase of temperature at three different temperatures, and the hot corrosion kinetics curve basically follows the parabolic law; The corrosion layer products are  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and a small amount of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinel phases. Under the

收稿日期: 2023-10-09.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51775355, 52105157); 江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX24\_3299); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(24KJD460006); 昆山市科技社团能力提升项目(昆科协[2025]7号).

作者简介: 王勇刚(1990-), 男, 讲师, 博士研究生. 研究方向: 激光增材制造技术. E-mail: wangyonggang@suda.edu.cn

combined action of volatile chlorine gas and thermal stress, the corrosion layer will undergo damage and peeling. The research results have theoretical value for promoting the application of LMD-prepared MEA in high-temperature structural components.

**Key words:** mechanical engineering; laser melting deposition; CrCoNi medium entropy alloy; hot corrosion; corrosion kinetics

## 0 引言

多主元合金,包括高熵合金(High-entropy alloys, HEAs)和中熵合金(Medium-entropy alloys, MEAs)。作为一类新型的先进结构材料,多主元元素之间的相互作用产生了“四大核心效应”,包括高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应<sup>[1]</sup>,导致多主元合金倾向于形成简单的固溶体而非复杂的金属间相<sup>[2]</sup>,并且严重的晶格畸变会提升性能<sup>[3]</sup>。此外,原子的缓慢扩散延缓了相变行为进而获得了良好的热稳定性<sup>[4,5]</sup>。其中,CrCoNi MEA具有优异的强度、疲劳性能、热稳定性和断裂韧性<sup>[6]</sup>,有望成为新一代航空航天、汽轮机和核工业等极端服役环境下的高温结构材料<sup>[7]</sup>。

中熵合金的制备方法包括电弧熔炼、粉末冶金及增材制造。与传统方法相比,激光熔化沉积(Laser melting deposition, LMD)增材制造,具有柔性化程度高,可实现大尺寸复杂构件近净成形,并且激光增材制造过程中的极速凝固特性,使成形组织明显细化,从而综合性能明显提高<sup>[8]</sup>。Feng等<sup>[9]</sup>采用激光熔化沉积技术制备了CrCoNi MEA涂层,研究了涂层在3.5 wt% NaCl和0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的腐蚀性能。结果表明,与SS304不锈钢相比,涂层的抗腐蚀性能明显提升。在重大装备高性能服役需求的驱动下,未来热端部件的服役温度更高,例如常规航空发动机热端部件的服役温度高达700~1 100 °C,覆盖在构件表面的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等盐污染物会引起热腐蚀,加速材料表面发生氧化,进而降低合金的性能。因此,除良好的力学性能外,对材料的抗热腐蚀性能提出了更高的要求。Adomako等<sup>[10]</sup>、Agustianingrum等<sup>[11]</sup>和Stephan等<sup>[12]</sup>学者已经对传统工艺制备CrCoNi MEA的高温氧化行为进行了较为系统的研究,但是有关激光增材制造CrCoNi MEA的热腐蚀行为的研究还鲜有报道,激光增材制造过程中的极速熔化和凝固特性,会导致

显微组织明显区别于传统方法制备的合金,进而影响热腐蚀行为。

本文采用LMD成形CrCoNi MEA,系统分析成形试样的显微组织、元素分布和物相组成,在合金表面涂覆NaCl熔盐,重点研究700、900、1 100 °C下LMD成形CrCoNi MEA的热腐蚀行为,探究温度对热腐蚀动力学和热腐蚀产物的影响,为激光熔化沉积制造中熵合金的高温应用提供理论与技术指导。

## 1 材料与方法

选择等原子比CrCoNi MEA气雾化预合金粉末作为激光熔化沉积实验的原材料,各元素的含量(at%)分别为:Cr-33.8、Co-32.9、Ni-33.3。粉末的粒径范围为45~115 μm,平均尺寸为86 μm。选用100 mm×100 mm×15 mm的块体316 L不锈钢为基材,在激光熔化沉积实验之前,采用砂纸打磨,并进行超声清洗。

采用配备YLS-2000光纤激光器的五轴联动激光加工系统进行激光熔化沉积实验,保护气体和粉末载气均为氮气。经过前期的探索试验,确定激光熔化沉积的最佳工艺参数为:激光功率850 W,光斑直径2 mm,激光扫描速度10 mm/s,送粉量14 g/min。沉积试样的尺寸为50 mm×50 mm×10 mm。

采用电火花线切割将激光熔化沉积CrCoNi MEA从基材上转移,并沿着沉积方向进行切割,获取沉积试样的横截面。利用标准金相制样方法对试样进行镶嵌、打磨、抛光和超声清洗,配制100 ml C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O-100 ml HCl-5 g CuCl<sub>2</sub>混合溶液对试样进行金相腐蚀。采用配备了能谱仪(Energy-dispersive spectrometry, EDS)的扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)对试样的显微组织进行观测,并分析元素分布情况。采用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)分析试样的物相组成。

采用涂盐法将NaCl熔盐均匀地涂覆在

LMD 成形试样的表面,每次涂覆的含量为 0.8~1 mg/cm<sup>2</sup>,待试样表面熔盐烘干后将试样置于坩埚中。采用箱式电炉进行热腐蚀试验,热腐蚀温度设置为 700、900、1 100 °C,热腐蚀时间为 100 h。采用不连续称重法获得热腐蚀动力学曲线,每间隔 10 h 将试样从电阻炉中取出,采用精度为 1×10<sup>-4</sup> g 的天平进行称重,然后再次涂盐并继续进行热腐蚀试验,单位面积的热腐蚀增重  $M$  的计算公式如下:

$$M = \frac{m_2 - m_1}{s} \quad (1)$$

式中: $m_1$ 和 $m_2$ 分别为热腐蚀前后试样的质量,g; $s$ 为试样的表面积,mm<sup>2</sup>。

热腐蚀试验后,采用 SEM 观测热腐蚀试样的表面及横截面形貌,采用 XRD 分析热腐蚀层的物相组成。

## 2 结果与分析

### 2.1 激光熔化沉积中合金的物相组成及显微组织

原始粉末和激光熔化沉积试样的 XRD 分析结果,如图 1 所示。

在原始粉末和 LMD 成形试样中检测到(111)(200)(220)和(311)衍射峰,表明二者的晶体结构仅由 FCC 构成。但是与原始粉末相比,LMD 成形试样的(111)衍射峰强度较强,而(200)衍射峰强度较弱,说明成形合金中形成了各向异性的织构<sup>[9]</sup>。粉末的晶格参数为 3.553Å,而成形合金的晶格参数则降低到 3.531Å。

将激光熔化沉积试样沿着沉积方向切割,获

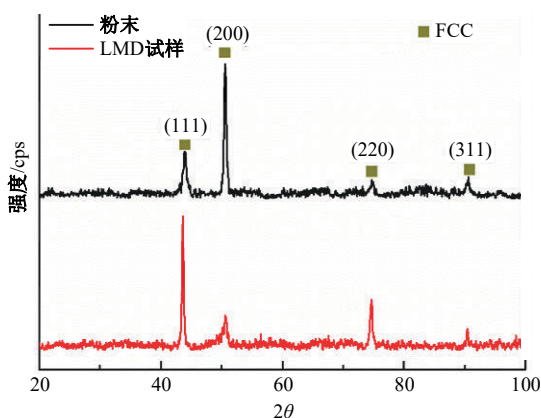


图 1 CrCoNi MEA 粉末及 LMD 成形试样的 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD analysis results of CrCoNi MEA powders and LMD-fabricated specimens

取纵向横截面,取纵向横截面的中上部区域进行 SEM 检测。图 2 为 LMD 成形试样横截面的显微组织。如图 2(a)所示,从单个熔池形貌中可以发现,由于 LMD 的冷却速度极快,在单个熔池中形成了细晶。在熔池的顶部区域生成等轴亚晶(图 2(a1)),等轴亚晶和柱状亚晶的混合组织出现在中间及与层间结合区域(图 2(a2))。这是因为熔池底部的温度梯度最大,而顶部的生长速率最大,从熔池底部到顶部的组织过冷度逐渐降低,因此,出现从柱状晶粒到等轴晶粒的转变。此外,柱状晶从熔池底部沿着垂直于熔合线的方向外延生长,并且在熔池中间区域的柱状晶外延生长更显著,这是因为 LMD 过程中主要通过前一沉积层传热散热<sup>[13]</sup>。熔池的整体温度梯度方向垂直于熔合线,并从底部向顶部逐渐减小,因此,平行于温度梯度方向的柱状晶具有更强的生长优势<sup>[14]</sup>。从图 2(b)中可以看出,多层沉积层具有良好的成形质量,仅有少量的孔洞和微裂纹,表明整体致密性优异。层与层之间的熔合线清晰可见,表明层与层之间呈冶金结合<sup>[15]</sup>。此外,大多数柱状晶粒都越过了由等轴亚晶粒组成的熔池边界,并朝熔融轨迹的中心生长,表明晶粒是呈外延生长。在柱状晶粒内部存在混合等轴亚晶粒和柱状亚晶粒(图 2(b)中、右),柱状亚晶粒的长度为数十至数百 μm,宽度为 3~5 μm,等轴亚晶粒的尺寸为 5~10 μm。图 2(c)为图 2(b)右中白色虚线框的 EDS 面扫分析结果,表明 Cr、Co 和 Ni 3 种元素均匀分布,没有明显元素偏析,这是 LMD 过程中极快的冷却速度和重复的退火效应导致的<sup>[16]</sup>。

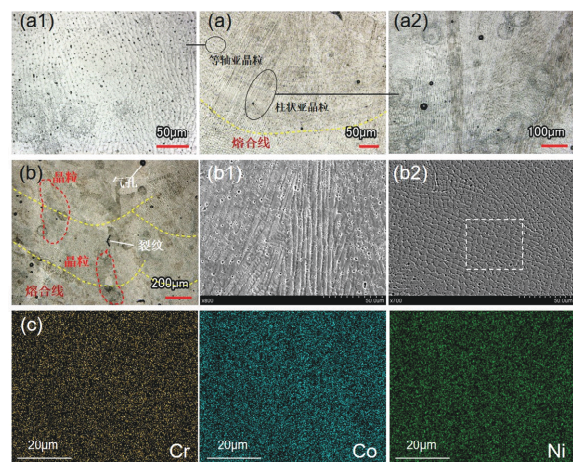
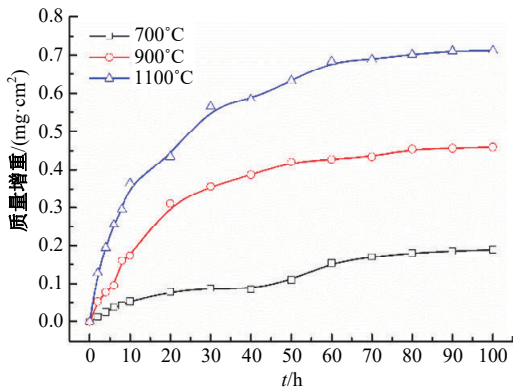


图 2 LMD 成形 CrCoNi MEA 的显微组织

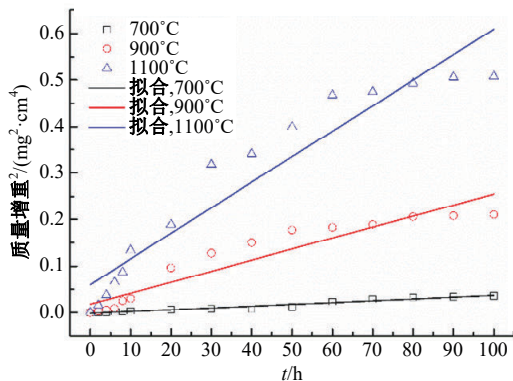
Fig. 2 Microstructure of CrCoNi MEA fabricated by LMD

2.2 激光熔化沉积中熵合金的热腐蚀行为

LMD 成形试样单位面积的质量变化与氧化时间的关系(即热腐蚀动力学曲线)以及抛物线图,如图 3 所示。在 700、900、1 100 °C 下,成形试样的热腐蚀增重均随着氧化时间的延长而增加,并且氧化温度越高,热腐蚀增重越明显。腐蚀动力学曲线包含两个阶段,在 0~10 h 内,所有腐蚀温度下,热腐蚀增重均快速增加,这一快速腐蚀阶段即为初始瞬态氧化,这种腐蚀氧化过程通常也会发生在各种钢和高温合金<sup>[17]</sup>。初始瞬态氧化阶段的化学反应速率高,直接影响合金表面腐蚀物的初步形成。随着高温腐蚀的持续进行,腐蚀产物的形成则由阳离子扩散来控制<sup>[18]</sup>,随后逐渐平缓。经 100 h 的热腐蚀试验后,700、900、1 100 °C 下的腐蚀产物增重分别为 0.19、0.459、0.712 mg/cm<sup>2</sup>。采用抛物线速率定律式(2)<sup>[19]</sup>描述 3 种温度下 LMD 成形试样的热腐蚀动力学。



(a)热腐蚀动力学曲线



(b)抛物线图

图 3 LMD 成形 CrCoNi MEA 的热腐蚀动力学曲线及抛物线图

Fig. 3 Hot corrosion kinetics curves and parabola of CrCoNi MEA fabricated by LMD

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p t \quad (2)$$

式中: $\Delta m$ 为热腐蚀增重; $s$ 为试样的表面积; $k_p$ 为腐蚀速率常数,mg<sup>2</sup>/(cm<sup>4</sup>·h); $t$ 为腐蚀时间。

单位面积热腐蚀增重的平方( $m^2$ )与腐蚀时间( $t$ )的关系如图 3(b)所示,腐蚀速率常数  $k_p$  为  $M^2$  与  $t$  线性拟合回归线的斜率,可以体现合金的抗热腐蚀性能。在 700、900、1100 °C 热腐蚀条件下, $k_p$  分别为  $3.920\ 37 \times 10^{-4}$ 、0.002 36 和 0.005 49 mg<sup>2</sup>/(cm<sup>4</sup>·h)。LMD 成形 CrCoNi MEA 的  $k_p$  值随着温度的升高而增加,热腐蚀动力学曲线基本遵循抛物线定律,热腐蚀过程为阳离子扩散,在 700~1 100 °C 合金的抗热腐蚀性能稳定。

LMD 成形 CrCoNi MEA 表面热腐蚀产物的 XRD 图谱,如图 4 所示。通过与图 1 对比,可以发现,热腐蚀之后,试样表面的物相组成发生明显的变化,不仅保留了原始的 FCC 晶体结构,还出现腐蚀产物。随着热腐蚀温度的升高,腐蚀产物的衍射峰不断增强,而 FCC 相的衍射峰强度减弱,但是在所有的温度下,试样表面均检测到 FCC 相的衍射峰,说明腐蚀层无法屏蔽 X 射线穿透以检测到基体中的主要物相<sup>[20]</sup>。腐蚀产物的主要构成为 Cr 基氧化物,根据衍射峰的强度变化可以判断腐蚀产物的演变情况,每种腐蚀产物峰值强度的变化表明热腐蚀温度对腐蚀产物的形成有明显的影响。在 700 °C 下,腐蚀产物主要为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。当热腐蚀温度提高至 900 °C, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰强度进一步升高,此外还出现了少量的 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和

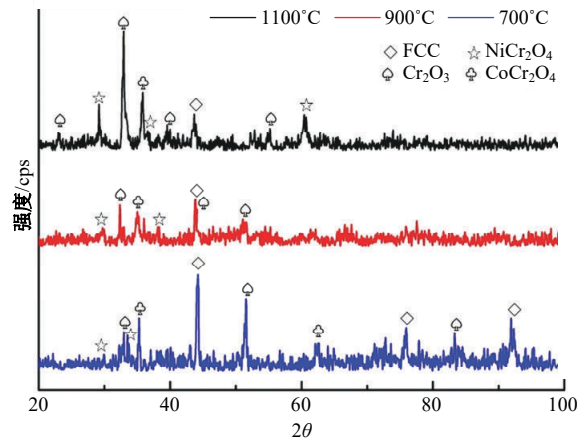


图 4 LMD 成形 CrCoNi MEA 热腐蚀 100h 后表面腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of surface corrosion products of LMD-fabricated CrCoNi MEA after hot corrosion for 100 hours

CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石物相。随着热腐蚀温度进一步升至 1 100 °C, 腐蚀产物中 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石物相含量提高。在 3 种温度下, 腐蚀产物中均包含 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这是因为在中熵合金的 3 种元素中, Cr 的扩散系数明显高于 Co 和 Ni。在腐蚀过程中, Cr 优先向氧化层外部扩散, 在外部形成富集 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的腐蚀层, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是提高抗热腐蚀性能的氧化物, 因为其可以作为良好的钝化层来抑制进一步腐蚀氧化<sup>[21]</sup>。

图 5 为 LMD 成形 CrCoNi MEA 热腐蚀后的表面形貌, 表 1 为图 5 中不同区域的 EDS 分析结果。在较低的热腐蚀温度(700 °C)下, 试样表面的局部区域发生腐蚀氧化, 形成了球状的腐蚀产物, 随着温度的升高, 球状产物则急剧生长并且相互聚集, 然后覆盖在试样表面。图 5(a) 为 700 °C 热腐蚀后的表面形貌, 表面的腐蚀产物分布不均匀, 覆盖着富含 Cr 的氧化物颗粒。部分区域的腐蚀进展较快, 腐蚀产物的尺寸与晶粒近似, 这是因

为氧原子通过晶界快速向内渗透和合金内部阳离子快速向外扩散, 二者发生反应产生的腐蚀物<sup>[22]</sup>。此外, 由于热应力的作用, 腐蚀层中还出现了明显的裂纹, 并且部分区域还出现了多孔状结构。经过长时间持续的腐蚀后, 多孔状结构将相互连接形成裂纹, 这些裂纹将导致腐蚀氧化层剥落, 因此表面还残留着氧化物碎片。通过局部放大图(图 5(a2))可以发现, 大量的球形结节氧化物分布在腐蚀表面, 这些结节氧化物结构致密, EDS(区域 I)和 XRD(图 4)的结果表明, 腐蚀产物的主要成分为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物层可以有效缓解大面积剥落。随着腐蚀温度的升高, 这些结节将演化为尖晶石氧化物(图 5(b2)(c2))。当热腐蚀温度提升到 900 °C, 如图 5(b) 所示, 富含 Cr 的氧化物颗粒继续生长, 覆盖面积扩大, 腐蚀层表面出现了形状不规则的氧化物颗粒。根据 EDS(区域 II)分析, 可以发现氧化物颗粒的主要成分依然为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。外部腐蚀层出现了脱落现象, 暴露出内部腐蚀层, EDS(区域 III)结果表明, 内部腐蚀层由致密的 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石氧化物组成, 腐蚀氧化物剥落和新的氧化物生长同时发生, 腐蚀层表面产生了氧化孔洞和凹坑。从局部放大图(图 5(b2))可以看到, 内部腐蚀层中部分的结节氧化物转变为尖晶石氧化物, 并且表面呈现出大量的裂纹, 成为后续大面积剥落现象的先兆。同时, 在表面还可以观察到大量的腐蚀氧化物碎片。在 1 100 °C 下热腐蚀后, 表面形态发生了显著变化(图 5(c)), 试样表面腐蚀层疏松, 导致外部腐蚀层大面积的剥落; 根据局部放大图(图 5(c2))可以发现, 在腐蚀表面产生了大量的尖晶石氧化物, 并呈不断向外生长的特征, 根据 EDS(区域 IV)和 XRD(图 4)的结果, 尖晶石氧化物为 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 同时氧化物层中还出现了孔洞, 并且表面的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物颗粒更加疏松且不均匀。这些孔洞是由金属元素直接扩散和化学溶解氧元素导致氧聚集而形成的, 此外, 氧化物晶体生长的不同取向导致一些孔洞在试样内部延伸, 并且难以在短时间内消除<sup>[23]</sup>。

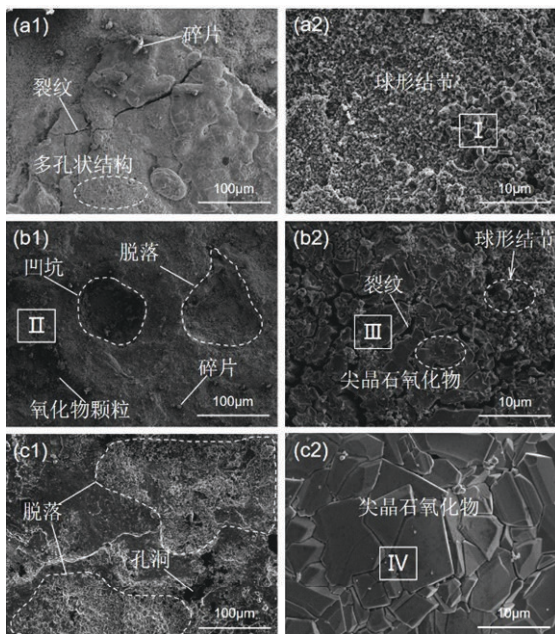


图 5 LMD 成形 CrCoNi MEA 热腐蚀后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of LMD-fabricated CrCoNi MEA after hot corrosion

表 1 图 5 中不同区域的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of different regions in Fig.5 at%

区域	O	Cr	Co	Ni
I	52.93	34.25	7.23	5.59
II	45.75	38.62	5.85	9.78
III	48.56	30.29	3.60	14.67
IV	53.77	16.78	12.56	16.89

图 6 为 LMD 成形 CrCoNi MEA 在不同温度下热腐蚀 100 h 后的横截面形貌图, 表 2 为图 6 中不同区域的 EDS 分析结果。横截面主要由 3 个部分构成, 包括外部腐蚀层、内部腐蚀层和基体。从图 6(a) 可以发现, 经过 700 °C 热腐蚀之后, 合金

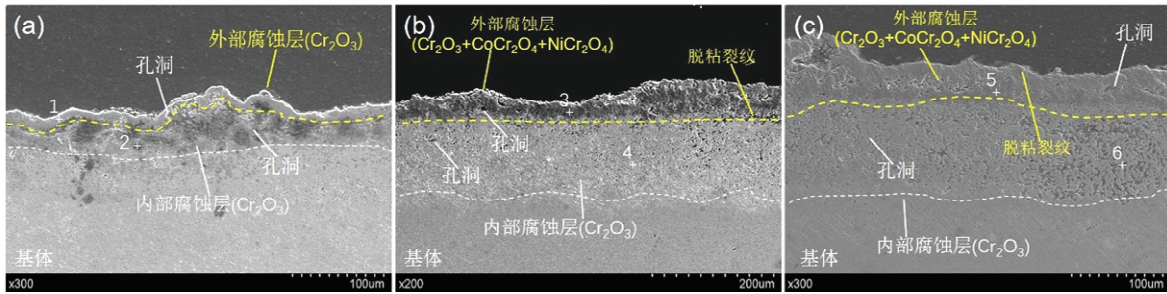


图6 LMD成形CrCoNi MEA热腐蚀100 h后的横截面形貌

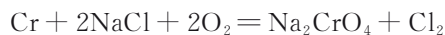
Fig. 6 Cross-sectional morphologies of LMD-fabricated CrCoNi MEA after hot corrosion for 100h

表2 图6中不同区域的EDS分析结果

Table 2 EDS analysis results of different regions in Fig.6

区域	O	Cr	Co	Ni	at%
1	51.38	40.36	3.29	4.97	
2	32.79	6.89	30.96	29.36	
3	38.95	36.24	8.13	16.68	
4	48.32	37.95	7.39	6.34	
5	40.26	23.51	18.61	17.62	
6	45.38	38.61	10.64	5.37	

表面覆盖了近乎连续的腐蚀层,厚度约为25 μm,结构比较完整,外部腐蚀层的表面比较粗糙,与空气之间的界面不均匀。外部和内部腐蚀层的界面结合紧密,内部氧化层的厚度约为外部的4倍,二者内部存在明显的孔隙。根据EDS分析结果(区域1)可知,在腐蚀层的外侧富集了Cr和O两种元素,但是Co和Ni含量较低,结合XRD分析结果(图4),可以判定氧化物为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。区域2富集了Co和Ni,但是该区域又为贫Cr区,说明热腐蚀过程中,试样中发生了Cr的选择性腐蚀氧化,Cr优先向外扩散发生氧化形成富集Cr的氧化物<sup>[24]</sup>。随着热腐蚀的持续进行,氧化层中的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及Cr元素将与熔融的NaCl发生如下反应:



生成具有挥发性的氯气,导致表面腐蚀层发生破坏剥落<sup>[25]</sup>,同时,在高温环境下会加剧试样发生内部腐蚀,内部腐蚀主要沿着枝晶向内部扩展,造成了内部氧化。温度对热腐蚀行为有明显的影响,当热腐蚀温度提高至900℃,如图6(b)所示,外部腐蚀层发生了明显的剥落,这与图5(b)的结果一致。随温度升高,腐蚀层越来越厚,外部和内部的腐蚀层厚度分别为48.214 μm,均大于700℃下的热腐蚀试样,并且枝晶间腐蚀也愈加严重。腐蚀层与基体结合的界面区域已经出现了

脱粘裂纹,此外腐蚀孔洞也愈加密集。EDS结果(区域3)表明,腐蚀层中不仅存在Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而且随着Co和Ni元素的扩散,还形成了少量的CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。内部腐蚀层中出现了明显的孔洞,区域4的EDS结果表明,内部腐蚀层的主要成分依然为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。当腐蚀温度为1100℃时,整体腐蚀氧化层的厚度进一步增加(图6(c)),合金表面被严重腐蚀,表面腐蚀层疏松多孔,说明腐蚀产物与基体的结合强度已经弱化,黏附性差。空气中的氧气以及腐蚀熔盐将通过孔隙和裂纹向试样内部扩散,合金元素与氧元素的接触机会增加,基体将被进一步地腐蚀氧化,腐蚀速率急剧增长<sup>[26]</sup>。结合腐蚀动力学曲线,表明在此条件下,材料的抗热腐蚀性能急剧下降。腐蚀氧化层中的EDS结果(区域5)表明,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量降低,但是CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的含量提高。

根据以上结果可以发现,合金的热腐蚀主要是在熔盐腐蚀的作用下加剧合金的高温氧化。氧化过程主要由阳离子扩散所控制,高扩散系数的Cr离子与氧原子发生反应形成氧化层,并且扩散的阳离子会导致合金表面残留孔隙,为氧和氯的扩散提供了通道,使得腐蚀达到更深的基体区域,导致内部氧化,内部氧化主要是沿着枝晶向内部扩展。此外,腐蚀氧化层中产生的热应力会降低氧化物的黏附性,导致腐蚀氧化层的稳定性降低,发生脱落,所以从图6中可以发现,表面腐蚀氧化层形貌不规则,存在大量的缺陷和剥落现象。

### 3 结论

(1)LMD成形CrCoNi MEA的物相为FCC相,单个熔池中形成了细枝晶结构,在温度梯度的作用下,从熔池底部到顶部的显微组织出现了从柱状枝晶到等轴枝晶的转变;多层沉积层包含少量的气孔和裂纹,显微组织为外延生长的柱状晶

粒,柱状晶粒内部包含等轴胞状和柱状的混合枝晶亚结构,Cr、Co和Ni 3种元素未发生偏析。

(2)在 700、900 和 1 100 °C 温度下,LMD 成形 CrCoNi MEA 的抗热腐蚀性能稳定,热腐蚀动力学曲线基本遵循抛物线定律,热腐蚀增重随着腐蚀时间的延长而增加,温度越高,热腐蚀速率越快;热腐蚀产物主要为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,其具有良好的钝化效应,可有效抑制进一步腐蚀;随着热腐蚀温度的升高,腐蚀层中还生成了  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  尖晶石物相。

(3)热腐蚀过程中,氧原子通过晶界向内渗透和金属阳离子向外扩散生成表面热腐蚀层,热腐蚀层包括外部腐蚀层和内部腐蚀层。腐蚀层中包含明显的孔洞和裂纹,随着温度的升高,腐蚀层越厚,且更加疏松多孔,并且腐蚀层与基体结合区域还产生了脱粘裂纹,在挥发性氯气和热应力共同作用下,表面腐蚀层发生破坏剥落,导致基材进一步发生热腐蚀。

#### 参考文献:

- [1] Jien Y E H. Recent progress in high entropy alloys[J]. *European Journal of Control*, 2006, 31(6): 633-648.
- [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 375: 213-218.
- [3] Okamoto N L, Yuge K, Tanaka K, et al. Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy—a scaling factor to predict solid solution strengthening[J]. *AIP Advances*, 2016, 6(12): 125008.
- [4] Wu Z, Bei H, Otto F, et al. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys[J]. *Intermetallics*, 2014, 46: 131-140.
- [5] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [6] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 10602.
- [7] Zhang R, Zhao S, Ding J, et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy [J]. *Nature*, 2020, 581: 283-287.
- [8] 回丽, 陆家琛, 周松, 等. 热处理对 TC4 钛合金激光双束焊接接头疲劳性能的影响[J]. *吉林大学学报: 工学版*, 2023, 53(1): 105-110.
- [9] Hui Li, Lu Jia-chen, Zhou Song, et al. Effect of heat treatment on fatigue properties of TC4 titanium alloy by laser double beam welded joint[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2023, 53(1): 105-110.
- [9] Feng K, Zhang Y, Li Z, et al. Corrosion properties of laser clad CrCoNi medium entropy alloy coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 397: 126004.
- [10] Adomako N K, Kim J H, Hyun Y T. High-temperature oxidation behaviour of low-entropy alloy to medium-and high-entropy alloys[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 133: 13-26.
- [11] Agustianingrum M P, Lee U, Park N. High-temperature oxidation behaviour of CoCrNi medium-entropy alloy[J]. *Corrosion Science*, 2020, 173: 108755.
- [12] Stephan S C, Schulz W, Schneider M, et al. High-temperature oxidation in dry and humid atmospheres of the equiatomic CrMnFeCoNi and CrCoNi high-and medium-entropy alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 2021, 95: 105-133.
- [13] Piglion A, Dovggy B, Liu C, et al. Printability and microstructure of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Materials Letters*, 2018, 224: 22-25.
- [14] Xue P, Zhu L, Xu P, et al. Research on process optimization and microstructure of CrCoNi medium-entropy alloy formed by laser metal deposition[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 142: 107167.
- [15] 贾玺泉, 徐震霖, 周生璇, 等. 退火温度对激光增材制造 CoCrFeMnNi 高熵合金耐点蚀性能的影响[J]. *表面技术*, 2023, 52(2): 272-281.
- [15] Jia Xi-quan, Xu Zhen-lin, Zhou Sheng-xuan, et al. Effect of annealing temperature on pitting resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(2): 272-281.
- [16] Chew Y, Bi G J, Zhu Z G, et al. Microstructure and enhanced strength of laser aided additive manufactured CoCrFeNiMn high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, 744: 137-144.
- [17] Butler T M, Weaver M L. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674: 229-244.
- [18] Choi Y O, Han J W, Hong H S, et al. Study on the

- corrosion resistance of high strength bolt, nut and washer set (S10T) related to the surface treatment conditions[J]. *Journal of Welding and Joining*, 2018, 36(2): 34-39.
- [19] 张平, 李远田, 张金勇, 等. Si 对 AlCoCrFeNi 高熵合金热腐蚀行为的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(10): 3640-3646.  
Zhang Ping, Li Yuan-tian, Zhang Jin-yong, et al. Effect of Si addition on hot corrosion behavior of Al-CoCrFeNi high entropy alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(10): 3640-3646.
- [20] 胡凯, 刘侠, 张世宏, 等. 氧燃比对 NiCrAlY 涂层的微观结构及其在 KCl 熔盐中热腐蚀行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(6): 1545-1558.  
Hu Kai, Liu Xia, Zhang Shi-hong, et al. Effect of oxygen-fuel ratio on microstructure and hot corrosion behavior of NiCrAlY coatings in KCl molten salt[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(6): 1545-1558.
- [21] Sugimoto K, Seto M, Tanaka S, et al. Corrosion resistance of artificial passivation films of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -NiO formed by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(6): 12221606.
- [22] 王迪, 王栋, 谢光, 等. Pt-Al 涂层对一种镍基单晶高温合金抗热腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2021, 57(6): 780-790.  
Wang Di, Wang Dong, Xie Guang, et al. Influence of Pt-Al coating on hot corrosion resistance behaviors of a Ni-based single-crystal superalloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(6):780-790.
- [23] Jiang D, Li Z, Xu J, et al. High-temperature oxidation behaviors of an equiatomic CrMnFeCoNi high entropy alloy[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32: 104185.
- [24] Wang Y, Zhang M, Jin J, et al. Oxidation behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy after plastic deformation[J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108285.
- [25] Chen L, Lan H, Huang C, et al. Hot corrosion behavior of porous nickel-based alloys containing molybdenum in the presence of NaCl at 750° C[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2017, 79: 245-252.
- [26] Cao J, Zhang J, Hua Y, et al. Microstructure and hot corrosion behavior of the Ni-based superalloy GH202 treated by laser shock processing[J]. *Materials Characterization*, 2017, 125: 67-75.