



选区激光熔化共晶高熵合金凝固行为

苏捷¹, 陈仕奇¹, 丁正阳², 刘彬¹, 刘咏¹

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 厦门五星珑科技有限公司, 厦门 361023)

摘要: 采用选区激光熔化技术(SLM)制备了 $\text{Fe}_{23.3}\text{Co}_{25.1}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{22.6}\text{Ta}_{8.5}\text{Al}_{1.7}$ 共晶高熵合金, 研究了工艺参数对凝固组织演化的影响。结果表明: SLM产生的高过冷度是影响共晶高熵合金组织形态变化的主要因素。通过计算共晶和枝晶生长速率与过冷度的关系, 发现当过冷度 $\Delta T > 129\text{ K}$ 时, 面心立方(FCC)相枝晶的生长速率将超过共晶生长, 共晶高熵合金凝固组织转变为以FCC相为主的枝晶生长。共晶高熵合金FCC相生长的绝对稳定性临界速率约为 850 mm/s , 凝固组织主要通过树枝状生长。SLM工艺特有的热循环特征造成熔池搭接区富Ta, 贫Fe、Cr, 这是由于Ta元素与Fe、Cr较低的混合焓引起凝固时Ta对Fe、Cr的排斥。

关键词: 共晶高熵合金; 选区激光熔化; 竞争生长; 快速凝固

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0658-12

中图分类号: TG139

文献标志码: A

引文格式: 苏捷, 陈仕奇, 丁正阳, 等. 选区激光熔化共晶高熵合金凝固行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 658–669. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42221

SU Jie, CHEN Shi-qi, DING Zheng-yang, et al. Solidification behavior of eutectic high entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 658–669. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42221

高熵合金由于优异的力学、物理和化学性能, 得到了研究者的广泛关注。这类合金的主元一般为4~5种或更多, 但凝固时倾向于形成单相或双相结构, 而不是复杂的金属间化合物^[1]。典型的高熵合金往往会形成面心立方(FCC)或体心立方(BCC)的单相结构, 如 FeCoCrNiMn ^[2]、 HfNbTaTiZr ^[3]。通常, FCC结构的高熵合金塑性好, 但其强度相对较低^[4]; 而BCC结构的高熵合金则表现出相反的趋势^[5]。单相高熵合金存在强度及塑性之间的固有矛盾, 且单相结构的组织调控难度较大, 限制了其在工程结构上的广泛应用。为了解决单相高熵合金力学性能开发的局限性, 卢一平等^[6]结合了FCC和BCC结构高熵合金的优点, 开发出了由FCC和有

序BCC相构成的双相共晶高熵合金 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$, 实现了强度与塑性良好的匹配。

目前, 材料科学家们已经开发出多种共晶高熵合金体系, 如 $\text{CoCrFeNiMo}_{0.8}$ ^[7]、 $\text{CoCrFeNiNb}_{0.45}$ 和 $\text{CoCrFeNiTa}_{0.4}$ ^[8]。这类共晶高熵合金中高熔点金属含量较高, 使得在熔炼制备时易产生铸造缺陷, 而且铸造法制备形状结构复杂的构件有较大的困难。增材制造由于其逐层堆积的特点, 可以不受零件形状结构限制, 实现灵活设计和制备, 是难铸造材料理想的成形方法。同时, 增材制造工艺条件下, 合金的凝固和冷却速度快, 可扩大材料固溶极限和细化显微组织, 对于共晶合金而言, 有利于进一步调控组织形态^[9]。凝固速率是影响共晶合金组织演化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52020105013)

收稿日期: 2021-08-20; 修订日期: 2021-09-13

通信作者: 刘咏, 教授, 博士; 电话: 0731-88879422; E-mail: yonliu@csu.edu.cn

的关键因素。通常,在低凝固速率条件下,共晶合金的显微组织多呈现层片状或棒状^[10-11]。TRIVEDI等^[12]建立了适用于低、高速凝固的共晶生长模型,发现当凝固速率提高时,共晶层片间距将会减小。PAULY等^[13]采用选区激光熔化制备了Al-33Cu共晶合金,发现通过调整激光功率,共晶层片间距可细达40~100 nm。增材制造产生的高凝固速率除了会影响共晶组织的尺度,也会引起溶质截留效应,使得凝固组织偏离平衡态^[14]。BOUSSINOT等^[15]采用选区激光熔化工艺制备了Ni₃Al共晶合金,得到了共晶和胞状两种形态的组织。VIKRAM等^[16]通过直接能量沉积的方式制备了AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金,发现其组织由初生L₁相和共晶结构共同构成。不同种类共晶合金对增材制造工艺的适应性明显不同。为了对共晶合金的组织更好地进行调控,探索增材制造高速凝固条件下,共晶合金的组织演化规律具有重要理论意义。

目前,关于共晶高熵合金增材制造的研究主要集中在工艺参数对合金组织形态变化的影响,对于高熵合金凝固组织演化过程及其形成机理的研究还不够清晰。论文作者前期设计了Fe_{23.3}Co_{25.1}Cr_{18.8}Ni_{22.6}Ta_{8.5}Al_{1.7}共晶高熵合金^[17-18],该合金由FCC和Laves相构成。采用电弧熔炼的方法获得了层片状共晶组织,具有良好的高温强度。进一步采用粉末热挤压工艺使共晶高熵合金形成细小均匀的等轴结构,实现了高强度和高延伸率的结合,其优异的综合力学性能超过了许多镍基高温合金。该共晶高熵合金高强度主要源于纳米析出相的强化作用,高伸长率则受益于细小的等轴Laves相^[18]。选区激光熔化技术产生的高冷却速率,一方面可促使凝固组织形成过饱和固溶体,为析出相调控提供基础;另一方面可以进一步细化组织结构,改善材料的力学性能。因此,本研究通过选区激光熔化制备Fe_{23.3}Co_{25.1}Cr_{18.8}Ni_{22.6}Ta_{8.5}Al_{1.7}共晶高熵合金,分析不同工艺参数下的显微组织变化,并且探究熔池内凝固组织的形成机制。

1 实验

使用高纯度Fe、Co、Cr、Ni、Ta、Al块体作为雾化原料,其具体成分见表1。共晶高熵合金

粉末使用惰性气体雾化设备(英国PSI)制备,雾化介质为氩气,氩气纯度大于99.99%,雾化温度1600 ℃,雾化压力3.5 MPa,制得粉末氧含量(质量分数)小于0.03%。

表1 共晶高熵合金名义成分

Table 1 Nominal composition of eutectic high entropy alloy (mass fraction, %)

Fe	Co	Cr	Ni	Ta	Al
19.5	22.2	14.7	19.9	23	0.7

取粒度分布主要在15~58 μm的粉末作为选区激光熔化的原料,粉末形貌及粒度分布如图1所示。

在WXL-120P智能金属3D打印机上制备选区

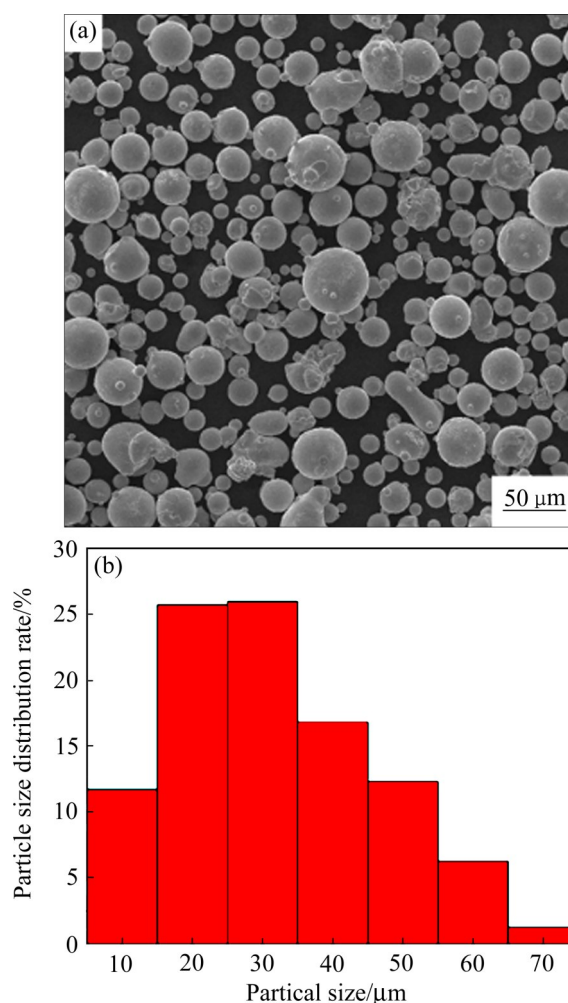


图1 选区激光熔化共晶高熵合金粉末原料形貌及粒度分布

Fig. 1 Morphology(a) and particle size distribution rate(b) of eutectic high entropy alloy powder used for selective laser melting

激光熔化高熵合金块体。激光器最大功率为500 W, 光斑直径50 μm 。打印过程使用氮气保护, 气氮氧含量控制在 3×10^{-4} 以下, 并在基板无预热或预热至200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 使用相同的工艺参数制备了对比样品, 具体打印参数如表2所示。采用交替扫描及带状扫描两种策略, 每层扫描路径旋转 67° 。交替扫描激光路径如图2(a)所示; 带状扫描将每层粉床分为两部分(见图2(b)中A、B区域), 每条带宽500 μm , 两相邻带重合10 μm , 激光先以交替扫描的方式熔化A区域, 再以同样的方式熔化B区域。

表2 选区激光熔化共晶高熵合金的工艺参数

Table 2 SLM parameters for eutectic high entropy alloy

Laser power/ W	Scanning velocity/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Layer thickness/ mm	Hatch spacing/ mm
190–350	400–1400	0.03	0.05–0.12

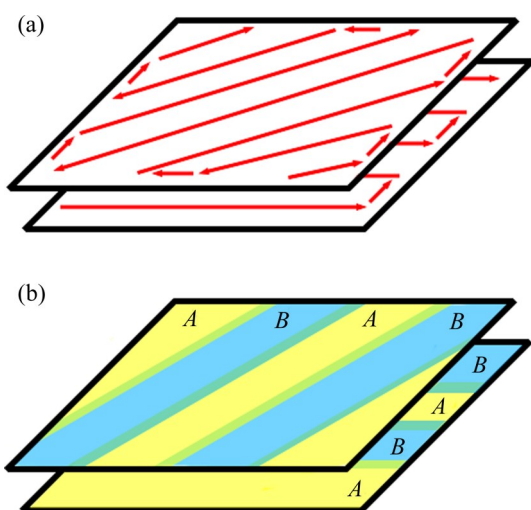


图2 选区激光熔化扫描策略示意图

Fig. 2 Schematic diagram of SLM scanning strategy: (a) Crossing scanning strategy; (b) Band scanning strategy

使用D/max 2550衍射仪分析样品相组成, 扫描速度为8 ($^{\circ}$)/min, 步长0.02。采用FEI Quanta FEG扫描电子显微镜观察样品的微观组织, 样品通过电解抛光处理, 电解液成分为10% HClO_4 +90% CH_3OH (体积分数), 电解电压为30 V, 温度为 -30°C 。使用JXA-8530F场发射电子探针分析样品中成分分布。通过FEI Helios Nanolab G3 UC双束扫描电子显微镜上配置的电子背散射衍射(EBSD)分析样品的晶粒取向及晶粒度。样品经过0.5 μm 金刚石抛光剂抛光后, 再振动抛光1 h。

2 结果分析

2.1 SLM合金的凝固组织

图3所示为粉末原料及SLM块体的物相组成。原始粉末主要由FCC和Laves相组成, 而SLM制备的合金块体以FCC相为主, Laves相含量较少。对于快速凝固工艺, 凝固组织与冷却速率密切相关。但雾化^[19]与SLM^[13]的冷却速率相近, 相组成变化的原因可能是雾化合金液滴多数为均质形核、SLM过程为非均质形核, 同时雾化液滴的小尺寸效应引起再辉现象^[20], 使雾化和SLM制备的样品组织存在差异。

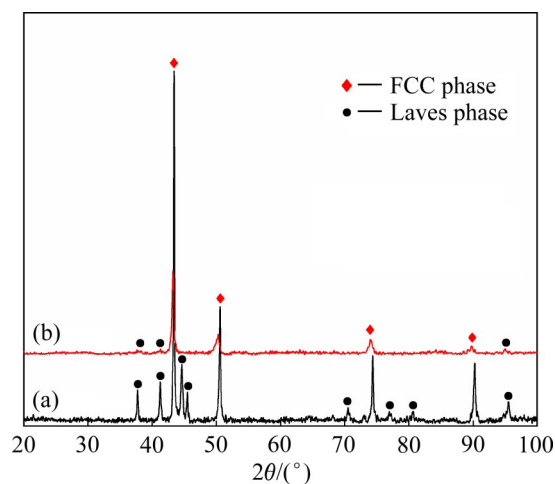


图3 $\text{Fe}_{23.3}\text{Co}_{25.1}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{22.6}\text{Ta}_{8.5}\text{Al}_{1.7}$ 粉末原料与SLM块体XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Fe}_{23.3}\text{Co}_{25.1}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{22.6}\text{Ta}_{8.5}\text{Al}_{1.7}$ powder(a) and SLM sample(b)

图4所示为共晶高熵合金粉末与SLM块体的微观组织。雾化粉末是典型的枝晶和共晶结构, 而SLM块体则呈现出胞状结构。SLM过程的高冷却速率、大温度梯度改变了凝固组织生长方式, 使得组织凝固过程偏离共晶生长, 导致最终凝固组织呈现以柱状FCC相为主, Laves相网状分布的现象。这类网状结构在快速凝固条件制备的双相合金中多有出现, 根据工艺条件不同, 其组织形态可呈现出胞状^[15, 21]或树枝状^[22]。

同时, 在高功率及带状扫描的样品中发现了部分层片状共晶结构, 如图5所示。提高功率或采用带状扫描可以增加能量输入, 高能量输入在一定程度上降低了熔池冷却速率及温度梯度, 使得柱状FCC相生长趋势减弱, 形成了更多共晶组织。

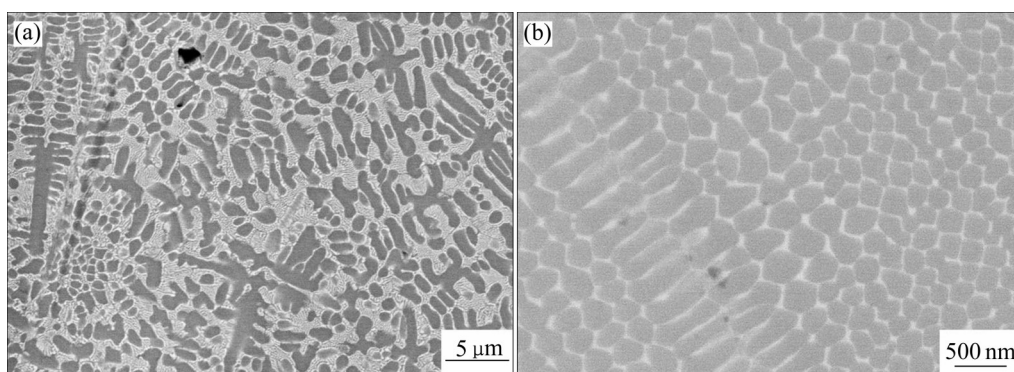


图4 共晶高熵合金的显微组织

Fig. 4 Microstructures of eutectic high entropy alloy: (a) Row powder; (b) SLM sample

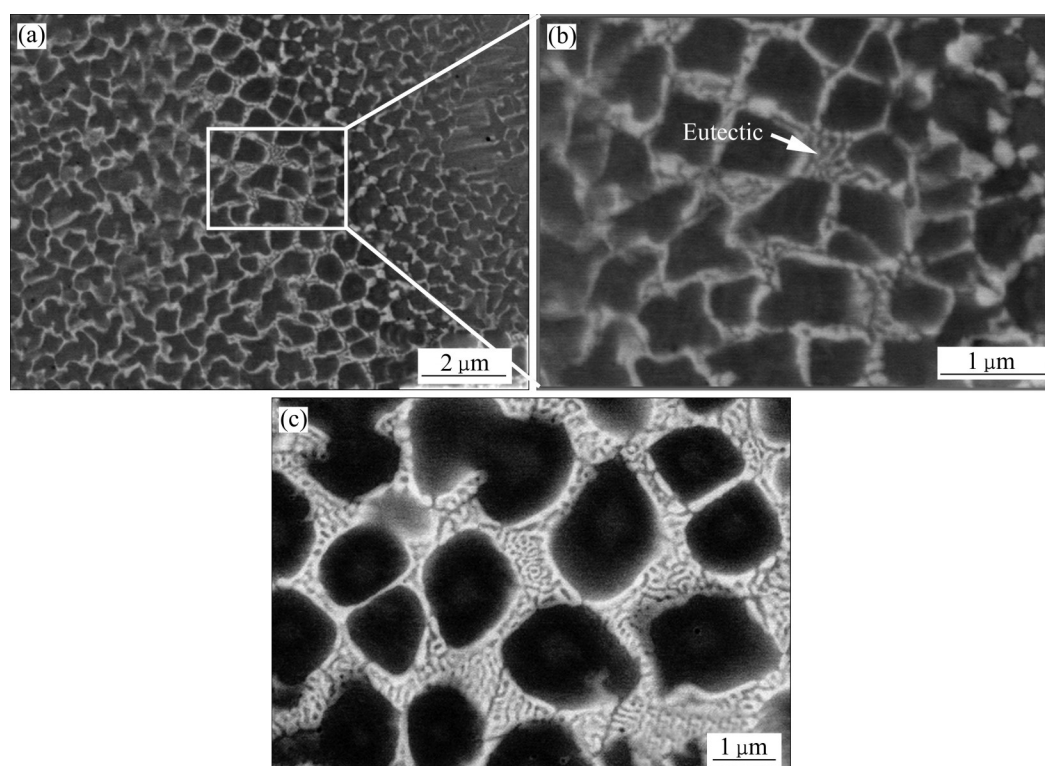


图5 不同工艺条件SLM块体显微组织

Fig. 5 Microstructures of SLM samples under different process conditions: (a) Laser power 350W-crossing scanning strategy; (b) High magnification of red box in Fig. (a); (c) Laser power 250W-band scanning strategy

图6所示为激光功率及扫描速度的改变对凝固组织形态的影响。由图6可看出,随着激光功率增大,组织尺度随之增大,组织形态几乎不发生改变。而随着扫描速度的提高,凝固组织由树枝状生长过渡到胞状生长为主,组织尺寸略微细化。降低功率及提高扫描速度均增加了熔池的冷却速率,细化了凝固组织。且相较于激光功率,扫描速度的改变对组织形态有更大的影响。

2.2 激光熔池内元素迁移行为

在熔道内部可观察到纺锤状的微小缺陷,并伴随有少量小球附着在缺陷边缘,如图7所示。同时,对缺陷处的EDS分析发现,有大量的Al富集在缺陷部位。Al熔点较低,而Fe、Co、Cr、Ni、Ta以及合金的熔点较高。低熔点Al在合金凝固过程中可能被不断排入液相,在凝固组织边缘聚集。

图8所示为SLM块体横截面中相邻道次熔池搭接处的元素分布。由图8可看出,相邻熔池搭接处

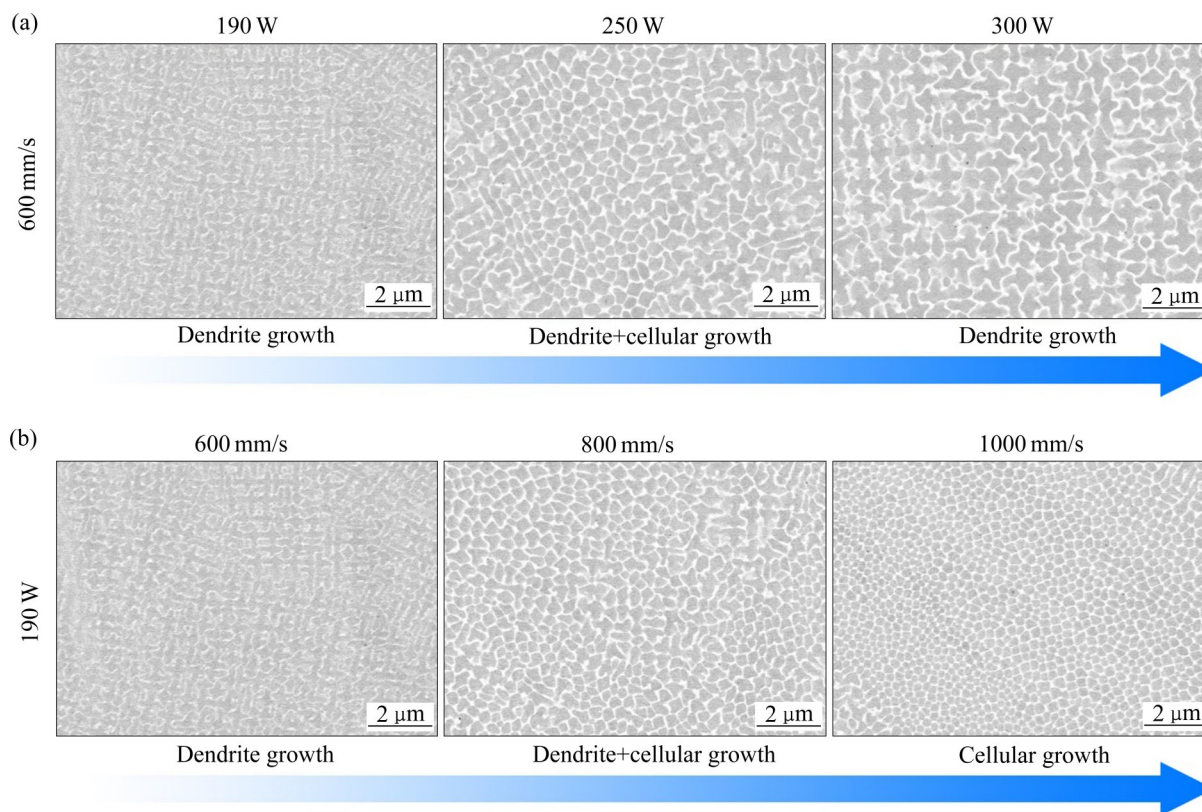


图6 SLM共晶高熵合金组织生长方式变化

Fig. 6 Microstructure evolutions of eutectic high entropy alloy produced by SLM: (a) Effect of laser power; (b) Effect of scanning speed

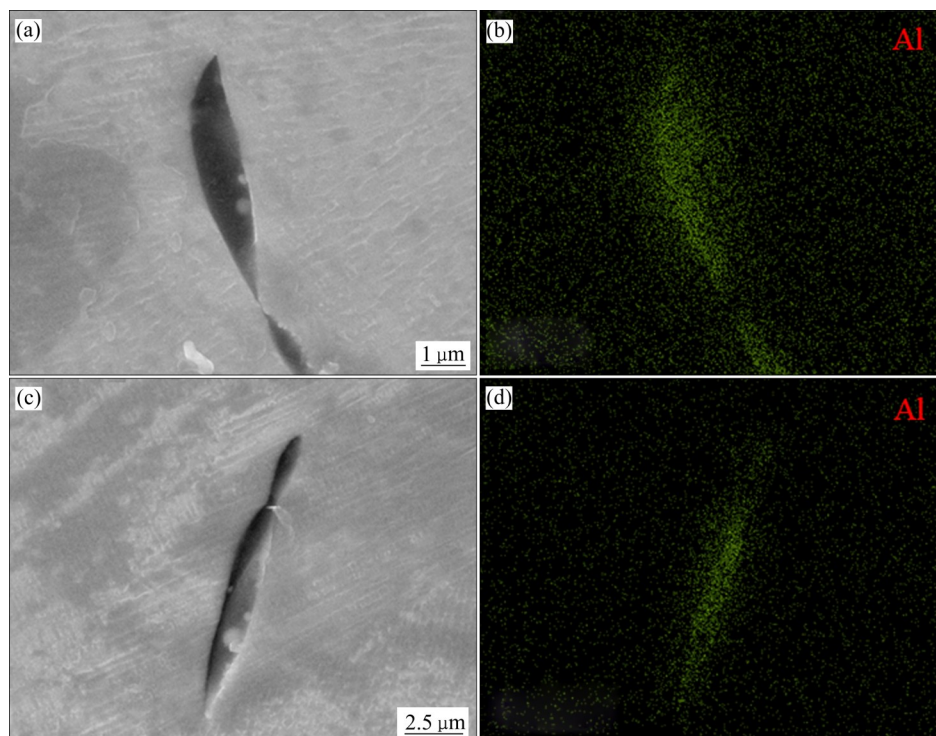


图7 SLM块体内缺陷形貌

Fig. 7 Morphologies of defects in SLM sample: (a), (c) Microstructure along cross section; (b), (d) Corresponding to Al element distribution maps of Fig. (a) and Fig. (c), respectively

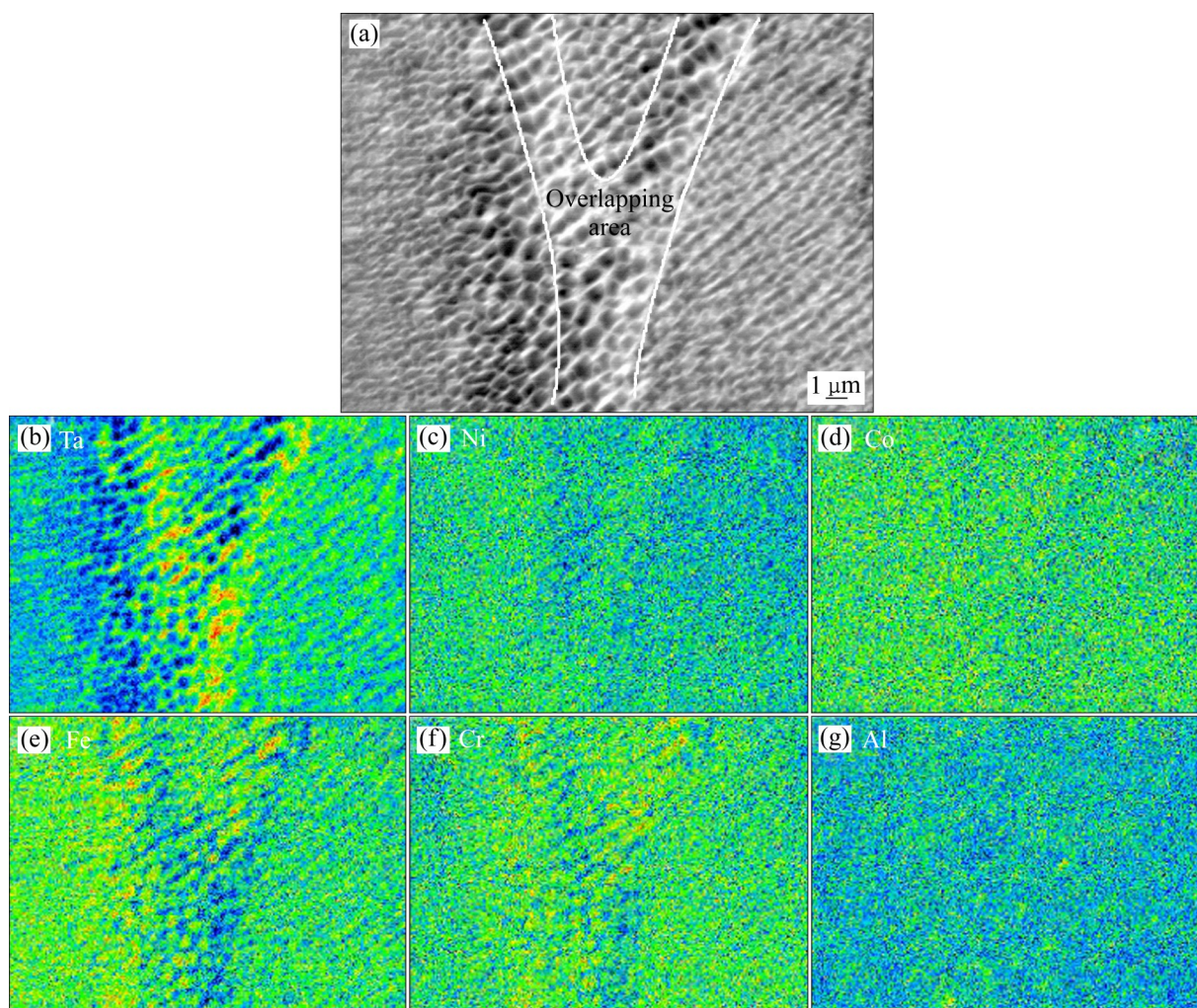


图8 SLM块体内成分偏析形貌

Fig. 8 Composition segregation morphology(a) and elemental distribution maps(b)–(g) in SLM sample

组织较粗, Ta主要集中在搭接处, 远离搭接部位Ta含量减少。同时, Fe、Cr则主要集中在相邻两道次熔池未搭接区域, 而Co、Ni的分布较为均匀。

SLM制备的样品中, 晶粒呈现明显的外延生长现象(见图9), 最大的晶粒可贯穿数道熔池。这主要是由于当前熔化层与上层已凝固基体间的热传导, 以及熔池内部的马兰戈尼对流引起熔融金属的热量从熔池的中心传递到四周, 使得晶粒沿着最大热流方向生长。

3 分析与讨论

3.1 共晶和枝晶竞争生长机制

共晶高熵合金在SLM工艺下是以FCC相为主的枝晶生长, 与粉末原料中的层片状共晶组织截然

不同(见图4)。这种组织形态的区别主要是由于共晶高熵合金在凝固时, 出现了共晶、FCC相枝晶及Laves相枝晶的竞争生长^[14]。通过计算三种结构的生长速率与过冷度之间的关系, 可以判定在不同过冷度条件下的组织形成情况。

共晶生长速率采用TMK共晶生长模型^[12], 该模型定量分析了熔体过冷度 ΔT 、凝固速率 v 及共晶层片间距 λ 之间的关系:

$$\lambda \Delta T = m a^L \left[1 + \frac{P}{P + \lambda (\partial P / \partial \lambda)} \right]$$

其中,

$$m = \frac{m_a m_\beta}{m_a + m_\beta}$$

$$a^L = 2 \left[\frac{\Gamma_a \sin \theta_a}{f m_a} + \frac{\Gamma_\beta \sin \theta_\beta}{(1-f) m_\beta} \right]$$

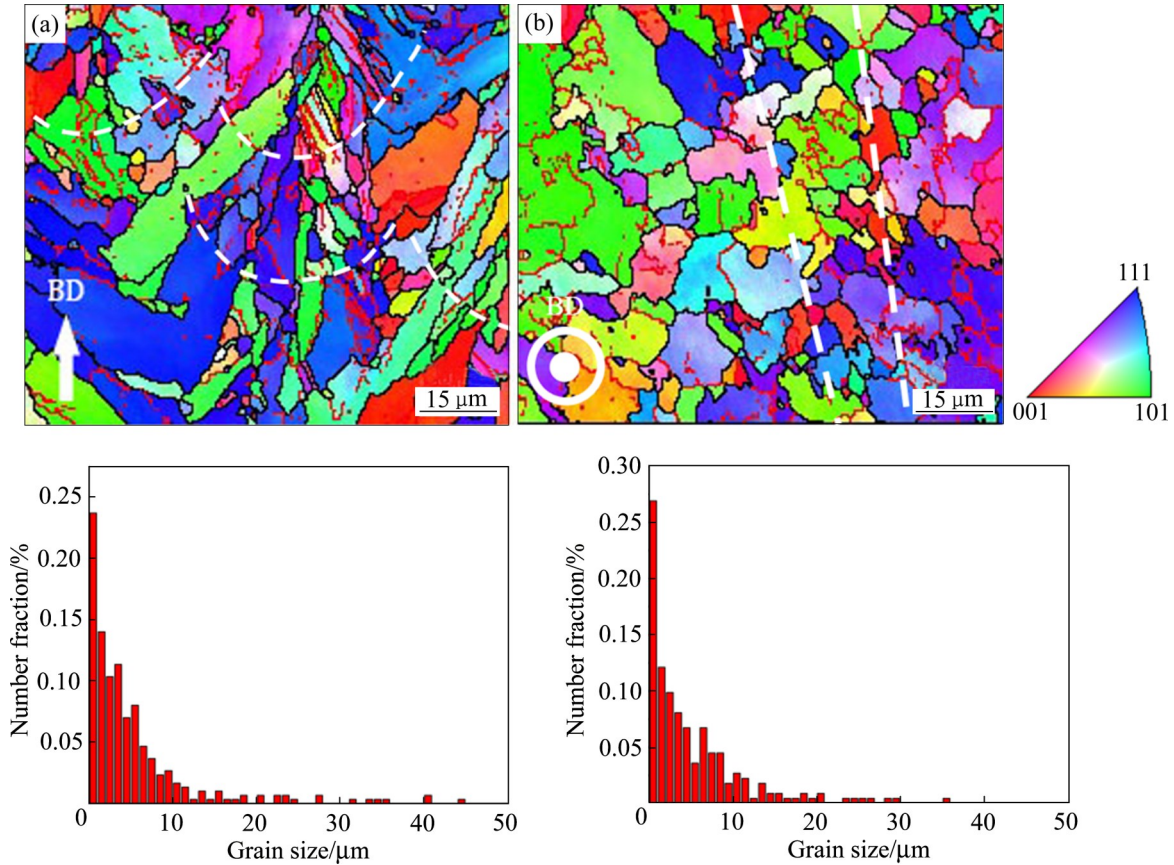


图9 SLM块体截面EBSD分析

Fig. 9 IPF figures of different section of SLM sample: (a) Epitaxial growth along longitudinal section; (b) Different grain orientation in adjacent molten pool along cross section; (c) Grain size distribution for longitudinal section; (d) Grain size distribution for cross section

$$P + \lambda(\partial P / \partial \lambda) =$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 [\sin(n\pi f)]^2 \left[\frac{p_n}{\sqrt{1+p_n^2} + 1} \right]^2 \frac{p_n}{\sqrt{1+p_n^2}}$$

枝晶生长速率则采用 Kurz 枝晶生长模型进行计算^[23-24], 柱状生长(温度梯度 $G > 0$)所需的过冷度可表示为:

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_i$$

式中: ΔT_c 为溶质过冷度; ΔT_r 为曲率过冷度; ΔT_i 为热过冷度。

此外, 在 SLM 高速凝固条件下, 外加温度场依赖于激光的热输入, 以及熔池与周围环境的传热, 热过冷几乎为 0。因此, 柱状生长所需的过冷度可简化为 $\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r$, 其中,

$$\Delta T_c = mC_0 \left[1 - \frac{1}{1 - p\Omega} \right]$$

$$\Delta T_r = 2\sigma^* \left(\theta_i P_i - P_c mC_0 p \frac{1}{1 - p\Omega} \right)$$

$$\Omega = I(P_c) = P_c / \{ P_c + 1/[1 + 1/(P_c + 3)] \}$$

$$P_i = \pi \left(\frac{v\Gamma}{Q\Delta T_0 K} \right)$$

$$P_c = \pi \left(\frac{v\Gamma}{D\Delta T_0 K} \right)$$

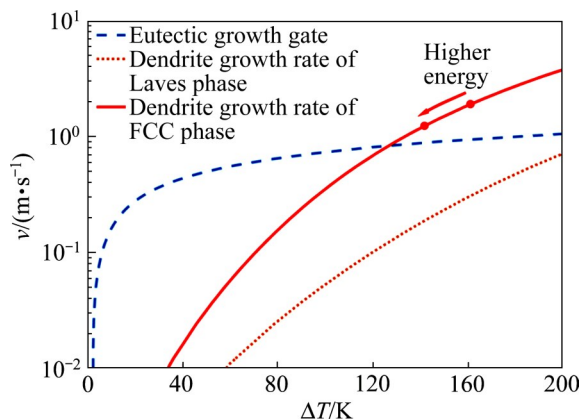
基于以上模型可计算出共晶及枝晶生长的过冷度与生长速度之间的关系, 计算所用参数见表 3。

图 10 所示为共晶高熵合金中共晶、枝晶生长速率与过冷度之间的关系。在低过冷度下, 共晶生长速率明显大于枝晶, 组织将呈现共晶结构。当 $\Delta T > 129$ K 时, FCC 相枝晶生长速率大于共晶生长, FCC 相的生长将逐渐取得主导地位。在 SLM 过程中, 熔池与基体间热传导、熔池内热对流使得液相的冷却速率可达 10^5 K/s^[13], 固液界面过冷度远大于 129 K, 因此凝固组织以 FCC 相枝晶为主(见图 4(b))。气雾化粉末最高冷却速率可达 10^6 K/s^[19], 液滴凝固时的过冷度比 SLM 过程的大, FCC 相枝晶

表3 共晶和枝晶生长速率计算参数

Table 3 Calculation parameters of eutectic and dendrite growth rate

Variable	Property	Value
m_α	Liquidus slope of FCC phase	-5.96
m_β	Liquidus slope of Laves phase	10.62
k	Equilibrium distribution coefficient	0.59
Ω	Dimensionless solutal supersaturation	$I(P_0)$
p	Complementary distribution coefficient	$1-k$
σ^*	Stability constant	$1/(4\pi^2)$
C_0	Initial alloy concentration	15%
θ_i	Unit thermal undercooling	2.2×10^5 K
Δh_f	Latent heat of fusion per unit volume	2.324×10^3 J/cm ³
c	Volumetric specific heat	1.046×10^4 J/(m ³ ·K)
D	Diffusion coefficient in liquid	10^{-9} m ² /s
κ	Thermal conductivity	90.8 W/(K·m)
a	Thermal diffusivity	8.7×10^{-2} m ² /s
Γ	Gibbs-Thomson coefficient	10^{-7} K·m
λ	Lamellar width	400 nm
θ_a, θ_b	Angle of dendrite tip	1.17
f	Volume fraction of FCC phase	0.69
ΔT_0	Liquid-solidus range	50 °C

图 10 $\text{Fe}_{23.3}\text{Co}_{25.1}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{22.6}\text{Ta}_{8.5}\text{Al}_{1.7}$ 共晶高熵合金共晶和枝晶竞争生长关系Fig. 10 Relationship between competition of eutectic and dendrite growth in $\text{Fe}_{23.3}\text{Co}_{25.1}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{22.6}\text{Ta}_{8.5}\text{Al}_{1.7}$ eutectic high entropy alloy

生长趋势应比 SLM 过程更大, 但粉末中却呈现出了更多的共晶组织(见图 4(a))。这主要是由于雾化液滴在凝固时多为均质形核, 形核过程中凝固潜热的释放引起了再辉现象^[20], 使得液滴内温度迅速升高, 过冷度可低于 129 K, 共晶生长呈主要趋势。此外, 在提高功率或使用带状扫描策略的工艺下,

提高了能量输入, 降低了冷却速率, 熔池凝固时过冷度减小, 使得熔体过冷度往共晶/枝晶生长临界点靠近。枝晶生长速度减慢, 因而形成了更多的共晶组织(见图 5)。

3.2 组织生长的高速绝对稳定性

在枝晶凝固过程中, 成分过冷是导致固液界面失稳的重要原因^[25]。低凝固速率下, 由于液相溶质扩散, 组织生长方式会由平面生长过渡到胞状生长和树枝状生长^[26]。而当凝固速率进一步增大, 组织生长方式又会由树枝状生长转变为胞状生长^[22]。在 SLM 制备的共晶高熵合金中, 凝固组织以树枝状生长为主(见图 6), 只有在高扫描速度条件下局部区域会出现胞状组织。而通过 SLM 制备的镍基高温合金在各种工艺参数组合下, 凝固组织均以胞状结构为主^[27-28]。导致这种差异的原因可能是两种合金在组织生长高速绝对稳定性的临界速率不同。

依据 MS 界面稳定性理论^[29], 在高速凝固时热扩散长度和溶质扩散长度减小, 界面能对固液界面的稳定作用将大于溶质扩散对界面的扰动作用。因此, 高速凝固时, 固液界面的扰动减小, 组织生长

呈现“树枝状生长-胞状生长”的转变。高速绝对稳定性的临界速率可计算为^[23]:

$$v_{\text{abs}} = \frac{D_L \Delta T_0}{k\Gamma}$$

当凝固速率接近 v_{abs} 时,组织将呈现胞状生长。CMSX-4 镍基高温合金临界速率 $v_{\text{abs}}^{\text{CMSX}} \approx 680$ mm/s^[28,30],而共晶高熵合金的临界速率 $v_{\text{abs}}^{\text{EHEA}} \approx 850$ mm/s。共晶高熵合金的临界速率略高于高温合金,说明共晶高熵合金需要更大的凝固速率才能得到胞状组织。为了进一步确定高温合金和共晶高熵合金的组织差异,对比了能量输入的影响。熔池的凝固速率与能量输入密切相关^[31],而线能量密度 $E_L = P/v$ 反映了单道熔池能量输入的大小。LOPEZ-GALILEA 等^[28]采用选区激光熔化工艺制备了 CMSX-4 镍基高温合金,发现 $E_L^{\text{CMSX}} = 0.5$ J/mm 时可得到胞状组织。在本研究中, $E_L^{\text{EHEA}} = 0.5$ J/mm(图 6(a)中激光功率为 300 W、扫描速度为 600 mm/s 的样品)时为树枝状生长; $E_L^{\text{EHEA}} = 0.19$ J/mm(图 6(b)中扫描速度为 190 mm/s、激光功率为 190 W 的经样品)时才出现胞状组织。实验证明,两种合金胞状组织出现时的能量比为 $E_L^{\text{EHEA}} = E_L^{\text{CMSX}} \approx 0.4$,这与两者临界速率之比 $v_{\text{abs}}^{\text{CMSX}}/v_{\text{abs}}^{\text{EHEA}} = 0.8$ 有较大差异。这可能是由于高熵合金中高浓度的复杂成分引起界面扰动增大,增强了树枝状生长的趋势。界面扰动驱动力可表示为^[22]:

$$f' = -\frac{d(\Delta G)}{dz} = \Delta S(mG_c - G)$$

式中: ΔS 为标准熵; G 为温度梯度,浓度梯度 $G_c = -\left(\frac{v}{D_L}\right)\Delta C_0$ 。在某一确定的工艺下 ΔS 是常数, $mG_c - G$ 描述成分过冷而引起的界面扰动^[32],因而导致界面扰动增大的因素主要是固液界面浓度梯度,考虑高熵合金中的成分浓度影响,增加成分扰动强化因子 n ,即 $G_c = -\left(\frac{v}{D_L}\right)\Delta C(\Delta C_0, n)$ 。其主要描述高熵合金中多组元高浓度引起的成分扩散。

同时,扰动界面的发展受液相溶质扩散、固相热扩散、液相热扩散影响^[22]。结合上述扰动驱动力影响因素,本文主要考虑液相溶质扩散对界面发展的作用。对于正弦形状的微扰动界面,其边界稳定性可表示为 $-\Gamma\omega^2 - G + mG_c\xi_c = 0$ 。在高速凝固时

Peclet 数远大于 1,因此 $\xi_c \rightarrow \pi^2/kP_c^2$,界面稳定性可化为^[22]:

$$-\frac{4\pi^2\Gamma}{\lambda^2} + mG_c\left(\frac{\pi^2}{k}\right)\left(\frac{4D_L^2}{v^2\lambda^2}\right) = 0$$

将 G_c 带入即可得到稳定性的临界速率计算式:

$$v'_{\text{abs}} = \frac{-mD_L\Delta C(\Delta C_0, n)}{k\Gamma}$$

当 $n=1$ 时, $v'_{\text{abs}} = v_{\text{abs}}$ 。当 $n>1$ 时,成分扰动增加了界面不稳定性,界面稳定临界速率增大,凝固组织的胞状生长出现延后,需要更高的凝固速率才能得到类似高温合金中的胞状组织。

3.3 凝固组织中的元素分布

在 SLM 样品中微缺陷处均发现大量 Al 元素富集,低熔点 Al 元素的富集会导致糊状区的凝固温差增大,裂纹敏感性提高^[33]。SLM 过程产生的热应力将导致液膜撕裂,在凝固末期液相无法填补被撕裂的液膜,形成纺锤状的缺陷。而残留的极少量液相在表面张力的作用下形成球状液滴,附着在缺陷处凝固。

SLM 工艺特征使熔池搭接处存在反复熔化-凝固过程,热循环导致了熔池搭接处与熔池内部截然不同的扩散现象。在搭接处,高熔点的 Ta 不断扩散入该区域并优先凝固,而 Fe、Cr 则被排入液相中,造成搭接处富 Ta、贫 Fe、Cr 的情况。表 4 所列为共晶高熵合金中不同元素间的混合焓^[33],由表 4 可以看出, Ta 与 Fe、Cr 的混合焓较高,而 Ta 与 Co、Ni 的混合焓很低。因此,熔道搭接区域在凝固时, Ta 主要与 Co、Ni 结合,而 Fe、Cr 更易在液相富集。

表 4 共晶高熵合金中不同元素二元混合焓^[34]

Table 4 Mixing enthalpy between components in eutectic high entropy alloy^[34]

Element	Mixing enthalpy/(kJ·mol ⁻¹)				
	Co	Cr	Ni	Ta	Al
Fe	-1	-1	-2	-15	-11
Co		-4	0	-24	-19
Cr			-7	-7	-10
Ni				-29	-22
Ta					-19

4 结论

1) SLM高冷却速率带来的高过冷度,改变了共晶组织的生长方式,共晶高熵合金凝固组织转变为以FCC相为主的枝晶生长。通过计算共晶和枝晶生长速率与过冷度之间的关系,发现当凝固过冷度 $\Delta T > 129\text{ K}$ 时,FCC相枝晶的生长速率将超过共晶生长,过冷度越大,枝晶生长越快。而通过提高能量输入可以降低冷却速率及凝固过冷度,从而有利于形成层片状共晶结构。

2) 随激光功率的增加,凝固组织尺度增大;扫描速度增加,组织尺度略微细化,并且由树枝状生长逐渐转为胞状生长。共晶高熵合金的理论组织生长绝对稳定性的临界速率约为 850 mm/s ,而高熵合金中的高合金元素浓度增大了固液界面的扰动,使胞状组织形成的临界速率增加。

3) SLM工艺反复熔化-凝固的特点使单道熔池内部元素分布存在差异,热循环加速了成分扩散,造成了熔池搭接区域富Ta、贫Fe、Cr的现象。Ta与Fe、Cr之间较低的混合焓,使得Ta更易与Ni、Co结合。

REFERENCES

- [1] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects[J]. *Materials Today*, 2016, 19(6): 349–362.
- [2] TIRUNILAI A S, HANEMANN T, REINHART C, et al. Comparison of cryogenic deformation of the concentrated solid solutions CoCrFeMnNi, CoCrNi and CoNi[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 783: 139290.
- [3] ELETI R R, BHATTACHARJEE T, SHIBATA A, et al. Unique deformation behavior and microstructure evolution in high temperature processing of HfNbTaTiZr refractory high entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2019, 171: 132–145.
- [4] JOO S H, KATO H, JANG M J, et al. Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 689: 122–133.
- [5] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy[J]. *Materials & Design*, 2015, 81: 87–94.
- [6] LU Y, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 6200.
- [7] GUO Y, LIU L, ZHANG Y, et al. A superfine eutectic microstructure and the mechanical properties of CoCrFeNiMo_x high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3258–3265.
- [8] XIE T, XIONG Z, XU Z, et al. Another eutectic point of Co-Cr-Fe-Ni-M(Hf, Ta, Nb) high-entropy system determined using a simple mixture method correlated with mixing enthalpy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 802: 140634.
- [9] ZIMMERMANN M, CARRARD M, KURZ W. Rapid solidification of Al-Cu eutectic alloy by laser remelting[J]. *Acta Metallurgica*, 1989, 37(12): 3305–3313.
- [10] AKAMATSU S, PLAPP M. Eutectic and peritectic solidification patterns[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2016, 20(1): 46–54.
- [11] CHANDA B, POTNIS G, JANA P P, et al. A review on nano-/ultrafine advanced eutectic alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154226.
- [12] TRIVEDI R, MAGNIN P, KURZ W. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions[J]. *Acta Metallurgica*, 1987, 35(4): 971–980.
- [13] PAULY S, WANG P, KÜHN U, et al. Experimental determination of cooling rates in selectively laser-melted eutectic Al-33Cu[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 753–757.
- [14] 杨尚京, 王伟丽, 魏炳波. 深过冷液态Al-Ni合金中枝晶与共晶生长机理[J]. *物理学报*, 2015, 64(5): 341–350.
YANG Shang-jing, WANG Wei-li, WEI Bing-bo. Growth mechanisms of dendrites and eutectics within undercooled liquid Al-Ni alloys[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(5): 341–350.
- [15] BOUSSINOT G, DÖRING M, HEMES S, et al. Laser powder bed fusion of eutectic Al-Ni alloys: Experimental and phase-field studies[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109299.
- [16] VIKRAM R J, MURTY B S, FABIANIC D, et al. Insights into micro-mechanical response and texture of the additively manufactured eutectic high entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1}[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154034.
- [17] HAN L, XU X, LI Z, et al. A novel equiaxed eutectic high-entropy alloy with excellent mechanical properties at elevated temperatures[J]. *Materials Research Letters*, 2020, 8(10): 373–382.
- [18] HAN L, XU X, WANG L, et al. A eutectic high-entropy alloy with good high-temperature strength-plasticity

- balance[J]. *Materials Research Letters*, 2019, 7(11): 460–466.
- [19] FANG P J, XU Y, LI X G, et al. Influence of atomizing gas and cooling rate on solidification characterization of nickel-based superalloy powders[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(2): 423–430.
- [20] ZEOLI N, GU S. Computational simulation of metal droplet break-up, cooling and solidification during gas atomisation[J]. *Computational Materials Science*, 2008, 43(2): 268–278.
- [21] LIU X, WANG K, HU P, et al. Formability, microstructure and properties of Inconel 718 superalloy fabricated by selective laser melting additive manufacture technology[J]. *Materials*, 2021, 14(4): 991.
- [22] RAHUL M R, SAMAL S, PHANIKUMAR G. Metastable microstructures in the solidification of undercooled high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153488.
- [23] KURZ W, FISHER D J. 凝固原理[M]. 李建国, 胡侨丹, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010: 205–211.
KURZ W, FISHER D J. *Fundamentals of solidification*[M]. LI Jian-guo, HU Qiao-dan, transl. Beijing: Higher Education Press, 2010: 205–211.
- [24] LIPTON J, KURZ W, TRIVEDI R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1987, 35(4): 957–964.
- [25] 黄卫东, 林 鑫, 陈 静, 等. 激光立体成形[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2007: 79–82.
HUANG Wei-dong, LIN Xin, CHEN Jing, et al. *Laser stereo-forming: Rapid free forming of high-performance dense metal parts*[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007: 79–82.
- [26] ZHENG H, CHEN R, QIN G, et al. Transition of solid-liquid interface and tensile properties of CoCrFeNi high-entropy alloys during directional solidification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 1023–1031.
- [27] AMIRJAN M, BOZORG M, SAKIANI H. Investigation of microstructure and corrosion behavior of IN718 superalloy fabricated by selective laser melting[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 263: 124368.
- [28] LOPEZ-GALILEA I, RUTTERT B, HE J, et al. Additive manufacturing of CMSX-4 Ni-base superalloy by selective laser melting: Influence of processing parameters and heat treatment[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 30: 100874.
- [29] MULLINS W W, SEKERKA R F. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34(2): 323–329.
- [30] REN N, PANWISAWAS C, LI J, et al. Solute enrichment induced dendritic fragmentation in directional solidification of nickel-based superalloys[J]. *Acta Materialia*, 2021, 215: 117043.
- [31] COOKE S, AHMADI K, WILLERTH S, et al. Metal additive manufacturing: Technology, metallurgy and modelling[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 57: 978–1003.
- [32] SEKERKA R F. Morphological stability[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1968, 3/4: 71–81.
- [33] LI R, WANG M, LI Z, et al. Developing a high-strength Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy for selective laser melting: Crack-inhibiting and multiple strengthening mechanisms[J]. *Acta Materialia*, 2020, 193: 83–98.
- [34] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2817–2829.

Solidification behavior of eutectic high entropy alloy fabricated by selective laser melting

SU Jie¹, CHEN Shi-qi¹, DING Zheng-yang², LIU Bin¹, LIU Yong¹

(1. National Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. 3D METALWERKS Co., Ltd., Xiamen 361023, China)

Abstract: $\text{Fe}_{23.3}\text{Co}_{25.1}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{22.6}\text{Ta}_{8.5}\text{Al}_{1.7}$ eutectic high entropy alloy was fabricated by selective laser melting (SLM), and the effect of process parameters on the evolution of solidification structure was investigated. The results indicate that the high undercooling produced by SLM is the main parameter affecting the morphological changes of the eutectic high entropy alloy. By calculating the relationship between the microstructural growth rate and the undercooling, it is found that the dendrite growth rate of FCC phase will exceed that of the eutectic when $\Delta T > 129$ K. The solidified structure of the eutectic high entropy alloy changes into the dendrite growth dominated by FCC phase. The absolute stability critical rate of FCC phase growth is about 850 mm/s, and the solidification structure mainly forms through dendritic growth. The overlapping area of the molten pool is rich in Ta but poor in Fe and Cr, which is attributed to the thermal cycle characteristics of the SLM. This is due to the low mixing enthalpy of Ta with Fe and Cr which causes the repulsion of Fe and Cr by Ta during solidification.

Key words: eutectic high entropy alloy; selective laser melting; competitive growth; rapid solidification

Foundation item: Project(52020105013) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-08-20; **Accepted date:** 2021-09-13

Corresponding author: LIU Yong; Tel: +86-731-88879422; E-mail: yonliu@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)