

选区激光熔化 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的 半硬磁和微观力学行为研究*

胡绪照¹⁾²⁾ 陈翔凌¹⁾ 徐震霖¹⁾ 张电宝¹⁾ 刘婧¹⁾ 夏爱林^{1)†}

1) (安徽工业大学材料科学与工程学院, 马鞍山 243002)

2) (巢湖学院机械工程学院, 合肥 238024)

(2025 年 3 月 6 日收到; 2025 年 4 月 8 日收到修改稿)

磁性高熵合金在能量转换、磁滞电机、电磁控制机构等相关领域具有一定的应用前景. 采用选区激光熔化 (SLM) 成形技术在不同工艺参数下制备出 AlCoCrCuFeNi 高熵合金, 对合金的相组成、微观组织结构、磁性能和微观力学行为进行了系统的研究. 结果表明, SLM 成形态合金主要由体心立方 (BCC) 基体相和少量近似球形的面心立方 (FCC) 纳米析出相组成, 其纳米硬度随着激光功率的增加而减小, 随着扫描速度的变化在一定范围波动, 但是整体均呈现出优异的微观力学性能, 且其纳米压痕蠕变变形机制异于传统经典蠕变理论, 主要受位错运动控制. SLM 成形态合金均表现出典型的半硬磁特性, 其饱和磁化强度受 SLM 工艺参数影响较小, 保持在 $43 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 左右; 矫顽力随着激光功率的增加从 1.72 kA/m 增加到 2.71 kA/m , 随着扫描速度的增加从 2.37 kA/m 减小到 1.98 kA/m . 磁性能研究表明, 该成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的磁性能有望广泛应用于磁控机构等领域. 本工作可为后续优化 SLM 高熵合金的综合磁学性能以及纳米压痕室温蠕变机制提供一定的理论基础和实验方向.

关键词: 选区激光熔化, AlCoCrCuFeNi 高熵合金, 半硬磁特性, 微观力学

PACS: 61.72.Hh, 67.80.dk, 73.61.At, 75.60.Ej

DOI: 10.7498/aps.74.20250286

CSTR: 32037.14.aps.74.20250286

1 引言

磁性金属材料是磁性材料中应用很广的一类, 全世界年产百万吨以上. 电工纯铁是人们最早和最常用的纯金属软磁材料, 但是由于在交变磁场下涡流损耗较大, 只能应用于直流磁场下^[1]. 为了满足对磁性材料应用日益增长的高要求和严标准, 磁性合金逐渐取代电工纯铁, 成为得到主流应用的磁性材料之一. 传统磁性合金的设计策略是基于一种或两种铁磁性元素 (Fe, Co 和 Ni) 作为主要成分, 并加入其他次要元素来调制微观组织结构和性能. 比如, 传统的软磁合金 (矫顽力 $H_c < 1 \text{ kA/m}$) 包

括工业硅钢 (Fe-Si)、坡莫合金 (Ni-Fe)、铁铝合金 (Fe-Al)、铁硅铝合金 (Fe-Si-Al)、铁钴合金 (Fe-Co) 以及耐腐蚀的 Fe-Cr 系合金等; 硬磁合金 ($H_c > 24 \text{ kA/m}$) 包括铁钴钒系 (Fe-Co-V) 合金以及 Al-Ni-Co 系合金等; 半硬磁合金 ($1 \text{ kA/m} < H_c < 24 \text{ kA/m}$) 包括铁钴钼系 (Fe-Co-Mo) 合金以及铁镍铝铌 (Fe-Ni-Al-Nb) 合金等^[1]. 根据传统的物理冶金理论, 多组分合金容易形成金属间化合物或其他复杂化合物, 其显微组织复杂, 力学性能差, 且在分析这种复杂的微观组织结构时显得更加复杂和困难^[2], 这对于人们设计多主元复杂合金时感到束手无策. 但是, 在 21 世纪初, Yeh^[3,4] 和 Cantor^[5] 打破了传统合金的设计理念, 提出了高熵合金

* 国家自然科学基金 (批准号: 52272263) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: alxia@126.com

(high-entropy alloys, HEAs) 的概念. HEAs 被定义为至少有五种主要元素 (等原子或近等原子比) 组成, 且每种元素的浓度在 5% 至 35% 之间的合金. 由于多种主要元素合金在固溶体混合时具有高构型熵, 使得其具有比金属间化合物更好的稳定性, 尤其是高温稳定性^[2]. HEAs 中的高构型熵抑制了金属间化合物的形成, 并且促进了更加稳定的单相固溶体的形成, 比如体心立方 (BCC)、面心立方 (FCC) 和密排六方 (HCP). HEAs 较宽的成分调节空间, 使其具有优异的机械性能和物理化学性能, 逐渐成为众多学者关注的研究热点^[6-11]. 然而, 工程材料在实际应用中需要满足优异综合机械性能和物理化学性能的平衡, 在诸多情况下单相高熵合金却很难达到这种平衡. 由单相固溶体和有序多组分析出相组成的 HEAs 才能满足各种性能的最佳平衡^[2], 故这也逐渐成为学者们研究的目标和方向. 例如, Han 等^[12] 设计出具有铁磁性基体和顺磁性纳米相析出相的多组元高熵合金 ($\text{Co}_{27.7}\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Ta}_{5.0}\text{Al}_{7.0}$), 表现出优异的综合磁性能和力学性能. Li 等^[13] 通过引入纳米级相析出相和多个相干界面, 设计出了双相高熵合金 ($\text{Fe}_{26}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{13.1}\text{Ga}_{0.9}$), 实现了强度、塑性和低矫顽力的平衡. Yu 等^[14] 比较了晶粒尺寸相近的 CoCrFeCuNi 和 CoCrFeMnNi 合金的磁性能, 发现两者的饱和磁化强度 (M_s) 差异较大, 且 CoCrFeCuNi 合金具有优异的软磁性能. 因此, 在铁磁性元素 (Fe, Co 和 Ni) 的基础上进一步合理添加不同合金元素可以用来调整和优化 HEAs 的相组成、微观结构和综合磁性能. 然而, 大部分关于高熵合金力学性能的研究主要集中在拉伸、压缩实验和硬度测试等, 蠕变实验的研究相对较少. 而且大部分学者主要集中在传统高温拉伸蠕变实验研究^[15-18], 对纳米压痕室温蠕变的研究相对更少. 我们课题组曾利用 Berkovich 压头研究了峰值保持载荷对打印态 CoCrFeMnNi 高熵合金室温纳米压痕蠕变的影响^[19].

目前, 半硬磁合金研究聚焦于矫顽力区间在 3—20 kA/m 的合金体系. 这类合金通过扩大磁滞回线面积实现能量存储优化, 故对矫顽力特性有明确需求. 但针对磁控机构铁芯的特殊应用场景, 半硬磁合金需满足矫顽力在 1—2 kA/m 的精密区间, 该参数窗口的确定基于双重考虑: 下限值保障材料具备一定的抗干扰能力, 上限值则避免因过高矫顽力导致的励磁/退磁电路设计复杂化及成本增

量^[20]. 这种优化设计使得半硬磁材料需要兼具抗环境干扰能力和电磁控制精确性, 同时满足工业应用的性价比要求.

选区激光熔化 (selective laser melting, SLM)/激光粉末床熔融 (laser powder bed fusion, LPBF) 作为近些年来发展速度最快的金属 3D 打印技术之一, 为快速成型高精度和具有复杂几何形状的高熵合金提供了一个新的成形加工方案. 高熵合金传统的成形工艺主要包括电弧熔炼^[21]、真空感应熔炼^[22,23] 以及等离子烧结等^[24], 其凝固速率通常均小于 100 K/s^[25,26]. 而 SLM 成形过程有着很高的温度梯度和极快的冷却速率 (10^5 — 10^8 K/s)^[27], 成形合金晶粒细小, 可优化成形件综合力学和物理性能. Song 等^[28] 利用 LPBF 技术成功地制备出了 $\text{Co}_{47.5}\text{Fe}_{28.5}\text{Ni}_{19}\text{Si}_{3.4}\text{Al}_{1.6}$ 高熵合金, 并系统地研究了在不同工艺参数下合金的微观组织演变及软磁和力学行为. Özden 等^[29] 系统地研究了 LPBF 主要工艺参数对铁基非晶合金的体密度、微观结构和软磁性能的影响. 但是, 对于 SLM 成形态高熵合金的半硬磁特性和室温纳米压痕蠕变的综合性能研究还未见其他课题组研究报道.

综合上述背景考虑, 本工作基于本课题组之前的研究基础^[30], 进一步优化 SLM 技术工艺参数 (功率和扫速), 在铁磁性 (Fe, Co 和 Ni) 元素基体中加入等原子比的非铁磁性元素 (Al, Cr 和 Cu), 成功地制备出半硬磁和力学性能优越的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金, 系统地研究了不同工艺参数对合金的组织结构、半硬磁特性和微观力学的影响, 同时揭示了相组成、晶格畸变和晶体缺陷等微观组织对半硬磁和纳米压痕力学行为的影响机理以及室温纳米压痕蠕变行为的变形机制, 该合金有望广泛应用于磁控机构领域.

2 实验材料及方法

2.1 材料制备过程

本实验采用 316L 不锈钢作为打印基板, 实验前通过砂纸打磨以及丙酮和无水乙醇清洗. 采用江苏威拉里新材料科技有限公司提供的气雾化法制备的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金粉末 (纯度为 99.99%), 粉末颗粒呈球形, 直径分布范围为 5—98 μm , 主要集中在 33 μm . AlCoCrCuFeNi 高熵合金粉末元素的化学成分和相关特征参数如表 1 所列.

表 1 AlCoCrCuFeNi 粉末的化学成分及各元素的特征参数
Table 1. Chemical compositions and element-characteristic parameters of the AlCoCrCuFeNi powders.

Elements	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
Mass fraction/%	8.85	18.86	16.59	20.28	17.25	18.11
Density/(g·mm ⁻³)	2.7	8.85	7.75	8.90	7.87	8.85
Melting point/K	933	1770	2123	1356	1811	1728
Average atomic/nm	0.1432	0.1363	0.1249	0.1280	0.1270	0.1240
Structure	FCC	HCP	BCC	FCC	BCC	FCC
VEC*	3	9	6	11	8	10

*VEC—valence electron concentration.

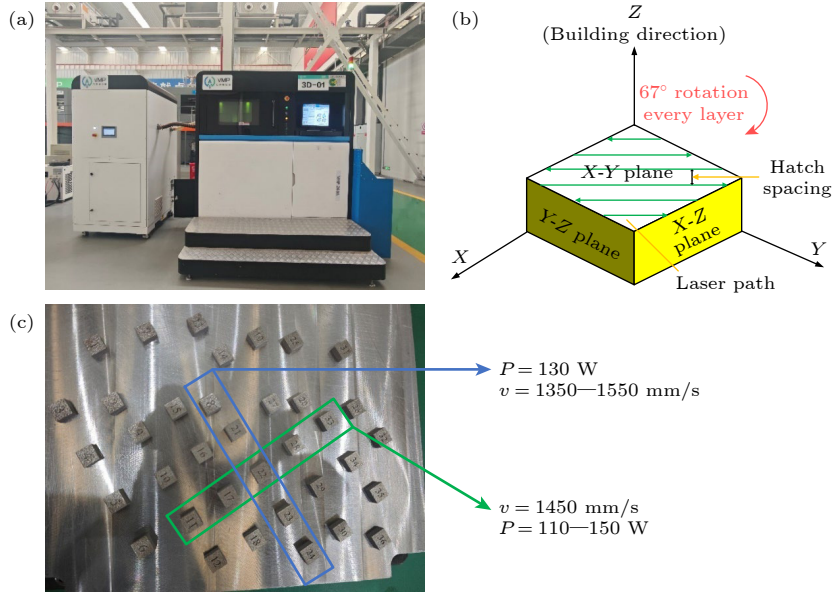


图 1 SLM 成形设备 (a)、SLM 工艺示意图 (b), 以及 SLM 成形样品顶面实物图 (c)

Fig. 1. SLM equipment (a), schematic diagram of the SLM process (b), and the top-view physical picture of SLMed alloys (c).

采用江苏威拉里科技有限公司的 VMP-X260A 型号设备 (图 1(a)) 进行 SLM 实验, 具体工艺参数如下: 激光功率 $P = 110\text{--}150\text{ W}$, 扫描速度 $v = 1350\text{--}1550\text{ mm/s}$, 扫描间距 $h = 50\text{ }\mu\text{m}$, 层厚 $t = 40\text{ }\mu\text{m}$, 如表 2 所列. 激光扫描策略为: 每一层内 S 型扫描, 然后每隔一层进行 67° 旋转, 主要是为了实现均匀的熔覆和减少热影响区的不一致性, 提高成形试样的打印质量. 而且为了防止合金氧化, 整个

表 2 SLM 制备 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的工艺参数

Table 2. Process parameters of fabricating Al-CoCrCuFeNi HEAs using SLM technique.

工艺参数	取值
Laser thickness (t)/ μm	40
Laser power (P)/W	110—150
Scan velocity (v)/(mm·s ⁻¹)	1350—1550
Hatch spacing (h)/ μm	50

打印过程均在高纯氩气气氛中, 氧气的体积分数低于 0.01%. 具体 SLM 成形工艺示意图如图 1(b) 所示. 图 1(c) 为 SLM 成形样品的顶面实物图, 样品尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 6\text{ mm}$.

2.2 试样分析与性能测试

采用阿基米德法对 SLM 成形样品的实际体密度进行了测量, 利用实际密度除以理论密度 ($\rho_{\text{理}} = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i = 7.915\text{ g/cm}^3$) 来表征试样的相对致密度, 从而得出孔隙率的大小, 具体计算公式如下:

$$\rho_{\text{试}} = \frac{m_1 \rho_{\text{水}}}{m_1 - m_2}, \quad (1)$$

$$p = 1 - \frac{\rho_{\text{试}}}{\rho_{\text{理}}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, m_1 和 m_2 分别为试样在空气中和去离子水中

所测得的质量, $\rho_{\text{试}}$ 和 $\rho_{\text{理}}$ 分别为 AlCoCrCuFeNi 试样的实测密度和理论密度, p 为试样的孔隙率.

利用 XRD 衍射仪 (布鲁克 D8/日本理学 Ultima IV) 来分析成形态试样的相组成, 使用 Cu K α 射线, 测试角度范围为 $10^\circ\text{--}90^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$. 利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Tescan Mira/Hitachi Regulus 8100) 分析典型 SLM 成形态试样的微观形貌, 试样表面进行磨抛并用 30% 王水溶液进行腐蚀; 采用透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F20) 表征试样的纳米级相组织结构, 测试样品采用离子减薄技术制得; 采用振动样品磁强计 (VSM, Microsense EZ 7) 测量试样的室温磁滞回线, 分析磁性性能参数 (M_s 和 H_c), 外加最大磁场为 1600 kA/m. 采用纳米压痕分析仪 (Nano Indenter G200) 测试试样的室温 (25°C) 纳米压痕深度-载荷曲线, 分析纳米硬度和蠕变行为, 最大载荷为 20 mN, 加载速率为 5 mN/s, 加载时间为 20 s, 然后卸载, 所有测试面均经过研磨和抛光处理.

3 结果与讨论

3.1 SLM 参数对致密度的影响

图 2 显示了 SLM 工艺参数对成形态合金孔隙率的影响. 由图 2 可知, 随着激光扫描速度的降低和激光功率的增加, 合金试样的孔隙率逐渐增大. 因为较大的 P 和较低的 v 意味着更高的体积能量密度 (volume energy density, $\text{VED} = P/(vht)$),

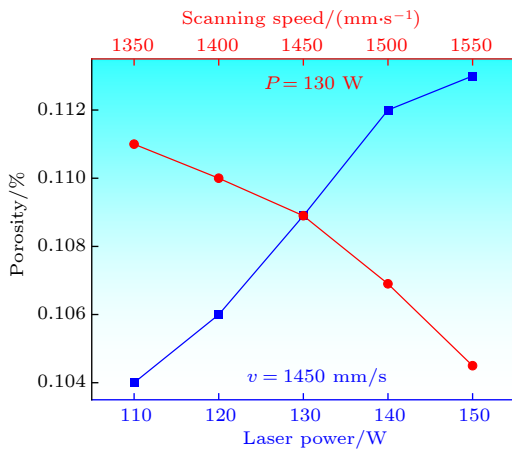


图 2 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金在不同工艺参数下的孔隙率变化

Fig. 2. Variation of porosity with laser power and scanning speed of the SLMed AlCoCrCuFeNi HEAs.

导致熔池温度升高, 这样会降低熔池张力和增强流动性, 从而产生了强烈的回填和沉积层间黏结愈合倾向^[31,32]. 也就是说, 在 SLM 成形 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的工艺过程中, 更高的 VED 会导致裂纹和气孔倾向的增加, 因此会降低成形试样的致密度.

3.2 XRD 物相分析

图 3 为不同工艺参数下 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的 XRD 图谱. 由图 3 可知, 试样的 XRD 峰衍射位置基本一致, 均由 BCC 相和 FCC 相组成. 其中 BCC 相所对应的 (110) 晶面衍射峰的强度最高, 说明 BCC 相的相对含量较高. 而且 FCC 相的 (111) 和 (200) 晶面衍射峰强度较弱, 说明 FCC 相的相对含量较少. 利用 pseudo-Voigt 函数拟合衍射峰强度来估算 BCC 相和 FCC 相的

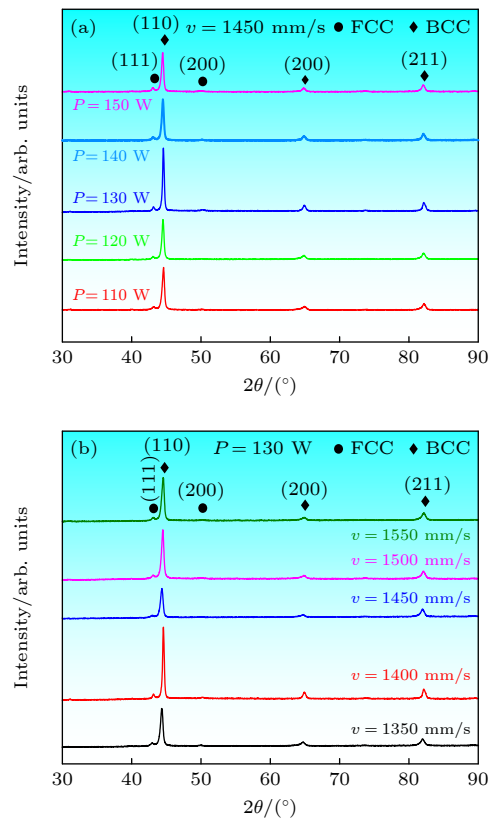


图 3 不同工艺参数下制备的 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的 XRD 图谱 (a) 激光扫描速率为 1450 mm/s, 激光功率为 110—150 W; (b) 激光功率为 130 W, 激光扫描速率为 1350—1550 mm/s

Fig. 3. The XRD spectra of SLMed samples, (a) processed at 1450 mm/s laser scanning and different laser power (110–150 W), (b) processed at 130 W laser power and different (1350–1550 mm/s) laser scanning speed, respectively.

晶格常数以及相的体积分数, 相含量的计算公式可以简化为^[33]

$$V_{\text{BCC}} = \frac{I_{\text{BCC}}}{I_{\text{BCC}} + I_{\text{FCC}}}, \quad (3)$$

式中, V_{BCC} 为 BCC 相的相对体积分数, I_{BCC} 和 I_{FCC} 分别代表 XRD 图谱中对应 BCC 相和 FCC 相的衍射峰强度. 表 3 和表 4 为不同激光功率和扫速下 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的相含量和晶格常数. 由表 3 和表 4 可以看出, 随着 P 由 110 W 增大到 150 W, V_{BCC} 逐渐减少, V_{FCC} 逐渐增大, 而且晶格常数 (a) 也呈现逐渐增加的趋势. 因为在较高的温度下, FCC 相的高对称性和密排特性更适应原子振动幅度的增大, 晶格畸变能减少, 所以 FCC 相比 BCC 相具有更低的吉布斯自由能, 即具有高温稳定性, 故较高的 P 更能促进 FCC 相的形成^[32]. 同时, 高 P 意味着更大的 VED, 合金的晶格畸变越严重, 故导致更大的 a . 但是, v 对相形成的影响相对有限, 同时 a 随着 v 的增加总体呈现减小的趋势. 因为较高的 v 意味着冷却速率更高, VED 更小, 故晶格畸变越小.

表 3 不同激光功率 (P) 下 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的 XRD 参数

Table 3. The XRD parameters of SLMed AlCoCrCuFeNi HEAs at different laser power.

P/W	$V_{\text{BCC}}/\%$	$V_{\text{FCC}}/\%$	$a_{\text{BCC}}/\text{\AA}$	$a_{\text{FCC}}/\text{\AA}$
110	94.89	5.11	2.8709 ± 0.0006	3.6100 ± 0.0006
120	94.38	5.62	2.8726 ± 0.0017	3.6280 ± 0.0007
130	94.24	5.76	2.8752 ± 0.0012	3.6289 ± 0.0017
140	93.41	6.59	2.8762 ± 0.0011	3.6310 ± 0.0023
150	92.04	7.96	2.8763 ± 0.0006	3.6367 ± 0.0014

表 4 不同扫速 (v) 下 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的 XRD 参数

Table 4. The XRD parameters of SLMed AlCoCrCuFeNi HEAs at different laser scanning.

$v/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$V_{\text{BCC}}/\%$	$V_{\text{FCC}}/\%$	$a_{\text{BCC}}/\text{\AA}$	$a_{\text{FCC}}/\text{\AA}$
1350	94.84	5.16	2.8840 ± 0.0029	3.6460 ± 0.0012
1400	94.89	5.11	2.8825 ± 0.0012	3.6289 ± 0.0017
1450	93.75	6.25	2.8810 ± 0.0034	3.6430 ± 0.0006
1500	94.13	5.87	2.8773 ± 0.0015	3.6358 ± 0.0021
1550	93.62	6.38	2.8737 ± 0.0009	3.6297 ± 0.0024

3.3 微观组织分析

图 4 为 SLM 成形态 ($P = 130 \text{ W}$, $v = 1450 \text{ mm/s}$) AlCoCrCuFeNi 高熵合金样品的典型 SEM

和 TEM 图. 可以看出, 图 4(a) 显示了熔池的典型鱼鳞状结构; 图 4(b) 呈现出典型的柱状枝晶结构且垂直于熔池边界线并向熔池中心方向生长. 在激光 3D 打印过程中, 由于激光束的能量分布呈高斯形状, 其中心区域的能量最为集中, 向两侧逐渐降低. 这导致金属粉末在熔化时, 中心区域的粉末熔化程度最高, 而边缘区域的熔化程度相对较低, 形成了熔池的半圆形状, 并向下方呈鱼鳞状扩展. 在熔池的中心区域, 可以观察到一系列排列整齐、垂直于熔池边界线方向生长的柱状枝晶结构, 这些柱状枝晶跨越多个熔池层, 显示出明显的定向凝固特征. 这种结构的形成是由于极高的冷却速率限制了次级枝晶的发展, 仅保留了主要方向上的柱状枝晶, 部分柱状枝晶长度可以跨越超过 10 层^[34]. 但是, 在成形态合金沉积层与层之间观察到少许裂纹和粉末颗粒未熔融等缺陷. 这可以归结为以下原因: 第一, 残余应力分布不均匀导致裂纹沿晶界扩展并生成热裂纹^[32]; 第二, 原材料中低熔点的 Cu 元素含量较高 (20.28%), 且 Cu 元素的偏析会形成低熔点的共晶化合物, 导致晶界处的凝固温度范围变宽.

从 TEM 的明场相图谱 (图 4(c) 和图 4(d)) 可以发现, FCC 基体相中均匀析出近似球形的纳米相 (图 4(d) 黄色箭头所示). FCC 基体 (区域 A) 沿 [011] 晶带轴的选取电子衍射图谱如插图 4(e) 所示, 纳米析出相 (区域 B) 沿 [011] 晶带轴的选取电子衍射图谱如图 4(f) 所示. 结果进一步表明基体相具有 BCC 晶体结构, 纳米析出相为 FCC 晶体结构, 这与 XRD 分析结果保持一致. 从图 4(g) 可以清晰地看到高密度的位错在晶界和相界处堆积和缠结, 并形成位错网.

3.4 磁性能

图 5 和图 6 分别给出了不同激光功率和扫描速度下 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的磁滞回线和磁性参数的变化规律. 所有成形态合金均呈现典型的半硬磁性特性和铁磁性行为, 主要与铁磁性元素 (Fe, Co 和 Ni) 的存在有关, 而且表明在 FeCoNi 基合金中加入等原子比的顺磁性元素 (Al)、抗磁性元素 (Cu) 和反铁磁性元素 (Cr) 并不会改变磁有序的类型^[35]. Uporov 等^[36] 研究表明, 与富含 FCC 相的合金相比, 以 BCC 相为主的高熵合金表现出更明显的铁磁性. 高熵合金的磁性主

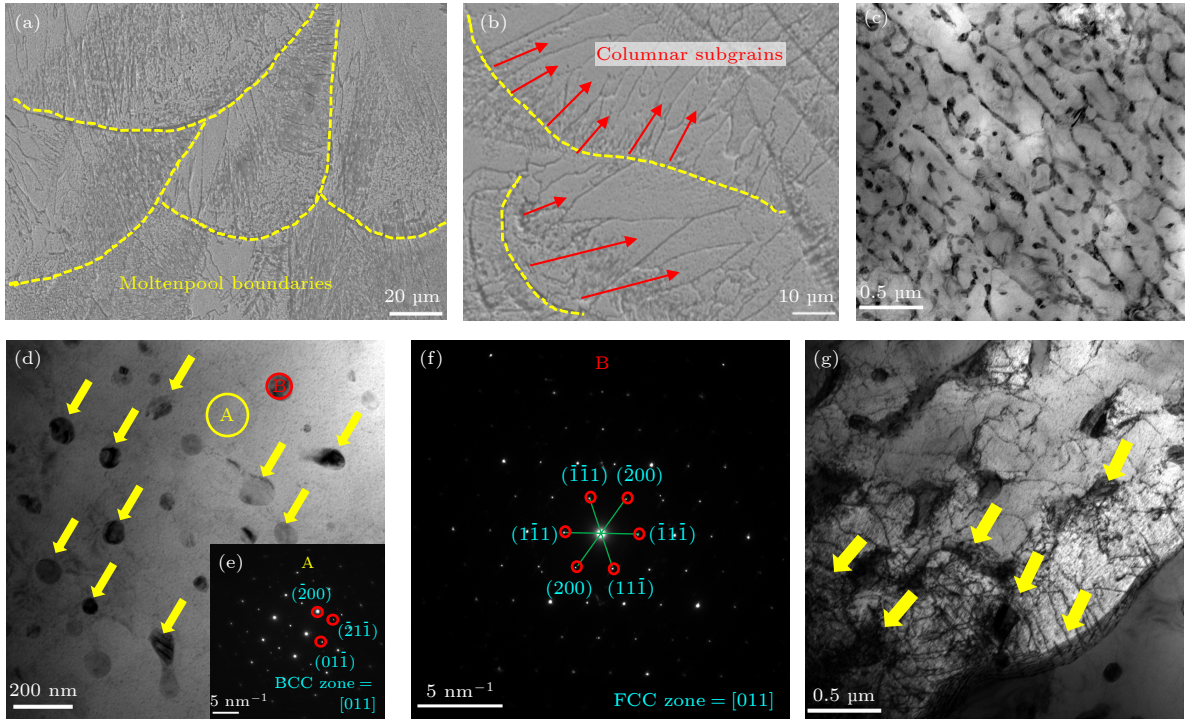


图 4 SLM 成形态试样的典型微观结构 (a), (b) SEM 形貌图; (c), (d) TEM 明场像图; (e), (f) 选区电子衍射图; (g) 表示位错堆积和缠结的 TEM 明场像图

Fig. 4. Typical microstructures of SLMed samples: (a), (b) SEM images; (c), (d) bright-field TEM images; (e), (f) the selective area electron diffraction; (g) TEM bright field image showing the dislocation pile up and entanglement.

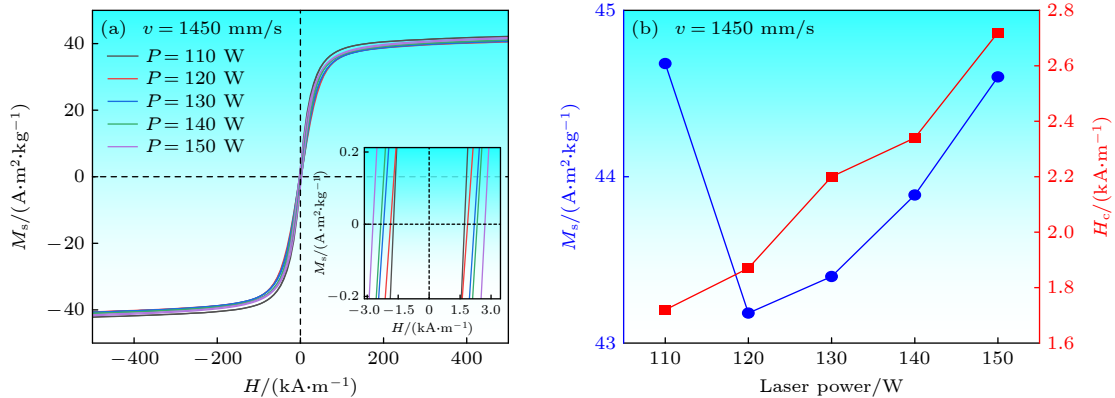


图 5 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金在不同激光功率下的磁滞回线 (a) (插图为局部放大图) 和磁性参数 (b) 的变化规律
Fig. 5. Hysteresis loops (a) and variation in M_s , H_c (b) of SLMed AlCoCrCuFeNi specimens at different power, respectively. The illustration is partial enlargement of panel (a).

要与铁磁性 BCC 相有关, FCC 相有可能是反铁磁相, 但由于 BCC 相具有较强的铁磁性信号, FCC 相的磁性变化难以检测, 这与我们的研究结果保持一致. 由图 5(b) 可知: 随着 P 增大, 晶格常数呈现逐渐增大的趋势 (表 3), 表明合金内部的晶格畸变增大, 所以导致了内应力的增加; 又由于更高的孔隙率 (图 2), 对畴壁的钉扎作用更加显著, 从而阻碍畴壁的运动, 导致 H_c 逐渐增大. 由图 6(b) 可见, 随着 v 增大, 合金内部的孔隙率 (缺陷密度) (图 2)

和晶格畸变 (表 4) 逐渐降低, 畴壁的钉扎作用减弱, 因此 H_c 会逐渐降低. 需要指出的是, 本研究中 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的微观组织中相含量的变化很微小, 且晶粒尺寸随工艺参数的变化不明显, 因此忽略了对 H_c 的影响. 此外, 饱和磁化强度 (M_s) 主要受铁磁性过渡金属元素 (Fe, Co 和 Ni) 含量的影响, 因为它们具有较高的磁矩 [37], 故理论上元素含量相同的成形态合金的 M_s 值基本相同. 但是, 实验样品的 M_s 在

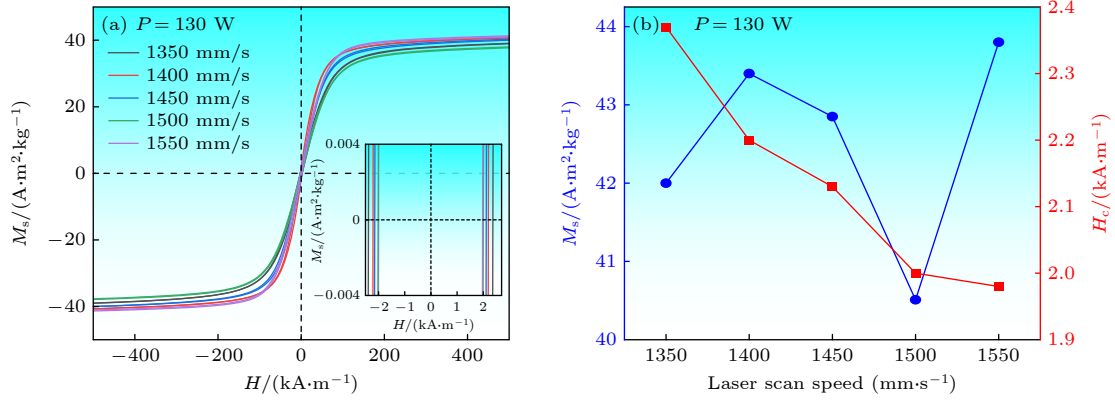


图 6 SLM 成型态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金在不同扫描速率下的磁滞回线 (a) (插图为局部放大图) 和磁性参数 (b) 的变化规律
 Fig. 6. Hysteresis loops (a) and the variation in M_s , H_c (b) of SLMed AlCoCrCuFeNi specimens at different scanning speed, respectively. The illustration is partial enlargement of panel (a).

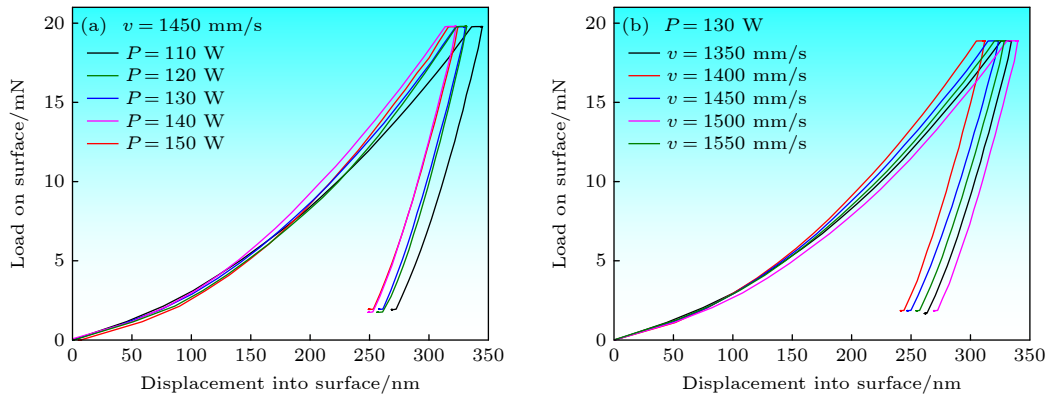


图 7 纳米压痕实验. 不同激光扫描速度 (a) 和激光功率 (b) 条件下打印态试样的压痕深度-载荷关系曲线

Fig. 7. Nanoindentation test. The curves of load on surface vs. displacement into surface of printed samples with different P (a) and v (b).

43 A·m²/kg 附近波动, 这可能是由于相含量的相对变化^[38]和晶体取向的改变造成饱和磁化的难易程度不同造成的^[29].

3.5 纳米压痕蠕变

3.5.1 纳米压痕硬度

目前, 半硬磁合金逐渐应用在一些高频振动和旋转的设备上, 比如电磁控制机构、磁滞电机等, 对其力学性能要求也越来越高, 所以研究和提高磁性合金的硬度显得尤为重要. 纳米压痕测试技术是主要针对微小尺度材料或者局部力学行为的测试. 图 7 为不同工艺参数下 SLM 成型态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的典型位移-载荷曲线. 由图 7 可见, 所有的试样在卸载以后压痕的深度均有所降低. 这是因为载荷最大时, AlCoCrCuFeNi 合金的变形包括弹性变形阶段和塑性变形阶段, 此时压头深度达到最大值; 但载荷卸去以后, 弹性变形完全恢复, 只剩

塑性变形, 压痕深度降低^[39]. 为保证实验结果的精确性, 每个试样测试 6 个点, 结果取其平均值, 表 5 和表 6 列出了样品的最大压痕深度 (H_{max})、纳米硬度 (Nano-hardness) 和弹性模量 (E). 结果表明, SLM 成型态试样均表现出很高的弹性模量和纳米硬度, 明显高于 SLM 成型态 AlCoCrFeNi 高熵合金^[40]. 这是因为析出相和基体相之间的相界以及大量位错组成了高密度位错网络起到位错强化作用 (图 4(g)), 同时 BCC 基体中的 FCC 纳米析出相是通过阻碍位错运动起到弥散强化的作用. 但是 FCC 本身作为塑性相, 可以综合协同影响打印态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的力学性能. 此外, 随着 P 的增大, 合金的纳米硬度呈现出明显的下降趋势, 主要是因为塑性 FCC 相的增多. 但是随着 v 的增大, 合金的纳米硬度未表现出明显的变化规律, 这可能是晶粒尺寸的微小变化和残余应力综合作用的结果.

表 5 不同激光功率下合金的纳米压痕参数

Table 5. Nanoindentation of alloys at different laser power.

P/W	H_{max}/nm	Nano-hardness/GPa	E/GPa
110	321.5 ± 13.8	8.8 ± 0.9	202.3 ± 8.4
120	322.4 ± 2.1	8.7 ± 0.2	202.5 ± 6.7
130	323.2 ± 13.6	8.7 ± 0.8	208.9 ± 15.6
140	326.8 ± 6.2	8.5 ± 0.5	201.8 ± 2.3
150	332.3 ± 8.4	8.2 ± 0.5	203.8 ± 5.0

表 6 不同激光扫描速度下合金的纳米压痕参数

Table 6. Nanoindentation of alloys at different laser scanning speed.

$v/(mm \cdot s^{-1})$	H_{max}/nm	Nano-hardness/GPa	E/GPa
1350	331.0 ± 6.3	8.2 ± 0.4	199.2 ± 10.9
1400	323.2 ± 13.6	8.7 ± 0.8	208.9 ± 15.6
1450	322.3 ± 3.8	8.8 ± 0.2	201.7 ± 8.6
1500	338.7 ± 8.5	7.7 ± 0.4	197.0 ± 7.7
1550	332.3 ± 8.4	8.1 ± 0.5	193.3 ± 5.0

3.5.2 纳米压痕蠕变行为

为研究 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的室温纳米压痕蠕变行为, 对典型试样 ($P = 130 W$, $v = 1450 mm/s$) 的纳米压痕实验载荷-位移 (D-L) 行为 (图 8(a)) 进行了深入的分析. 由图 8(a) 可见, 在 OA 阶段 (加载阶段), 压痕位移随着载荷的增加而增加; AB 阶段 (载荷保持阶段, 持续时间为 5.08 s) 时, 外加应力恒定, 但是压痕位移持续增加, 说明试样发生蠕变变形, 而不仅仅是简单的弹性变形加塑性变形. BCD 阶段 (卸载阶段), 压痕位移随载荷卸去而逐渐降低, 但卸载后变形未完全恢复. 纳米压痕测试相较于单轴拉伸或压缩蠕变实验, 其应力分布更复杂, 尤其在微小位移时, 可能

观察到超出屈服极限的剪切应力. 这意味着 SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 高熵合金在常温下进行纳米压痕测试也会发生蠕变现象, 这与传统实验中在高温测试时才会发生蠕变行为有所不同.

为进一步分析纳米压痕实验中的蠕变行为, 根据高熵合金纳米压痕蠕变实验应变速率的计算公式 (4)^[41] 和位移-时间经验公式 (5) 对纳米压痕实验中 AB 蠕变阶段进行拟合, 具体如下:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}, \quad (4)$$

$$h = h_0 + at^b + kt, \quad (5)$$

式中, $\dot{\epsilon}$ 为蠕变应变速率; h 为纳米压痕深度; t 为加载时间; h_0 指蠕变开始位移量, a , b 和 k 为非线性拟合参数. 具体的拟合蠕变曲线如图 8(b) 所示, 拟合相关系数 R^2 大于 0.91, 说明拟合结果的精确性较高. 由图 8(b) 可以看出, 试样的蠕变曲线包括明显的减速蠕变 (第一阶段) 和恒速蠕变 (第二阶段). 但是, 与传统蠕变实验曲线相对比, 该蠕变曲线没有加速蠕变 (第三阶段), 这主要是因为纳米压痕这种微小应力实验中, 材料的破坏风险非常小. 而且, 随着加载时间的推移, 蠕变的应变速率 (曲线斜率) 呈现明显波动. 在蠕变第一阶段, 蠕变位移显著增长, 但蠕变速率却逐渐降低. 而在蠕变第二阶段, 曲线斜率基本上保持一致, 说明蠕变应变速率的波动相对较小. 可以通过 (4) 式进行纳米压痕蠕变实验中应变速率与时间关系的计算, 当恒定载荷开始时, 减速蠕变应变速率高达 $3.24 s^{-1}$ 左右. 随着恒定载荷时间持续增加, 应变速率逐渐降低至 $0.07 s^{-1}$ 附近, 进入恒速蠕变阶段. 在经典蠕变理论中^[42], 蠕变变形的物理机制主要包括扩散

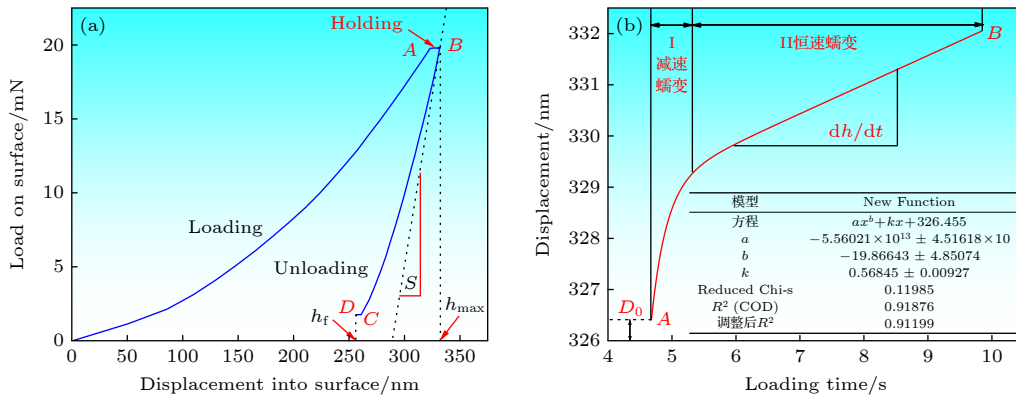


图 8 纳米压痕实验 (a) 压痕深度和载荷关系曲线; (b) 拟合蠕变曲线

Fig. 8. Nanoindentation test: (a) Curve of load on surface vs. displacement into surface; (b) fitting creep curve.

流动、位错蠕变和晶界滑动. AlCoCrCuFeNi 高熵合金因具有迟滞扩散效应, 室温下进行的纳米压痕实验中, 扩散过程和晶界移动受到阻碍, 所以扩散流动和晶界滑动对压痕蠕变影响微小^[39]. SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 合金具有高密度的位错网络, 在纳米压头的恒定载荷下易产生移动. 因此, 室温纳米压痕蠕变变形的主要机制为位错蠕变.

4 结 论

1) SLM 成形态等原子比 AlCoCrCuFeNi 高熵合金呈现出垂直于熔池线并向熔池中心生长的微米级柱状枝晶结构, 由大量 BCC 基体相和少量均匀析出的近似球形纳米级 FCC 相组成;

2) 合金表现出优异的半硬磁特性, 在 M_s (约 $43 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) 基本保持不变的情况下, 其 H_c 由于晶格畸变和孔隙率的增加, 随着激光功率的增加和扫描速度的降低呈现明显的增大趋势;

3) 高密度的位错网络和纳米析出相的存在赋予了合金良好的微观力学性能 (最大纳米硬度约为 8.8 GPa); 且由于塑性 FCC 析出相的增加, 纳米硬度随着激光功率的增加逐渐下降;

4) 纳米压痕曲线研究表明, 合金室温下呈现出减速蠕变和恒速蠕变阶段, 不存在传统经典蠕变中的加速蠕变阶段, 且蠕变变形主要受位错运动控制;

5) SLM 成形态 AlCoCrCuFeNi 磁性高熵合金的最佳工艺参数为 $P = 110 \text{ W}$, $v = 1450 \text{ mm/s}$, 该参数下具有最高的 M_s ($44.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) 和纳米硬度 (8.8 GPa), 以及最低的 H_c (1.72 kA/m), 在半硬磁领域具有很好的应用场景.

参考文献

[1] Yan M, Peng X L 2019 *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Materials* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p184 (in Chinese) [严密, 彭晓领 2019 磁学基础与磁性材料 (杭州: 浙江大学出版社) 第 184 页]

[2] Borkar T, Gwalani B, Choudhuri D, Mikler C V, Yannetta C J, Chen X, Ramanujan R V, Styles M J, Gibson M A, Banerjee R 2016 *Acta Mater.* **116** 63

[3] Huang P K, Yeh J W, Shun T T, Chen S K 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 74

[4] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299

[5] Cantor B 2014 *Entropy* **16** 4749

[6] Taheriniya S, Sonkusare R, Boll T, Divinski S V, Peterlechner M, Rösner H, Wilde G 2024 *Acta Mater.* **281**

120421

[7] Liu C, Zhang L C, Wang K, Wang L 2025 *Acta Mater.* **283** 120526

[8] Liu Y, Liang J, Guo W, Sun S, Tian Y, Lin H T 2024 *J. Adv. Ceram.* **13** 780

[9] Feltrin A C, Hedman D, Akhtar F 2024 *J. Adv. Ceram.* **13** 1268

[10] Ren X L, Zhang W W, Wu X Y, Wu L, Wang Y X 2020 *Acta Phys. Sin.* **67** 046102 (in Chinese) [任县利, 张伟伟, 伍晓勇, 吴璐, 王月霞 2020 物理学报 **67** 046102]

[11] Cheng J J, Qiu X L, Li K, Zhou D, Yuan J J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 199601 (in Chinese) [陈晶晶, 邱小林, 李柯, 周丹, 袁建军 2022 物理学报 **71** 199601]

[12] Han L, Maccari F, Souza Filho I R, Peter N J, Wei Y, Gault B, Gutfleisch O, Li Z, Raabe D 2022 *Nature* **608** 310

[13] Li Z, Zhang Z, Liu X, Li H, Zhang E, Bai G, Xu H, Liu X, Zhang X 2023 *Acta Mater.* **254** 118970

[14] Yu P F, Zhang L J, Cheng H, Zhang H, Ma M Z, Li Y C, Li G, Liaw P K, Liu R P 2016 *Intermetallics* **70** 82

[15] Zhang M, George E P, Gibeling J C 2021 *Scr. Mater.* **194** 113633

[16] Jo M G, Suh J Y, Kim M Y, Kim H J, Jung W S, Kim D I, Han H N 2022 *Mater. Sci. Eng., A* **838** 142748

[17] Cao T, Shang J, Zhao J, Cheng C, Wang R, Wang H 2016 *Mater. Lett.* **164** 344

[18] Liu C J, Gadelmeier C, Lu S L, Yeh J W, Yen H W, Gorsse S, Glatzel U, Yeh A C 2022 *Acta Mater.* **237** 118188

[19] Xu Z, Zhang H, Li W, Mao A, Wang L, Song G, He Y 2019 *Addit. Manuf.* **28** 766

[20] Li J, Zhao K, Li B, Zhao Y, Guo H, Han S Y 2024 *J. Mater. Eng.* <https://link.cnki.net/urlid/11.1800.TB.20240918.1046.002> (in Chinese) [李军, 赵锴, 李波, 赵宇, 郭欢, 韩思远 2024 材料工程]

[21] Wu S, Qiao D, Zhao H, Wang J, Lu Y 2021 *J. Alloys Compds.* **889** 161800

[22] Zhang M, George E P, Gibeling J C 2021 *Acta Mater.* **218** 117181

[23] Miao J, Yao H, Wang J, Lu Y, Wang T, Li T 2022 *J. Alloys Compds.* **894** 162380

[24] Zhou J, Liao H, Chen H, Huang A 2021 *J. Alloys Compds.* **859** 157851

[25] Karlsson D, Marshal A, Johansson F, Schuisky M, Sahlberg M, Schneider J M, Jansson U 2019 *J. Alloys Compds.* **784** 195

[26] Yu Y, Zhao Y, Feng K, Chen R, Han B, Ji K, Qin M, Li Z, Ramamurty U 2024 *Mater. Sci. Eng., A* **918** 147469

[27] Zhao Y, Guo Q, Ma Z, Yu L 2020 *Mater. Sci. Eng., A* **791** 139735

[28] Song X, Liaw P K, Wei Z, Liu Z, Zhang Y 2023 *Addit. Manuf.* **71** 103593

[29] Özden M G, Freeman F S H B, Morley N A 2023 *Adv. Eng. Mater.* **25** 2300597

[30] Hu X, Xu Z, Jia X, Li S, Zhu Y, Xia A 2025 *J. Alloys Compds.* **1010** 177740

[31] Manzoni A M, Glatzel U 2019 *Mater. Charact.* **147** 512

[32] Wang Y, Li R, Niu P, Zhang Z, Yuan T, Yuan J, Li K 2020 *Intermetallics* **120** 106746

[33] Allia P, Baricco M, Tiberto P, Vinai F 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3137

[34] Zhang S Z, Li Z F, Wang R, Sun G B, Liu G H, Yu H Y 2024 *Aeronaut. Manuf. Technol.* **67** 14 (in Chinese) [张尚洲, 李子福, 王瑞, 孙广宝, 刘国浩, 于鸿焱 2024 航空制造技术 **67** 14]

[35] Oboz M, Zajdel P, Zubko M, Świec P, Szubka M, Kądziołka-Gaweł M, Maximenko A, Trump B A, Yakovenko A A 2024

J. Magn. Magn. Mater. **589** 171506

- [36] Uporov S, Bykov V, Pryanichnikov S, Shubin A, Uporova N 2017 *Intermetallics* **83** 1
- [37] Brück E H ed. 2017 *Handbook of Magnetic Materials* (Amsterdam: Elsevier) pp9–11
- [38] Tan X, Chen L, Lü M, Peng W, Xu H 2023 *Materials* **16** 7222
- [39] Xu Z L 2021 *Ph. D. Dissertation* (Ma Anshan: Anhui University of Technology) (in Chinese) [徐震霖 2021 博士学位论文 (马鞍山: 安徽工业大学)]
- [40] Niu P D, Li R D, Yuan T C, Zhu S Y, Chen C, Wang M B, Huang L 2019 *Intermetallics* **104** 24
- [41] Poisl W H, Oliver W C, Fabes B D 1995 *J. Mater. Res.* **10** 2024
- [42] Nabarro F R N, De Villiers F 2018 *Physics of Creep and Creep-resistant Alloys* (London: CRC Press) pp46–81

Semi-hard magnetic and micro-mechanical behaviors of selective laser melting prepared AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy*

HU Xuzhao¹⁾²⁾ CHEN Xiangling¹⁾ XU Zhenlin¹⁾ ZHANG Dianbao¹⁾
LIU Jing¹⁾ XIA Ailin^{1)†}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma Anshan 243002, China*)

2) (*School of Mechanical Engineering, Chaohu College, Hefei 238024, China*)

(Received 6 March 2025; revised manuscript received 8 April 2025)

Abstract

Magnetic high-entropy alloy (HEA) has certain application prospects in the fields of energy conversion, hysteresis motor, electromagnetic control mechanism and others. In this study, AlCoCrCuFeNi HEA is prepared by selective laser melting (SLM) with different process parameters, and the phase composition, microstructure, magnetic properties and micromechanical behavior are studied systematically. The results show that the SLMed alloy mainly consists of a BCC matrix phase with a small quantity of approximately spherical FCC precipitated nanophase. The nanohardness decreases with the increase of laser power and fluctuates in a certain range with the change of scanning speed, but the whole sample shows excellent micromechanical properties. Besides, it is found that the room-temperature nanoindentation creep deformation mechanism of AlCoCrCuFeNi HEAs is mainly controlled by dislocation motion, which is different from the results given by the traditional classical creep theory. Both of SLMed alloys exhibit typical semi-hard magnetic properties. The saturation magnetization is affected slightly by the SLM process parameters and remains at about 43 A·m²/kg because all samples have a similar quantity of ferromagnetic elements (Fe, Co and Ni). However, the coercivity increases from 1.72 to 2.71 kA/m with the increase of laser power (P), and decreases from 2.37 to 1.98 kA/m with the increase of scanning speed (v), which can be attributed to the different effects of porosity and internal stress on the pinning of domain walls under different process parameters (P and v). This work provides a theoretical basis and experimental direction for further studying the optimization of comprehensive magnetic properties and the room temperature creep mechanism of SLMed high-entropy alloy.

Keywords: selective laser melting, AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, semi-hard magnetic property, micro-mechanical behavior

PACS: 61.72.Hh, 67.80.dk, 73.61.At, 75.60.Ej

DOI: 10.7498/aps.74.20250286

CSTR: 32037.14.aps.74.20250286

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52272263).

† Corresponding author. E-mail: alxia@126.com

选区激光熔化AlCoCrCuFeNi高熵合金的半硬磁和微观力学行为研究

胡绪照 陈翔凌 徐震霖 张电宝 刘婧 夏爱林

Semi-hard magnetic and micro-mechanical behaviors of selective laser melting prepared AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy

HU Xuzhao CHEN Xiangling XU Zhenlin ZHANG Dianbao LIU Jing XIA Ailin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 126101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250286

CSTR: 32037.14.aps.74.20250286

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250286>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基板温度对激光选区熔化制备铁基非晶合金晶化的影响

Effects of substrate temperature on crystallization of Fe-based amorphous alloy prepared by selective laser melting

物理学报. 2025, 74(1): 017501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240662>

孪晶界对 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金力学行为影响的分子动力学模拟

Effect of twin boundary on mechanical behavior of $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 186201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210324>

相场法研究 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金富Cu相析出机理

Phase-field-method-studied mechanism of Cu-rich phase precipitation in $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy

物理学报. 2023, 72(7): 076102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222439>

纳米晶CoNiCrFeMn高熵合金力学性能的原子尺度分析

Mechanical performance analysis of nanocrystalline CoNiCrFeMn high entropy alloy: atomic simulation method

物理学报. 2022, 71(19): 199601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220733>

尺寸依赖的CoCrFeNiMn晶体/非晶双相高熵合金塑性变形机制的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of size dependent plastic deformation mechanism of CoCrFeNiMn crystalline/amorphous dual-phase high-entropy alloys

物理学报. 2022, 71(24): 243101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221368>

温度对CoCrFeMnNi高熵合金冲击响应和塑性变形机制影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of temperature effects on shock response and plastic deformation mechanism of CoCrFeMnNi high-entropy alloys

物理学报. 2022, 71(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221621>