

CoFeNi系高熵合金显微组织刻蚀方法研究

杨佳琪, 孟祥然, 冯柯杰, 曾令涛

辽宁科技学院冶金与材料工程学院, 辽宁 本溪

收稿日期: 2025年9月20日; 录用日期: 2025年10月13日; 发布日期: 2025年10月27日

摘 要

采用机械合金法 + 放电等离子热压烧结技术制备CoFeNi系高熵合金。使用三种不同浓度的无水乙醇稀释的王水作为刻蚀剂, 通过调控刻蚀时间, 研究其对CoFeNi系高熵合金显微组织的影响。采用X射线衍射分析仪和扫描电子显微镜分析了经不同刻蚀方法的CoFeNi系高熵合金的物相显微组织形貌。结果表明: CoFeNi、CoFeNiAl_{0.5}、CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}和CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5}, 合金相组成从FCC相转变为FCC + BCC相, 且BCC相的含量逐渐增加, 直至成为主相。以获取最清晰的高熵合金显微组织为标准, CoFeNi合金的最佳刻蚀工艺为Etchant#3溶液中刻蚀5 s~10 s; CoFeNiAl_{0.5}合金为Etchant#2溶液中刻蚀10 s~20 s; CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}合金为Etchant#2溶液中刻蚀10 s~20 s; CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5}合金为Etchant#1溶液中刻蚀10 s~20 s。

关键词

CoFeNi系高熵合金, 金相刻蚀剂, 显微组织

Studies on Microstructure Etching Methods for CoFeNi High-Entropy Alloys

Jiaqi Yang, Xiangran Meng, Kejie Feng, Lingtao Zeng

School of Metallurgy and Materials Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Benxi Liaoning

Received: September 20, 2025; accepted: October 13, 2025; published: October 27, 2025

Abstract

CoFeNi high-entropy alloys (heas) were prepared using a mechanical alloying method combined with discharge plasma hot-press sintering technology. Three different concentrations of aqua regia diluted with anhydrous ethanol were employed as etching agents. The effects of etching time on the microstructure of the CoFeNi heas were investigated. The microstructural morphology of the CoFeNi heas treated with different etching methods was analyzed using X-ray diffraction and

scanning electron microscopy. Results indicate that for CoFeNi, CoFeNiAl_{0.5}, CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}, and CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5} alloys, the phase composition transitions from FCC to FCC + BCC, with the BCC phase gradually increasing in content until it becomes the dominant phase. To obtain the clearest microstructure of the high-entropy alloys, the optimal etching conditions were determined as follows: CoFeNi alloy requires 5~10 s etching in Etchant#3 solution; CoFeNiAl_{0.5} alloy requires 10~20 s etching in Etchant#2 solution; CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} requires 10~20 s etching in Etchant#2 solution; CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5} alloy requires 10~20 s etching in Etchant#1 solution.

Keywords

CoFeNi-Based High-Entropy Alloy, Metallographic Etchant, Microstructure

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1995 年叶均蔚教授基于 Greer 的“混乱原理”的基础上首次提出了“高熵合金”的创新型设计理念 [1]。高熵合金(High-Entropy Alloys, HEAs)通常是由 5 种或以上元素构成的多主元简单固溶体合金,且各元素的原子分数为 5~35 at.% [2]。高熵合金的构型熵值一般大于 1.61 R, 远高于传统金属材料(如铁合金、铝合金等)的构型熵。等摩尔或近等摩尔配比使高熵合金同时具有高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应、“鸡尾酒”效应。合金组成元素的多选择性和含量的调配使高熵合金兼具高强度、高硬度、高耐磨性、高抗氧化性和高耐腐蚀性等[3]。正因如此,高熵合金突破了传统合金单一的设计理念,为航空航天、武器装备和海洋装备等复杂环境下的合金材料开发提供了新的研究方向。有过渡族金属元素组成的 CoFeNi 系高熵合金是典型的面心立方(FCC)相高熵合金,在高温高压、强辐照、酸性介质等极端环境下的性能优异,使其成为航空航天高温部件、核反应堆包壳材料及海洋工程耐蚀涂层等领域的研究热门材料[4]。

近年来,高熵合金作为新兴材料,虽具有成本低,在特定环境下具有良好延展性等优点,但在强度、硬度及耐腐蚀性方面的研究还尚有空缺。在此为了进一步探讨各腐蚀液对高熵合金显微组织在力学性能等方面的影响,现以 CoFeNi 系高熵合金为研究主体,通过对腐蚀液王水浓度及腐蚀时间的精确调控来达到此目的。

向 CoFeNi 系高熵合金体系中引入 Al、Cr、Si 和 Cu 等元素可以改变合金的微观组织[5]-[7],达到调控合金性能的目的。通过化学腐蚀法观察分析金相试样微观组织特征是最简单、直接的检测方法。CoFeNi 系高熵合金的组成元素的原子半径相近,其晶体结构一般为面心立方结构或面心立方 + 体心立方(BCC)。不同的制备工艺、成分之间的差别使得高熵合金的物相组织也存在差异。研究过程中针对高熵合金金相组织的分析容易受腐蚀剂和腐蚀方法的影响。

本研究旨在通过系统调控腐蚀剂王水(HNO₃/HCl 混合溶液)浓度梯度与腐蚀时效,探究其对 CoFeNi 系高熵合金显微组织的腐蚀响应规律。得出合理的、能够重复且易于操作的腐蚀方法,为高熵合金的研究提供更加准确的组织分析结果。

2. 实验材料和测试方法

Al、Cr 和 Si 元素直接影响高熵合金的物相和显微组织,而对应的显微组织刻蚀工艺也不同,因此设计如表 1 所示的不同成分的高熵合金。实验采用平均粒径小于 15 μm 的金属粉末(Al、Co、Cr、Fe、Ni、

Si, 纯度 $\geq 99.9\%$, 中冶鑫盾)作为原料, 按照如表 1 所示的成分进行配比。机械合金化过程在行星式球磨机(F-P400E)中进行, 采用硬质不锈钢材质的磨球, 球料质量比为 5:1。为防止金属粉末氧化, 在高纯氩气的惰性气氛下进行机械合金化。在 350 rpm 的转速下, 干磨 20 h 后继续湿磨 4 h, 采用球磨 60 min, 暂停 10 min 的间歇式球磨方式以控制金属粉的温度。采用真空干燥箱(DZF-6050A)将机械合金化的粉末在 70℃ 下烘干 1 h。

Table 1. Composition ratios for high-entropy alloys
表 1. 高熵合金成分配比

合金成分	元素						重量
	Fe	Co	Ni	Al	Cr	Si	
CoFeNi	6.44	6.78	6.78				20.00
CoFeNiAl _{0.5}	5.97	6.29	6.29	1.44			20.00
CoFeNiAl _{0.5} Cr _{0.5}	5.25	5.53	5.53	1.26	2.44		20.00
CoFeNiAl _{0.5} Cr _{0.5} Si _{0.5}	4.92	5.19	5.19	1.19	2.29	1.23	20.00

将合金粉末装入石墨模具, 在等离子热压烧结炉(SPS-20T-10)中进行烧结。烧结工艺参数为升温速率 100℃/min, 烧结温度为 1000℃, 轴向压力 40 MPa, 保温时间 8 min, 真空度小于 5×10^{-3} Pa。烧结完成后冷却至 200℃后脱模, 获得直径($\varnothing$) 20 mm、厚度 8 mm 的高熵合金块状试样。

表 2 中列举了相关文献中, 高熵合金的成分和对应的腐蚀剂选择与腐蚀时间。从表中的信息可知, CoFeNi 系过渡族高熵合金常用的腐蚀剂为王水(HCl:HNO₃ = 3:1), 但腐蚀剂是否需要稀释, 腐蚀剂的成分以及腐蚀时间等信息少有提及。为了使高熵合金显微组织的刻蚀过程可控, 将前期的研究内容与表 2 中部分参考文献中提及的高熵合金显微组织刻蚀工艺综合, 本文拟采用无水乙醇稀释的王水(HNO₃:HCl:C₂H₅OH)作为刻蚀剂, 研究其对 CoFeNi 系高熵合金显微组织的影响。将三种浓度的稀释王水溶液命名为 Etchant#1 (体积比 1:3:4)、Etchant#2 (1:3:8)和 Etchant#3 (1:3:12)。将抛光后的合金试样分别浸入刻蚀剂中, 设置三个腐蚀时间范围: 5 s~10 s、10 s~20 s、20 s~30 s。腐蚀完成后立即用去离子水冲洗, 并用无水乙醇脱水, 最后用氮气吹干备用。

Table 2. Composition of high-entropy alloys, corrosive agents, and corrosion duration mentioned in the literature
表 2. 文献中提及的高熵合金成分、腐蚀剂与腐蚀时间

序号	元素成分	腐蚀剂	腐蚀时间
1	Al _x CoCrCuFeNi [8]	王水(HNO ₃ :HCl = 1:3)	—
2	Al _x CoFeNiTi _{0.5} [9]	50% C ₂ H ₅ OH + 50%王水	—
3	AlFeCuCoCr [10]	王水	—
4	CuCoCrNiFe [10]	王水	—
5	AlFeCuCoNiCr [10]	王水	—
6	AlFeCoCrNi [10]	王水	—
7	AlFeCuNiCrV [10]	王水	—
8	AlFeCuCoNiCrTiV [10]	王水	—
9	FeNiCrAl 系[11]	王水	5 s
10	AlCrFeNi 系[12]	王水	8s
11	CoCrFeMnNi [6]	50% H ₂ O + 50%王水	—

注: “—” 为参考文献中未提及刻蚀时间。

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析高熵合金物相, 靶材为 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 步长 0.02° 。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察显微组织形貌, 配合能谱仪(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)进行微区成分分析。

3. 实验结果分析

3.1. CoFeNi 系高熵合金的物相

图 1 为 CoFeNi 系高熵合金的 XRD 图谱, 其中面心立方晶体相(FCC)按照 PDF#04-0850(Ni)卡片进行标注, 体心立方相(BCC)按照 PDF#06-0694 (Cr)卡片标注。由图 1 可知, 经 SPS 烧结后, 块状高熵合金为简单得固溶体相。其中 CoFeNi 高熵合金为 FCC 相; 随着 Al、Cr 和 Si 元素的增加, CoFeNiAl_{0.5}和 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}两种合金中 FCC 相衍射峰的强度逐渐减小, BCC 相衍射峰出现且逐渐增强, 为 FCC + BCC 双相; CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5} 高熵合金以 BCC 为主相。

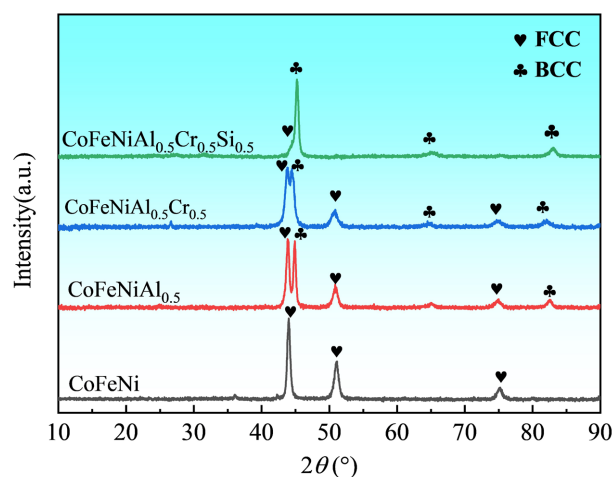


Figure 1. XRD pattern of CoFeNi heas

图 1. CoFeNi 系高熵合金的 XRD 图谱

3.2. CoFeNi 系高熵合金的显微组织

使用 Etchant#1~#3 刻蚀剂, 分别对四种成分的高熵合金进行显微组织刻蚀, 刻蚀时间范围分别为 5 s~10 s、10 s~20 s、20 s~30 s。图 2 为 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} 合金在不同刻蚀条件下的显微组织。由图可知 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} 合金在 Etchant#1 和 Etchant#2 溶液中刻蚀 20 s~30 s 的显微组织, 组织被过度刻蚀; 在 Etchant#2 和 Etchant#3 溶液中刻蚀 5 s~10 s 的显微组织, 组织被刻蚀较浅。在过度刻蚀和浅刻蚀的情况下, 无法获得合金清晰的显微组织, 对合金分析不利。Etchant#1 溶液中刻蚀 5 s~10 s、Etchant#2 溶液中刻蚀 10 s~20 s 和 Etchant#3 溶液中刻蚀 20 s~30 s 的合金显微组织轮廓清晰。

经过合适刻蚀工艺后, CoFeNi 系高熵合金的显微组织和 EDS 分析结果如图 3 所示。可以观察到, 各元素占合金的原子百分比与名义成分相差无几, 说明烧结成块体后合金化完全, 且成分分布较为均匀。CoFeNi 合金组织单一, 无明显的第二相。CoFeNiAl_{0.5}、CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} 和 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5} 均包含两种不同的显微组织, 通过 EDS 分析结果可知, 发现耐腐蚀区为富 Fe-Co-Cr 相, 腐蚀区域为富 Al-Ni 相, 而在高熵合金中, FCC 相通常比 BCC 相耐腐蚀性更好, 可以推断出富 Fe-Co-Cr 相的耐腐蚀区为 FCC 相, 富 Al-Ni 相的凹陷区域为 BCC 相, 这也符合与 XRD 图谱所呈现的结果。在 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5} 合金的 EDS 分析结果中, 发现某点的原子百分比中 Cr 元素具有远高于名义成分的含量, 即发生了 Cr 元素的偏

聚，造成这种现象的原因是 Cr 元素的熔点高于组成该合金的其他元素(1857℃)，扩散系数最低，合金化速率最慢，所以在合金化的过程中少部分的 Cr 元素并未充分合金化并且固溶到新相中，在烧结后发生 Cr 元素的聚集现象。

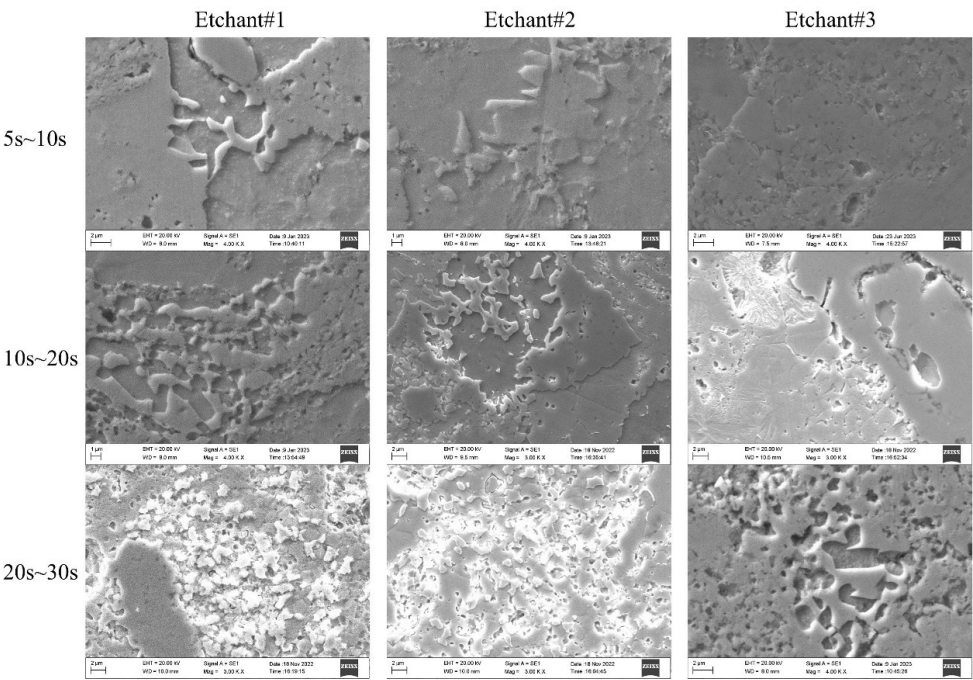


Figure 2. SEM images of the microstructure of CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} alloy under different etching conditions
图 2. CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} 合金在不同刻蚀条件下的显微组织的 SEM 图像

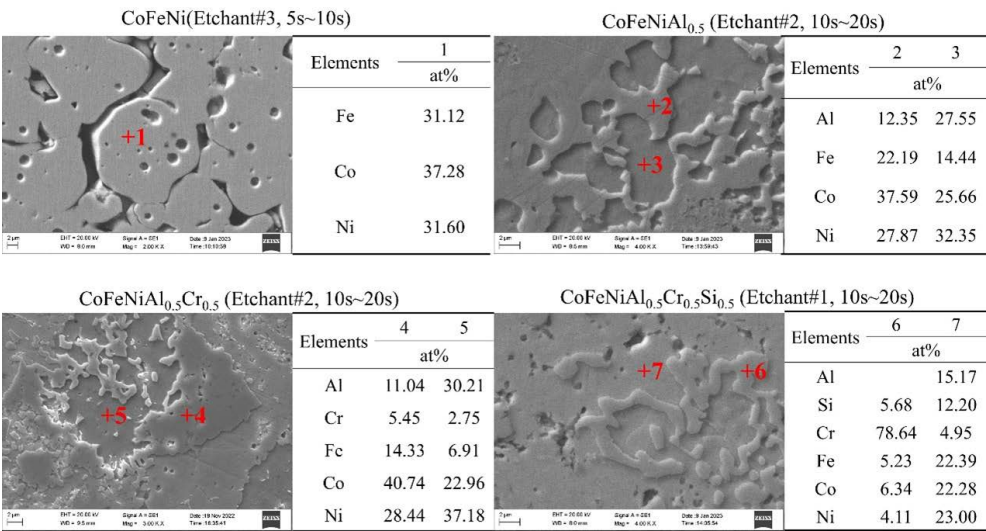


Figure 3. SEM image and EDS analysis of CoFeNi Heas
图 3. CoFeNi 系高熵合金的 SEM 图像和 EDS 分析

从 CoFeNi、CoFeNiAl_{0.5}、CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} 和 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5}，合金相组成从 FCC 相逐步向 FCC + BCC 相转变。同时 Al、Cr 和 Si 元素会增加 CoFeNi 系合金的耐酸腐蚀性能，因此为了获得清晰的显微组织图像，刻蚀剂中王水的含量占比逐渐增加，且腐蚀时间增加。

4. 结论

本文采用 MA + SPS 技术制备 CoFeNi、CoFeNiAl_{0.5}、CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} 和 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5}。研究水对 CoFeNi 系高熵合金显微组织的腐蚀响应规律。得出如下结论:

(1) CoFeNi 高熵合金为 FCC 相; CoFeNiAl_{0.5} 和 CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5} 两种合金中 FCC 相衍射峰的强度逐渐减小, BCC 相衍射峰出现且逐渐增强, 为 FCC + BCC 双相; CoFeNiAl_{0.5}Cr_{0.5}Si_{0.5} 合金以 BCC 为主相。

(2) 单相结构耐蚀性优于混合相; BCC + FCC 结构的高熵合金中, Al 过量会使钝化膜中 Cr₂O₃ 成分减少, Cu 元素会引起元素偏析, 均会降低耐蚀性。

(3) Al、Cr 和 Si 元素会改变 CoFeNi 系合金的显微组织和耐酸腐蚀性能, 为了获取清晰的组织图像, 要根据不同的高熵合金成分选择适合的金相刻蚀工艺。

基金项目

辽宁科技学院大学生创新创业训练计划项目“球磨工艺对高熵合金机械合金化的影响”, 项目编号: 202511430145。

参考文献

- [1] 李伟, 刘贵仲, 郭景杰. Al_xFeCoNiCrTi 系高熵合金的组织结构及电化学性能研究[J]. 铸造, 2009, 58(5): 431-435.
- [2] 席晓晨. 激光溶覆(WC)/CoFeNiMo 高熵合金涂层的制备工艺优化及组织性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- [3] 陈永星, 朱胜, 王晓明, 等. 高熵合金制备及研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(11): 129-138.
- [4] 崔学健, 于源, 李彤阳, 等. 单相 CoCrFeNi 与两相 AlCoCrFeNi 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀磨损行为研究[J/OL]. 摩擦学学报, 1-19. <https://link.cnki.net/urlid/62.1095.O4.20250311.1729.004>, 2025-10-18.
- [5] 徐泽洲, 何志军, 王志英, 等. CoCrFeNi 系高熵合金研究进展[J]. 辽宁科技大学学报, 2019, 42(5): 350-356.
- [6] 孟爽, 国栋, 赵冬凤, 等. CoCrFeNi 系高熵合金研究进展[J]. 精密成形工程, 2023, 15(8): 156-168.
- [7] 蔡静雯, 冯璇璇, 王杭宁, 等. CoCrFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2024, 34(12): 3899-3922.
- [8] 盛洪飞. Al_xCoCrCuFeNi 系高熵合金及其复合材料的制备、微结构与性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [9] 张峻嘉. Al_xCoFeNiTi_{0.5} 系高熵合金的微观组织结构及性能[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [10] 李忠丽. 多主元高熵合金的组织结构与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 山东科技大学, 2010.
- [11] 郑炳武. FeNiCrAl 系多主元高熵合金显微组织及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [12] 张毅. AlCrFeNi 多主元高熵合金基复合材料显微组织及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.