

FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中 耐腐蚀性能研究

冯力^{1,2}, 王志鹏^{1,2}, 赵燕春^{1,2}, 边春华³

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(3. 中核核电运行管理公司, 浙江 海盐 313400)

摘要: 采用真空电弧熔炼炉制备 FeCrMn_xAlCu ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 高熵合金。通过 XRD、SEM、EDS 等设备检测分析了合金的微观组织和化学成分。同时, 采用电化学极化曲线法和浸泡试验检测了合金在质量分数 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性, 腐蚀后采用 XPS 设备对合金表面进行分析。微观组织表征结果表明, 所制备的高熵合金呈现典型的枝晶和枝晶间组织, 并具有 fcc+bcc 双相结构。腐蚀测试结果表明, 在 3.5% NaCl 溶液中, 高熵合金的耐蚀性能随着 Mn 含量增加先升高后下降, 但与无 Mn 合金相比, 含 Mn 的合金仍表现出更好的耐蚀性能。其中, FeCrMnAlCu 高熵合金的耐蚀性能最好, 表现出较正的自腐蚀电位 ($E_{\text{corr}}=-0.417$ V) 和较小的自腐蚀电流密度 ($I_{\text{corr}}=2.120\times 10^{-6}$ A·cm⁻²)。此外, FeCrMn_xAlCu 高熵合金表现出活化行为, 并形成不连续且松散的腐蚀产物膜。

关键词: 真空电弧熔炼; 高熵合金; 微观组织; 耐蚀性

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3175-10

高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 以其独特的组成被广泛研究, 通常组成的元素种类不低于 5 种^[1], 且元素含量为等摩尔比或接近等摩尔比^[2]。这种合金具有较高的混合熵, 有助于合金中元素形成简单的晶体结构相甚至非晶态, 不利于生成脆性的金属间化合物^[3]。这些独特的微观结构为 HEAs 提供了优异的性能, 包括高强度、高塑性^[4-5]以及良好的耐磨性^[6]、抗氧化性^[7]和耐腐蚀性能^[8-9]等。

尽管现代工艺技术得到了迅速发展, 腐蚀问题仍然带来巨大的潜在安全风险和经济损失^[10]。因此为了解决这一问题, 开发优异耐蚀性能的合金一直是材料工作者专注的课题之一。其中 HEAs 的概念被广泛应用于新合金设计, 从而获得更优越的耐蚀性能。在本研究中, 合金中包含铁 (Fe)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铝 (Al) 和铜 (Cu) 元素, 其中 Mn 元素作为一种 fcc 相形成元素, 对相稳定性、机械性能和耐蚀性都有重要影响^[11-13]。因此, 在进行高熵合金成分设计时, 将 Mn 元素作为重要主元之一。Fajardo^[14]等报道了添加 Mn 对 TWIP Fe-Mn-Al-Si 奥氏体钢耐蚀性的影响, 研究发现钝化膜主要由铁氧化物和锰氧化物构成, 而随着 Mn 含量的增加,

腐蚀敏感性有所增大, 这主要与钝化膜中保护性较低的 Mn 氧化物的贡献有关。Zhang^[15]等研究了用真空电弧熔炼法制备的等原子 CoCrFeNi 和 CoCrFeNiMn 高熵合金在质量分数 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。2 种合金相对比, 无 Mn 的高熵合金表现出钝化特性, 腐蚀电流密度为 5.13×10^{-6} A/cm²。而随着 Mn 元素的加入, 高熵合金表现出活化特性, 腐蚀电流为 1.27×10^{-4} A/cm², 形成的腐蚀产物膜不连续且疏松, 氧化膜中较高的 Mn 氧化物/氢氧化物含量降低了高熵合金的防护性能。然而 Yang^[16]等在研究 Mn 对 CoFeNiMnCr 高熵合金体系的耐蚀性和钝化行为的影响时, 发现 Mn 的加入虽然没有显著影响钝化膜的保护性能, 但却显著改变了活性溶解区和活性-钝化转变区的特性, 从而导致合金的整体耐蚀性能下降。综合上述研究, Mn 的添加对不同合金体系的耐蚀性有明显影响。在一些体系中, Mn 的存在增加了腐蚀敏感性, 而在其他体系中, 它并没有显著影响钝化层的保护性能。这些不一致的结果强调了深入研究 Mn 对合金耐蚀性能综合影响的重要性。

基于上述考虑, 本研究以课题组开发的 FeCrMnAlCu 系列高熵合金为出发点, 探索 FeCrMn_xAlCu ($x=0, 0.5,$

收稿日期: 2023-11-27

基金项目: 中核核电运行管理有限公司研发项目 (QS4FY-22003224)

作者简介: 冯力, 男, 1981 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: fenglil@lut.edu.cn

1.0、1.5、2.0) 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 建立合金元素-组织-腐蚀行为间关联性并对其耐蚀机理进行初步研究。

1 实验

本实验中选用纯度在 99.9% 以上的 Al、Cr、Cu、Fe、Mn 金属颗粒作为原材料, 标称的 Mn 含量分别为 0、11.1、20.0、27.3、33.3, at%。其中 $x=0、0.5、1.0、1.5、2.0$ 分别用 $Mn_0、Mn_{0.5}、Mn_{1.0}、Mn_{1.5}$ 和 $Mn_{2.0}$ 表示, 其化学成分如表 1 所示。采用真空电弧熔炼和铜模浇注法制备 $FeCrMn_xAlCu$ ($x=0、0.5、1.0、1.5、2.0$) 高熵合金, 在 Ti-gettered 氩气环境下将铸锭重熔至 5 次以上, 以确保元素的均匀性, 然后滴铸到内径为 60 mm, 高 10 mm 的铜模中, 铸锭质量约为 200 g, 待铸锭在水冷铜模中随炉冷却后取出。首先, 将所得到的合金用线切割机切割成若干个 10 mm×10 mm×3 mm 的块体, 接下来依次用 240#至 3000#数的砂纸对样品进行研磨, 用抛光剂机械抛光, 随后使用去离子水和乙醇进行清洗, 然后在空气中干燥。

采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta FEG450) 结合能谱仪 (EDS) 观察样品的微观形貌和元素分布。通过 XRD 分析合金的晶体结构和相位分布, 相对参数如下: Cu 靶 $K\alpha$ 射线 (波长为 0.154 18 nm), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围是 20°~90°, 步长为 0.02°, 扫描速度为 4°/min。

电化学测试的试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm, 将试样与铜导线焊接, 嵌入环氧树脂中密封, 表面露出 10 mm×10 mm 的工作表面。电化学测试均在电化学工作站 (CHI760E) 上完成, 其中高熵合金为工作电极, 铂片作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 电解液选用 3.5% NaCl 溶液。在测试开始之前, 将样品浸入电解液 1 h 以达到稳定状态。随即在开路电位 (open

circuit potential, OCP) 条件下进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 频率范围为 $10^5\sim 0.01$ Hz。振幅为 10 mV。接下来, 在 -0.6~+0.8 V (相对于 OCP) 的电压范围下进行动电位极化 (potentiodynamic polarization, PDP) 曲线测试, 扫描速率为 0.01 mV/s。由于电化学测试结果具有可重复性, 所以测试中每组选择 3 个平行试样, 从而确定测试的准确性。

电化学测试后, 使用具有单色 Al $K\alpha$ 光源的 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对合金表面进行元素分析。C 1s 作为标准的校正实验中的电子转移, XPS 所测得其他峰值均以 C 1s 进行校准, 采用 Advantage 软件分析。

浸泡测试的试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm, 测试前, 先将抛光后的试样超声清洗, 再置于干燥箱中烘干, 腐蚀前后用感量为 0.0001 g 的电子天平称重。腐蚀的溶液选取与电化学腐蚀试验相一致, 将制备好的试样在 3.5% NaCl 腐蚀液下浸泡 168 h, 每隔 48 h 对腐蚀液进行一次更换, 以评估试样的浸泡腐蚀性能。

2 结果及讨论

2.1 $FeCrMn_xAlCu$ 高熵合金相结构和微观组织形貌

图 1 为 $FeCrMn_xAlCu$ 高熵合金的 XRD 图谱。采用 MDJ Jade 6.0 软件对衍射峰进行了标记, (111)和(200)衍射峰对应面心立方 (fcc) 相, (110)和(211)衍射峰对应体心立方 (bcc) 相。除了这些特征峰外, 未在 $FeCrMn_xAlCu$ 高熵合金中观察到其他析出相的衍射峰。由图可知, 随着 Mn 含量的增加, 位于 44.2°位置的 bcc 相的衍射峰强度先降低后增加, 并且该高熵合金的 bcc 相衍射峰强度始终高于 fcc 相。Mn_{1.5} 时, Mn 元素的引入导致晶格畸变和相变达到一定的平衡状态, 使晶格结构稳定且衍射峰强度最大化。

图 2 为 $FeCrMn_xAlCu$ 高熵合金的 SEM 照片, 所有样品都表现出树枝晶微观形貌, 可以从图中清晰地看到

表 1 $FeCrMn_xAlCu$ ($x=0、0.5、1.0、1.5、2.0$) 高熵合金的标称化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of $FeCrMn_xAlCu$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) HEAs (at%)

| Alloy | Fe | Cr | Cu | Al | Mn |
|----------------------------|------|------|------|------|------|
| FeCrAlCu | 28.1 | 26.1 | 32.2 | 13.6 | 0 |
| FeCrMn _{0.5} AlCu | 25.2 | 23.5 | 28.9 | 12.2 | 10.2 |
| FeCrMnAlCu | 22.0 | 20.5 | 25.1 | 10.7 | 21.7 |
| FeCrMn _{1.5} AlCu | 19.8 | 18.5 | 22.7 | 9.6 | 29.4 |
| FeCrMn ₂ AlCu | 18.1 | 16.8 | 20.7 | 8.8 | 35.6 |

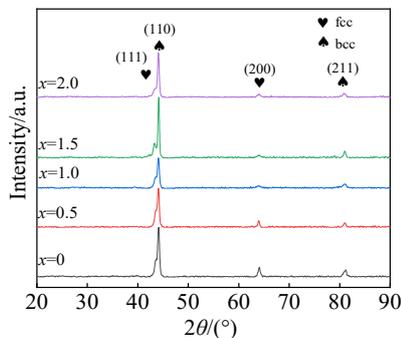


图 1 $FeCrMn_xAlCu$ 高熵合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $FeCrMn_xAlCu$ HEAs

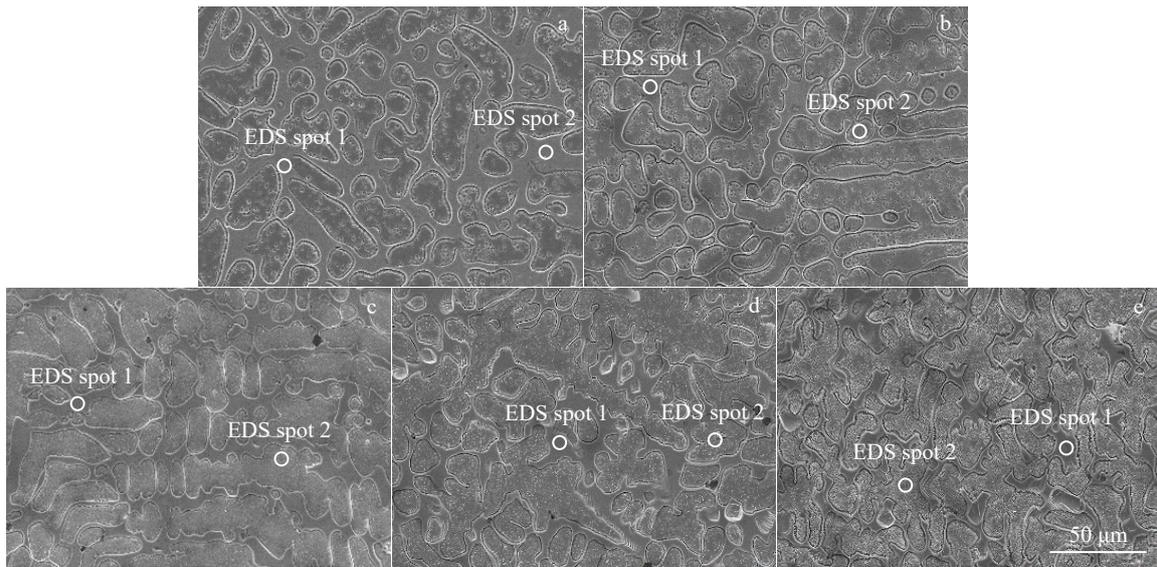


图 2 FeCrMn_xAlCu 高熵合金的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of FeCrMn_xAlCu HEAs: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, and (e) $x=2.0$

枝晶 (DR) 与枝晶间 (ID) 两区域, 并且随着 Mn 含量的增加, 树枝晶的粗细和长度均发生了变化。观察图 2a~2c 发现, 随着 Mn 含量的增加, 树枝晶变得更加粗壮且长度增加; 而在图 2d~2e 中, Mn 含量的进一步增加, 树枝晶的粗细和长度的变化相对不稳定。

各元素凝固偏析系数 (k_i) 通过公式 (1) 计算:

$$k_i = \frac{x_{\text{dendrite}}^i}{x_{\text{interdendrite}}^i} \quad (1)$$

式中, x_{dendrite}^i 和 $x_{\text{interdendrite}}^i$ 分别为元素在枝晶和枝晶间区域中的浓度。凝固偏析系数描述了元素在枝晶和枝晶间的分配比例^[17-18]。如果 k 大于 1, 表示元素在枝晶中富

集, 即正偏析; 如果 k 小于 1, 表示元素在枝晶间富集, 即负偏析; 如果 k 等于 1, 则表示元素在枝晶和枝晶间均匀分配。

图 3 为 FeCrMn_{1.5}AlCu 高熵合金 EDS 面扫描, 结合表 2 得知每个样品的化学成分都接近其标准成分, 对于 FeCrMn_xAlCu 高熵合金, 其中 Fe, Cr 的 k 值都大于 1, Cu 远小于 1, Al 和 Mn 都接近 1。这说明合金元素 Fe 和 Cr 在凝固过程中偏聚到枝晶中, Cu 元素偏聚到枝晶间, Al 和 Mn 在枝晶和枝晶间区域表现出近乎均匀分布的状态。在此根据表 2 发现随着 Mn 元素的增加促进枝晶内 Fe 和 Cr 元素的偏聚, 枝晶间 Cu 元素的偏

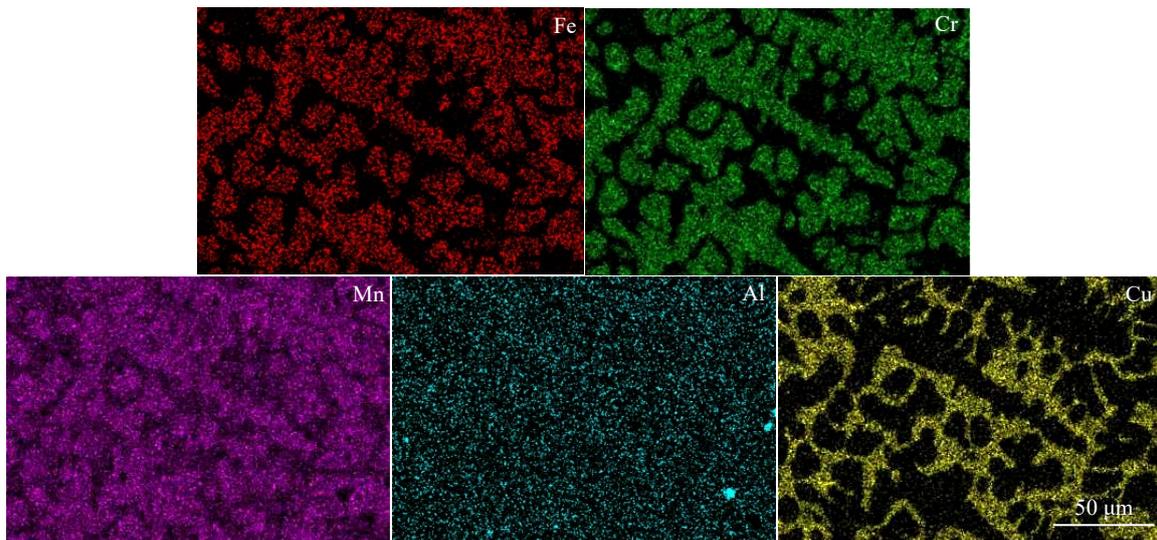


图 3 FeCrMn_{1.5}AlCu 高熵合金 EDS 面扫描

Fig.3 EDS mappings of FeCrMn_{1.5}AlCu HEA

表 2 FeCrMn_xAlCu 高熵合金的成分分析

Table 2 Compositional analysis of FeCrMn_xAlCu HEAs

| Alloy | Parameter | Fe | Cr | Cu | Al | Mn |
|----------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FeCrAlCu | EDS mapping, ω/% | 27.31 | 25.61 | 33.95 | 13.13 | - |
| | DR, ω/% | 39.55 | 41.87 | 5.77 | 12.81 | - |
| | ID, ω/% | 3.65 | 1.69 | 78.36 | 16.30 | - |
| | <i>k</i> | 10.84 | 24.78 | 0.07 | 0.79 | - |
| FeCrMn _{0.5} AlCu | EDS mapping, ω/% | 24.21 | 24.59 | 28.54 | 10.36 | 12.30 |
| | DR, ω/% | 35.05 | 36.83 | 4.34 | 11.04 | 12.74 |
| | ID, ω/% | 2.81 | 1.30 | 73.69 | 12.09 | 10.11 |
| | <i>k</i> | 13.54 | 28.33 | 0.059 | 0.91 | 1.26 |
| FeCrMnAlCu | EDS mapping, ω/% | 21.03 | 20.90 | 24.54 | 12.45 | 21.08 |
| | DR, ω/% | 31.86 | 30.66 | 6.23 | 10.52 | 20.73 |
| | ID, ω/% | 2.69 | 0.82 | 69.38 | 11.48 | 15.63 |
| | <i>k</i> | 11.84 | 37.39 | 0.089 | 0.92 | 1.33 |
| FeCrMn _{1.5} AlCu | EDS mapping, ω/% | 19.00 | 19.46 | 22.41 | 10.32 | 28.81 |
| | DR, ω/% | 26.33 | 27.19 | 5.30 | 8.50 | 32.68 |
| | ID, ω/% | 1.64 | 0.85 | 66.43 | 8.69 | 22.39 |
| | <i>k</i> | 16.05 | 31.99 | 0.079 | 0.98 | 1.46 |
| FeCrMn ₂ AlCu | EDS mapping, ω/% | 18.00 | 17.79 | 21.40 | 9.42 | 33.39 |
| | DR, ω/% | 22.88 | 21.92 | 5.41 | 8.81 | 40.98 |
| | ID, ω/% | 2.12 | 1.07 | 66.33 | 8.39 | 22.09 |
| | <i>k</i> | 10.79 | 20.49 | 0.082 | 1.05 | 1.85 |

聚。当 $x=0、0.5、1.5、2.0$ 时，合金表面的 EDS 面扫描与 $x=1.0$ 时的特征类似，在文中不做赘述。

2.2 FeCrMn_xAlCu 高熵合金电化学腐蚀性能

图 4 呈现了在 3.5% NaCl 溶液中 FeCrMn_xAlCu 高熵合金的动电位极化曲线和电化学阻抗图谱。从图 4a 的极化曲线可以观察到，所有合金在 3.5% NaCl 溶液中均表现出活化溶解行为，且没有明显的钝化区域。这是由于 Cl⁻ 在合金表面具有极强的吸附能力，进而促进了腐蚀过程的发展^[19]。对图 4a 的极化曲线进行拟合后，得到了 3 组电化学参数（自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流 I_{corr} 、极化电阻 R_p ），如表 3 所示。FeCrMn_xAlCu ($x=0、0.5、1.0、1.5、2.0$) 高熵合金的腐蚀电位分别为 $-0.589、-0.423、-0.417、-0.475$ 和 -0.497 V，拟合结果表明，FeCrMnAlCu 高熵合金具有更正的自腐蚀电位 (-0.417)、较小的自腐蚀电流密度 ($2.120 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和更高的极化电阻 ($7409.8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$)。与不含 Mn 元素的高熵合金相比，含 Mn 元素的高熵合金具有更正的自腐蚀电位、较小的自腐蚀电流密度和更高的极化电阻。当 $x=1.0$ 时，FeCrMnAlCu

高熵合金在 3.5% NaCl 腐蚀介质中表现出更好的耐腐蚀性。随着 Mn 含量进一步增加，腐蚀电位降低（下降至 -0.497 V），腐蚀电流密度增加（上升至 $5.822 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ）。通过比较发现，适度增加 Mn 含量可以显著提高高熵合金的耐腐蚀性能，并且表现出较正的腐蚀电位和较小的腐蚀电流密度。然而，过量添加 Mn 元素会降低这些特性。

图 4b~4d 为试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学交流阻抗测试结果。由图 4b 可知，所有试样的 Nyquist 曲线均呈现出单容抗弧特征，电容性半圆弧的大小表示试样交流阻抗的大小，试样的耐蚀性强弱为：FeCrMnAlCu > FeCrMn_{0.5}AlCu > FeCrMn_{1.5}AlCu > FeCrMn₂AlCu > FeCrAlCu。从图 4c 相位角图和图 4d 模图中可以分别看出 FeCrMnAlCu 高熵合金的相位角和低频区的阻抗模值也比其它 Mn 含量比例下的高熵合金值大。而相位角和低频区的阻抗值越大，表明高熵合金的耐腐蚀越好，再次证明了 FeCrMnAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 中有更好的耐腐蚀性，电化学阻抗谱测试获得了与极化曲线测试基本一致的结果。

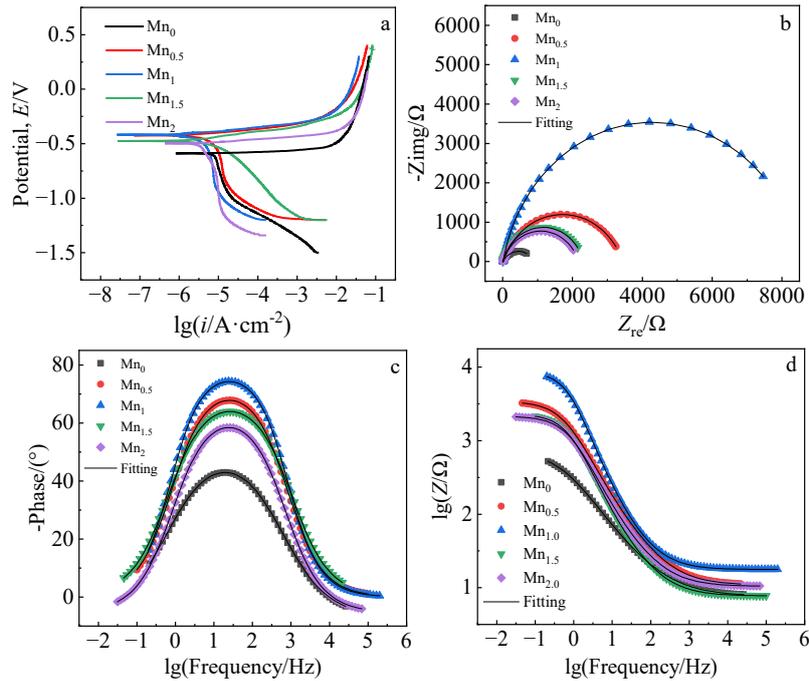


图 4 FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中电化学测试结果

Fig.4 Electrochemical test results of FeCrMn_xAlCu HEAs in a 3.5 wt% NaCl solution: (a) polarization curves, (b) Nyquist plots, (c) Bode phase angle, and (d) Bode magnitude plots

表 3 FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of FeCrMn_xAlCu HEAs in 3.5wt%NaCl solution

| Alloy | E_{corr}/V | $I_{corr}/\times 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$ | $R_p/\Omega \cdot cm^2$ |
|----------------------------|--------------|---|-------------------------|
| FeCrAlCu | -0.589 | 31.46 | 324.6 |
| FeCrMn _{0.5} AlCu | -0.423 | 3.598 | 4648.5 |
| FeCrMnAlCu | -0.417 | 2.120 | 7409.8 |
| FeCrMn _{1.5} AlCu | -0.475 | 3.613 | 5457.7 |
| FeCrMn ₂ AlCu | -0.497 | 5.822 | 1830.3 |

利用 Zview 软件对高熵合金在 NaCl 溶液中的 EIS 结果进行了等效电路拟合, 以评估其耐腐蚀性能。如图 5 所示, 拟合等效电路主要包括电荷转移电阻 R_p 、溶液电阻 R_s 以及双电层电容 C_{dl} 组成。由于双电层电容的特性与纯电容不同, 通常采用常相位元件 (CPE) 进行模拟, 以纠正可能的弥散效应和不均匀性^[20-21]。 Z_{CPE} 的值通过公式 (2) 计算^[22]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (2)$$

式中, Y_0 是比例因子 ($Y_0 > 0$), j 是虚数单位, ω 是角频率, n 是无量纲指标 ($0 < n < 1$)。其中, 当 $n=1$ 时, CPE 表示为纯电容; 当 $n=0$ 时, CPE 表示为纯电阻; 当 $n=-1$ 时, CPE 表示为电感; 当 $n=0.5$ 时为 Warburg 阻抗。

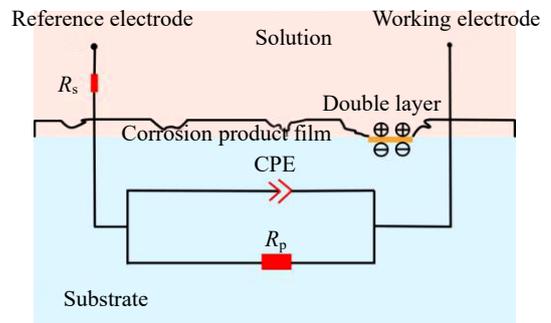


图 5 FeCrMn_xAlCu 高熵合金的等效电路图

Fig.5 Equivalent circuit diagram of FeCrMn_xAlCu HEAs

表 4 为在开路电位条件下获得的 FeCrMn_xAlCu 高熵合金的等效电路 (equivalent electrical circuit, EEC) 拟合参数, 通过拟合结果可明显观察到向高熵合金中添加 Mn 元素会导致电荷转移电阻 (R_{ct}) 值急剧增加。 R_{ct} 与腐蚀速率成反比, 这意味着 R_{ct} 值越高, 材料的耐腐蚀性就越好, 这为研究耐腐蚀性提供了一个量化指标。从表中可以看出, Mn_{1.0} 具有最高的 R_{ct} 值 ($8537 \Omega \cdot cm^2$)。然而, 随着 Mn 元素含量的增加, R_{ct} 值先增加后减小, 呈现出一个峰值。Mn 元素的变化对 R_{ct} 的影响与极化曲线测得的变化趋势一致。此外, 为了保证良好的拟合质量, CPE 值保持在 10^{-3} 以下^[23]。当 CPE 的 n 值在 0.5~0.8 之间表

表 4 FeCrMn_xAlCu 高熵合金电化学阻抗数据拟合结果
Table 4 Fitted results of electrochemical impedance data for FeCrMn_xAlCu HEAs

| Alloy | $R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | CPE | |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|--------|
| | | | $Y_0/s^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ | n |
| FeCrAlCu | 9.782 | 903.8 | 3.9326×10^{-4} | 0.6623 |
| FeCrMn _{0.5} AlCu | 10.9 | 3421 | 9.8825×10^{-5} | 0.7766 |
| FeCrMnAlCu | 17.69 | 8537 | 5.5213×10^{-5} | 0.8814 |
| FeCrMn _{1.5} AlCu | 7.749 | 2308 | 1.1557×10^{-4} | 0.8227 |
| FeCrMn ₂ AlCu | 10.42 | 2163 | 3.086×10^{-4} | 0.7912 |

明电容偏离理想状态，并归因于非均匀表面的形成^[24]。然而当 $x=1$ 时， n 值达到 0.88 的峰值，表明样品表面双电层具有较高的电容特性，且由界面粗糙度引起的电容弥散效应有限。因此，随着 Mn 含量增加，CPE 元件的指数 (n) 也逐渐增加，表明电荷传递过程变得更加复杂和强烈。然而，当 Mn 含量超过一定阈值时，指数 (n) 开始减小，表明过量的 Mn 元素可能会抑制电荷传递。

图 6 所示为在 3.5% NaCl 溶液中不同 Mn 含量的高熵合金极化后的腐蚀表面形貌。观察图 6a~6e，可见 FeCrMn_xAlCu 高熵合金均发生了选择性的腐蚀，特别是在晶粒边界处。在合金达到击穿电位后发生点蚀，从而表面出现腐蚀坑，多分布在枝晶间。进一步观察图 6c 发现，当 $x=1$ 时，合金仅在晶间轻微腐蚀和形成少量腐蚀斑点。从图 6a 中可以看出，当 $x=0$ 时，合金的晶间腐蚀最为严重，晶界处出现较宽的腐蚀缝。如图 6d~6e 所示，随着 Mn 元素进一步增加，当 $x=1.5$ 和 2.0 时，合金

在晶间轻微腐蚀，腐蚀缝开始变宽，点蚀面积变大。5 种材料的腐蚀表面形貌与腐蚀速率结果基本一致，再次证明 FeCrMnAlCu 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 中有更好的耐腐蚀性。

2.3 FeCrMn_xAlCu 高熵合金浸泡腐蚀性能

采用式 (3) 计算合金的平均腐蚀速率^[25]，以评估 5 种高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。

$$v = \frac{8.76 \times 10^4 \Delta W}{tAD} \quad (3)$$

式中， ΔW 为试样腐蚀前后质量的损失 (g)， t 为试样浸蚀在腐蚀液的时间 (h)， A 为试样暴露在腐蚀液表面的面积 (cm^2)， D 为试样的密度 (g/cm^3)，通过阿基米德定律测量获得。图 7 为 FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的平均腐蚀速率，腐蚀速率分别为 0.1109、0.0559、0.0552、0.0650 和 0.0747 mm/a 如图可知，加入 Mn 后的高熵合金表现出明显较低的腐蚀速率，尤其当 $x=1.0$ 时，FeCrMn_xAlCu 高熵合金的腐蚀速率达到最低值为 0.0552 mm/a，表现出最优异的耐腐蚀性能。

2.4 FeCrMnAlCu 高熵合金腐蚀产物

通过上述实验结果可以得出，FeCrMnAlCu 高熵合金具有最好的耐腐蚀性能，因此对 FeCrMnAlCu 高熵合金电化学测试后的表面进行 XPS 测试。在收集光电子之前，先用 Ar⁺进行了溅射，旨在去除样品表面的污染层和吸附分子，以减少外部干扰信号。图 8 显示了 O 1s，Fe 2p_{3/2}，Cr 2p_{3/2}，Mn 2p_{3/2}，Al 2p 和 Cu 2p_{3/2} 的高分辨率图谱，并根据 NIST 数据库对所涉及的化合物进行了分析。对光谱进行拟合后，可以发现 Fe 2p_{3/2} 的光谱由 Fe⁰ (706.5 eV)，Fe_{ox}²⁺ (707.6 eV)，Fe_{ox}³⁺ (710.4 eV)

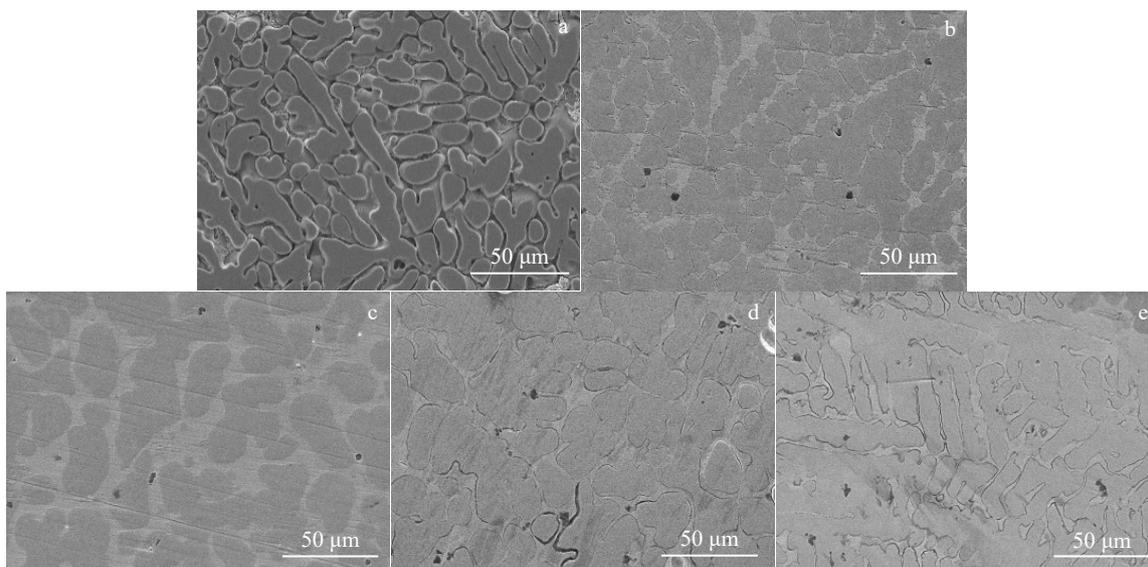


图 6 FeCrMn_xAlCu 高熵合金在电化学测试后的 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of FeCrMn_xAlCu HEAs after electrochemical tests: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, and (e) $x=2.0$

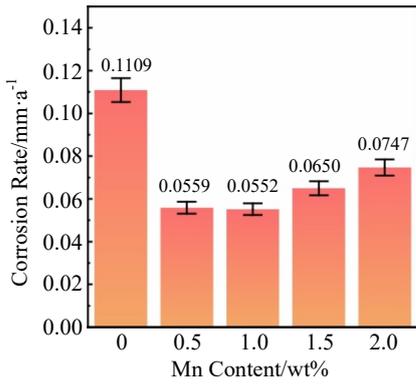


图 7 FeCrMn_xAlCu 高熵合金浸泡后的腐蚀速率

Fig.7 Corrosion rate of FeCrMn_xAlCu HEAs after immersion

和 Fe_{hy}³⁺ (713 eV) 组成。由于室温下 FeO 并不稳定, 容易氧化为 Fe₂O₃ 或其他更高氧化态的铁氧化物, 因此排除了它在空气中形成的可能性^[26]。Cr 2p_{3/2} 光谱可以通过拟合得到 3 个峰, 分别为 Cr⁰ (573.9 eV), Cr_{ox}³⁺ (576.63 eV) 和 Cr_{hy}³⁺ (578 eV)。在 3.5% NaCl 溶液中 Cr 的主要存在形式为 Cr₂O₃。Mn 2p_{3/2} 光谱由 Mn⁰ (638.5 eV), Mn²⁺ (640.7 eV), Mn³⁺ (642 eV) 和 Mn⁴⁺ (644.5 eV) 组成。Mn²⁺ 与 MnO 和 Mn(OH)₂ 有关, Mn³⁺ 与 Mn₂O₃ 和 MnOOH 有关, Mn⁴⁺ 与 MnO₂ 有关。Al 2p 光谱由 Al⁰ (72.2 eV) 和 Al³⁺ (74.5 eV) 组成。Cu 2p_{3/2} 光谱可分解为 Cu⁰ (932.2 eV) 和 Cu²⁺ (933.6 eV) 2 个组分峰。如图可知, Cu 的主要存在形式为 Cu⁺ 即 Cu₂O。O 1s 光谱可分解为 O²⁻ (530 eV), OH⁻ (531.3 eV) 和

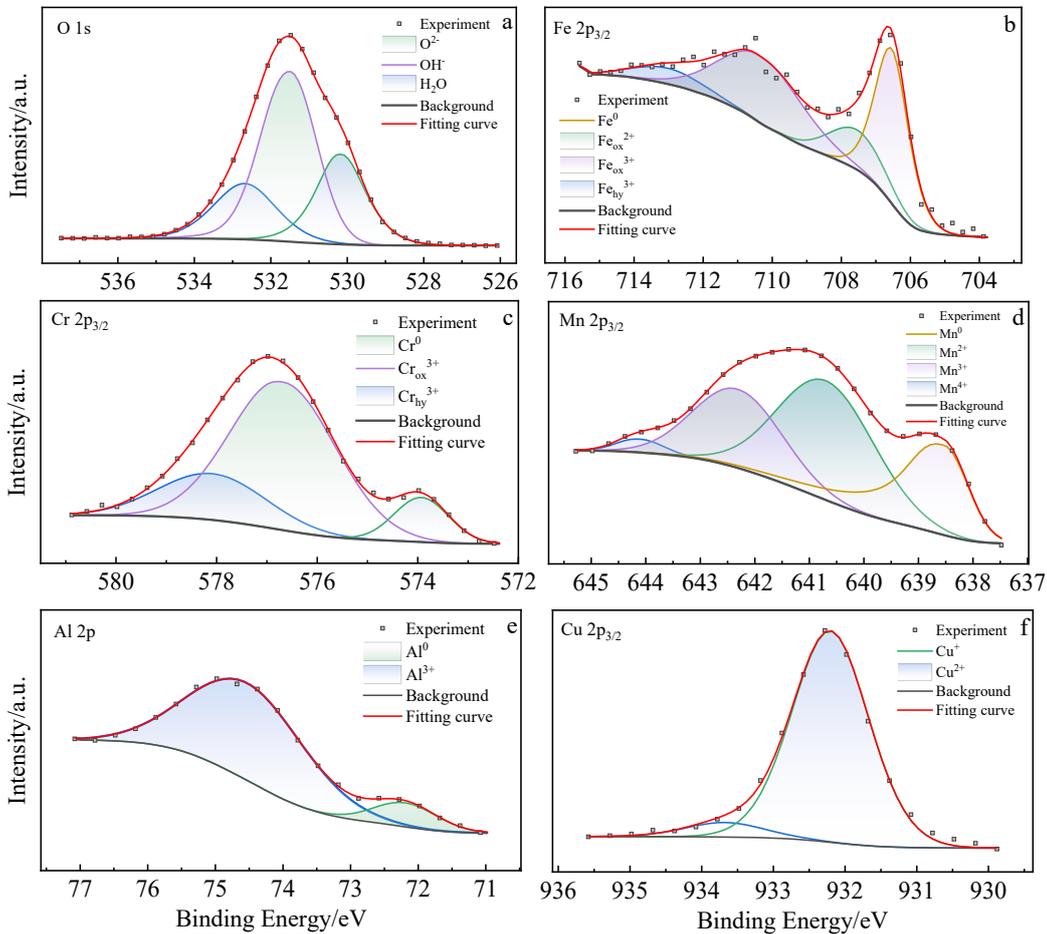


图 8 FeCrMnAlCu 高熵合金电化学腐蚀后表面的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of surface of FeCrMnAlCu HEA after electrochemical corrosion: (a) O 1s, (b) Fe 2p_{3/2}, (c) Cr 2p_{3/2}, (d) Mn 2p_{3/2}, (e) Al 2p, and (f) Cu 2p_{3/2}

H₂O (532.1 eV) 3 个组分峰。由此可知, 电化学腐蚀过程中, 合金表面形成了复合腐蚀产物膜, 主要由 Fe₂O₃、MnO、Al₂O₃、Cr₂O₃、Cu₂O 和其氢氧化物组成, 该膜可以阻止腐蚀性介质对合金材料的侵蚀, 进而增强了合金

的耐腐蚀性能。图 9 为 FeCrMnAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的 SEM 截面图及 EDS 图, 从 SEM 截面图中可以看到, 腐蚀后金属表面上出现了一些小坑。EDS 结果显示合金表面形成薄而可见的氧化层, 合金枝

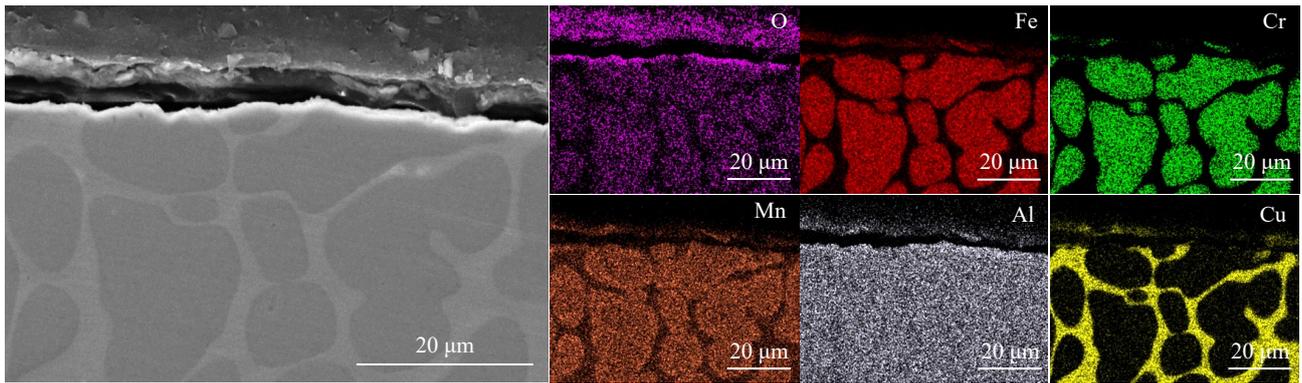


图 9 FeCrMnAlCu 高熵合金浸泡 168 h 后的 SEM 截面照片及 EDS 面扫

Fig.9 SEM cross section image and EDS mappings of FeCrMnAlCu HEAs after immersion for 168 h

晶间 Cu 元素偏聚, 枝晶为 Cr、Fe 以及 Mn 元素, Al 元素近乎均匀地分布在晶粒中, 最终形成以 Fe、Cr、Mn、Al 和 Cu 元素组成的保护膜, 从而提高了合金的耐腐蚀性, 进一步印证了电化学后 XPS 的结果。

2.5 FeCrMn_xAlCu 高熵合金腐蚀机理

图 10 为 FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀机理以及腐蚀产物膜形成过程。如图所示, 金属表面的腐蚀反应涉及电子的转移和得失, 可用反应方程式 (4)、(5)、(6) 表达:



式 (4) 表示合金在溶液中发生了溶解, 金属元素与

腐蚀液反应生成金属阳离子。式 (5)、式 (6) 表明阳离子通过氧化和水解生成氧化物和氢氧化物, 沉积形成腐蚀产物膜。从图 6 可以发现, FeCrMn_xAlCu 高熵合金的腐蚀类型主要为晶间腐蚀。在电化学腐蚀过程的早期阶段, 腐蚀通常首先在表面的薄弱区域发生。这主要是因为晶界独特的结构特性和金属离子在晶界中的扩散行为, 使得晶界成为腐蚀的易发区域^[27]。同时, 由于晶界区域具有高密度的位错^[28], 这些因素容易促成局部电偶腐蚀的出现, 进一步加速了腐蚀反应。此时, 高腐蚀性的 Cl⁻ 离子吸附于合金表面以形成大量的活性点位, 从而增强金属和腐蚀液界面的导电性, 进而促进阳极反应。但随着腐蚀时间的增加, 腐蚀液和金属元素之间发生反应, 氧化物和氢氧化物迅速生成并且沉积在合金表面形成腐蚀产物膜, 从而减缓腐蚀。

在 FeCrMn_xAlCu 高熵合金的腐蚀性能研究中, 发现 $x=1$ 时合金展示出最优的耐腐蚀性能, 这一实验结果受益于多个因素和机制的综合作用。金属的耐腐蚀性能受到腐蚀产物膜的成分和结构的显著影响。从图 1 中的 XRD 图谱可知, FeCrMn_xAlCu 高熵合金是一种双相高熵合金, 由枝晶组织和枝晶间组织构成。由于具有典型的枝晶和枝晶间组织的合金受原电池腐蚀的影响, 因此影响腐蚀的原因较为复杂。另外 bcc 相与 fcc 相之间存在显著的成分差异, 虽然 Mn 元素的加入并未影响结构类型, 但通过图 3 和图 9, 可以看到 FeCrMn_xAlCu 高熵合金枝晶组织和枝晶间组织中都有 Mn 元素存在。这可能导致局部成分差异, 进而影响耐腐蚀性能。通过图 9 中的 EDS 图进一步验证合金表面的保护膜呈现非均匀的形貌, 并在相界上形成微小的成分梯度。通过图 8 中的 XPS 结果分析, FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀产物膜主要由 Fe₂O₃、MnO、Al₂O₃、Cr₂O₃、Cu₂O 以及其对应的氢氧化物组成。在这一体系中, MnO 起到了

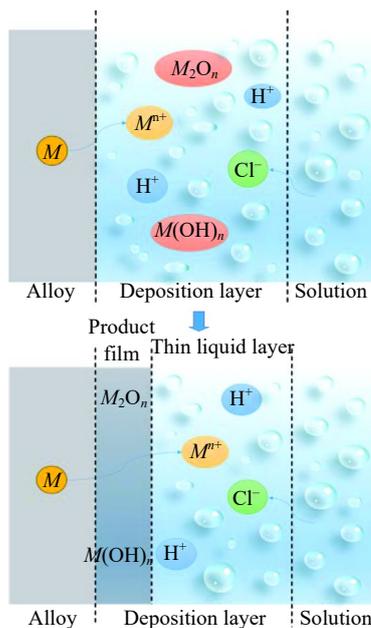


图 10 FeCrMn_xAlCu 高熵合金腐蚀机理图

Fig.10 Corrosion mechanism diagram of FeCrMn_xAlCu HEAs

至关重要的作用。MnO 不仅本身具有良好的稳定性,而且能与 Fe₂O₃、Cr₂O₃ 等其他金属氧化物形成复合氧化物,进一步增强了整体氧化膜的耐腐蚀性和稳定性。文献[29-32]的研究结果表明,Cu₂O 膜能有效地阻止腐蚀溶液在晶界的渗透,Cr₂O₃ 氧化膜结构致密稳定,可以为合金提供稳定的保护,Al 的氧化物或氢氧化物可能会形成多孔的膜结构,形成水溶液的通道,在通道中可能会沉积其他金属离子。这些金属氧化物薄膜在 FeCrMn_xAlCu 高熵合金的腐蚀过程中,对合金的耐腐蚀性能提高,做出了一定的贡献。

相比之下,当 Mn 元素缺失和增加到 Mn_{0.5} 时,合金的耐腐蚀性能明显下降。这是因为在无 Mn 的情况下,Cu 元素在枝晶间偏析严重,形成相对高能区域,这一高能区域不仅增加了枝晶间的电化学活性,使其更容易受到腐蚀介质的侵蚀,而且还与其他金属元素形成微观电偶电池。这种电偶电池效应导致电流流动,进而促进电化学反应的发生。如图 6a 所示,由于这一系列的因素,电流流动加速了晶间腐蚀的进程,并加剧了腐蚀缝的形成。但当 $x=1.5$ 、 2.0 时,由于不同金属元素的溶解速率受到影响,由文献[33-34]的研究结果,可以知道,在 NaCl 溶液中 Mn 元素的溶解速率高于 Cr、Fe 和 Cu 元素。FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀时,合金中的 Mn 元素优先溶解,阻挡了低溶解速率的 Cr、Fe 和 Cu 元素,这种不平衡影响了氧化膜的稳定性,从而降低了合金的耐腐蚀性。综上所述,当 $x=1$ 时,金属元素的不均匀溶解和电偶电池效应到达一个最优解。合金中的 Mn 元素在维持耐腐蚀性能方面起着至关重要的作用,而其缺失或过多的存在都会对合金的耐腐蚀性能产生负面影响。

3 结 论

1) FeCrMn_xAlCu 高熵合金的微观结构均呈现出 fcc 和 bcc 双相混合结构,且均为枝晶间和枝晶的结构。同时存在成分偏析现象,在枝晶间富集 Cu 元素,枝晶内富集 Fe、Cr 元素,而 Al 和 Mn 元素分布均匀。表明 Mn 含量变化在微观结构方面并未引起显著影响。

2) FeCrMn_xAlCu ($x=0$ 、 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0) 高熵合金的腐蚀电位分别为 -0.589 、 -0.423 、 -0.417 、 -0.475 和 -0.497 V,腐蚀速率分别为 0.1109 、 0.0559 、 0.0552 、 0.0650 和 0.0747 mm/a。Mn 元素的添加显著提高合金的耐腐蚀性能,特别是当 $x=1.0$ 时,合金呈现出最优的耐腐蚀性能。

3) FeCrMn_xAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中,当 $x=1.0$ 时,合金展示出最优的耐腐蚀性能。这一优越性能得益于腐蚀产物膜的成分和结构、以及高熵合金特

有的晶格畸变等因素。腐蚀产物中 MnO、Fe₂O₃、Cr₂O₃ 和 Cu₂O 等氧化物在形成保护膜时起到了关键作用。Mn 元素在维持耐腐蚀性能方面起着至关重要的作用,当 Mn 元素缺失或过量时,合金的耐腐蚀性能明显下降,主要是由于金属元素的不均匀溶解和电偶电池效应。

参考文献 References

- [1] Tsai M H, Yeh J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107
- [2] Li Zhiming, Pradeep K G, Deng Yun *et al.* *Nature*[J], 2016, 534(7606): 227
- [3] Xu Lingfeng, Li Mingxiang, Song Zhanhua *et al.* *Nanomaterials*[J], 2022, 12(6): 1013
- [4] Zhang Kuibao, Fu Zhengyi. *Intermetallics*[J], 2012, 28: 34
- [5] Tian F Y, Varga L K, Chen N X *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 58: 1
- [6] Qiu Xingwu, Liu Chung. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 553: 216
- [7] Wang Ying, Zhang Mao, Jin Junsong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 163: 108285
- [8] Yen C C, Lu H N, Tsai M H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 157: 462
- [9] Fu Yu, Li Jun, Luo Hong *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 80: 217
- [10] Yen C C, Lu H N, Tsai M H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 157: 462
- [11] Lin C L, Lee J L, Kuo S M *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 271: 124907
- [12] Christofidou K A, Pickering E J, Orsatti P *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 92: 84
- [13] Li Zhiming, Raabe D. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 29
- [14] Fajardo S, Llorente I, Jiménez J A *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 154: 246
- [15] Zhang Chenglong, Zhu Min, Yuan Yongfeng *et al.* *Corrosion Engineering, Science and Technology*[J], 2023, 58(2): 169
- [16] Yang J, Wu J, Zhang C Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 819: 152943
- [17] Sun Z J, Ma Y, Ponge D *et al.* *Nature Communications*[J], 2022, 13(1): 4361
- [18] Radovic Z, Jaukovic N, Lalovic M *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2008, 9(4): 045003
- [19] Broomandi P, Tleuken A, Zhaxylykov S *et al.* *Environmental Science and Pollution Research*[J], 2022, 29(5): 6491
- [20] Jin Z H, Ge H H, Lin W W *et al.* *Applied Surface Science*[J],

- 2014, 322: 47
- [21] Ben M, Sabot R, Triki E *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 86: 61
- [22] Luo H, Li Z M, Mingers A M *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 134: 131
- [23] Jeyaprabha C, Sathiyarayanan S, Venkatachari G. *Applied Surface Science*[J], 2006, 253(2): 432
- [24] Shi Yunzhu, Yang Bin, Xie Xie *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 119: 33
- [25] United State ASTM G31-72[S]. 2004
- [26] Saito A, Mekawy M M, Sumiyoshi A *et al. Journal of Nanobiotechnology*[J], 2016, 14: 1
- [27] Lehockey E M, Brennenstuhl A M, Palumbo G *et al. Scripta Materialia*[J], 1997, 36(10): 1211
- [28] Etim I P, Zhang Wen, Tan L L *et al. Bioactive Materials*[J], 2020, 5(1): 133
- [29] Deng Shuhao, Lu Hao, Li D Y. *Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 3049
- [30] Qi Wu, Wang Wenrui, Yang Xiao *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 109: 76
- [31] Soltis J. *Corrosion Science*[J], 2015, 90: 5
- [32] Wang Ying, Jin Junsong, Zhang Mao *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 858: 157712
- [33] Zhao Yang, Zhang Tao, Xiong Hang *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 191: 109763
- [34] Feng Hao, Li Huabing, Dai Jing *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 204: 110396

Corrosion Resistance of FeCrMn_xAlCu High-Entropy Alloy in 3.5wt% NaCl Solution

Feng Li^{1,2}, Wang Zhipeng^{1,2}, Zhao Yanchun^{1,2}, Bian Chunhua³

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. China National Nuclear Power Operation and Management Co., Ltd, Haiyan 313400, China)

Abstract: FeCrMn_xAlCu ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) high-entropy alloys were prepared using a vacuum arc melting furnace. The microstructure and chemical composition of the alloys were analyzed using XRD, SEM and EDS. Additionally, the corrosion resistance of the alloys in 3.5 wt%NaCl solution was evaluated through electrochemical polarization curve tests and immersion experiments. After corrosion, the alloy surfaces were analyzed using XPS equipment. The results of microstructure characterization show that the prepared high-entropy alloys exhibit typical dendritic and interdendritic structures and possess a dual-phase fcc and bcc structure. Corrosion test results indicate that the corrosion resistance of the high-entropy alloys increases initially and then decreases with the increase in Mn content. However, compared with the alloy without Mn, alloys containing Mn still exhibit better corrosion resistance. Among them, the FeCrMnAlCu high-entropy alloy demonstrates the best corrosion resistance with a more positive corrosion potential ($E_{\text{corr}} = -0.417$ V) and a smaller corrosion current density ($I_{\text{corr}} = 2.120 \times 10^{-6}$ A·cm⁻²). Furthermore, the FeCrMnAlCu high-entropy alloys exhibit activation behavior and form discontinuous and loose corrosion product films.

Key words: vacuum arc melting; high-entropy alloys; microstructure; corrosion resistance

Corresponding author: Feng Li, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: fenglills@lut.edu