

# FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 耐腐蚀性能的研究

冯力<sup>1,2</sup>, 王梦琪<sup>1,2</sup>, 赵燕春<sup>1,2</sup>, 李邱达<sup>3</sup>

(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. 中核核电运行管理有限公司, 浙江 海盐 313400)

**摘要:** 采用真空电弧熔炼技术制备出 FeCrMnAlCu<sub>x</sub>( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ )高熵合金, 通过 XRD、SEM、EDS 对合金的相结构及腐蚀前后的微观组织进行表征, 利用动电位极化曲线、EIS、XPS 以及浸泡实验对合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀性能进行分析。结果表明, Cu 元素的加入促进了合金中 fcc 相的形成, 使合金由单一 bcc 结构转变为 bcc+fcc 双相混合结构。5 种成分的高熵合金具有典型的枝晶形貌, 随着 Cu 含量的增加, 晶粒逐渐细化, 组织逐渐均匀。FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金的腐蚀电位最高 (-0.363 V), 腐蚀电流密度最小 ( $2.148 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>), 合金的耐蚀性随着 Cu 含量的增加先提高后下降, 当  $x=2.0$  时, 腐蚀电位减小到 -0.394 V, 电流密度增大到  $2.865 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, 其耐蚀性能仍优于未添加 Cu 元素的合金。腐蚀后合金截面处形成了复合氧化物保护膜, 有效降低了合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率。

**关键词:** 高熵合金; 微观组织; 耐蚀性; 氧化膜

**中图分类号:** TG139

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)01-0085-10

高熵合金被定义为由等摩尔比的 5 种或更多种主要元素组成的合金, 其中每一个主要元素的原子分数在 5%~35% 之间, 作为一种新型材料, 高熵合金有着优异的性能以及广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。高熵合金高的混合熵及其晶格应变使得合金具有独特的性能, 例如在硬度、高温性能、摩擦性能、热稳定性以及耐腐蚀性能等方面均优于传统的金属材料<sup>[3-6]</sup>, 因此, 高熵合金在得到广泛应用的同时也引起了国内外学者的高度关注。

腐蚀行为在工业发展中普遍存在, 大多是由于电化学反应导致材料功能发生破坏, 这对经济发展带来了潜在的隐患, 因此, 研究出具有优异耐腐蚀性能的合金成了重要发展方向<sup>[7-8]</sup>。高熵合金因其优异的耐腐蚀性能而在耐蚀材料研究领域有着很大的应用前景。郭文晖等人<sup>[9]</sup>在研究 AlZnMgCuMn 高熵合金的微观组织、力学性能以及耐腐蚀性能时发现, 铸态的 AlZnMgCuMn 高熵合金具有最佳耐蚀性, 其自腐蚀电位和电流分别为 -726.344 mV 和  $1.882 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。曹琛婕等人<sup>[10]</sup>发现, FeCrNiCoMoCuBSi 高熵合金涂层主要由 fcc 固溶体相和 (Fe,Cr)<sub>2</sub>B 相组成, 由于高的耐蚀元素含量和元素间的协

同效应, 高熵合金熔覆层自腐蚀电位为 -0.11 V, 自腐蚀电流密度为  $4.74 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, 比基材低 2 个数量级, 且比基材具有更大的容抗弧半径, 更高的阻抗模值和相位角, 耐腐蚀性能优于 316L 不锈钢基材。合金化是提高合金耐蚀性的有效途径<sup>[11]</sup>。刘昊<sup>[12]</sup>等人研究了 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的微观组织及耐蚀性能, 研究结果显示: Si 元素提高了钝化膜的修复能力和稳定性, 且 AlCoCrFeNiSi<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层具有最高的耐点蚀性能。Huang<sup>[13]</sup>等人此前通过调节 Cu 元素的含量研究 AlCu<sub>x</sub>NiTiZr<sub>0.75</sub> 高熵合金薄膜的耐蚀性能, 在该研究中发现, 虽然 Cu 本身是一种耐腐蚀金属, 但是增加该高熵合金薄膜中 Cu 的含量并不会提高耐蚀性, 相反, Cu 的引入降低了该高熵合金薄膜的钝化能力, 导致其耐蚀性略有下降, 其中, AlCu<sub>2.8</sub>NiTiZr<sub>0.75</sub> 高熵合金薄膜的自腐蚀电位为 -0.37 V。Yang<sup>[14]</sup>等人研究了 Cu 元素对镍基涂层的组织和腐蚀行为的影响, 该研究中发现, Cu 元素的加入显著提高了 Ni60 涂层的耐蚀性, 但过量添加 Cu 不会获得更好的效果, Cu 的富集导致形成更多的原电池, 这将降低晶界的耐腐蚀性, 当添加 20% Cu 元素时,

收稿日期: 2023-09-12

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: fenglili@lut.edu.cn

涂层的自腐蚀电位为 $-0.38\text{ V}$ 。Chen<sup>[15]</sup>等人研究了 Cu 含量和钝化处理对  $\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_x\text{CoCrFeNi}$  系高熵合金耐蚀性的影响, 研究发现, 随着 Cu 含量的增加, fcc 相的体积分数增加, 且 Cu 含量的增加导致  $\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_x\text{CoCrFeNi}$  铸态和钝化处理后钝化膜中  $\text{Al}^{3+}$  和金属态 Cu 含量增加, 不利于钝化膜的致密性, 合金耐蚀性下降, 其中  $\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  高熵合金的自腐蚀电位为 $-0.288\text{ V}$ 。根据以上研究结果, Cu 元素作为高熵合金成分设计的重要元素之一, 有促进 fcc 相和钝化膜形成的能力, 且对合金的耐腐蚀性能有重要的影响。

课题组在前期工作中研究了 Cu 含量对  $\text{FeCrMnAlCu}_x$  系高熵合金力学性能的影响<sup>[16]</sup>, 本工作在此基础上, 利用真空电弧熔炼法制备  $\text{FeCrMnAlCu}_x(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)$  高熵合金, 探索  $\text{FeCrMnAlCu}_x$  系高熵合金在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀过程、机理和规律。

## 1 实验

采用真空电弧熔炼炉制备  $\text{FeCrMnAlCu}_x(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)$  高熵合金, 选用纯度为 99.99% 的 Fe、Cr、Mn、Al、Cu 金属颗粒做为熔炼原材料, 按照表 1 中各元素的质量分数计算称重。熔炼过程中放置原料时, 需按照熔点由低到高的顺序。熔炼过程需反复熔炼 4~5 次, 每次重熔之前翻转以保证高熵合金块体各成分的均匀性, 考虑到锰元素的蒸气压相对较高, 将锰元素放到真空电弧炉最底部以减少蒸发。将制好的试样块体利用线切割机切成  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$  三维尺寸, 随后用粗糙度不同的砂纸将试样打磨并抛光, 清洗样品并吹干, 随后用王水 ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ ) 腐蚀试样表面, 利用光学显微镜 (OM, BH200M) 在不同放大倍数下观察合金的金相组织, 能够清晰地观察到组织后进行后续实验。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, XPert Pro MPD) 分析

表 1  $\text{FeCrMnAlCu}_x(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)$  高熵合金中各元素质量分数

Table 1 Mass fraction of each element in  $\text{FeCrMnAlCu}_x(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)$  high-entropy alloys ( $\omega/\%$ )

| Alloy                     | Fe    | Cr    | Mn    | Al    | Cu    |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FeCrMnAl                  | 29.43 | 27.40 | 28.95 | 14.22 | -     |
| $\text{FeCrMnAlCu}_{0.5}$ | 25.21 | 23.47 | 24.80 | 12.18 | 14.34 |
| $\text{FeCrMnAlCu}_{1.0}$ | 22.05 | 20.53 | 21.68 | 10.65 | 25.09 |
| $\text{FeCrMnAlCu}_{1.5}$ | 19.59 | 18.24 | 19.27 | 9.47  | 33.43 |
| $\text{FeCrMnAlCu}_{2.0}$ | 17.83 | 16.61 | 17.54 | 8.62  | 39.40 |

合金的相结构, 利用  $40\text{ kV}$  的加速电压对自由电子进行轰击 Cu 靶材, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描步长  $0.02^\circ$ , 电流  $40\text{ mA}$ ,  $2\theta$  范围为  $20^\circ\sim 90^\circ$ , 经过检测获得 XRD 衍射图谱, 并用 jade 软件进行物相分析。随后利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI QUANTA FEG250) 对制备试样的显微组织进行观察, 并通过 EDS 对合金的组成成分进行分析。

利用 CHI 660 D 型电化学工作站进行电化学测试。利用环氧树脂密封样品, 暴露面积为  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。每次测试之前, 样品分别用 200#~5000# 的砂纸研磨并用  $1\text{ }\mu\text{m}$  金刚石膏抛光, 随后所有样品在无水乙醇中超声清洗  $30\text{ min}$  并通过干燥器干燥。每组选取 3 个平行试样, 以避免试验的偶然性。动电位极化测试在典型的三电极电池装置中进行,  $\text{FeCrMnAlCu}_x$  高熵合金为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极。首先测量开路电位, 将样品浸入电解质中  $3600\text{ s}$  以获得稳定的开路电位 (OCP), 随后, 在  $105\sim 0.005\text{ Hz}$  的频率范围内进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 正弦波幅值为  $10\text{ mV}$ 。在扫描速率为  $0.01\text{ mV/s}$ , 电压为  $-1\sim 1.5\text{ V}$  的范围内测试动电位极化曲线。电化学试验结束后, 利用扫描电镜观察样品表面。

为了进一步研究该高熵合金的耐蚀性, 进行了浸泡实验, 在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中浸泡  $168\text{ h}$ 。浸泡前使用精度为  $0.0001\text{ g}$  的电子天平称量样品的初始质量, 浸泡过程中每隔  $24\text{ h}$  称重一次并记录数据, 浸泡后使用去离子水清洗, 并在干燥箱中干燥。随后通过超声波清洗来清洁腐蚀的样品以除去松散粘附的腐蚀产物。浸泡实验结束后, 表征腐蚀试样截面形貌。

采用 Thermo ScientificTM K-AlphaTM<sup>+</sup> 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析合金表面的钝化膜成分, 以单色  $\text{Al K}\alpha(\lambda=1486.6\text{ eV})$  射线源为光源, 工作电压为  $15\text{ eV}$ , 用 C 1s 峰在结合能为  $284.8\text{ eV}$  时进行校准, 利用 Avantage 软件对实验峰进行拟合。根据美国国家标准与技术研究所 (NIST) 的数据库拟合所有元素。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{FeCrMnAlCu}_x$ 高熵合金的相结构

图 1 为  $\text{FeCrMnAlCu}_x$  高熵合金的 XRD 图谱, 由图可知,  $\text{FeCrMnAlCu}_x$  高熵合金的相结构由 bcc 相和 fcc 相组成。未添加 Cu 元素时, 合金仅存在单一 bcc 相。随着 Cu 元素的加入, 合金中出现了 fcc 相衍射峰, 且随着 Cu 元素含量的增加, fcc 相的衍射峰逐渐增强, bcc 相的衍射峰先增强后降低, 这说明 Cu 元素的加入有利于 fcc 相的形成。合金的相结构随着 Cu 元素的增加由单一的 bcc 相转变为 bcc+fcc 双相。

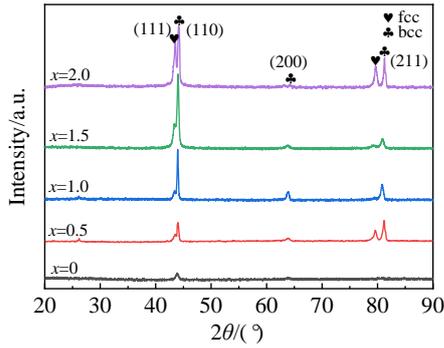


图 1 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloys

### 2.2 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的微观组织结构

图 2 为 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的 SEM 微观组织形貌图, 图中可以观察到 5 种成分的高熵合金具有典型的

枝晶形貌。随着 Cu 含量的增加, 枝晶区域尺寸不断减小, 枝晶间区域尺寸不断增大, 这说明 Cu 含量对晶粒大小有一定的影响。利用 Nano Measurer 对粒径进行测量, 当  $x$  在 0~0.5 时, 晶粒尺寸较大, 枝晶的平均尺寸分别为 0.52、0.26  $\mu\text{m}$ ; 当  $x$  在 1.0~1.5 时, 晶粒尺寸开始减小, 枝晶的平均尺寸分别为 0.21、0.18  $\mu\text{m}$ ; 当  $x=2.0$  时, 晶粒尺寸进一步减小, 枝晶的平均尺寸为 0.11  $\mu\text{m}$ , 组织变得均匀, 同时晶界随着 Cu 含量的增多也越来越明显。

图 3 为 FeCrMnAl 高熵合金表面的 EDS 面扫描, 图 4 为 FeCrMnAlCu<sub>0.5</sub> 高熵合金表面的 EDS 面扫描, 当  $x=1.0, 1.5, 2.0$  时, 合金的 EDS 面扫描与  $x=0.5$  时相似, 在文中不作赘述。表 2 为 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的 EDS 点扫描结果, 由表可知, 该合金的枝晶间 (ID) 为富 Cu 相, 枝晶区域 (DR) 为贫 Cu 相。未添加 Cu 元素时, 4 种元素几乎均匀分布, 随着 Cu 元素的添加, Fe、Cr 主要集中在枝晶区域, Mn 与 Al 则较为均匀地分布于整

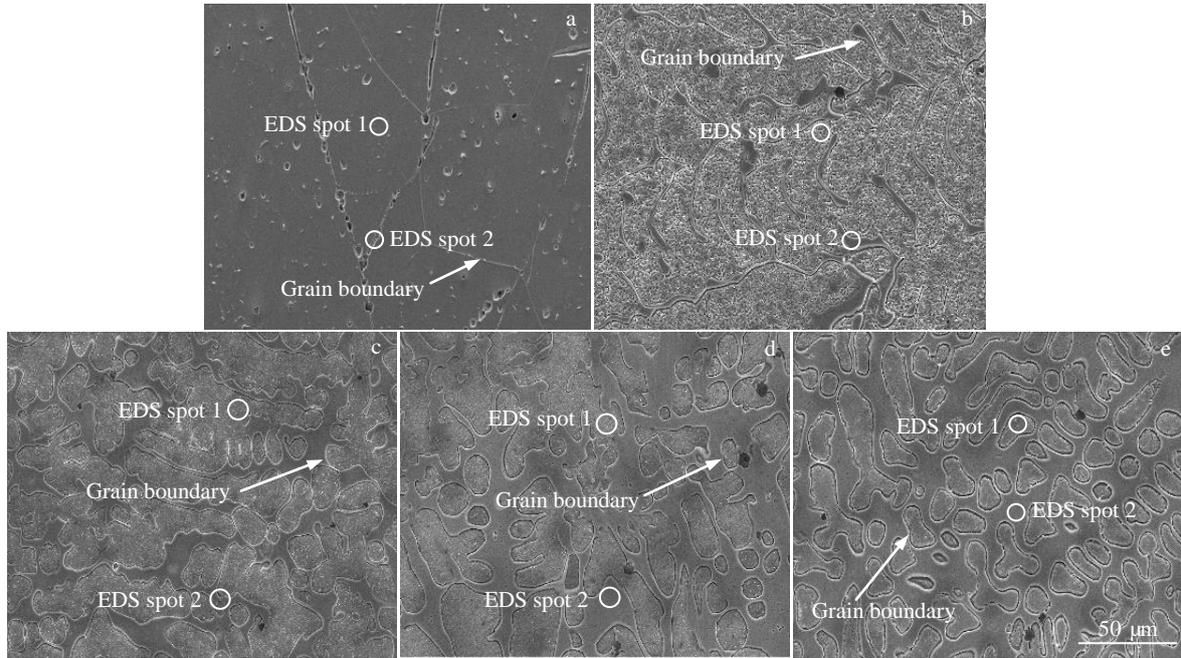


图 2 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金 SEM 照片

Fig.2 SEM images of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloys: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1.0$ , (d)  $x=1.5$ , and (e)  $x=2.0$

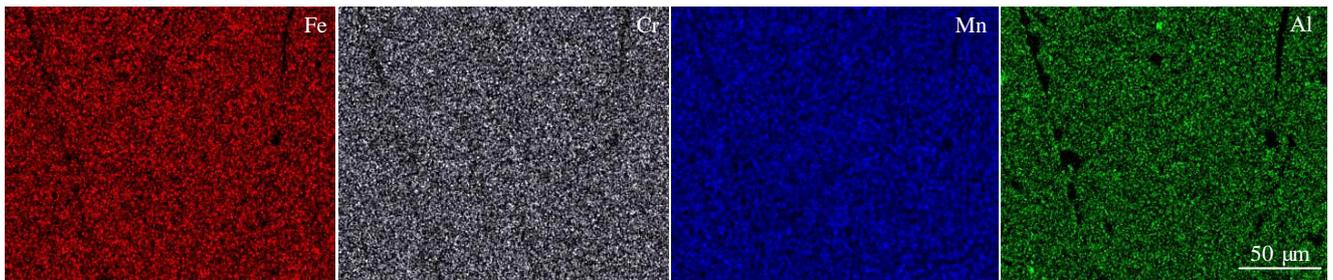


图 3 FeCrMnAl 高熵合金表面 EDS 面扫描

Fig.3 EDS mapping of FeCrMnAl high-entropy alloy surface

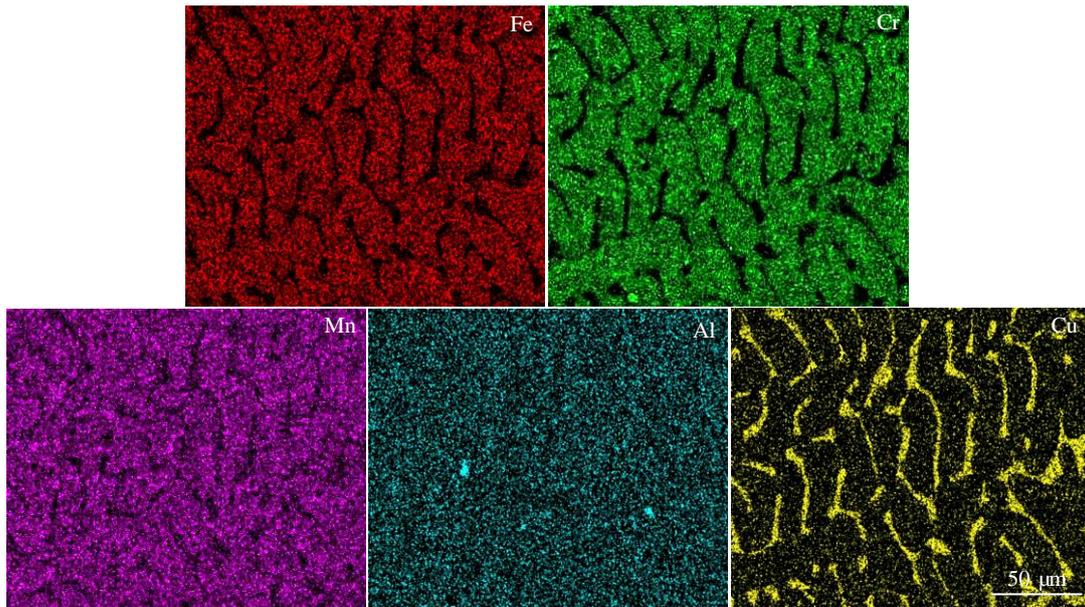


图 4 FeCrMnAlCu<sub>0.5</sub> 高熵合金表面 EDS 面扫描  
Fig.4 EDS mapping of FeCrMnAlCu<sub>0.5</sub> high-entropy alloy surface

表 2 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的成分分析

Table 2 Composition analysis of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloys

| Alloy                     | Region | Chemical composition/at% |       |       |       |       |
|---------------------------|--------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                           |        | Fe                       | Cr    | Mn    | Al    | Cu    |
| FeCrMnAl                  | DR     | 26.31                    | 22.56 | 25.82 | 25.31 | 0     |
|                           | ID     | 24.77                    | 20.04 | 26.70 | 28.49 | 0     |
| FeCrMnAlCu <sub>0.5</sub> | DR     | 23.21                    | 24.17 | 23.79 | 22.55 | 6.28  |
|                           | ID     | 3.49                     | 1.60  | 16.37 | 23.07 | 55.47 |
| FeCrMnAlCu <sub>1.0</sub> | DR     | 28.17                    | 29.12 | 18.63 | 19.24 | 4.84  |
|                           | ID     | 2.59                     | 0.84  | 15.25 | 22.80 | 58.52 |
| FeCrMnAlCu <sub>1.5</sub> | DR     | 31.35                    | 29.62 | 17.51 | 17.33 | 4.19  |
|                           | ID     | 1.72                     | 0.52  | 17.87 | 19.64 | 60.25 |
| FeCrMnAlCu <sub>2.0</sub> | DR     | 32.07                    | 33.54 | 16.12 | 15.52 | 2.75  |
|                           | ID     | 2.03                     | 0.93  | 15.64 | 19.06 | 62.34 |

个晶粒中。Cu 与 Fe、Cr、Mn 元素具有较高的正混合焓，因此铜倾向于以簇的形式偏析，凝固期间在枝晶间和晶界上偏析，形成贫铜的枝晶臂和富铜的枝间晶<sup>[17]</sup>。这与多相高熵合金中出现的元素分布不均匀的现象相一致<sup>[18-20]</sup>。

### 2.3 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的电化学腐蚀性能

图 5 为 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的动电位极化曲线与 EIS 阻抗图。腐蚀电位、腐蚀电流密度以及极化电阻是评价耐腐蚀性的关键参数<sup>[21]</sup>，如表 3 所示。图 5a 为 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的动电位极化曲线，由图可以看出，阳极极化曲线部分有明显的钝

化区间，范围在-0.34~-0.1 V<sub>SCE</sub> 之间。与未添加 Cu 元素的高熵合金相比，Cu 元素的添加使得合金腐蚀电位均正移，且腐蚀电流密度减小，这表明添加 Cu 元素可以有效提高 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐腐蚀性能。随着 Cu 含量的增加，腐蚀电位和极化电阻先增大后减小，其中，FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金具有最正的腐蚀电位（-0.363 V）与最小的腐蚀电流密度（2.148×10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>），且极化电阻最高，因此，FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金显示出最好的耐蚀性。随着 Cu 含量的继续增加，腐蚀电位与极化电阻下降，这说明过量的 Cu 元素会导致合金的耐蚀性降低。当 x=2.0 时，腐

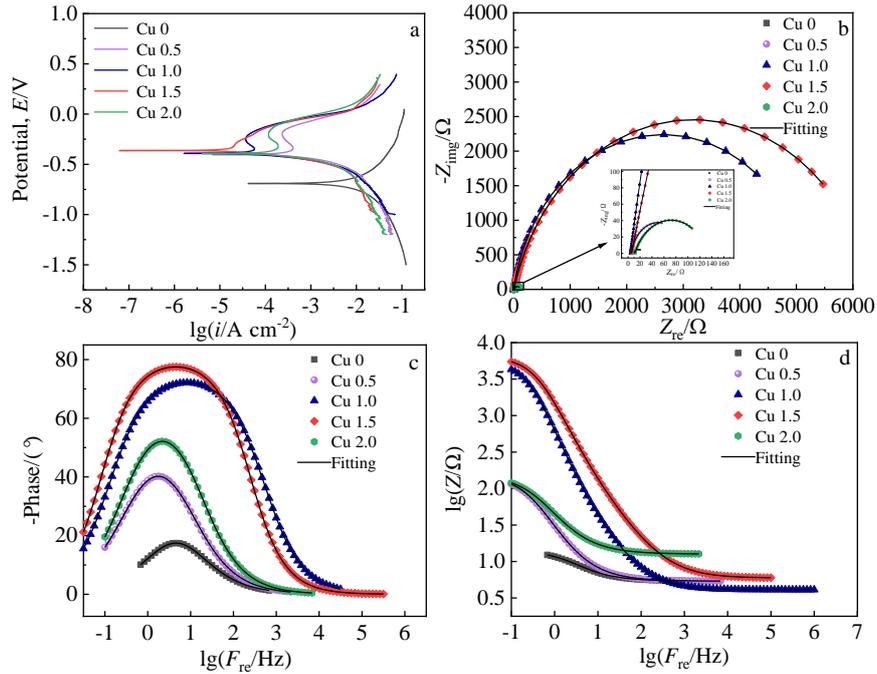


图 5 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的动电位极化曲线与 EIS 阻抗谱

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves and EIS spectra of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloys in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: (a) polarization curves, (b) Nyquist plots, and (c, d) Bode plots

表 3 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloys in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

| Alloy                     | $E_{corr}/V$ | $I_{corr}/A\ cm^{-2}$  | $R_p/\Omega\cdot cm^2$ |
|---------------------------|--------------|------------------------|------------------------|
| FeCrMnAl                  | -0.691       | $7.055 \times 10^{-3}$ | 6.3                    |
| FeCrMnAlCu <sub>0.5</sub> | -0.404       | $6.626 \times 10^{-4}$ | 60.2                   |
| FeCrMnAlCu <sub>1.0</sub> | -0.392       | $8.201 \times 10^{-5}$ | 286.3                  |
| FeCrMnAlCu <sub>1.5</sub> | -0.363       | $2.148 \times 10^{-5}$ | 763.0                  |
| FeCrMnAlCu <sub>2.0</sub> | -0.394       | $2.865 \times 10^{-4}$ | 124.3                  |

蚀电位减小到-0.394 V, 电流密度增大到  $2.865 \times 10^{-4} A/cm^2$ , 其耐蚀性能仍优于未添加 Cu 元素的合金。

电化学阻抗谱可以显示样品表面发生的电化学反应过程, 用于确认从其他电化学方法获得结果的正确性<sup>[22]</sup>。图 5b 为 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的 Nyquist 图, 从图中可以看出, 随着 Cu 含量的增加, FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的容抗弧半径先变大后变小, 容抗弧与腐蚀过程反应的阻力有关, 其中容抗弧的半径越大, 表明反应的阻力越大, 腐蚀速率越低, 合金的耐蚀性能越好<sup>[23]</sup>。由图 5b 可以清晰地看出, 合金容抗弧半径的大小依次为 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub>>FeCrMnAlCu<sub>1.0</sub>>FeCrMnAlCu<sub>2.0</sub>>FeCrMnAlCu<sub>0.5</sub>>FeCrMnAl, 当 x=1.5 时, 合金的容抗弧半径最大, 这表明该合金具有最大的电荷转移电阻, 因

而 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金具有最优的耐腐蚀性能。图 5c 和 5d 为 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的 Bode 图, 由图可知, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金具有最高的相位角和最大的阻抗模量, 这进一步证明了 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金具有最优的耐腐蚀性能。

为了进一步分析 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学性能, 用如图 6 所示的等效电路模型对 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的电化学阻抗数据进行拟合, 其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_{ct}$  为电极的电荷转移电阻, 由于试样表面的不均匀性和粗糙度会导致测量的电容响应不理想, 因此引入恒定相位元件<sup>[24]</sup>, CPE 为代替理想电容的恒相位角元件, 可用来更加精确地研究系统中的阻抗行为<sup>[25]</sup>。利用 ZView 软件进行数据拟合, 结果如表 4 所示。其中, 拟合结果中的拟合指数  $n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ) 值在

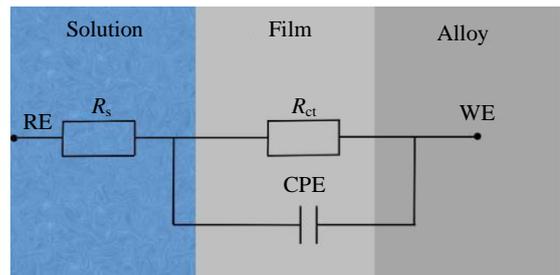


图 6 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的等效电路模型

Fig.6 Equivalent circuit model of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloy

表 4 EIS 结果的等效电路参数

Table 4 Equivalent circuit parameters of EIS results

| Alloy                     | $R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $CPE/\Omega \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^2$ | $n_{dl}$ | $R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
|---------------------------|--------------------------------|---|----------|-----------------------------------|
| FeCrMnAl                  | 9.676                          | $7.7718 \times 10^{-3}$                         | 0.76239  | 14.49                             |
| FeCrMnAlCu <sub>0.5</sub> | 5.388                          | $4.5634 \times 10^{-3}$                         | 0.79493  | 142.50                            |
| FeCrMnAlCu <sub>1.0</sub> | 4.102                          | $9.5 \times 10^{-4}$                            | 0.83866  | 5281.0                            |
| FeCrMnAlCu <sub>1.5</sub> | 5.952                          | $7.2127 \times 10^{-5}$                         | 0.89599  | 6348.0                            |
| FeCrMnAlCu <sub>2.0</sub> | 11.280                         | $4.6745 \times 10^{-3}$                         | 0.74985  | 121.40                            |

0.5~0.8 之间时,合金显示出不均匀的腐蚀表面,若  $n$  值较大,则合金表面状态均匀<sup>[26-27]</sup>。由表 4 可知:与不含 Cu 元素的高熵合金相比,Cu 元素的加入导致 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的  $R_{ct}$  值增大,随着 Cu 元素的继

续添加,  $R_{ct}$  值先增大后减小,其中, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金的  $R_{ct}$  值最大。电容 CPE 呈先减小后增大的趋势,低电容代表合金腐蚀介质的活性面积较小,因而其耐腐蚀性能较好<sup>[28]</sup>。当  $x=1.5$  时,合金显示出最高的  $R_{ct}$  值与最低的 CPE 值,分别为  $6348 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $7.2127 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^2$ ,这表明 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金与其他高熵合金相比具有最优异的耐腐蚀性,这与极化测试结果一致。

图 7 为 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中电化学腐蚀后的 SEM 微观组织形貌。由图可以看出,合金的腐蚀类型均为选择性腐蚀。由于晶界与晶粒之间存在较大的电化学差异而导致未添加 Cu 元素的高熵合金出现了严重的腐蚀分层结构,随着 Cu 元素的加入,合金表面出现了点蚀坑,腐蚀程度较未添加 Cu 时变弱,当  $x=1.5$  时,合金的腐蚀程度最小,这说明

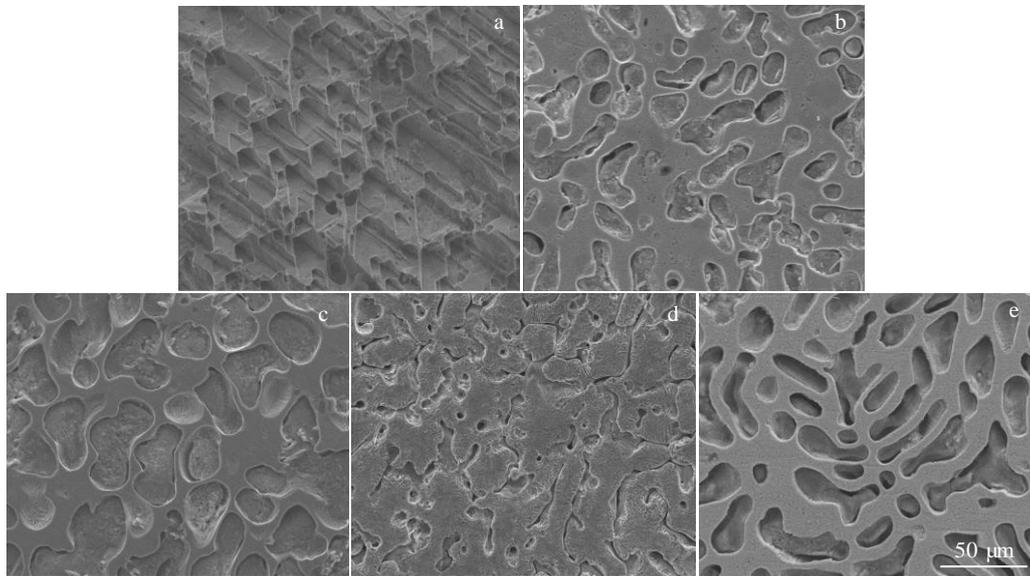


图 7 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金电化学测试后的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloys after electrochemical test: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1.0$ , (d)  $x=1.5$ , and (e)  $x=2.0$

FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金的耐蚀性最好,这与极化曲线结果一致。随着 Cu 元素的继续添加,当  $x=2.0$  时,合金表面腐蚀程度加剧,这表明合金的耐蚀性降低。

### 2.4 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的浸泡腐蚀

基于失重法公式 (1):

$$\text{Corrosion rate}(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}) = \frac{8.76 \times 10^4 W}{TAD} \quad (1)$$

式中,  $W$  为试样腐蚀前后的质量差 (g),  $T$  为试样在腐蚀液中的浸泡时间 (h),  $A$  为试样在腐蚀液中的暴露面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  为合金试样的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。计算出 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 168 h 后的平均腐蚀速率,如图 8 所示。通过浸泡试验,FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的腐蚀速率: FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub>(0.4809 mm/a)<

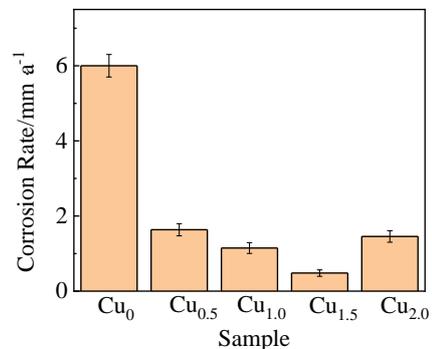


图 8 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金浸泡 168 h 后的平均腐蚀速率

Fig.8 Average corrosion rate of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> high-entropy alloys after immersion for 168 h: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.5$ , (c)  $x=1.0$ , (d)  $x=1.5$ , and (e)  $x=2.0$

FeCrMnAlCu<sub>1.0</sub> (1.1472 mm/a) < FeCrMnAlCu<sub>2.0</sub> (1.4544 mm/a) < FeCrMnAlCu<sub>0.5</sub> (1.6343 mm/a) < FeCrMnAl (6.0013 mm/a), 其中, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金具有最小的腐蚀速率, 其值为 0.4809 mm/a, 这说明 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金表现出最优的耐蚀性。

### 2.5 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的腐蚀产物分析

图 9 为 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 XPS 光谱, 对 5 种高熵合金中耐蚀性最优的合金经过电化学腐蚀后的表面成分进行分析。在收集光电子之前采用 Ar<sup>+</sup> 溅射以避免由空气中的污染物和意外吸附的分子产生的信号<sup>[29]</sup>。XPS 测定了光谱 Fe 2p<sub>3/2</sub>, Cr 2p<sub>3/2</sub>, Mn 2p<sub>3/2</sub>, Al 2p, Cu 2p<sub>3/2</sub> 以及 O 1s, 根据 NIST 数据库对比出相应的化合物。如图 9a 所示, 光谱 Fe 2p<sub>3/2</sub> 分离为金属 Fe、金属氧化物 Fe<sup>3+</sup> 和金属氢氧化物 Fe<sup>2+</sup>, 其结合能分别为 706.5、709.9、713.14 eV。由图 9b 所示, Cr 2p<sub>3/2</sub> 光谱可分解为金属态 Cr、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub> 3 个峰, 结合能为 573.8、576.5、577.4 eV, 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 Cr 的主要存在形式为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Mn 2p<sub>3/2</sub> 光谱如图 9c 所示, 由金属态 Mn、Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>3+</sup> 三部分组成, 3 个峰对应的结合能为 638.5、641.3、642.8 eV。根据图 9d, 样品上钝化膜的 Al 2p 的光谱可分为金属态 Al 峰和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰组成, 分别对应 72.1、74.5 eV 处的结合能。图 9e 中的 Cu 2p 光谱由 932.0 eV 处的 Cu<sup>+</sup> 与 934.0 eV 处的 Cu<sup>2+</sup> 组成, 分别对应 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 物质。从图 9f 中可以看出, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金的 O 1s 光谱由 O<sup>2-</sup>、OH

和 H<sub>2</sub>O 组成, O<sup>2-</sup> 和 OH 分别对应于 Fe、Cr、Mn、Al、Cu 元素的氧化物和氢氧化物。XPS 结果表明, 在电化学腐蚀过程中, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金表面主要形成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 以及 Cu<sub>2</sub>O 的复合氧化物保护膜, 有效减缓了腐蚀离子对合金的破坏, 提高了合金的耐蚀性。

图 10 为 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金浸泡 168 h 后的腐蚀截面及 EDS 面扫描。由图看出, 合金腐蚀截面处氧元素富集, 形成了薄的可见氧化层。通过分析 EDS 结果发现, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金枝晶间主要富集 Cu 元素, 枝晶部分为 Cr、Fe 以及 Mn 元素, Al 元素几乎均匀地分布在晶粒中, 最终形成 Fe、Cr、Mn、Al、Cu 氧化物组成的复合性保护膜, 提高了合金的耐蚀性, 这印证了电化学 XPS 的结果。

### 2.6 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的腐蚀机理

图 11 为高熵合金的腐蚀机理图, 腐蚀初期优先发生在相对薄弱的晶界处, 此时腐蚀溶液产生阳极活性溶解现象, 导致合金溶解, 如式 (2)、式 (3)。



随着腐蚀的进行, 合金溶解生成的金属离子由于氧化作用而形成相应的氧化物, 这些氧化物在合金表面会形成复合性氧化物保护膜, 如式 (4) 所示。



从图 9 的 XPS 结果与图 10 的浸泡腐蚀截面 EDS 结

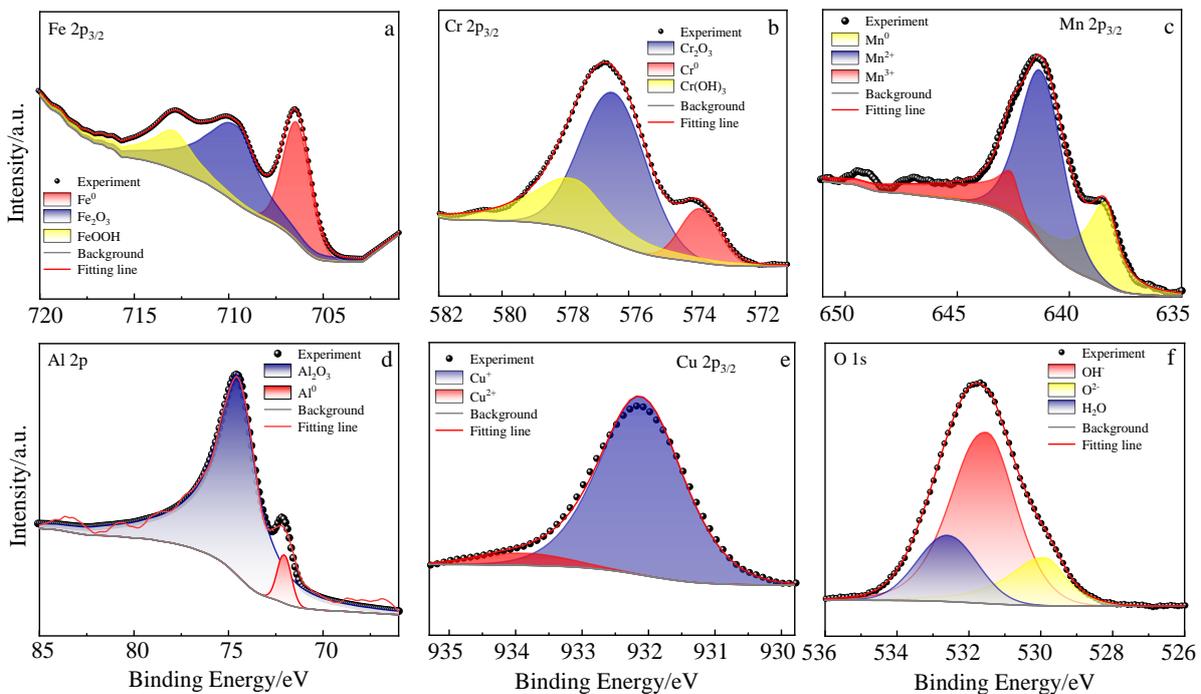


图 9 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 XPS 谱

Fig.9 XPS spectra of FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

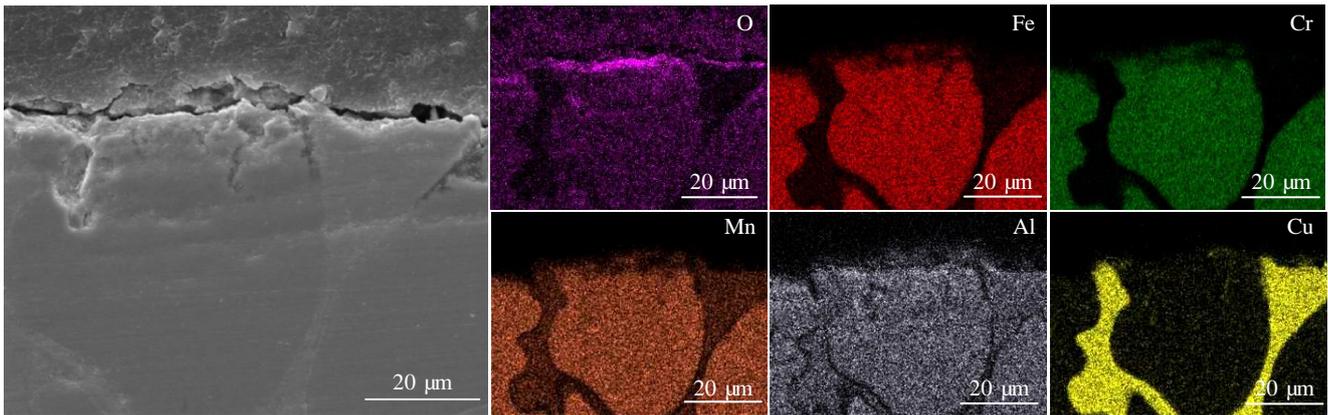


图 10 FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金浸泡 168 h 后的腐蚀截面及 EDS 面扫描

Fig.10 Corrosion cross-section and EDS mapping of FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> high-entropy alloy after soaking for 168 h

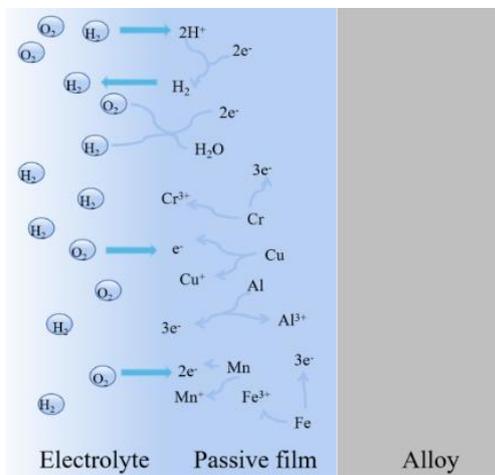


图 11 高熵合金腐蚀机理示意图

Fig.11 Schematic diagram of corrosion mechanism of high-entropy alloy

果中，可以发现：由于 O 元素的存在，溶液与合金反应后合金表面主要形成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 以及 Cu<sub>2</sub>O 的复合氧化物保护膜。由图 4 与表 2 可以知道，在 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金中，Cu 元素存在偏析现象，合金的枝晶间为富 Cu 相，枝晶区域为贫 Cu 相且主要为 Fe、Cr 元素，而 Al、Mn 元素较为均匀地分布在晶粒中。因此，腐蚀过程中枝晶间区域富集 CuO、Cu<sub>2</sub>O 以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜，枝晶区域主要存在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜。从文献[30-32]的研究结果可知，更多的 Fe<sup>3+</sup>金属氧化物会增加钝化膜的硬度，且 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在有利于合金表面形成致密、稳定的钝化膜，对合金的耐腐蚀性能起着关键性作用。根据 Ye<sup>[33]</sup>等人的研究发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为合金表面氧化膜的重要组成成分也有利于合金的耐腐蚀性能。由文献[34-35]的研究结果可知，Cu<sub>2</sub>O 较 CuO 致密且更稳定，同时 Cu<sub>2</sub>O 可防止腐蚀离子破坏钝化

膜，将对合金起到保护作用，且结合水（532.8 eV）的存在可以捕获溶解的金属离子，从而使得形成的钝化膜更加耐腐蚀。

图 5 中的极化曲线结果显示，Cu 元素的添加使得合金 Tafel 斜率变小，这说明 Cu 元素在合金表面的存在降低了阴极反应的过电位，根据 Pardo 等人<sup>[36]</sup>的研究结果发现，阴极反应过电位的降低会导致合金从活性区过渡到钝化区，从而改善腐蚀行为。这说明 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金中的 Cu 元素有利于钝化层部分的再生，并降低 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的溶解速率。当 x=0~1.5 时，合金的容抗弧半径变大，这说明合金的电荷转移电阻增大，进一步由等效电路模型拟合电化学的阻抗数据（表 4）发现，合金中的 R<sub>ct</sub> 值增大，根据文献[14,37]可知，合金中增大的 R<sub>ct</sub> 值意味着电化学腐蚀过程中电子的迁移被阻碍，钝化膜由于离子迁移速率发生偏移而得到修复，这就导致合金的耐腐蚀性能得到提升。由图 2 可知，Cu 元素的加入使得合金的晶粒尺寸变小，从 Kumar 等人<sup>[38]</sup>的研究结果中知道，较小的晶粒也会更好地促进钝化膜的形成和修复，且减少晶界和晶粒之间的组成差异，这将进一步阻碍合金发生严重腐蚀。

上述实验结果显示，Cu 元素的加入提升了 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的耐蚀性，但 Cu 元素的过量添加不会产生更好的结果。通过表 2 发现，Cu 元素的添加使得合金枝晶间成为富 Cu 区，在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中，Cu 容易失去电子并最终转为 CuO。从文献[37]的研究结果我们可以知道，过多的零价 Cu 与亚稳态的 CuO 会降低钝化膜的致密性与稳定性，钝化膜更容易被击穿，且富集的 Cu 元素将导致更多的原电池产生，这将使得合金钝化膜被破坏，因而导致了更加严重的腐蚀。综上，在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中，Cu 元素的适量添加能显著提高 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的耐腐蚀性能。

### 3 结 论

1) Cu 元素的加入促进了合金中 fcc 相的形成, 使合金由单一 bcc 结构转变为 bcc+fcc 双相混合结构。FeCrMnAlCu<sub>x</sub>( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ )高熵合金均具有典型的枝晶形貌, 且随着 Cu 含量的增加, 晶粒逐渐细化。

(2) FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金的腐蚀电位分别为  $-0.691$ 、 $-0.404$ 、 $-0.392$ 、 $-0.363$ 、 $-0.394$  V, 合金的电流密度随 Cu 含量的增加先减小后增大, 其中, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金显示出最大的腐蚀电位与最小的腐蚀电流密度。通过浸泡后的质量损失计算合金的腐蚀速率, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金具有最低的腐蚀速率 ( $0.4809$  mm/a), 此时, 相比于未添加 Cu 元素的高熵合金, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金的腐蚀速率降低了  $8.013\%$ , 这说明适量 Cu 元素的加入降低了合金的腐蚀速率。

3) FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金在  $0.5$  mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的腐蚀过程中, 随着 Cu 元素增加, 合金的耐腐蚀性能先增强后降低, 其中, FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> 高熵合金具有最好的耐蚀性。这是由于腐蚀后合金表面形成了复合氧化物保护膜, 阻碍了腐蚀介质的扩散, 降低了合金在  $0.5$  mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率, 提升了合金的耐蚀性。当 Cu 元素过量添加时则导致 Cu 富集失去电子而产生更多零价 Cu 与亚稳态的 CuO, 同时富集的 Cu 元素将导致更多的原电池产生, 破坏 FeCrMnAlCu<sub>x</sub> 高熵合金表面钝化膜导致更严重的腐蚀发生, 这使得合金的耐腐蚀性能又降低。

#### 参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6: 299
- [2] Samuel A U, Fayomi O S, Omotosho A O. *Materials Science and Engineering*[J], 2021, 1107(1): 012162
- [3] Chang Yao-Jen, Yeh An-Chou. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 653: 379
- [4] Cheng Z, Wang S Z, Wu G L *et al. Int J Miner Metall Mater*[J], 2022, 29: 389
- [5] Wang Xin, Zhang Yunpeng. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 254: 123440
- [6] Nair R B, Arora H S, Mukherjee S *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2018, 41: 252
- [7] Georgy Lazorenko, Anton Kasprzhitskii, Tatiana Nazdracheva. *Construction and Building Materials*[J], 2021, 288: 123115
- [8] Chen Meng, Cen Hongyu, Guo Chengbin *et al. Journal of Molecular Liquids*[J], 2020, 318: 114328
- [9] Guo Wenhui(郭文晖), Qi Mingfan(祁明凡), Xu Yuzhao(徐玉召) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2570
- [10] Cao Chenjie(曹琛婕), Wang Yanfang(王彦芳), Zhang Cunxiu(张存修) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1439
- [11] Wang J M, Jiang H, Chang X X *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 221: 111313
- [12] Liu Hao(刘昊), Gao Qiang(高强), Hao Jingbin(郝敬宾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2199
- [13] Huang Kai, Wang Guanming, Qing Huawen *et al. Vacuum*[J], 2022, 195: 110695
- [14] Yang Xiaotian, Zeng Rong, Fu Xiaoyue *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 205: 110408
- [15] Chen X, Qian H, Lou Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 920: 165956
- [16] Feng Li(冯力), Xu Chen(许晨), Wen Jie(文杰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2023, 33(7): 2185
- [17] Li R, Liu X J, Liu W H *et al. Advanced Science*[J], 2022, 9(12): 2105808
- [18] Yu Q, Chen Y J, Fang Y. *Acta Metall Sin*[J], 2021, 57(4): 393
- [19] Otto F, Dlouhý A, Pradeep K G *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 112: 40
- [20] Nong Z S, Zhang B, Zhu J C. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(9): 2827
- [21] Amin M A, Khaled K F, Fadi-Allah S A. *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 140
- [22] Bahari H S, Savaloni H. *Met Mater*[J], 2020, 26: 1621
- [23] Lu J Z, Han B, Cui C Y *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2017, 88: 250
- [24] Mosayebi Sepehr, Rezaei Milad, Mahidashti Zeynab. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2020, 594: 124654
- [25] Hong M S, Park I J, Kim J G. *Metals and Materials International*[J], 2017, 23: 708
- [26] Dutta A, Sivaji T, Ghosh M *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 276: 125397
- [27] Dong Qijuan, Jia Wenchao, Zhang Zequn *et al. Materials and Corrosion*[J], 2022, 73: 1274
- [28] Sarangi C K, Sahu B P, Mishra B K *et al. Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2021, 51: 1157
- [29] Hsu K M, Chen S H, Lin C S. *Corrosion Science*[J], 2021, 190: 109694

- [30] Zhang Cheng, Zhang Zhiwei, Liu Lin. *Electrochimica Acta*[J], 2016, 210: 401
- [31] Wang W R, Qi W, Xie L *et al. Materials*[J], 2019, 12(5): 694
- [32] Luo Hong, Su Huaizhi, Dong Chaofang *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 400: 38
- [33] Ye F, Jiao Z P, Yan S G *et al. Vacuum*[J], 2020, 174: 109178
- [34] Deng S, Lu H, Li D Y. *Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 3049
- [35] Wang Y, Jin J, Zhang M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 858: 157712
- [36] Pardo A, Merino M C, Coy A E *et al. Applied Surface Science*[J], 2007, 253: 9164
- [37] Zhang Xinrui, Zhao Jinlong, Xi Tong *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34: 2149
- [38] Kumar N, Fusco M, Komarasamy M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 495: 154

## Corrosion Resistance of FeCrMnAlCu<sub>x</sub> High-Entropy Alloys in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution

Feng Li<sup>1,2</sup>, Wang Mengqi<sup>1,2</sup>, Zhao Yanchun<sup>1,2</sup>, Li Qiuda<sup>3</sup>

(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 730050, China)

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

**Abstract:** This study employed vacuum arc melting technique to fabricate FeCrMnAlCu<sub>x</sub> ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) high-entropy alloys. The phase structure and microstructure of the alloys before and after corrosion were characterized using XRD, SEM, and EDS. The corrosion behavior of the alloys in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was analyzed through potentiodynamic polarization curves, EIS, XPS, and immersion tests. The results indicate that the addition of Cu promotes the formation of the fcc phase in the alloy, transforming the single bcc structure into the mixed bcc+fcc dual-phase structure. The high-entropy alloys with five different composition exhibit a typical dendritic morphology. With increasing the Cu content, the grains are gradually refined, and the microstructure becomes more uniform. The FeCrMnAlCu<sub>1.5</sub> high-entropy alloy has the highest corrosion potential ( $-0.363$  V) and the lowest corrosion current density ( $2.148 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>). The corrosion resistance of the alloy is initially improved and then deteriorates with increasing the Cu content. At  $x=2.0$ , the corrosion potential decreases to  $-0.394$  V, the current density increases to  $2.865 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, yet its corrosion resistance is still superior to that of the alloy without Cu addition. After corrosion, a composite oxide protective film forms on the cross-section of the alloy, effectively reducing its corrosion rate in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

**Key words:** high-entropy alloys; microstructure; corrosion resistance; oxide film

---

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