

Fe元素含量对FeCrMnAlCu高熵合金在3.5% NaCl溶液中耐腐蚀性能的影响

冯力^{1,2}, 王兆钦^{1,2}, 赵燕春^{1,2}, 张维³

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 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: 采用真空电弧熔炼技术制备了Fe_xCrMnAlCu (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) 高熵合金, 使用XRD、SEM、EDS对腐蚀前后合金的相结构与微观组织进行了表征, 通过动电位极化曲线、EIS、XPS以及浸泡实验对合金在3.5% NaCl溶液中的腐蚀行为与氧化膜成分进行表征。结果表明: Fe_xCrMnAlCu高熵合金均为bcc+fcc相的双相结构, Fe元素的添加使得bcc相衍射峰强度逐渐增强。随着Fe含量的增加, 合金的耐腐蚀性能先增强后减弱, 添加了Fe元素的合金耐腐蚀性能均强于不含Fe的合金, 这是由于Fe元素的加入使得晶粒尺寸发生了变化, 使得单位面积上的晶界数量改变, 从而造成耐腐蚀性能的变化。Fe_xCrMnAlCu合金的腐蚀类型主要为晶间腐蚀, 腐蚀后合金表面形成了由各元素氧化物组成的氧化膜。Fe_{1.5}CrMnAlCu合金的自腐蚀电流密度最小(1.75×10⁻⁶ A/cm²)、自腐蚀电位最正(-0.589 V), 容抗弧半径最大。

关键词: 高熵合金; 真空电弧熔炼; 微观结构; 氧化膜

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3373-10

高熵合金的概念是叶均蔚教授于2004年首次提出的, 这是一类由5种(或5种以上)主要金属元素构成的合金, 每种元素的原子分数在5%~35%之间^[1-2]。这种合金之所以被称为高熵合金, 是因为其与传统合金相比, 具有较高的混合熵, 有利于固溶体结构的形成。高熵合金的特点使得这类材料具有高强度、高硬度、高耐磨性以及高耐腐蚀性等优点^[3-6]。

高熵合金由于其出色的综合性能而在各领域有着广阔的应用前景。在材料的实际应用中, 其安全性与使用寿命是由耐腐蚀性能与力学性能这两大因素共同决定的, 因此, 考虑到材料在实际应用中将面临的各种复杂环境, 必须提高其耐腐蚀性能^[7]。目前, 对于高熵合金的耐腐蚀性能已经有了大量研究, Qiu等^[8]在0.6 mol/L NaCl溶液中测量了约20种不同的高熵合金的电化学行为, 结果表明所有的高熵合金都表现出比碳钢和铝合金更优秀的耐腐蚀性能。Shi等^[9]研究了AlNiLaCe高熵非晶合金在3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性能, 发现随着Al、Ni元素的添加, 合金的耐腐蚀性能变差, 其中, 性能最好的Al₂₀Ni₂₀La₃₀Ce₃₀合金自腐蚀电流密度为1.263×10⁻⁴ A/cm²。Hsu等^[10]研究了Cu

含量对FeCoNiCrCu_x高熵合金在3.5% NaCl溶液中耐腐蚀性能的影响, 结果表明Cu元素在枝晶间发生了偏析并使得合金的钝化膜破裂, 其中, FeCoNiCrCu合金自腐蚀电流密度为1.32×10⁻⁶ A/cm²。Santos等^[11]研究了Cr含量对WC-Ni-Cr-Mo复合材料在氯化物溶液中耐腐蚀性能的影响, 发现Cr的添加能有效地提高材料的耐腐蚀性能, 其中, Cr-18材料的自腐蚀电流密度为1.1×10⁻⁶ A/cm²。Yang等^[12]研究了Mn含量对CoFeNiMnCr高熵合金在H₂SO₄溶液中耐腐蚀性能的影响, 发现Mn的添加对合金耐腐蚀性能的影响很小。高熵合金复杂的化学成分会对其耐腐蚀性能产生有利或不利的影 响, 这种影 响的因素可能是合金中的元素偏析或合金中不同元素形成的原电池, 也可能是钝化膜的形 成与否^[13-14]。

本课题组开发了以Fe、Cr、Mn、Al、Cu为主元素的高熵合金, 该系列合金在耐磨与耐腐蚀领域表现出较大的应用前景^[15]。本研究主要聚焦Fe元素对该系列高熵合金耐腐蚀性能的影响, 通过真空电弧熔炼技术制备Fe_xCrMnAlCu (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) 高熵合金, 研究了Fe元素对该高熵合金在3.5% NaCl溶液中耐腐蚀性能的影响。

收稿日期: 2023-12-12

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: fenglil@lut.edu.cn

1 实 验

本实验采用非自耗真空电弧熔炼炉制备 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金, 原料选择纯度超过 99.9% 的 Fe、Cr、Mn、Al、Cu 金属颗粒, 平均直径约 1 mm, 按照表 1 所示的各元素质量分数进行称重。在开始制样前先对颗粒表面进行打磨以去除因氧化而产生的氧化层, 再将颗粒放入乙醇中用超声波清洗仪进行清洗。制样时需先将炉内抽至真空并充入高纯度氩气, 再进行加热熔炼出所需的合金。为了确保成分均匀, 需反复熔炼 4~5 次。

采用带有 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射的 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max2500PC) 来分析合金的相结构, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描步长 0.02° , 加速电压 40 kV, 电流 40 mA, 衍射角范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$ 。采用配备了能谱 (EDS) 仪的扫描电子显微镜 (SEM, QUANTA FEG250) 来对腐蚀前后高熵合金的表面微观形貌以及浸泡后的腐蚀截面形貌进行表征。采用单色 Al 靶激发的 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific™K-Alpha™+) 对高熵合金表面腐蚀产物中的元素化学价态进行分析, 用位于 284.8 eV 处的 C 1s 峰进行校准, 数据的拟合分析使用 Advantage 软件。

采用环氧树脂对尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的块状样品进行密封, 密封时要让铜线与样品的底部相连接, 同时将样品表面的 1 个 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的区域暴露出来。在电化学腐蚀试验中, 每种含量的合金设置 3 组平行试样。实验设备采用 CHI 660E 电化学工作站, 测试时采用由工作电极 (高熵合金样品)、辅助电极 (铂片) 以及参比电极 (饱和甘汞) 组成的三电极体系, 腐蚀溶液为 3.5% NaCl 溶液, 开始测试前先将样品浸入溶液中 1 h 以测得稳定的开路电位。动电位极化曲线扫描范围为 $-1\sim 1\text{ V}$, 扫描速率 0.01 mV/s 。

表 1 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金各元素含量
Table 1 Content of each element in $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ high entropy alloys ($\omega/\%$)

Alloy	Fe	Cr	Mn	Al	Cu
CrMnAlCu	—	26.33	27.82	13.66	32.18
$\text{Fe}_{0.5}\text{CrMnAlCu}$	12.38	23.07	24.34	11.97	28.19
FeCrMnAlCu	22.05	20.53	21.68	10.65	25.09
$\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$	29.79	18.49	19.54	9.59	22.6
$\text{Fe}_2\text{CrMnAlCu}$	35.44	17	17.96	8.82	20.78

电化学阻抗谱 (EIS) 扫描频率范围为 $0.005\sim 10^5\text{ Hz}$, 扰动电位 10 mV, 测试后所得的数据用 Zview 软件进行拟合。

将尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的样品经过打磨、抛光、清洗、干燥后在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 168 h, 每过 48 h 更换 1 次腐蚀溶液, 并在浸泡前后对样品的质量进行称量记录, 该实验中同样设置 3 组平行试样。对浸泡后的样品, 表征其腐蚀截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金的相结构及微观组织

图 1 为 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金的 XRD 图谱。由图 1 中表明, $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金均为由 fcc 相和 bcc 相构成的双相结构, 且随着 Fe 含量的增加, 合金中 fcc 相衍射峰相对强度逐渐减弱, 而 bcc 相衍射峰强度逐渐增强, 这说明随着 Fe 含量的增加, $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金中 bcc 相的含量增加。

图 2 为 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金的表面 SEM 形貌。图 3、图 4 分别为 CrMnAlCu 与 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金的 EDS 元素面分布。当 $x=0.5, 1, 2$ 时, 合金的 EDS 分布与 $x=1.5$ 时相近, 因此在文中不再重复说明。从图 2 中可以发现, $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金均为树枝晶组织, 且随着 Fe 含量的增大, 枝晶区域尺寸增大, 枝晶间区域尺寸减小。表 2 为 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金的 EDS 点扫描结果。根据 EDS 结果可知, 在所有合金中均存在明显的元素偏析。Cu 元素在枝晶间 (ID) 偏析, Fe 和 Cr 元素富集在枝晶区域 (DR), 且随着 Fe 含量增大, 枝晶间区域 Cu 元素比例增大。这种元素偏析现象的产生是由于在 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金中 Cu 元素与其他元素的混合焓均为正值。

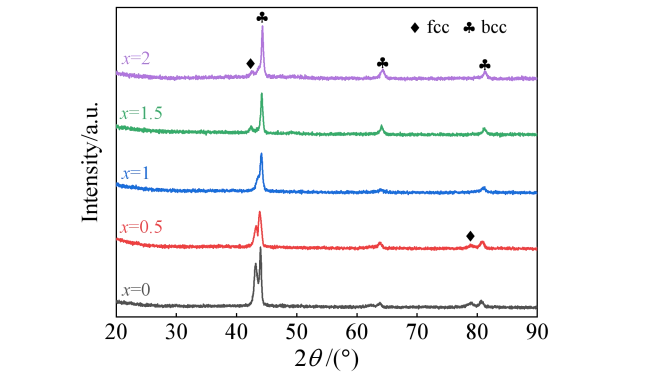


图 1 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) high entropy alloys

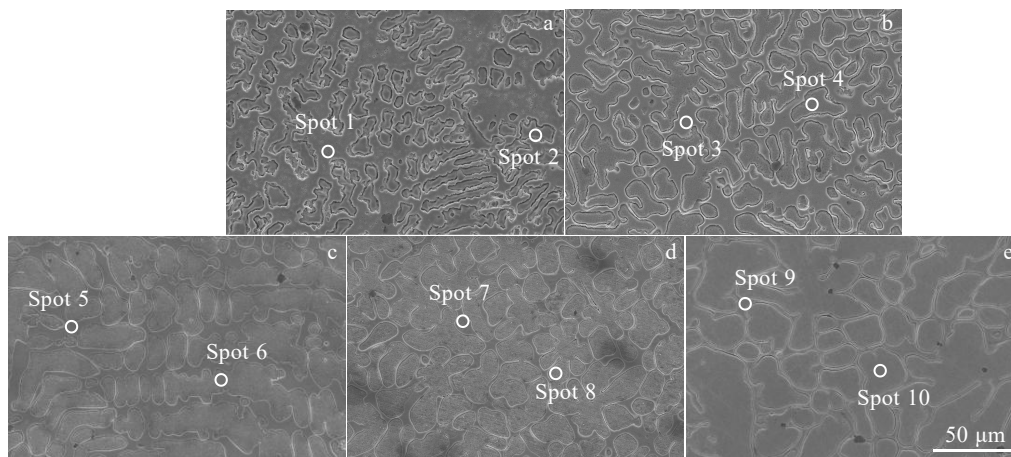
图 2 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ high entropy alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, and (e) $x=2$

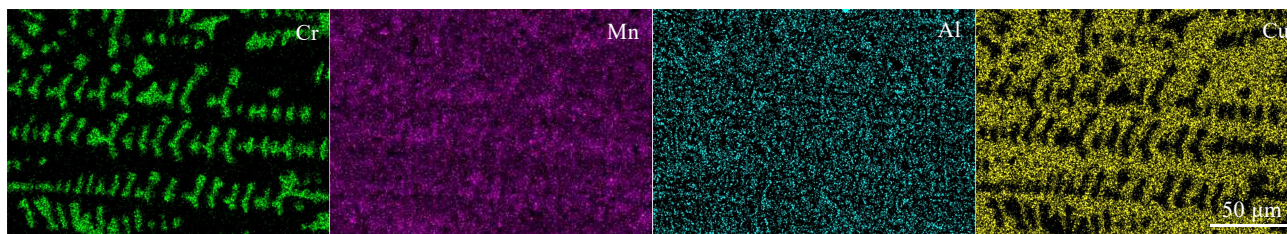
图 3 CrMnAlCu 高熵合金 EDS 元素面分布

Fig.3 EDS element mappings of CrMnAlCu high entropy alloy

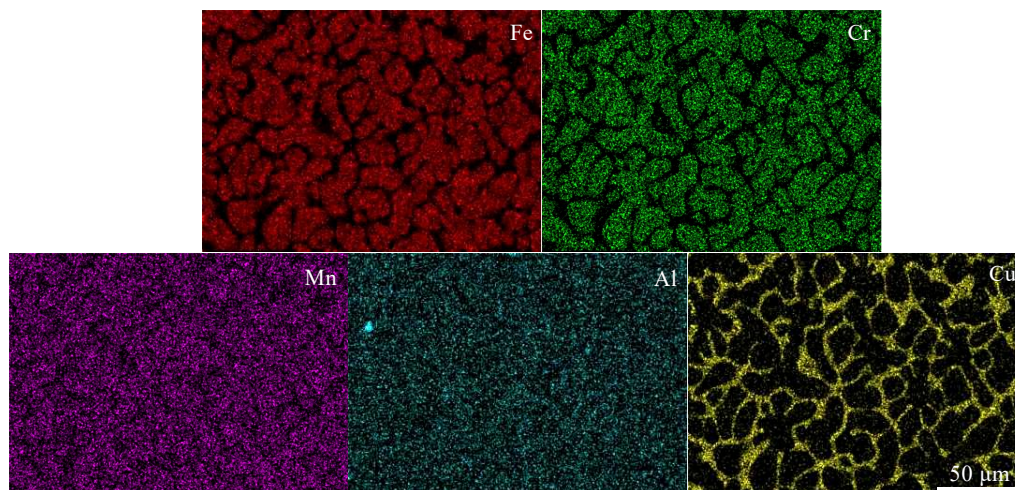
图 4 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金 EDS 元素面分布

Fig.4 EDS element mappings of $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ high entropy alloy

2.2 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金的电化学腐蚀实验结果

图 5 为 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线与电化学阻抗谱, 其中, 图 5a 为极化曲线, 图 5b 为 Nyquist 曲线, 图 5c 与图 5d 分别为相位角图与阻抗模量图。通过 Tafel 拟合所得的电化学参数列于表 3。其中, 可

以通过自腐蚀电流密度 (i_{corr}) 来判断合金的腐蚀速率, 自腐蚀电流密度越大, 腐蚀速率越快, 合金的耐腐蚀性能越差。自腐蚀电位 (E_{corr}) 表示合金被腐蚀的倾向, 其值越负, 合金被腐蚀的倾向就越大。线性极化电阻 (R_p) 越大, 说明合金的耐腐蚀性能越好。由表 3 可知, 添加了 Fe 元素的合金相较于未添加 Fe 元素

表 2 图 2 中 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金枝晶 (DR) 与枝晶间 (ID) 区域的化学成分

Table 2 Chemical composition of dendritic (DR) and interdendritic (ID) regions in $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) high entropy alloys in Fig.2

Alloy	Region	Chemical composition/at%				
		Al	Cr	Mn	Fe	Cu
CrMnAlCu	DR (spot 1)	18.28	58.41	20.88	-	1.99
	ID (spot 2)	27.68	2.65	26.75	-	42.52
$\text{Fe}_{0.5}\text{CrMnAlCu}$	DR (spot 3)	19.23	41.11	20.91	16.23	2.52
	ID (spot 4)	23.07	1.68	19.62	2.77	52.87
FeCrMnAlCu	DR (spot 5)	19.01	30.11	19.16	27.95	3.77
	ID (spot 6)	22.31	0.94	15.90	2.97	57.88
$\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$	DR (spot 7)	17.79	24.41	20.01	33.78	4.01
	ID (spot 8)	20.05	1.26	13.74	2.69	62.27
$\text{Fe}_2\text{CrMnAlCu}$	DR (spot 9)	14.34	22.41	18.30	40.97	3.98
	ID (spot 10)	17.21	1.28	13.55	2.73	65.23

的合金, 均具有更小的自腐蚀电流密度, 更正的自腐蚀电位以及更大的极化电阻, 说明添加 Fe 元素可以提高合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。在添加了 Fe 元素的合金中, 随着 Fe 含量的增加, 合金的自腐蚀电位与极化电阻逐渐增大, 自腐蚀电流密度逐渐减

小, 在 $x=1.5$ 时达到最小, 此时自腐蚀电位与极化电阻也达到了最大, 分别为 $1.75\times10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 、 -0.589 V 和 $23\,751.4\,\Omega$, 但在 $x=2$ 时, 合金的电流密度突然增大, 自腐蚀电位与极化电阻减小。表明在 3.5% NaCl 溶液中随着 Fe 元素含量的增加, 合金的耐腐蚀性能逐渐增强, 其中 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金的耐腐蚀性能最好, 但过度添加 Fe 元素会使合金的耐腐蚀性能下降。

电化学阻抗测试可以对极化曲线的结果进行进一步验证。由图 5b Nyquist 曲线可以看到, 含 Fe 元素合金的容抗弧半径均大于 CrMnAlCu 合金的半径, $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金的半径最大, 说明添加 Fe 元素改善了 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 其中 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金的耐腐蚀性能最好, 这是因为容抗弧半径越大, 合金的耐腐蚀性能越好。从图 5c 和图 5d 的 Bode 图中可以看到, $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金的相位角与阻抗模量值最大, 这也证明了 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金的耐腐蚀性能最好。由此可见, EIS 与极化曲线的结果相一致。

图 6 为在 Zview 软件中对 EIS 结果进行拟合所得的简化等效电路。在等效电路中, R_s 和 R_{ct} 分别为溶液电阻和电荷转移电阻, 用 CPE 来代表由于表面不均匀性等所导致的非理想电容^[16]。表 4 中列出了通过等效电路拟合得到的电化学参数, 表中的 n 值是样品表面不均匀性相关的 CPE 拟合指数, 当 n 值处于 0.5~0.8 之间时, 说明 CPE 与理想电容器偏离较大, 且样品表

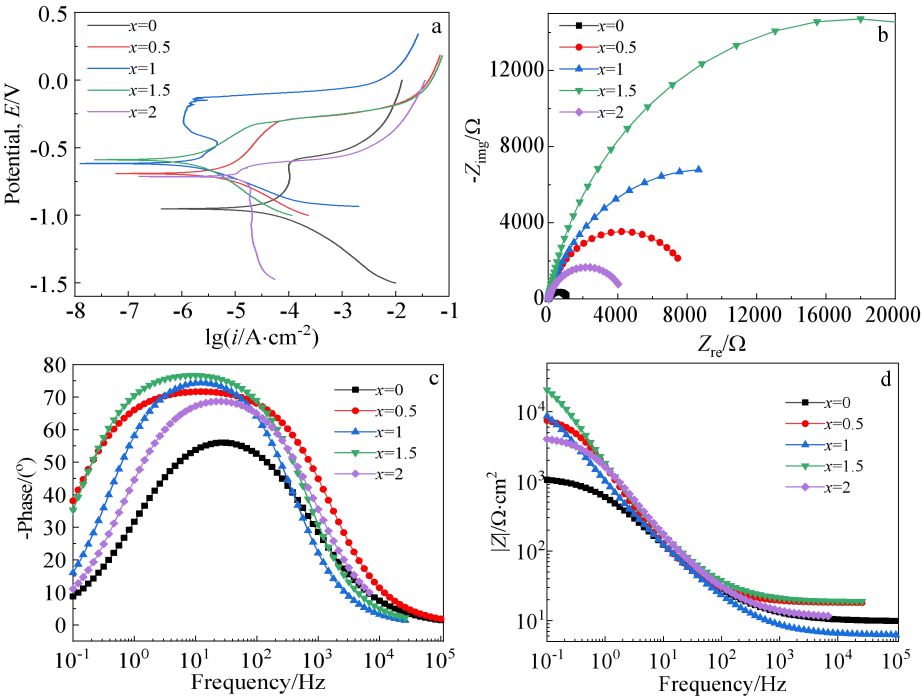


图 5 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线与 EIS 阻抗谱

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves and EIS impedance spectra of $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) high entropy alloys in 3.5% NaCl solution: (a) polarization curves, (b) Nyquist curves, and (c-d) Bode curves

表 3 极化曲线拟合数据

Table 3 Fitting data of polarization curve

Alloy	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_{\text{p}}/\Omega\cdot\text{cm}^2$
CrMnAlCu	-0.952	3.927×10^{-5}	1062.1
Fe _{0.5} CrMnAlCu	-0.691	5.714×10^{-6}	7310
FeCrMnAlCu	-0.617	2.3×10^{-6}	16 714.4
Fe _{1.5} CrMnAlCu	-0.589	1.75×10^{-6}	23 751.4
Fe ₂ CrMnAlCu	-0.714	2.466×10^{-5}	1 447.3

面形成了不均匀的腐蚀层^[17-18]。可以看到,只有 CrMnAlCu 合金的 n 值小于 0.8,表明添加了 Fe 元素的合金其 CPE 都更接近于理想电容。 R_{ct} 值可以代表电化学反应速率,其值越大,则电化学反应速率越小,添加了 Fe 元素的合金 R_{ct} 值均大于 CrMnAlCu 合金,且在 $x=1.5$ 时达到了最大值 35 557 Ω ,在 $x=2$ 时又下降到 4414 Ω 。表明高熵合金的表面活性先降低后升高,耐腐蚀性能先增强后减弱。

图 7 为 Fe_xCrMnAlCu ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中经电化学腐蚀后的表面 SEM 形貌。由图 7a~7d 可见,未添加 Fe 元素时合金在枝晶间有明显的腐蚀痕迹并在枝晶间与枝晶交界处有腐蚀缝,添加 Fe 元素后腐蚀形貌得到了改善,表面无明显腐蚀区域,在 $x=0.5$ 时,只有少量的腐蚀痕迹,随着 Fe 含量的增加,腐蚀痕迹逐渐减少,在 $x=1.5$ 时腐蚀痕迹最少,说明 Fe_{1.5}CrMnAlCu 合金的耐腐蚀性能最好。从图 7e 中可见, $x=2$ 时,腐蚀形貌变差,在枝晶间与枝晶交界处出现较为明显的腐蚀缝,说明过量添加 Fe 元素会使得合金的耐腐蚀性能降低。

2.3 Fe_xCrMnAlCu 高熵合金的浸泡腐蚀实验结果及腐蚀产物分析

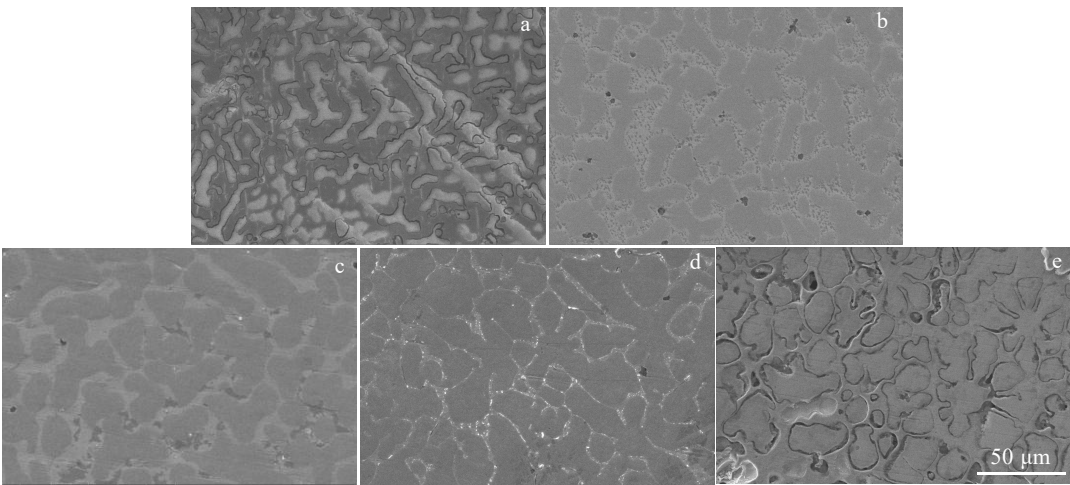


图 7 Fe_xCrMnAlCu ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中电化学腐蚀后的表面 SEM 形貌

Fig.7 Surface SEM morphologies of Fe_xCrMnAlCu high entropy alloys after electrochemical corrosion in 3.5% NaCl solution: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, and (e) $x=2$

图 8 为 Fe_xCrMnAlCu 高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的平均腐蚀速率柱状图。腐蚀速率由式 (1) 来计算:

$$V_{\text{corrosion rate}} = \frac{87600W}{TAD}$$

(1)

式中, W 为试样腐蚀前后质量差 (g); T 为试样在腐蚀介质中的腐蚀时间 (h); D 为试样的密度 (g/cm^3); A 为试样暴露在腐蚀介质中的表面积 (cm^2)。

由图 8 可知, CrMnAlCu、Fe_{0.5}CrMnAlCu、FeCrMnAlCu、Fe_{1.5}CrMnAlCu、Fe₂CrMnAlCu 的腐蚀速率依次为 0.0883、0.0728、0.0559、0.0507、0.0843 mm/a。随着 Fe 元素含量的增加,腐蚀速率

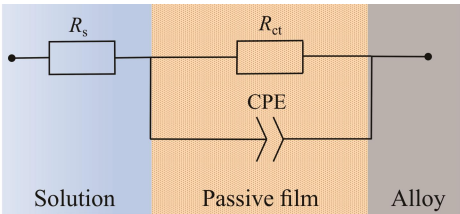


图 6 EIS 等效电路模型

Fig.6 EIS equivalent circuit Model

表 4 Fe_xCrMnAlCu 高熵合金的 EIS 拟合数据

Table 4 EIS fitting data of Fe_xCrMnAlCu high entropy alloys

Alloy	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{CPE}/\Omega^{-1}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^2$	n	$R_{\text{ct}}/\Omega\cdot\text{cm}^2$
CrMnAlCu	9.793	2.2422×10^{-4}	0.724 17	1149
Fe _{0.5} CrMnAlCu	18.01	5.4822×10^{-5}	0.880 05	8514
FeCrMnAlCu	6.203	8.5493×10^{-5}	0.818 53	18 160
Fe _{1.5} CrMnAlCu	18.73	3.5269×10^{-5}	0.883 18	35 557
Fe ₂ CrMnAlCu	11.11	7.1622×10^{-5}	0.823 53	4414

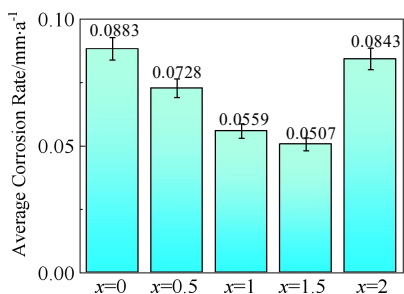


图 8 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金浸泡腐蚀后的平均腐蚀速率

Fig.8 Average corrosion rate of $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) high entropy alloys after immersion corrosion

先逐渐减小,在 $x=1.5$ 时达到最小,说明 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能最好,当 $x=2$ 时腐蚀速率增大,这与之前的实验结果相一致。

图 9~图 11 分别为对 CrMnAlCu 、 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 、 $\text{Fe}_2\text{CrMnAlCu}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中经过恒电位极化后的表面成分进行分析所得的 XPS 光谱。从图 9~图 11 中可见, $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 光谱由 3 种组分组成,分别为位于 706.5 eV 处的 Fe 单质、710.7 eV 处的 Fe^{2+} 以及 713 eV 处的 Fe^{3+} 。Cr $2p_{3/2}$ 光谱含有 Cr 单质、 Cr_2O_3 以及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 分别位于 574、576.2、577.4 eV 处。Mn $2p_{3/2}$ 光谱含有位于 638.5、641.3 以及 642.8 eV 处的 Mn 单质以及 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的氧化物。Al $2p$ 光谱中可见位于 72.1 eV 处的 Al 单质以及 74.4 eV 处的 Al_2O_3 。Cu $2p_{3/2}$ 光谱中可见位于 932.0 eV 处的 Cu_2O

以及 933.2 eV 处的 CuO 。在腐蚀后的合金表面, O 元素主要以 O^{2-} 与 OH^- 的形式存在,在 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金表面还检测到了 H_2O , H_2O 峰的出现说明 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金表面生成的氧化膜中存在结合水分子。合金的耐腐蚀性能与氧化膜的成分密切相关^[19-20]。在 Fe、Cr、Mn 元素的图谱中可以发现,与 CrMnAlCu 和 $\text{Fe}_2\text{CrMnAlCu}$ 合金相比, $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金的氧化膜中含有更多的金属态元素 (Fe、Cr、Mn)。XPS 结果表明, $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金的表面均生成了主要由 FeO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Al_2O_3 、 CuO 以及 Cu_2O 组成的氧化膜,在 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金表面的氧化膜中还存在着结合水分子,由这些物质构成的氧化膜可以减少离子的扩散,提高合金的耐腐蚀性能。

图 12 为耐腐蚀性能最好的 $\text{Fe}_{1.5}\text{CrMnAlCu}$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的腐蚀截面 SEM 形貌。从图 12 中可见,腐蚀后的合金表面存在一层有氧元素富集的较薄氧化层。EDS 分析结果表明,铝元素分布较为均匀,在枝晶与枝晶间的氧化层中均有分布。结合其余 4 种元素的分布情况发现,枝晶区域的氧化层由铁、铬、锰、铝元素组成,尽管锰元素的偏析程度不如铁、铬元素严重,但还是主要集中在枝晶区域,而枝晶间区域的氧化层则只有铜、铝元素。腐蚀后的截面形貌表明合金表面形成了一层由各元素的氧化物组成的氧化薄膜,这与 XPS 的检测结果一致。

2.4 $\text{Fe}_x\text{CrMnAlCu}$ 高熵合金的腐蚀机制分析

图 13 为合金的腐蚀过程示意图。当腐蚀现象出现时,腐蚀溶液会使得合金中的金属元素开始溶解,生成金属离子如式 (2) 所示,随后金属离子会发生氧化反

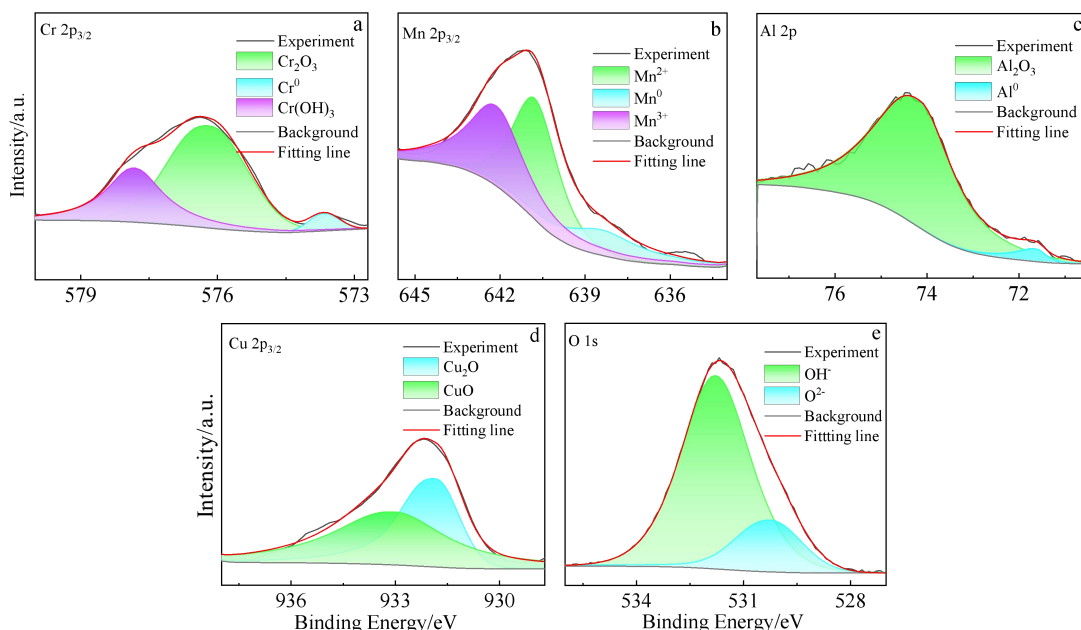
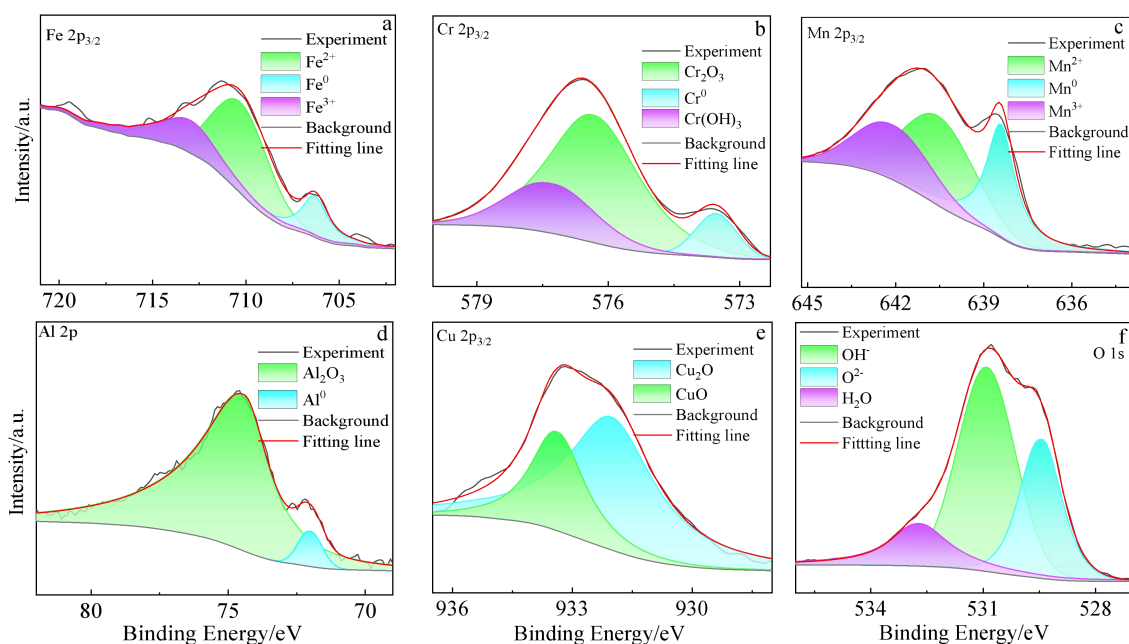
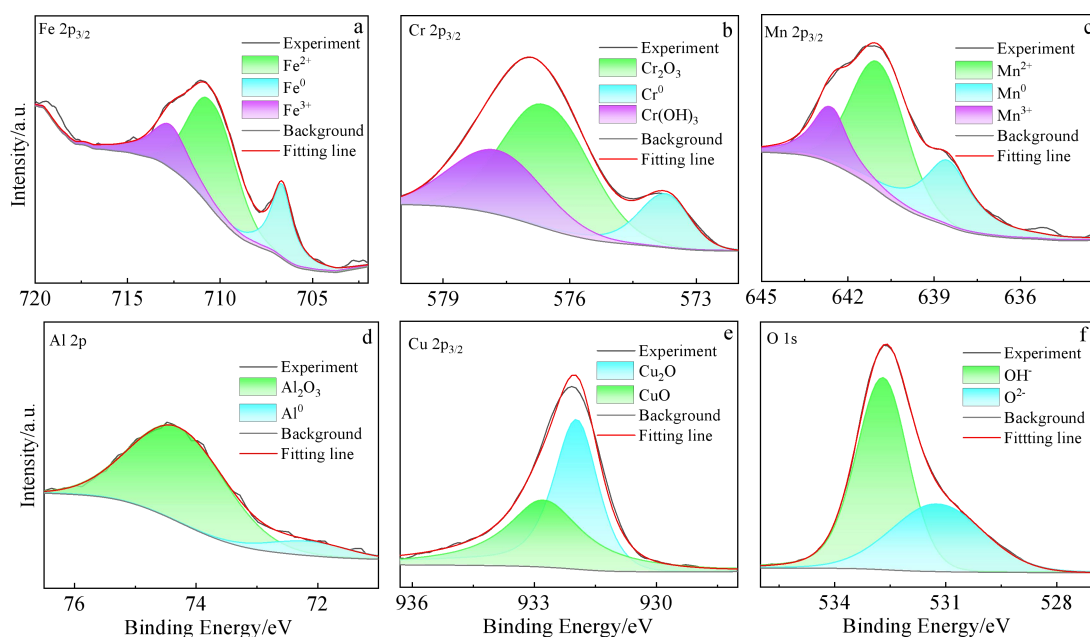


图 9 CrMnAlCu 高熵合金腐蚀后的 XPS 高分辨光谱

Fig.9 High resolution XPS spectra of CrMnAlCu high entropy alloy after corrosion

图 10 Fe_{1.5}CrMnAlCu 高熵合金腐蚀后的 XPS 高分辨光谱Fig.10 High resolution XPS spectra of Fe_{1.5}CrMnAlCu high entropy alloy after corrosion图 11 Fe₂CrMnAlCu 高熵合金腐蚀后的 XPS 高分辨率光谱Fig.11 High resolution XPS spectra of Fe₂CrMnAlCu high entropy alloy after corrosion

应生成相应的氧化物如式 (3) 所示, 这些氧化物附着在合金表面就形成了一层对合金基体有保护作用的氧化膜^[21]。根据 XPS 结果可知, 合金表面的氧化膜主要由 FeO、Cr₂O₃、MnO、Al₂O₃、CuO 以及 Cu₂O 组成, 并且在 Fe_{1.5}CrMnAlCu 合金中还存在结合水分子。Fe 元素氧化物结合水可以通过捕获溶解的金属离子来形成新的

膜层以防止进一步腐蚀的发生, 从而提高合金的耐腐蚀性能^[22]。在 NaCl 溶液中, Cr₂O₃ 对合金基体具有非常优秀的保护作用^[23-24]。Mn 的氧化物会导致氧化膜的稳定性下降^[25]。Al₂O₃ 倾向于形成多孔的膜结构^[26]。Cu 的氧化物中 Cu₂O 比 CuO 更致密、更稳定, 对基体的保护作用更好^[27]。





从图 7 中可以看到,合金的腐蚀类型为选择性腐蚀,这主要是由合金不同区域的成分差异引起的。在合金中,因Cu元素发生了明显的偏析现象,形成了富Cu的枝晶间区域与贫Cu富Fe、Cr的枝晶区域,故在腐蚀过程中,枝晶区域会形成富含 Cr_2O_3 与FeO的氧化膜,枝晶间区域会形成富含 Al_2O_3 、 Cu_2O 与CuO的氧化膜,从文献[28]的研究结果可知,Cu、Al的氧化物形成的氧化膜松散多孔,与 Cr_2O_3 与FeO组成的氧化膜相比,易于被 Cl^- 穿透到表面腐蚀基体。因此,枝晶间更容易受到 Cl^- 的腐蚀。同时,由于枝晶间区域的氧化膜保护作用弱于枝晶区域,使得枝晶间成为阳极,作为阳极的枝晶间会与作为阴极的枝晶发生电偶腐蚀,继而加重枝晶与枝晶间交界处的局部腐蚀,也让枝晶间成为了腐蚀开始的区域。

结合以上实验结果可知,随着Fe元素的添加,合金的耐腐蚀性能先增强后减弱,在 $x=1.5$ 时达到最优,并且添加了Fe元素的合金相较于未添加Fe元素的合金

均具有更好的耐腐蚀性能。 $Fe_xCrMnAlCu$ 系高熵合金表现出这样的腐蚀规律是由不同因素综合作用而成的。由图 9~图 11 的 XPS 检测结果可知,Fe 2 $P_{3/2}$ 图谱中同时出现了 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的谱峰,其中,相较于 Fe^{3+} , Fe^{2+} 的氧化物(FeO)对合金具有更好的保护性^[29]。氧化膜的致密度及稳定性与铁氧化物的含量有关,当FeO的含量较高时,氧化膜会更加致密、更加稳定^[30-31]。未添加Fe元素的合金的氧化膜中并无FeO存在,因此其氧化膜的致密度与稳定性相较于其余合金会有所降低,从而导致耐腐蚀性能更低。从图 2 可知,随着Fe元素含量的增加, $Fe_xCrMnAlCu$ 系高熵合金的晶粒尺寸增大。由文献[32-33]的研究结果可知,晶界处应力与能量较大,在腐蚀过程中晶界通常是腐蚀介质破坏氧化膜时的薄弱部位,容易发生局部腐蚀,而金属离子也会通过晶界扩散和迁移,因此在晶粒尺寸较小的合金中,其较高的晶界密度会造成腐蚀敏感性增强,同时晶界与晶粒也会由于较多的位错而使得其更容易发生局部电偶腐蚀,继而加强了腐蚀行为。

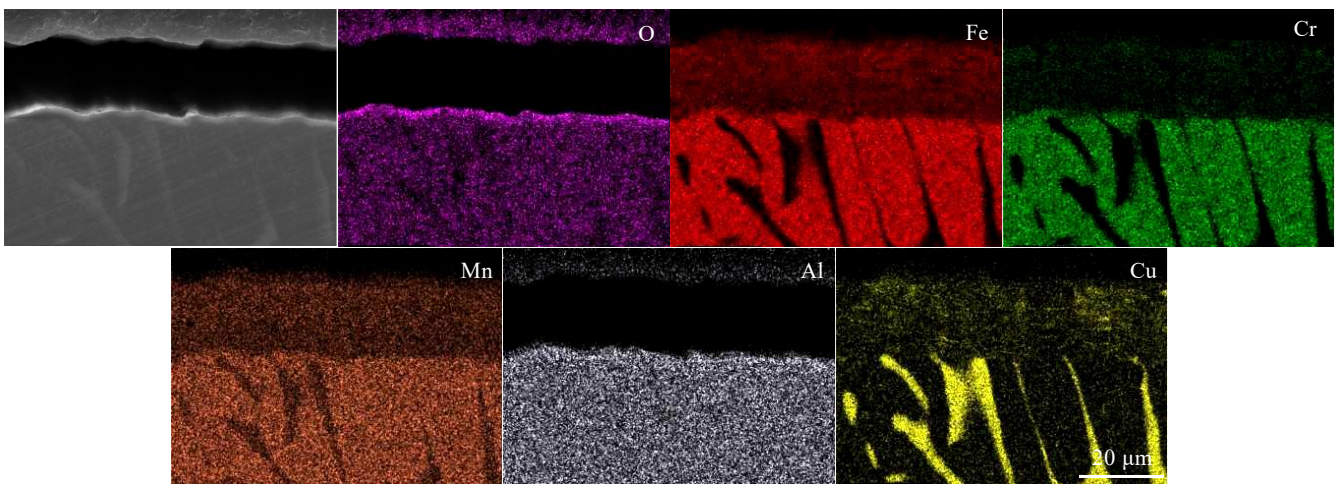


图 12 $Fe_{1.5}CrMnAlCu$ 高熵合金浸泡后的腐蚀截面SEM照片及EDS元素面分布

Fig.12 SEM image of corrosion cross-section and EDS element mappings of $Fe_{1.5}CrMnAlCu$ high entropy alloy after immersion

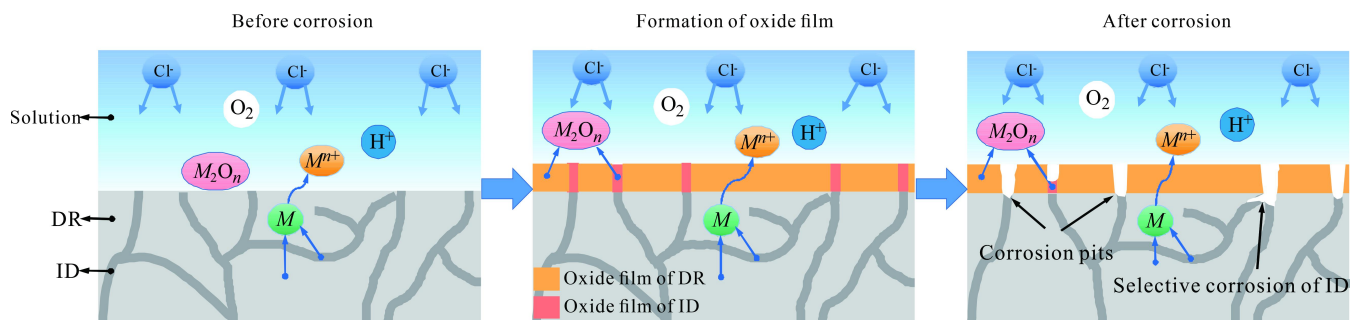


图 13 合金表面腐蚀过程示意图

Fig.13 Schematic diagram of corrosion process on alloy surface

另外,晶粒尺寸的增大减少了单位面积上的晶界数量,从而降低了发生腐蚀时击穿点位的数量^[34]。因此可以认为Fe_xCrMnAlCu系高熵合金随着Fe元素含量的增加,在3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性能逐步提高,其晶粒尺寸增大做出了重要贡献。但是,晶粒尺寸增大和晶界减少,会导致合金在腐蚀过程中难以形成连续稳定的氧化膜,离子的溶解速度会随之减慢,从而造成其耐腐蚀性能的降低^[35]。可见,晶粒尺寸增大对合金耐腐蚀性能的影响并不是单调增加或减少的,这也解释了Fe_xCrMnAlCu系高熵合金在 $x=2$ 时,其在3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性能会下降。

3 结 论

1) Fe_xCrMnAlCu高熵合金均为fcc相与bcc相构成的双相结构,其组织为典型的树枝晶组织,且有明显的元素偏析现象。Fe元素的添加会使得bcc相含量增加,同时枝晶区域的尺寸也会增大。

2) 随着Fe含量的增加,Fe_xCrMnAlCu高熵合金的耐腐蚀性能先增强后降低,在 $x=1.5$ 时达到最好。同时添加了Fe元素的合金相较于不含Fe的合金均具有更小的自腐蚀电流密度、更正的自腐蚀电位、更大的极化电阻以及更小的腐蚀速率,说明添加Fe元素可以提高Fe_xCrMnAlCu高熵合金在3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性能。

3) Fe_xCrMnAlCu系列高熵合金在3.5% NaCl溶液中,表面形成了主要由FeO、Cr₂O₃、Al₂O₃以及Cu₂O组成的保护性氧化膜,这些氧化膜与水分子结合可以减少离子扩散,降低合金在3.5% NaCl溶液中的腐蚀速率,提高合金的耐腐蚀性能。Fe含量的变化导致Fe_xCrMnAlCu系列高熵合金晶粒尺寸变化,晶粒尺寸变化对Fe_xCrMnAlCu系列高熵合金的耐腐蚀性能产生影响,这个影响不是单调增加或减少的。

参考文献 References

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
[2] Cantor B, Chang I, Knight P *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
[3] Chen M, Lan L W, Shi X H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 777: 180
[4] Miracle D, Senkov O. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
[5] Fan J T, Zhang L J, Yu P F *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 159: 18
[6] Qiu Y, Thomas S, Gibson A M *et al. npj Materials Degradation*[J], 2017, 1: 15

[7] Zhao T L, Liu Z Y, Du C W *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 142: 277
[8] Qiu Y, Gibson M A, Fraser H L *et al. Materials Science and Technology*[J], 2015, 31(10): 1235
[9] Shi Y Z, Yang B, Xie X *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 119: 33
[10] Hsu Y J, Chiang W C, Wu J K. *Materials Chemistry & Physics*[J], 2005, 92(1): 112
[11] Santos R F, Ferro Rocha A M, Bastos A C *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 95: 105434
[12] Yang J, Wu J, Zhang C Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 819: 152943
[13] Xiao D H, Zhou P F, Wu W Q *et al. Materials & Design*[J], 2017, 116: 438
[14] Wei L, Liu Y, Li Q *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 146: 44
[15] Feng L, Yuan Y D, Bian C H *et al. Materials Science and Technology*[J], 2023, 39(10): 1245
[16] Sun J B, Zhang G A, Liu W *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 57: 131
[17] Jin Z H, Ge H H, Lin W W *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 322: 47
[18] Dutta A, Sivaji T, Ghosh M *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 276: 125397
[19] Ying W, Jin J S, Zhang M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 891: 161822
[20] Xu L J, Wu P G, Zhu X J *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 207: 110563
[21] Zhang G L, Zhu M, Yuan Y F *et al. Corrosion Engineering, Science and Technology*[J], 2023, 58(2): 169
[22] Wang Y, Jiang S L, Zheng Y G *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206(6): 1307
[23] Luo H, Su H Z, Dong C F *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 400: 38
[24] Zhou X C, Yao N, Shi J J. *Corrosion Science*[J], 2022, 207: 110568
[25] Nishimoto A, Fukube T, Maruyama T. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 376: 52
[26] Soltis J. *Corrosion Science*[J], 2015, 90: 5
[27] Deng S H, Lu H, Li D Y. *Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 3049
[28] Duan X T, Han T Z, Guan X *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 136: 97
[29] Liu M, Cheng X Q, Li X G *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 389: 1182
[30] Boldrini C N, Uyime D, Triveño C R *et al. Materials*

- Chemistry and Physics*[J], 2021, 267: 124582
166: 168
- [31] He S L, Jiang D M. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2018, 13(6): 5832
- [32] Wang B J, Xu D K, Sun J *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 157: 347
- [33] Nene S S, Frank M, Liu K *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 166: 168
- [34] Kumar N, Fusco M, Komarasamy M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 495: 154
- [35] Wang Y, Jin J S, Zhang M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 858: 157712

Influence of Fe Content on Corrosion Resistance of FeCrMnAlCu High-Entropy Alloys in 3.5% NaCl Solution

Feng Li^{1,2}, Wang Zhaoqin^{1,2}, Zhao Yanchun^{1,2}, Zhang Wei³

(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: Fe_xCrMnAlCu ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) high-entropy alloys were prepared by vacuum arc melting. The phase structure and microstructure of the alloys before and after corrosion were characterized by XRD, SEM, and EDS. The corrosion behavior and oxide film composition of the alloys in 3.5% NaCl solution were investigated by potentiodynamic polarization curves, EIS, XPS, and immersion tests. The results indicate that Fe_xCrMnAlCu high-entropy alloys exhibit a dual-phase structure of bcc+fcc. The addition of Fe enhances the intensity of the bcc phase diffraction peaks. As the Fe content increases, the alloy's corrosion resistance initially improves and then deteriorates. The alloys with Fe addition exhibit superior corrosion resistance compared with those without Fe. This is attributed to the change in grain size caused by the addition of Fe, which alters the number of grain boundaries per unit area, consequently affecting the corrosion resistance. The primary type of corrosion observed in Fe_xCrMnAlCu alloys is intergranular corrosion. After corrosion, an oxide film composed of various elemental oxides forms on the alloy surface. The Fe_{1.5}CrMnAlCu alloy exhibits the lowest self-corrosion current density (1.75×10^{-6} A/cm²), the most positive self-corrosion potential (-0.589 V), and the largest impedance arc radius.

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