

铸态 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 高熵合金力学性能及腐蚀行为

郑祺风^{1, 2}, 吕威闰², 邱克强¹

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870;
2. 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁沈阳 110016)

摘要: 利用经典高熵合金判据设计了一种非等摩尔比 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 高熵合金。利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪、万能力学试验机和电化学工作站对合金的晶体结构、微观组织、元素分布、力学性能(压缩和拉伸性能)及腐蚀性能进行了研究。结果表明, $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 高熵合金为FCC+BCC双相结构, 合金微观组织为枝晶组织, 室温下合金抗压强度为743 MPa及超过50%的压缩应变, 而拉伸屈服强度、抗拉强度、伸长率分别为591 MPa、984 MPa和15.8%, 其断裂机制为韧性断裂。合金表现出优于304SS的耐蚀性, 点蚀电位为846 mV, 约是304SS的三倍。

关键词: 高熵合金; 微观组织; 力学性能; 腐蚀行为

作者简介:

郑祺风(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为亚稳材料。E-mail: 1121510044@qq.com

通讯作者:

邱克强, 男, 教授, 博士。电话: 18904048801, E-mail: kqqu@sut.edu.cn;
吕威闰, 男, 博士。E-mail: wylv@imr.ac.cn

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

02-0143-07

基金项目:

国家重点研发计划(No.2022YFF0609002);
辽宁省自然科学基金(No.2022-BS-181); 辽宁省科学技术计划项目(No.2022JH2/101300005)。

收稿日期:

2023-05-18 收到初稿,

2023-12-08 收到修订稿。

海洋地区的极端恶劣环境(高压和高腐蚀等)会加速船舶的腐蚀, 降低设备的服役寿命。因此, 应用于海洋设备的材料选择尤为重要, 除了具有良好的力学性能外, 其耐蚀性也是决定设备服役安全的关键因素。

高熵合金(HEAs)作为一类新兴金属材料, 自Yeh等人^[1]首次报道以来, 引起了研究人员的广泛关注。迄今为止, 大量研究表明, HEAs具有高强度、高韧性、良好的耐磨性等优异的性能, 能够作为潜在的结构材料^[2-5]。其中CoCrFeNi系高熵合金的高塑性受到广泛关注。同时, 高熵合金中含有Cr、Ni等钝化元素使其在3.5 wt.% NaCl溶液中展现出比传统304不锈钢更优异的耐蚀性^[6], 表明高熵合金作为耐蚀结构材料拥有巨大应用前景。与以单一主元素为主的传统合金不同, HEAs由五种或五种以上等原子比或接近等原子比主要元素组成, 且每个元素的原子比通常在5at.%~35at.%之间^[7]。由于高混合熵, HEAs倾向于形成简单固溶体组织, 如面心立方结构(FCC)、体心立方结构(BCC)、密排六方结构(HCP)等, 从而降低金属间化合物出现的可能性^[8-10]。然而, 对于许多单相HEAs来说, 强度和塑性之间的冲突仍然是不可避免的。通常, 具有单一FCC结构的HEAs具有高塑性但强度低, 而具有单一BCC结构的HEAs表现出高强度而低塑性, 限制其工业应用。因此, 开发具有良好力学性能和耐蚀性能的高熵合金对工程材料的发展具有重要意义。研究表明, 实现FCC+BCC双相结构是解决强度-塑性之间矛盾的有效方法。通常利用合金化引入第二相来改善合金力学性能。Guo等发现加入Ni元素后, AlCoCrFeTi_{0.5}Ni_x能够形成FCC+BCC双相结构^[11]。室温下表现出较高的强度和塑性。FCC相位错滑移和堆垛层错的激活、BCC相沉淀强化以及FCC和BCC相的协同变形使其具有较好的加工硬化能力。然而, 力学性能与耐蚀性能同样存在着“交易”, 合金化后原位形成的第二相造成元素的偏析以及两相中的电偶腐蚀降低合金的耐蚀性。对于目前的高熵合金体系, 如何进一步实现力学性能与耐蚀性能之间的平衡仍是待解决的问题。Yan等人改善双相高熵合金耐蚀性能提供了思路。通过提高合金体系中的Cr含量, 使得相对贫Cr的FCC相中也拥有较高的Cr含量(33.9 at.%), 合金表面形成富含Cr₂O₃的

钝化膜,使其在3.5 wt.% NaCl溶液中表现出较高的耐腐蚀性^[12]。

本文通过真空感应熔炼制备了 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 高熵合金,研究合金成分-微观结构-力学性能-腐蚀性能的关联。为设计实现强度、延展性和耐腐蚀性平衡的新型高熵合金提供参考。

1 试验材料及方法

选用纯度大于99.9%的Fe、Cr、Ni、Co、Ti和Al金属作为原料,根据合金的原子比制备 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 高熵合金。采用真空感应熔炼炉在高纯氩气下制备合金铸锭。利用X射线衍射仪

(D8, Advance)对高熵合金试样进行相组成分析,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$;采用Zeiss Supra 55场发射扫描电镜装备有背散射电子探针(BSE)以及配套的能谱仪(EDS)对高熵合金的微观组织、断口形貌以及元素分布进行表征;通过扫描电镜设备上装备的电子背散射(EBSD)分析探头,分析合金的相分布和体积分数;采用AG-500kN和TSE504D电子万能试验机分别进行压缩和拉伸试验,压缩和拉伸速率均为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;利用电化学工作站(PARSTAT 2273, Princeton Applied Research)在室温3.5 wt.% NaCl溶液中进行耐蚀性测试。电化学腐蚀试验方法及参数如表1所示。

表1 电化学腐蚀试验方法及参数
Table 1 The methods and parameters of electrochemical corrosion tests

电化学试验	阴极极化 (V_{SCE} , s)	开路电位 (OCP) /s	恒电位极化 ($m V_{\text{SCE}}$, s)	扫描速率/ (mVs^{-1})	电压振幅/mV 及频率/Hz	扫描范围 (V_{SCE})
动电位极化(PD)	-1.2、120	3 600	-	0.333	-	$-0.4 \sim E_{\text{pit}}$
电化学阻抗谱(EIS)	-1.2、120	3 600	-	0.333	10 mV、 $10^5 \sim 10^2$	-
Mott-Schottky(M-S)	-1.2、120	-	150、3 600	20	10^3	0.3~0.8

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

$(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的XRD图谱如图1所示,两种晶体结构(FCC和BCC)在XRD图谱中标出。BCC相对应的晶面的衍射峰出现,合金表现为FCC+BCC双相结构。FCC相的衍射峰强度高于BCC相对应的衍射峰强度,表明合金中的FCC相含量高于BCC相含量。

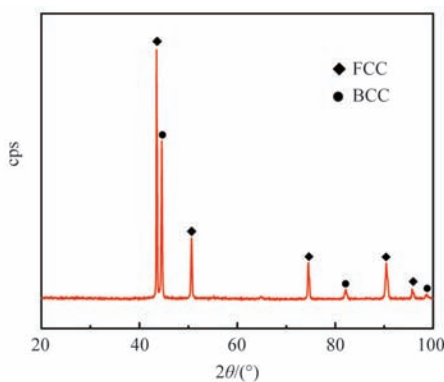


图1 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的XRD图谱
Fig. 1 XRD pattern of $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ alloy

2.2 微观组织

为了明确FCC和BCC相的体积分数,对 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金进行了EBSD检测。如图2所示,其中蓝色区域代表FCC相,红色区域代表

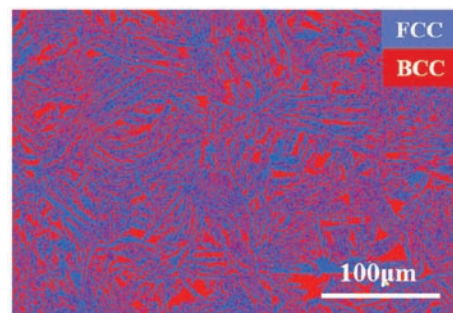


图2 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的EBSD图
Fig. 2 EBSD image of $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ alloy

BCC相。从图中可以看出, $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金中FCC相为基体相占据大部分体积,BCC相为第二相分布在FCC基体相上。进一步分析两相的体积分数,其中FCC和BCC相的体积分数分别为63.7%和36.3%。这与XRD分析结果一致。

为了进一步分析合金的微观组织,利用SEM观察组织形貌。合金微观组织中相的分布由箭头标记。如图3所示, $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金表现出典型的枝晶组织,可以推测,较为明亮的枝晶杆区域对应FCC相,枝晶间的暗区与BCC相对应。并且,合金微观组织趋近于片层状结构,与“魏氏组织”结构相似,BCC相构成了片层状结构中的板间区域。

图4为Fe、Cr、Ni、Co、Al、Ti元素分布面扫图。每种元素都对应着相应的颜色,其中颜色较为明亮的区域表明元素在此位置富集,而相对昏暗的区域代表

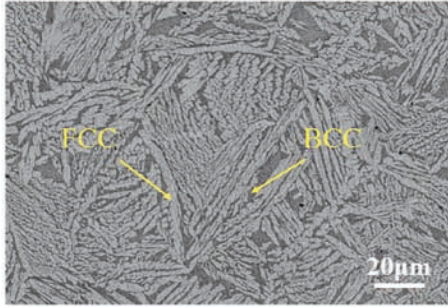


图3 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的SEM-BSE图
Fig. 3 SEM-BSE image of $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ alloy

元素在该位置贫乏。从图中可以明显地看出元素的偏析情况。Ni、Co和Ti元素富集在FCC相中，而Cr和Al元素富集在BCC相中。Fe元素几乎均匀分布在两相中。通过与XRD的PDF卡片比较，识别BCC相为FeCr相。众所周知，Cr和Al元素为BCC相的稳定和形成元素。综上所述，微观组织和元素分布结果与EBSD（图2）结果一致。

高熵合金易形成简单的固溶体相，根据以下几个条件能够预测合金是否能够形成固溶体，如公式（1）、（2）和（3）所示^[13-14]：

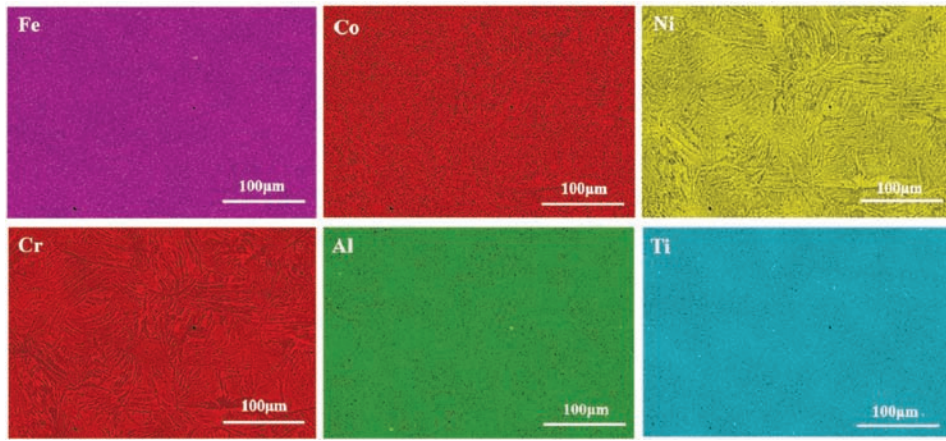


图4 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的EDS图
Fig. 4 EDS mapping of $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ alloy

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{mix}}} \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (3)$$

式中： T_m 为合金的混合熔点； n 是元素种类； c_i 和 c_j 是元素 i 和 j 的百分比含量； r_i 是第 i 组分的原子半径。

为了验证 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 高熵合金是否满足固溶体形成条件，计算了 Ω 和 δ 值，研究表明，当参数 Ω 值大于1.1，混合焓 ΔH_{mix} 在-15~5 kJ/mol区间内，原子半径差 δ 大于等于1.1时，合金易形成固溶体。计算结果列于表2中。

表2 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的 Ω 、 δ 和 ΔH_{mix} 值
Table 2 The values of Ω 、 δ and ΔH_{mix} of $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ alloy

合金	Ω	$\delta/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HEA	3.83	3.32	-5.92

从表中可以看出 Ω 、 δ 和 ΔH_{mix} 均在固溶体形成条件内，根据以上计算结果，可以预测 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金易形成固溶体。然而上述标准只能简单的预测高

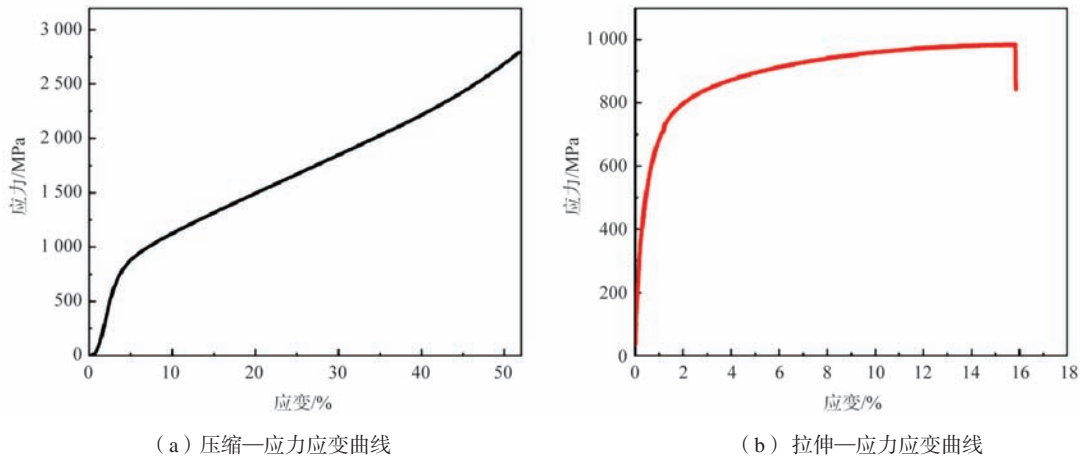
熵合金是否能够形成固溶体相，而无法进一步判断该固溶体相的晶体结构。随后，Guo等人提出通过高熵合金的价电子数浓度（VEC）来预测具体的相结构组成。其表达式如下^[15]：

$$\text{VEC} = \sum c_i (\text{VEC})_i \quad (4)$$

式中： i 、 c_i 和 $(\text{VEC})_i$ 分别代表合金中元素的数量，每个元素的原子百分比，以及每个元素的VEC值，通常情况下，当 $\text{VEC} \geq 8$ 时，该区域被视为合金形成单一FCC固溶体相的临界区域，当 $\text{VEC} \leq 6.87$ 时，该区域视为BCC相的临界区域，合金趋向于形成单一的BCC固溶体相。在 $6.87 < \text{VEC} < 8$ 区间内，合金中更易形成FCC+BCC双相结构。通过公式（4）计算的VEC值为7.50，在6.89~8区间内，表明合金倾向于形成FCC+BCC双相结构。结果表明，经典高熵合金判据适用于该合金。

2.3 力学性能

图5为 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的压缩—应变曲线和拉伸—应变—应力曲线。相应地从曲线提取的参数：屈服强度（ σ_y ）、断裂强度（ σ_f ）和塑性应变（ ε ）总结到表3中。图5a为合金的压缩—应变曲线，合金的压缩屈服强度为743 MPa，其压缩工程应变大于

图5 (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄合金的压缩-应力应变曲线及拉伸-应力应变曲线Fig. 5 Compressive stress-strain curve and tensile stress-strain curve of (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄ alloy表3 (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄合金的屈服强度、断裂强度和塑性应变Table 3 Yield strength, fracture strength and plastic strain of the (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄ alloy

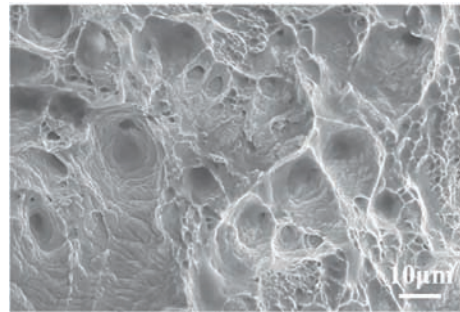
HEA	屈服强度/MPa	断裂强度/MPa	塑性应变/%
压缩	743	-	>50
拉伸	591	984	15.8

50%，并未发生断裂现象。合金展现了良好的室温压缩性能。图5b为拉伸应力曲线，其屈服强度、断裂强度和塑性应变分别为591 MPa、984 MPa和15.8%。

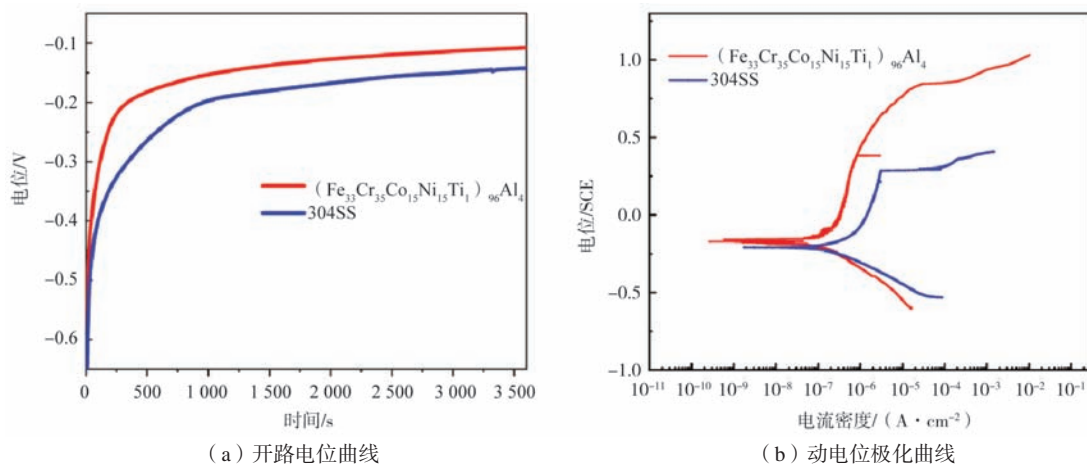
为了进一步分析合金的断裂机制，观察拉伸断裂后的合金断口形貌。如图6所示，合金断裂后出现较大孔洞，并伴有许多小韧窝和剪切唇尖，这可能是因此位错塞积逐渐达到极限时应力的阶段性释放所导致的。合金的断裂方式为韧性断裂。

2.4 腐蚀行为

图7为(Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄合金和304SS在

图6 (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄合金的断口形貌Fig. 6 Fracture morphology of (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄ alloy

3.5wt.%NaCl溶液中的室温开路电位(OCP)和动电位极化曲线。如图7a所示，在初始阶段，两种OCP值逐渐提高，OCP值的增加可能是在合金表面形成了氧化膜。随着时间的增加，OCP值趋于稳定，两种合金最终稳定电位值不同。(Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄合金OCP值高于304SS。一般认为，OCP值越高，合金的活性较弱，不易腐蚀。腐蚀电位(E_{corr})为合金在开路电

图7 (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄合金和304SS在3.5 wt.% NaCl溶液中的开路电位曲线和动电位极化曲线Fig. 7 Open circuit potential curves and potentiodynamic polarization curves of (Fe₃₃Cr₃₆Co₁₅Ni₁₅Ti₁)₉₆Al₄ alloy in 3.5 wt.% NaCl solution

位下的自腐蚀电位，而腐蚀电流密度 (I_{corr}) 用来计算合金的均匀腐蚀速率。当施加电位到一定程度时，腐蚀电流密度急剧增加，表明合金表面的钝化膜发生破裂或点蚀，此时对应的电位为点蚀电位 (E_{pit})。合金的 E_{corr} 越高，越不容易发生腐蚀；合金的 I_{corr} 越低，腐蚀速率越慢，表明合金的耐均匀腐蚀性越好； E_{pit} 越高，代表合金的耐局部腐蚀能力越强。如图7b所示，存在较为明显的钝化区，且在阳极区域曲线均从塔菲尔区直接向钝化区转变，没有发现活化-钝化转变过程发生，说明在开路电位下， $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金以及304SS能够自然的形成具有保护性的钝化膜。

从曲线中提取的电化学腐蚀参数列于表4。可见 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金拥有更低的 I_{corr} 和更高的 E_{corr} ，表明合金的耐蚀性优于304SS。并表现出明显更高的 E_{pit} (846 mV_{SCE})，大约是304SS ($E_{pit}=285$ mV_{SCE}) 的3倍。因此， $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金的钝化区间 (E_b-E_{corr}) 更宽。钝化区间通常与金属表面钝化膜的稳定性有关，因此宽的钝化区域表明所研究的HEA表面的钝化膜相当稳定^[16]。

表4 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金和304SS在3.5 wt.% NaCl溶液中从动电位极化曲线中提取的电化学参数
Table 4 Electrochemical parameters of $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ alloy and 304SS obtained from potentiodynamic polarization in 3.5 wt.% NaCl solution

合金	E_{corr} / (mV _{SCE})	I_{corr} / ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	E_{pit} / (mV _{SCE})	$E_{pit}-E_{corr}$ / (mV _{SCE})
HEA	-172	0.12	846	1 018
304SS	-209.5	0.24	285	494.5

图8为 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金在3.5 wt.% NaCl溶液经过动电位极化测试后的腐蚀形貌 (腐蚀电流密度设定为1 mA/cm²)，如图所示，观察到FCC相选

择性腐蚀，结合图4，与BCC相比较，FCC相中的Cr含量较低，因此在FCC相表面形成的钝化膜的含Cr的氧化物较低。由于双相结构存在电偶腐蚀，两相之间形成原电池，FCC相为阳极，BCC相为阴极，电偶腐蚀加速阳极相的溶解，因此点蚀优先萌生于FCC相上。

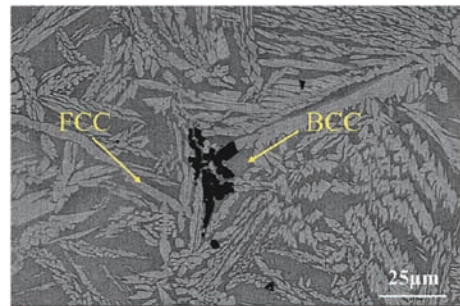
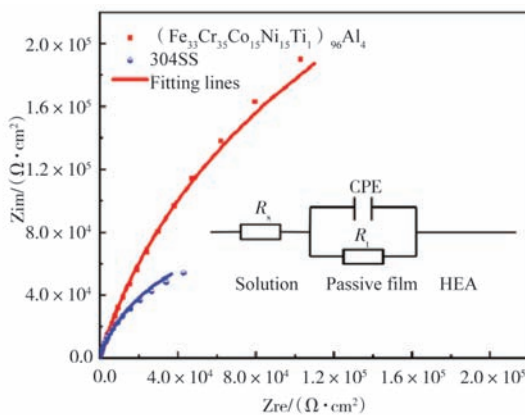


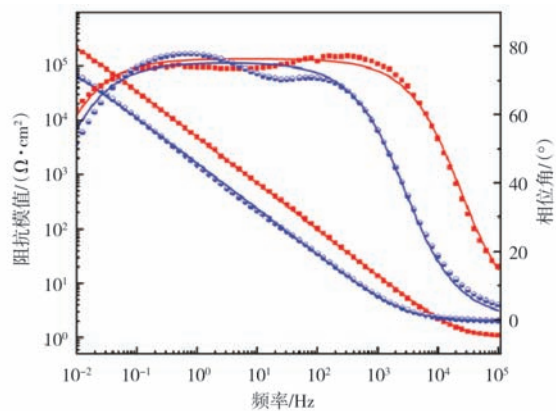
图8 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金动电位极化后的腐蚀形貌
Fig. 8 Corrosion morphology of $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ alloy after potentiodynamic polarization

为了进一步比较 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金和304SS的耐腐蚀性能，在3.5 wt.% NaCl溶液中开路电位下1 h至电位稳定后进行了EIS测试，以研究钝化膜的稳定性。

图9为 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金和304SS在3.5 wt.% NaCl溶液中经EIS测试得到的Nyquist和Bode图。从Nyquist图 (图9a) 中可以看出， $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 和304SS的Nyquist曲线都表现出类似的电容半圆特性，表明 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金和304SS具有相似的钝化行为。一般认为，半圆容抗弧的半径大小能够表征合金的耐蚀性。容抗弧的半径越大，表明合金的耐蚀性越高^[6]。从图中可以看出， $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 的半圆容抗弧的半径明显高于304SS。同时与之相对应的Bode图 (图9b) 也展示了相似的腐蚀行为。 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金的



(a) Nyquist图



(b) Bode图

图9 $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ 合金和304SS在3.5 wt.% NaCl溶液中的Nyquist和Bode图

Fig. 9 Nyquist and Bode plots of $(Fe_{33}Cr_{36}Co_{15}Ni_{15}Ti_1)_{96}Al_4$ alloy and 304SS in 3.5 wt.% NaCl solution

阻抗电阻 $|Z|$ 值高于304SS,表明其耐蚀性优于304SS。并从Bode中可以看出,合金的最大相位角接近 80° ,表明在开路电位测试时,在合金表面形成了稳定的钝化膜。这与图7(动电位极化曲线)呈现出的自钝化行为一致。

此外,用于拟合开路电位下 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金和304SS的阻抗等效电路模型如图9a中的插图所示。值得注意的是, $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金和304SS的EIS数据能够很好地通过单一时间常数的等效电路模型拟合,这也进一步证明了所设计的

$(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金具有良好的耐蚀性。该模型由溶液电阻(R_s),钝化膜电阻(R_t),常相位角元件(CPE)组成。EIS拟合的电化学参数列于表5中,拟合质量通过卡方值进行评估。从表中可以看出 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金和304SS的卡方值均在 10^{-3} 数量级,表明拟合质量较好。 R_t 值可以作为评价合金耐蚀性的指标。 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的 R_t 值明显高于304SS,表明其耐蚀性优于304SS。较低的 R_t 是通过双电荷层的离子传输的增加,双电荷层具有相对较低的抗腐蚀性能并造成钝化膜稳定性的恶化。

表5 等效电路拟合的 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金 and 304SS的EIS数据
Table 5 Equivalent circuit fitting results of the EIS data of $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ alloy and 304SS

合金	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	χ^2
HEA	0.95	4.30×10^{-5}	0.85	7.25×10^5	3.61×10^{-3}
304SS	2.05	1.33×10^{-4}	0.84	1.84×10^5	7.12×10^{-3}

合金表现出良好的耐蚀性通常与表面的钝化膜有关,而钝化膜能够表现出半导体行为。利用M-S测试进一步研究 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金和304SS钝化膜的半导体行为。

根据M-S理论,空间电荷电容可以通过下式计算^[6]。

$$\frac{1}{C_{\text{SC}}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_q} \left(E - E_{\text{FB}} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5)$$

式中: e 为电子电荷($1.602 \times 10^{-19}\text{C}$), N_q 为载流子密度,即斜率为正的N型半导体相关的供体密度 N_D ,与斜率为负的P型半导体相关的受体密度 N_A , ε 为钝化膜的相对介电常数, ε_0 为真空介电常数($8.854 \times 10^{-14}\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$), E_{FB} 为平势带, K 为玻尔兹曼常数($1.381 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度。图10为

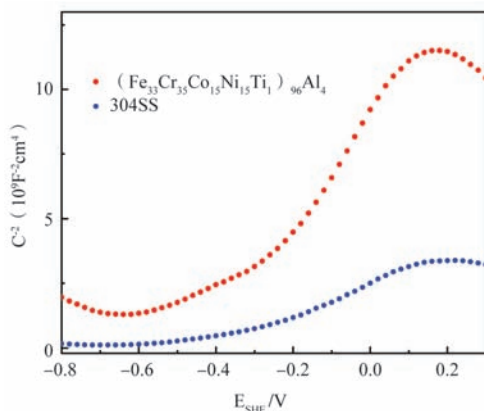


图10 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金和304SS在3.5 wt.% NaCl溶液中的M-S曲线

Fig. 10 M-S curves of $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ alloy and 304SS in 3.5 wt.% NaCl solution

$(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金和304SS的M-S曲线,两种合金在3.5 wt.% NaCl溶液中以150 mV下恒电位3 600 s测得。两种合金的钝化膜斜率均为正,对应于n型半导体。而 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金的斜率明显大于304SS,根据公式(5),表明合金拥有更低的载流子密度。通过拟合M-S曲线的斜率,获得供体密度(N_D)。 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金和304SS的 N_D 值分别为 $9.8 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 和 $3.6 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 。高 N_D 值通常代表较差的钝化膜稳定性。显然,304SS的 N_D 值高于 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金。根据点缺陷模型(PDM),这往往会产生Cl⁻的吸附,并加速凹坑的萌生和传播。M-S测试结果与OCP,PD和EIS结果一致。

3 结论

(1) $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金由63.7vol%的FCC相和36.3vol.%的BCC相组成,并呈现出典型的枝晶结构。

(2) $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金展现出良好的室温压缩和拉伸性能。其优异的力学性能是由于软质FCC相和硬质BCC相结合,FCC相提供了塑性,BCC相提供了强度。两相的协同作用使其拥有较好的力学性能。

(3) 由OCP、PD、EIS和M-S测试结果可知, $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ 合金表面的钝化膜的稳定性和保护性更高,在3.5wt.% NaCl溶液中的耐蚀性优于304SS,其 E_{pit} (846 mV)约为304SS的3倍, I_{corr} 是304SS的二分之一。

参考文献:

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6 (5) : 299–303.
- [2] HUANG K, ZHANG Y, ZHANG Z, et al. Coupling precipitation strengthening and transformation induced plasticity to produce a superior combination of strength and ductility in a high entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 929: 167356.
- [3] HUANG X, HUANG L, PENG H, et al. Enhancing strength-ductility synergy in a casting non-equiatomic NiCoCr-based high-entropy alloy by Al and Ti combination addition [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 200: 113898.
- [4] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, et al. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (16) : 6308–6317.
- [5] 任英磊, 武海亮, 于波, 等. FeTiNbMoW高熵合金的组织 and 性能 [J]. *沈阳工业大学学报*, 2017, 39 (2) : 142–146.
- [6] ZHANG M, SHI X, LI Z, et al. Corrosion behaviors and mechanism of CrFeNi₂ based high-entropy alloys [J]. *Corrosion Science*, 2022, 207: 110562.
- [7] WANG Q, ZENG L, GAO T, et al. On the room-temperature tensile deformation behavior of a cast dual-phase high-entropy alloy CrFeCoNiAl_{0.7} [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 87: 29–38.
- [8] WU P, GAN K, YAN D, et al. A non-equiatomic FeNiCoCr high-entropy alloy with excellent anti-corrosion performance and strength-ductility synergy [J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109341.
- [9] ZHANG J, GADELMEIER C, SEN S, et al. Zr diffusion in BCC refractory high entropy alloys: A case of ‘non-sluggish’ diffusion behavior [J]. *Acta Materialia*, 2022, 233: 117970.
- [10] YUSENKO K V, RIVA S, CARVALHO P A, et al. First hexagonal close packed high-entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 138: 22–27.
- [11] GUO R, PAN J, LIU L. Achieving dual-phase structure and improved mechanical properties in AlCoCrFeTi_{0.5} high-entropy alloys by addition of Ni [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 831: 142194.
- [12] YAN X, GUO H, YANG W, et al. Al_{0.3}Cr₃FeCoNi high-entropy alloys with high corrosion resistance and good mechanical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 158436.
- [13] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10 (6) : 534–538.
- [14] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132 (2-3) : 233–238.
- [15] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109 (10) : 103505.
- [16] SHUANG S, DING Z Y, CHUNG D, et al. Corrosion resistant nanostructured eutectic high entropy alloy [J]. *Corrosion Science*, 2020, 164: 108315.

Mechanical Properties and Corrosion Behavior of As Cast $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ High Entropy Alloy

ZHENG Qi-feng^{1,2}, LÜ Wei-yan², QIU Ke-qiang¹

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China; 2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

A non-equimolar ratio $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ high entropy alloy was designed by classical criterion of high entropy alloy. The crystal structure, microstructure, element distribution, mechanical properties (compressive and tensile properties) and corrosion properties of the alloy were analyzed by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer, universal mechanical testing machine and electrochemical workstation. The results show that the $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_{96}\text{Al}_4$ high-entropy alloy exhibits the FCC+BCC dual-phase constituent with a typical dendritic structure. The compressive yield strength of the alloy at room temperature is 743 MPa and more than 50% compressive strain, while the tensile yield strength, fracture strength and tensile strain are 591 MPa, 984 MPa and 15.8 %, respectively. The fracture mechanism is ductile fracture. The corrosion resistance of the alloy is better than that of 304SS, and the pitting potential of 846 mV is about three times than that of 304SS.

Key words:

high entropy alloy; microstructure; mechanical property; corrosion behavior