

Ag、Cu、Ce 元素对 Fe 基中熵合金力学及腐蚀性能的影响

赵燕春¹, 张敏亚¹, 张林浩¹, 李文生¹, 寇生中¹, 石磊²

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 甘肃省人民医院 口腔颌面外科, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用磁悬浮熔炼-负压铜模吸铸法, 制备出 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 及 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ce}$) 中熵合金棒状试样, 研究了添加 1at% 的 Ag、Cu、Ce 元素对合金的组织结构、力学性能和耐蚀性能的影响。由热力学计算表明, 添加 1% 的 Ag、Cu、Ce 元素后合金熵值在 $1R\sim 1.5R$ 之间, 属于中熵合金的范畴, 混合焓为负, 原子尺寸差、电负性差及价电子浓度值都较小, 形成单一 fcc 结构。研究结果表明由于 Ce 对熔体净化作用及晶粒细化作用使其综合力学性能最佳, 断裂强度为 2815 MPa, 屈服强度为 854 MPa, 塑性应变为 22.89%, 硬度最大可达 6452.3 MPa。稀土 Ce 在表面富集, 合金体系的能量较低, 晶粒较细, 腐蚀后形成致密且均匀的钝化膜。而合金中富 Cu 相和富 Cr 相形成微小原电池, 富 Cu 相会优先发生腐蚀, 恶化合金的耐蚀性能。

关键词: 中熵合金; 热力学计算; 力学性能; 组织结构; 耐腐蚀性

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4146-11

腐蚀失效是在合金服役中的主要失效形式之一且使用中存在潜在安全隐患, 寻求耐蚀性能更优异的合金以及提高现有耐蚀合金的耐蚀性成为材料中普遍关注的课题。目前, 基于“焓”概念的传统合金化材料设计理念趋于极限, 而基于“熵”概念设计的新型金属材料, 颠覆了传统的材料设计思想并在性能上不断取得突破, 已成为研究最热的金属材料之一。而在此基础上发展起来的中熵合金, 主元素仅为 2~4 种, 构型熵在 $1R\sim 1.5R$ 之间, 其力学性能与高熵合金相当, 耐蚀性能甚至更为优异且易工业化应用, 迅速发展并受到广泛瞩目。

微合金化提升中熵及高熵合金耐蚀性能是十分有效的方法。中熵合金在成分设计时, 通过添加耐蚀性优异的 Ti、Cr、Ni、Al、Mo、Cu、Co 等元素, 由鸡尾酒效应可调控和提高合金的耐蚀性^[1]。如添加易钝化元素 Cr、Mo 等元素, 在腐蚀中表面可形成具有保护性的钝化膜^[2]。Cr 元素在腐蚀中生成的含铬氧化物耐蚀性优良, 位于腐蚀表面时, 可保护内部合金避免继续被氧化^[3,4]。牛雪莲等^[5]在室温条件下对 $\text{Al}_x\text{FeCoCrNiCu}$ ($x=0.25, 0.5, 1.0$) 高熵合金涂层在酸溶液和盐溶液中的耐蚀性进行深入研究发现, 以 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液

和 1 mol/L 盐溶液为腐蚀介质的 $\text{Al}_x\text{FeCoCrNiCu}$ 涂层耐蚀性良好, 在腐蚀中, Al、Cr、Ni 元素生成稳定的钝化膜, 降低发生点蚀的可能性。除了合金包含成分的影响, 合金的组织结构及成分偏析现象对合金的耐蚀性也有明显影响, Al 对腐蚀电位和电流的影响表现为对涂层整体耐蚀性的增强。Salishchev 等^[6]研究指出由于 Mn 与 Cr、Fe 等其他过渡族金属具有极其相似的原子半径, 因此 Mn 的加入引起的原子半径偏差较小, 进而可推测将 Mn 引入 CoCrFeNi 合金中会产生较小的强化效应。Han^[7]等采用熔浆法在 MoNbTaTiW RHEA 上制备了 Si-20Cr-20Fe 涂层, 研究高温氧化环境下硅化物涂层的组织演变和组成。结果表明, 在高温氧化条件下, 硅元素从硅化物涂层向 RHEA 基体扩散, 同时涂层发生氧化, 所以硅化物涂层能有效阻止 MoNbTaTiW RHEA 的氧化。

稀土元素的熔体净化及较高的电极电位和电离能特性是添加稀土的原因^[8]。一方面是添加稀土元素产生微合金化, 并且稀土在合金中促进形核, 减少铸造中可能出现的缺陷, 对组织结构影响明显, 在一定意义上来说组织结构的改变对合金性能如力学性能和耐蚀性能都有明显的改变^[9]。另一方面添加适量的 Ce 元

收稿日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51661017, 52061027); 甘肃省杰出青年基金 (17JR5RA108); 兰州理工大学红柳优秀青年基金 (2018)

作者简介: 赵燕春, 女, 1984 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学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, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn

素使得腐蚀中在合金受测试面形成稳定的钝化膜, 将腐蚀溶液和合金内部金属隔开, 使腐蚀溶液不能继续穿过致密的钝化膜进行反应, 添加Ce有效提升合金耐蚀性的选择^[10]。稀土元素Ce的电极电位和电离能的特性, 使得研究中更多的选择添加Ce来提高耐蚀性^[11]。稀土的净化作用及促进成膜, 可有效提高耐蚀性^[12]。李暑等^[13]在Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C铁基非晶复合材料中分别添加1% Ce、Dy以及Ce+Dy的等质量比混合稀土研究发现, 稀有金属的添加对奥氏体相的含量有明显影响, 稀土原子会使合金间原子间距产生改变, 使合金原子产生弹性变形, 使合金微观体系能量降低, 提高非晶复合材料的耐蚀性能。章桥新等^[14]为了测试TC4合金在人工海水中的耐蚀性并通过微合金化改善耐蚀性, 添加不同含量的Cu和Ag。腐蚀试验的结果表明微合金化可有效提高TC4合金的耐蚀性能。Cu含量的增加会导致合金中元素偏析程度的增大, 对合金耐蚀性有明显的降低作用^[1], 增大局部腐蚀的可能性。组织中的富Cu相和富Cr相在人工海水腐蚀时形成原电池, 腐蚀严重。通过在金属原子对中包含大的正混合焓来实现相分离, 使在非晶合金发生玻璃化转变之前, 可以诱导化学不均匀性。因此, 在非晶态合金中淬火后可形成各种非晶态组织, 在块体非晶合金中, 这种化学涨落促进了剪切带的形成甚至是纳米晶化, 从而导致了优异的塑性, 而在化学性质均一的非晶合金中几乎看不到^[15-17]。孔耀等^[16]研究Cu基合金熔覆层, 发现在不同厚度的涂层中, 铜富集相的含量不同, 影响了涂层在3.5%的NaCl溶液中的耐蚀性能。

本实验选用 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 中熵合金为基体, 在合金中分别添加 1at% 的 Ag、Cu、Ce 元素, 研究添加 Ag、Cu、Ce 元素对中熵合金腐蚀行为的影响。并分析元素添加对中熵合金的组织结构、硬度以及焓、焓、原子尺寸差等热力学参数对合金形成的简单固溶体性能的影响, 探究合金在 HCl 和 NaOH 中腐蚀行为, 相分离元素添加对合金的耐蚀性能作用机制, 从而为开发出综合性能好且耐腐蚀的合金材料提供研究基础, 推进其工程应用。

1 实 验

试样制备采用磁悬浮熔炼炉, 选用氩气作为保护气, 采用水冷循环系统降温。熔炼及吸铸的系统包含了感应熔炼加热炉、真空泵机组、保护气系统及循环水冷却系统。选用纯度为 99.9% 的 Fe、Mn、Si、Cr、C、Ag、Cu、Ce 元素, 通过铜模吸铸法制备出直径为 2 mm 的 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 及 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ce}$) 中熵合金棒状试样, 为了

使熔炼中各种元素在合金锭中分布更加均匀, 进行至少 3 次熔炼。

采用光学电镜(OM)观察铸态合金的显微组织, 采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描角度 $30^\circ\sim 80^\circ$; 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$)表征试样的微观组织。本实验采用 HV-1000 型维氏硬度计, 预定载荷选 300 g, 加载时间为 10 s 测定合金硬度。选择 WDW-100D 型万能试验机对吸铸出的直径为 2 mm 的棒状合金经切片机制备高径比为 2:1 的室温压缩试样, 进行综合力学性能的测试。

选用上海华辰 CHI660E 型三电极电化学工作站测量(工作电极为待测试样, 参比电极选用 Ag/AgCl/Cl⁻电极, 辅助电极为 Pt 电极)。试样由 SiC 砂纸 800#、1000#、1500#、3000#、5000#依次进行研磨, 将试样受测面机械抛光至镜面, 试样不受测面使用导电胶带连接铜片, 导电胶外侧使用环氧树脂将试样不受测部分完全覆盖, 使试样浸入腐蚀溶液中的部分和其它部分绝缘。测试时电化学工作站工作电极与试样连接, 测量极化曲线和开路电位下的交流阻抗数值, 最后对数据使用 Zview 软件模拟得到交流阻抗曲线。实验溶液为 1 mol/L HCl, 1 mol/L NaOH, 进行 Tafer 和 EIS 测试, 使用 QUANTA FEG 450 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合金试样的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 热力学参数的计算

混合熵 ΔS_{mix} 表征体系的混乱程度, 是在空间内均匀分布的参数, 高的混合熵可使系统的层错能降低, 有利于单一固溶体的形成。根据 Boltzmann 统计热力学理论, N 种元素非等原子比混合, 假设第 i 种组元的原子分数为 x_i , 那么体系的混合熵 ΔS_{mix} 可以表示为:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln N \quad (1)$$

其中, R 为气体常数, 其值取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ 。 N 种元素非等原子比混合, 假设第 i 种组元的原子分数为 x_i , 那么体系的混合熵 ΔS_{mix} 可以表示为:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^i x_i \ln x_i \quad (2)$$

根据经典晶体模型, N 种组元合金的混合焓可通过下式计算^[18]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} x_i x_j \quad (3)$$

其中, x_i 和 x_j 分别表示多组元合金中第 i 及第 j 种元素的原子分数, ΔH_{ij} 为第 i, j 组元的二元液态合金在规

则熔体中的混合焓。当混合焓 ΔH_{mix} 为正时, 2 种粒子相互排斥, 而为负时, 两种粒子相互吸引。表 1 为本实验中相关的二元体系混合焓数值。

合金中相的稳定性从热力学的角度考虑, 与合金所具有的吉布斯混合自由能 ΔG_{mix} 密切相关, 吉布斯自由能方程表达式为:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (4)$$

其中, T 为热力学温度(K), ΔH_{mix} 为体系的混合焓, ΔS_{mix} 为体系的混合熵。在金属发生凝固的过程中, 固溶体相对应的吉布斯自由能最低, 根据吉布斯相律固溶体最有可能形成并稳定存在。因此在多组元中熵合金的设计上, 需要调控各种成分的含量, 从而尽可能地减小合金的吉布斯自由能。可以看出, 要获得更小的 ΔG_{mix} , 则需要达到这样的要求即 ΔH_{mix} 更多地趋近 $T\Delta S_{\text{mix}}$, 这样定义出一个新的热力学参数 Ω , 公式如下:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (5)$$

其中, T_m 为合金体系的平均熔点, 单位为 K。对于 N 组元合金, 其熔点计算式为:

$$T_m = \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i \quad (6)$$

其中, $(T_m)_i$ 为第 i 种元素的熔点, 单位为 K。从公式及定义中看出, 在多组元合金中 Ω 的数值可反映 ΔH_{mix} 和 ΔS_{mix} 的效应。

由 Hume-Ruthery 规则, 多组元合金所含元素原子尺寸差参数 δ 可定义为:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(1 - \frac{x_i}{\sum_{i=1}^N x_i r_i} \right)^2} \quad (7)$$

表 1 中熵合金元素间的混合焓

Table 1 Enthalpy of mixing between medium entropy alloying elements (kJ/mol)^[18]

	Fe	Mn	Si	Cr	C	Ag	Cu	Ce
Fe	-	0	-35	-1	-50	28	13	3
Mn	0	-	-45	2	-66	13	4	1
Si	-35	-45	-	-37	-39	-20	-19	-73
Cr	-1	2	-37	-	-61	27	12	15
C	-50	-66	-39	-61	-	-32	-33	-116
Ag	28	13	-20	27	-32	-	-	-
Cu	13	4	-19	12	-33	-	-	-
Ce	3	1	-73	15	-116	-	-	-

其中, r_i 为组分 i 元素的原子半径。本研究中涉及到的中熵合金的元素性质如表 2 所示:

元素的电负性大小可表示该元素的原子在合金体系中吸引电子的能力强弱。 N 组元合金电负性差 $\Delta\chi$ 可表征如下:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (8)$$

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^N x_i \chi_i \quad (9)$$

式中, $\bar{\chi}$ 为合金元素的平均电负性; χ_i 为合金第 i 个元素的电负性。

对于含有多种元素的多组元合金, 其价电子浓度 VEC 定义如下:

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^N x_i (\text{VEC})_i \quad (10)$$

式中, $(\text{VEC})_i$ 是第 i 个元素的价电子浓度。

参考表 1 及表 2 中参数, 计算出基体合金及添加 1at% 的 Ag、Cu、Ce 元素后合金的热力学参数, 结果如表 3 所示。 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 合金和在此基体合金中添加 Ag、Cu、Ce 元素后, 熵值在 $1R \sim 1.5R$ 之间, 属于中熵合金的范畴, 混合焓均为负值, 倾向形成结构致密的固溶体结构^[19]。原子尺寸差大时, 中熵合金中的畸变能较高, 其中添加 Ce 元素的合金, δ 值最大, 晶格畸变能较大。添加 Ag、Cu、Ce 元素的中熵合金

表 2 中熵合金各组成元素的性质

Table 2 Properties of the elements of the medium entropy alloy

Element	Fe	Mn	Si	Cr	C	Ag	Cu	Ce
Atomic number	26	25	14	24	6	47	29	58
Atomic radius/nm	0.127	0.132	0.134	0.128	0.86	0.144	0.128	0.182
Relative atomic mass	56	55	28	52	12	108	64	140
Melting point/K	1811	1519	1680	2130	3773	1235	1358	1071

表 3 中熵合金试样的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of medium entropy alloy samples

Alloy	$\Delta S_{\text{mix}}/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta H_{\text{mix}}/$ kJ mol^{-1}	Ω	$\delta/\%$	$\Delta\chi$	VEC
$\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$	1.14R	-19.61	0.90	6.72	0.18	7.14
$(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ag}_1$	1.182R	-18.459	0.993	6.809	0.183	7.182
$(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$	1.182R	-18.940	0.969	6.683	0.182	7.183
$(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$	1.182R	-19.517	0.939	7.931	0.195	7.112

原子尺寸差、电负性差及价电子浓度值都较小,表明合金倾向于形成固溶体结构。

2.2 合金的组织结构

如图 1 为铸态 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}$, Cu , Ce)及 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 中熵合金的显微组织,图 1a 中存在晶粒尺寸相差较大的树枝晶,结合 XRD 对应的 PDF 卡片 52-0513 结果可知铸态 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 中熵合金中树枝晶为单一 fcc 相奥氏体,由于铸造过程快速冷却,导致合金的树枝晶存在生长不均匀现象;图 1b $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ag}_1$ 中熵合金中晶粒大小均匀,组织为单一树枝晶且 Ag 元素细化晶粒的效果明显,合金的组织均匀。结合 XRD 结果可知铸态合金中树枝晶为单一奥氏体,图 1c $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$ 中熵合金中存在生长不均匀的树枝晶,Cu 元素在合金中不均匀,图 1d $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 中熵合金中晶粒较其它合金明显细密。图 2 为 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 及 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}$, Cu , Ce)试样中熵合金的 XRD 图谱,从图谱可知添加元素的中熵合金均为单一奥氏体组织,根据 PDF 卡片对应 52-0513,合金中只包含简单的固溶体。图 3 为 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$ 中熵合金 EDS 能谱及元素面分布图。与面扫的元素占比结果基本吻合,从元素分布图中可清

晰地观察到 Cu 主要在晶间明显富集,同时也可以看出,该合金中富含 Fe、Mn、Si、Cr、C、Cu 元素,且各元素在合金中分布均匀。

2.3 合金的力学性能

图 4 为 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}$, Cu , Ce)中熵合金试样的室温压缩应力-应变曲线,表 4 为合金的力学性能参数, δ 值表明了合金中的原子尺寸差, δ 较大的合金晶格畸变能效应更强,会引起合金自由能增加,宏观表现出合金的力学性能的变化,合金的塑性降低。 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 中熵合金具有更大的 δ , 表现为硬度更大,断裂强度(σ_b)和屈服强度(σ_s)更高,塑性应变(ϵ_p)更低。可以看出添加 Ce 元素的合金的力学性能最佳,屈服强度达 854 MPa,断裂强度达 2815 MPa,塑性应变为 22.89%。

图 5 为 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 及 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}$, Cu , Ce)中熵合金的维氏硬度。结果表明,添加 Ce 元素的中熵合金的维氏硬度最高,最高可达高 6452.3 MPa,添加 Cu 元素硬度在 3331~3674 MPa 之间,添加 Cu 元素,中熵合金整体的硬度下降。Cu 与其他金属元素的固溶性差,因此随着 Cu 含量的增加,产生成分偏析,合金的整体硬度下降^[20]。Cu 的存在在一定程度上会促进合金形成 fcc 结构,合金为单一的 fcc 结构时,里面的 Cu 原子受力

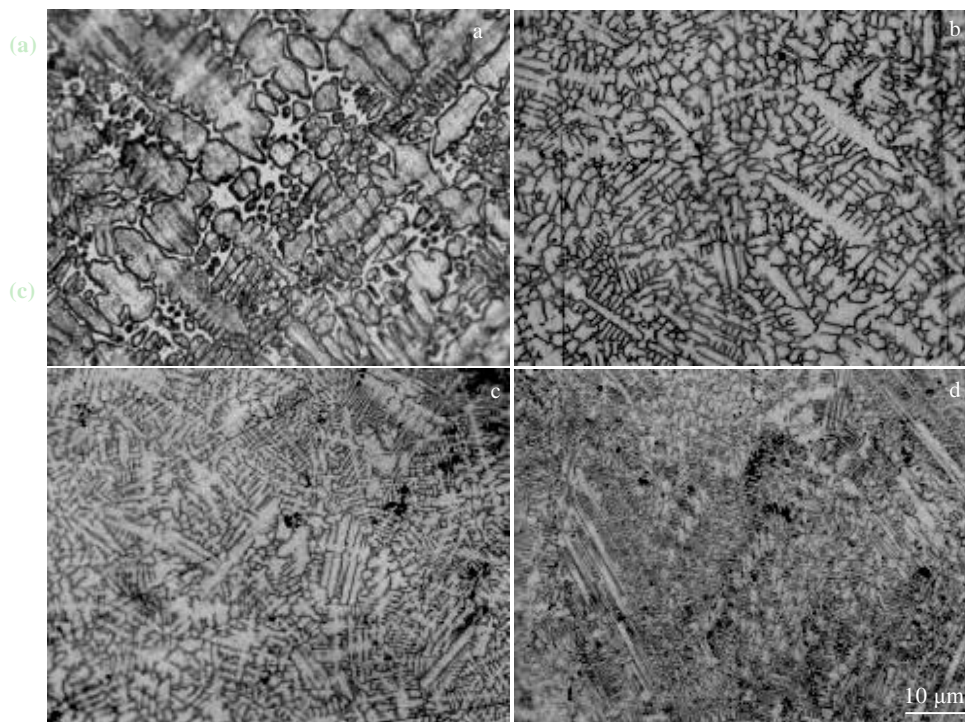


图 1 中熵合金的 OM 组织

Fig.1 OM microstructures of the medium entropy alloys: (a) $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$, (b) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ag}_1$, (c) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$, and (d) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$

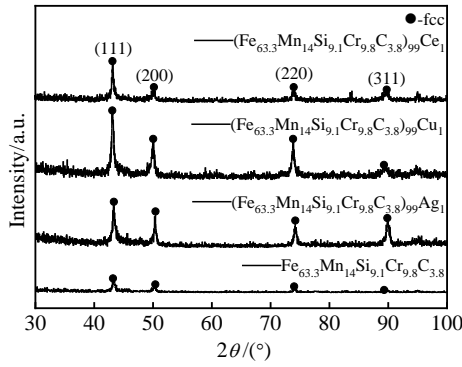


图 2 铸态试样 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast samples

时增加了枝晶与枝晶之间的滑移趋势，宏观上表现为添加 Cu 元素使合金的硬度产生相应的降低^[21]。Ce 元素为稀土元素，在铸造时可净化熔体的作用，获得细化晶粒的组织，稀土 Ce 具有较大的原子半径，形成的 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 中熵合金具有较大的 δ ，晶格畸变能较大，受力时合金抵抗变形

的能力强，因此表现为 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 中熵合金硬度更大。合金的硬度与其力学性能有关，添加 Ce 使得合金具有更高的硬度与更好的综合力学性能。

2.4 试样在 1 mol/L HCl 中的腐蚀行为

选取 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 及 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ce}$)，进行 Tafer 和 EIS 测试，研究中熵合金在 HCl、NaOH 溶液中腐蚀行为。Tafer 测试扫描电位为-1~1 V，EIS 测试频率范围为 $10^{-2}\sim 10^5$ Hz。图 6 为实验中所用的 $R_s(QRct)$ 型拟合等效电路图。

电化学腐蚀实验中的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 由电化学工作站测出的极化曲线通过 Tafel 直线外推法获得。根据法拉第电解定律，电极上通过的电量与电极析出或溶化质量变化 Δm 计算公式如下^[22]：

$$I_{\text{corr}} = I/S \tag{11}$$

$$\Delta m = \frac{AIt}{nF} \tag{12}$$

式中， S 为单位面积， A 为相对原子质量， I 为电流强度， t 为通电时间， n 为元素化合价， F 为法拉第常数。将 Δm 代入式(13)，根据式 (13) 从而可以求出腐蚀速率：

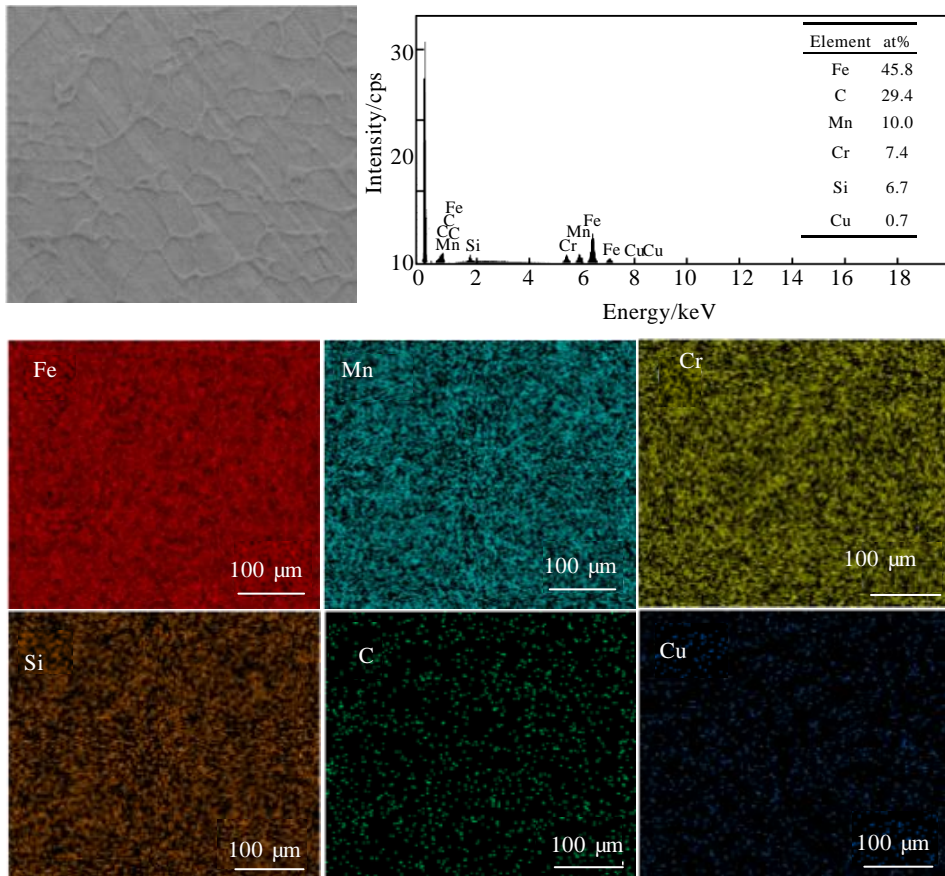


图 3 中熵合金 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$ 试样 EDS 分析

Fig.3 EDS analysis of $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$

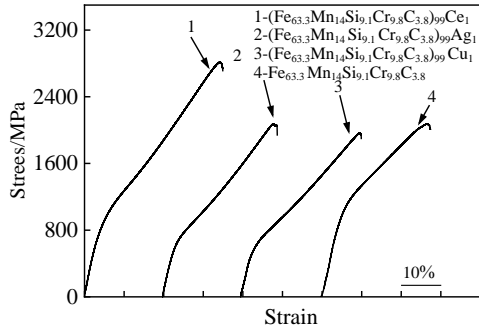


图 4 铸态试样室温工程应力-应变曲线

Fig.4 Engineering stress-strain curves of as-cast samples at room temperature

表 4 中熵合金试样的力学参数

Table 4 Mechanical parameters of medium entropy alloy samples in Fig.4

Alloy	σ_s /MPa	σ_f /MPa	ϵ_p /%
Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}	1300	2380	16.7
(Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}) ₉₉ Ag ₁	725	2387	20.19
(Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}) ₉₉ Cu ₁	705	2255	20.41
(Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}) ₉₉ Ce ₁	854	2815	22.89

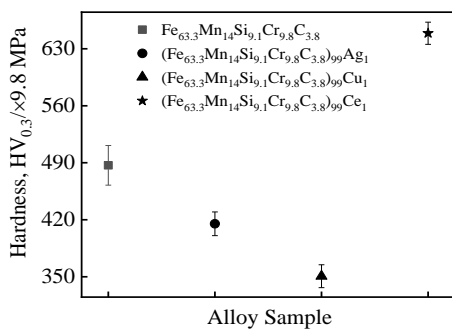


图 5 中熵合金试样的维氏硬度值

Fig.5 Vickers hardness of medium entropy alloy samples

$$V = \frac{\Delta m}{St} = \frac{A}{nF} \cdot I_{corr} \quad (13)$$

即腐蚀速率 $V \propto I_{corr}$, 故可选用自腐蚀电流密度 I_{corr} 来表示腐蚀速率 V 的快慢^[23]。

再由 Stern-Geary 方程算出极化电阻 R_p ^[24]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (14)$$

式中, β_a 、 β_c 分别为阳极极化和阴极极化曲线线性部分的斜率。

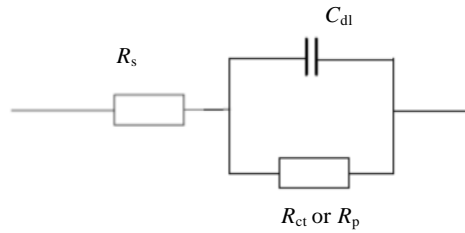


图 6 $R_s(QRct)$ 型等效电路图

Fig.6 $R_s(QRct)$ type equivalent circuit diagram

图 7 为中熵合金 Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8} 及添加 Ag、Cu、Ce 合金试样的动电位曲线, Tafer 测试时电位不断升高,工作电极中通过的电流会随着电位的升高而不断增大,当电位持续升高并迅速到达钝化电位,曲线趋势变得比较平稳,腐蚀表面的氧化膜也达到了动态平衡的状态。添加 Ce 的合金极化曲线有明显的波动区间,是钝化膜剧烈溶解和生成的表征, (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 中熵合金呈现出了较低的自腐蚀电位和电流密度,具有较好的耐蚀性。表 5 为极化曲线拟合结果, (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 具有高的腐蚀电位(-0.443 V)和低的腐蚀电流密度(8.436×10^{-9} A/cm²), 腐蚀电流密度低 1 个数量级,表明(Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 具有更好的耐蚀性。动电位极化曲线未发现明显的拐点因此推测它们没有发生明显的钝化而处于活性溶解状态。

对 Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8} 及添加 Ag、Cu、Ce 合金试样进行了电化学阻抗谱(EIS)测试,图 8 为合金在 1 mol/L HCl 溶液中腐蚀的 Nyquist 图谱。4 种合金试样的交流阻抗拟合结果均为单一的容抗弧,容抗弧均为完整半圆,表明合金 Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8} 体系的主要腐蚀特征也是以电荷转移为控制步骤的电容性行为,电极反应阻力主要来自非均匀界面的电荷转移步骤:大的容抗弧半径对应着大的电荷转移电阻,2

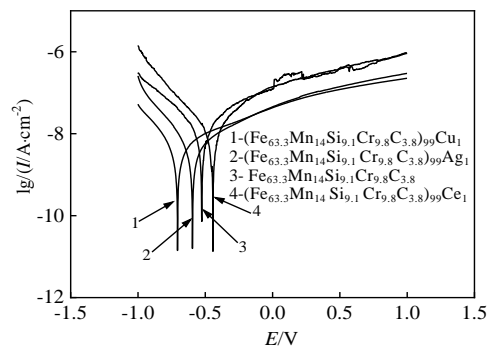


图 7 合金试样在 1 mol/L HCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.7 Potential polarization curves of the samples in 1 mol/L HCl solution

表 5 (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉X₁ 中熵合金在 1 mol/L HCl 中动电位极化曲线拟合数据

Table 5 Corrosion parameters of (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉X₁ medium entropy alloys in 1 mol/L HCl solution

Alloy	E_{corr}/V	$I_{corr}/A \text{ cm}^{-2}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$
Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}	-0.586	7.908×10^{-8}	5.1775×10^6
(Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}) ₉₉ Ag ₁	-0.579	5.925×10^{-8}	7.2848×10^5
(Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}) ₉₉ Cu ₁	-0.646	2.8033×10^{-8}	1.5160×10^5
(Fe _{63.3} Mn ₁₄ Si _{9.1} Cr _{9.8} C _{3.8}) ₉₉ Ce ₁	-0.443	8.436×10^{-9}	5.2571×10^6

种涂层样品的容抗弧半径均大, 表明具有大的电荷转移阻力, 对比样品发现具有大的容抗弧半径, 从这一方面表明具有更好的耐蚀性。图中容抗弧半径 r 关系为: (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ > (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ag₁ > (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Cu₁, 合金中添加 Cu 元素后, 引起合金耐蚀性能的下降。容抗弧半径及极化曲线都表明添加 Cu 元素会引起耐蚀性降低, 添加稀土元素 Ce 的合金耐蚀性有明显提升, (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 中熵合金在 1 mol/L HCl 溶液中耐蚀性最佳, 与上述动电位极化曲线反映的结果相一致。

通过 ZSimp 软件进行阻抗的拟合, 得到阻抗拟合 Nyquist 图。图 9 为合金在 1 mol/L HCl 溶液中的 Bode 图谱, 在低频区, |Z| 值反映的是样品的钝化膜电阻, 其值按照 (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁、Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8}、(Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ag₁、(Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Cu₁ 的顺序依次减小, 这与前面的容抗弧及极化曲线结果相吻合, 即 (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 中熵合金具有较好的耐蚀性。在高频区, 样品的 |Z| 值反映的是溶液电阻, 此时它们的值趋于一致。频率范围越宽, 代表腐蚀过程钝化膜的稳定性越好。

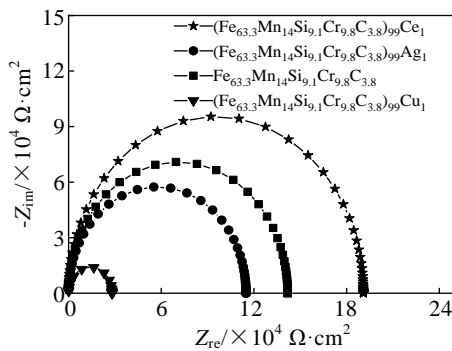


图 8 合金试样在 1 mol/L HCl 溶液中腐蚀的 Nyquist 图谱
Fig.8 Nyquist spectra of the samples in 1 mol/L HCl solution

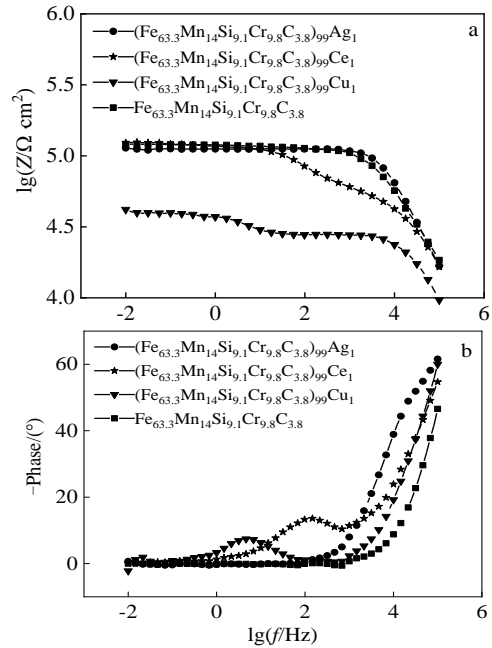


图 9 合金试样在 1 mol/L HCl 溶液中腐蚀的 Bode 图谱
Fig.9 Bode spectra of the samples in 1 mol/L HCl solution:
(a) lgZ-lgf and (b) phase-lgf

图 10 为试样在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀形貌, 图 10a、10b、10d 中合金的表层均覆盖着一层腐蚀产物, 图 10c 中合金表面有大且深的腐蚀坑洞, 周围存在细小的腐蚀坑洞, 有连成一片的趋势。Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8}、(Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ag₁、(Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 中熵合金表层形成的钝化膜在腐蚀中对合金有保护作用, 是合金具有耐蚀性的原因。(Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 中熵合金的表层腐蚀产物分布均匀且致密, 可形成有效的保护层, 耐蚀性优良。(Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Cu₁ 中熵合金的表面未出现腐蚀明显的腐蚀产物, 出现严重的腐蚀坑洞, 并且存在很多细小的腐蚀坑洞, 部分腐蚀产物已经剥落, 耐蚀性最差。结合极化曲线、Nyquist 图谱、Bode 图谱及腐蚀后的表面 SEM 照片可知 (Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})₉₉Ce₁ 在 1 mol/L HCl 溶液中耐蚀性最佳, 添加稀土元素 Ce 对合金耐蚀性能有明显提升。

在 Fe_{63.3}Mn₁₄Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8} 中熵合金中添加 1at% 的 Ce 和 1at% 的 Ag 后的合金, Ce 元素和 Ag 元素起到细化晶粒的作用, 且 Ce 元素能均匀化合金的微观组织, 得到晶粒细小且均匀的组织, 2 种元素均可以净化晶界, 对晶界活性有降低的作用, 从而降低合金在腐蚀液中的腐蚀倾向。而且元素的掺杂造成了合金混合熵 ΔS_{mix} 均增大, 使得合金体系混乱度增加, 使得合金的混乱程度增大, 合金体系能量自由能降低, 更进一步增强了合金的耐腐蚀性能。所以添加 Ce 元素的合

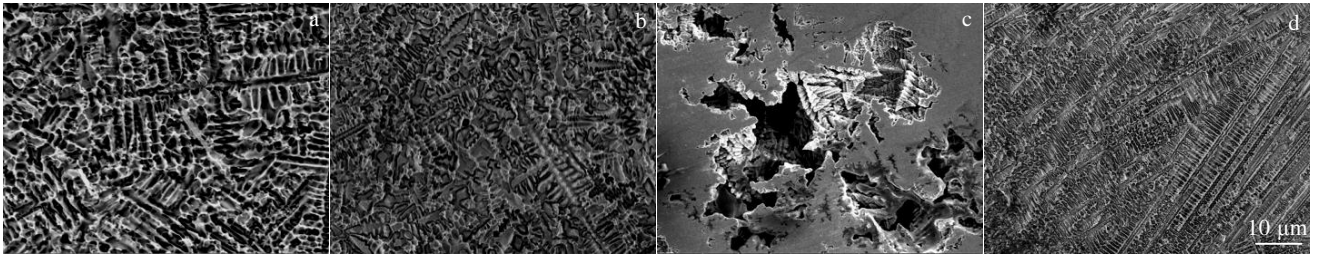


图 10 合金试样在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphologies of the samples in 1 mol/L HCl solution: (a) $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$, (b) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ag}_1$, (c) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$, and (d) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$

金的组织细化且均匀, 其 δ 值为 7.931, $(\text{Fe}_{63.3}\text{-Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 合金组分中溶质原子的半径差最大, 使得合金的晶格畸变能最大, Ce 元素在晶界及周围区域的溶解度也就越大, 合金体系能量降低, 腐蚀性能得以明显提升。而 Cu 在 Cl 中会发生严重的局部腐蚀。因 Cu 与其他元素的互溶性差, 凝固时易形成富铜相。在 1 mol/L HCl 溶液中, 枝晶间的富 Cu 相和富 Cr 相因具有明显电位差形成腐蚀微电池, 在腐蚀时富 Cu 相优先受到 Cl 离子攻击, 发生局部腐蚀的现象, 先受到侵蚀, 腐蚀电位显著降低, 自腐蚀电流密度迅速增加, 腐蚀速度加快, 因此合金发生严重的局部腐蚀。在 1 mol/L HCl 溶液中添加稀土元素 Ce 对合金耐蚀性能有明显提升, 添加 Cu 元素会恶化合金的耐蚀性能。

2.5 试样在 1 mol/L NaOH 中的腐蚀行为

结合图 11 为 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ 在 1 mol/L NaOH 溶液的动电位极化曲线, $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 为对比材料, 对 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ce}$) 中熵合金的腐蚀行为进行研究, 添加 Ag 及 Ce 元素的合金与 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 相比, 电流密度出现了明显的降低, 腐蚀电位则呈现出了升高的趋势, 说明添加 Ag 及 Ce 元素对合金在 1 mol/L NaOH 中的耐蚀性有明显提升, Cu 元素的添加降低了合金的耐蚀性, 表 6 是极化曲线的拟合数据, 自腐蚀电位越高, 自腐蚀电流密度越小, 极化阻值越大, 合金的耐蚀性越好, 可以看出 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 试样有较其它试样高的腐蚀电位和低的腐蚀电流密度, 表明 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 在 1 mol/L NaOH 溶液的耐蚀性最佳。动电位极化曲线发现拐点因此推测发生钝化, 可能是腐蚀产物附着于合金表面, 附着力比较强, 这层附着物好比一层保护膜, 使金属离子进入溶液的速度小于电子从阳极流入阴极的速度, 减缓了金属的腐蚀。

图 12 为添加元素的中熵合金在 1 mol/L NaOH 溶液中腐蚀的 Nyquist 图谱, 为实轴以上的半圆, 说明

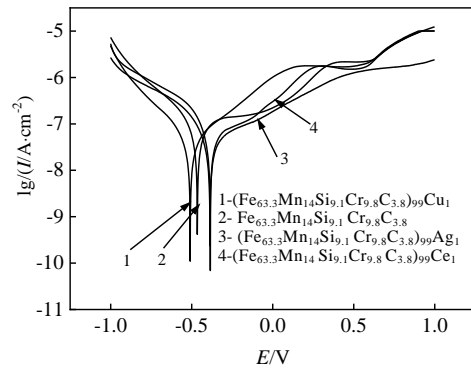


图 11 合金试样在 1 mol/L NaOH 溶液的动电位极化曲线

Fig.11 Potential polarization curves of the samples in 1 mol/L NaOH solution

表 6 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ 中熵合金在 1 mol/L NaOH 中动电位极化曲线拟合数据

Table 6 Corrosion parameters of $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ medium entropy alloys in 1 mol/L NaOH solution

Alloys	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R/\Omega\cdot\text{cm}^2$
$\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$	-0.661	6.650×10^{-8}	6.1775×10^5
$(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ag}_1$	-0.387	4.308×10^{-8}	1.0939×10^6
$(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$	-0.509	4.732×10^{-8}	1.1666×10^6
$(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$	-0.379	4.226×10^{-8}	4.7376×10^7

电极过程的控制步骤是电化学步骤。合金试样的交流阻抗拟合图形均为单一的容抗弧, 容抗弧的半径与耐蚀性相关, r 越大, 相应的腐蚀电流应相对较小, 则说明合金的耐蚀性越好。相比于基体试样, 添加 Ce 元素的合金容抗值明显升高, 添加 Ag 元素与 Cu 元素的容抗弧半径均小于 $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 试样, 说明稀土元素 Ce 明显地提升了合金在 1 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性。加入稀土元素 Ce 的合金容抗半圆弧半径最大, 与极化曲线所得结果相一致, 结果显示 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 试样在 1 mol/L NaOH 溶液中的耐腐蚀性能最优。

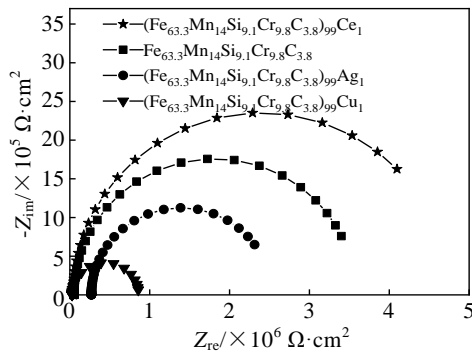


图 12 合金试样在 1 mol/L NaOH 溶液的 Nyquist 图谱

Fig.12 Nyquist spectrum of the samples in 1 mol/L NaOH solution

图 13 为 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ 中合金在 1 mol/L NaOH 溶液中的 Bode 图。lgZ-1gf 曲线在低频区域斜率接近-1，表面合金上形成了钝化膜的伪电容特性，且在中间频率出现平台，对应于传递电阻与溶液电阻之和 $R_{ct}+R_s$ 。在位相-1gf 曲线低频区域观察到 1 个峰值，说明是由相应于双电层电容的容抗弧所引起的。相位角在中频区达最大值时，对应的频率范围大小表示腐蚀过程中钝化膜的稳定性，频率范围越宽，代表腐蚀过程钝化膜的稳定性越好。图 13a 中，可以看到在低频区 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 合金的阻抗值最大， $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$ 的阻抗值最小， $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 具有较好的耐蚀性， $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$ 耐蚀性最差，这与容抗弧半径大小的结果相吻合，说明添加 Ce 元素提升了合金的耐蚀性。

图 14 为 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ 中合金试样在 1 mol/L NaOH 溶液腐蚀后的表面形貌，图 14a $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ 表层出现了微小的腐蚀坑洞，腐蚀坑洞较浅，周围未见更多的腐蚀痕迹，图 14b 的表面未见明显腐蚀坑洞，合金表面均匀存在白色的腐蚀痕迹，覆盖在合金的表面。图 14c 中的腐蚀坑洞呈现

蔓延为一片的趋势，存在大且深的腐蚀坑洞，腐蚀产物已经剥落，里面的残留产物清晰可见，周围存在细小的腐蚀坑洞，随腐蚀的进行，细小的腐蚀进一步扩大变深，引发材料的腐蚀失效。图 14d 表层比较平整，未出现明显的点蚀孔洞，耐蚀性优异。结合极化曲线、Nyquist 图谱、Bode 图谱及 SEM 结果可知在 1 mol/L NaOH 溶液中 $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ 耐蚀性最佳， $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$ 耐蚀性最差。

在 1 mol/L NaOH 溶液中，Ce 元素和 Ag 元素会细化晶粒，使合金具有更低的能量，组分的原子尺寸差大，合金的晶格畸变能大，提升了合金的耐蚀性。Ce 元素原子半径大， δ 更大，微合金化及高的晶格畸变能使得其耐蚀性有明显提升。而添加 Ce、Ag 后，合金表面腐蚀层晶粒细小，致密而均匀，能

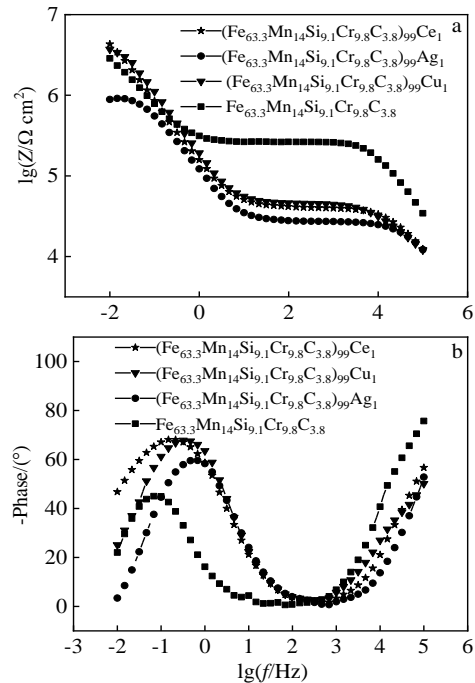


图 13 合金试样在 1 mol/L NaOH 溶液的 Bode 图谱

Fig.13 Bode spectra of the samples in 1 mol/L NaOH solution: (a) lgZ-1gf and (b) phase-1gf

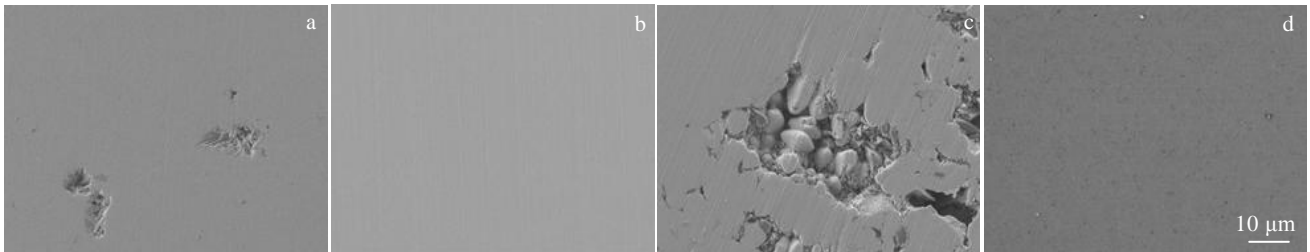


图 14 合金试样在 1 mol/L NaOH 溶液的腐蚀形貌

Fig.14 Corrosion morphologies of the samples in 1 mol/L NaOH solution: (a) $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$, (b) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ag}_1$, (c) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$, and (d) $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$

够阻碍腐蚀液的渗入,从而减缓了合金的腐蚀。腐蚀中生成的致密腐蚀层增大了活性物质与合金之间的粘结力,减少活性物质的脱落,有利于提升合金钝化膜的保护性。添加 Cu 的铸态合金中存在成分偏析的现象,形成微小原电池,使得富 Cu 相优先发生腐蚀,耐蚀性降低。Cu 元素和其他元素的混合焓相对较高,键结力弱,偏聚严重,形成偏聚区和贫铜区,在贫铜区其他合金含量相对较高,1 mol/L NaOH 溶液与 1 mol/L HCl 溶液相比,1 mol/L HCl 溶液中富含 H^+ 及 Cl^- 且 Cl^- 半径较小可穿过钝化膜对内部合金继续腐蚀,1 mol/L HCl 中 Cl^- 浓度大,长时间的腐蚀,会破坏钝化膜的稳定性。本研究的中熵合金耐蚀性来源于 Cr 形成的钝化膜。在 1 mol/L NaOH 介质中进行的电化学腐蚀中氧的还原反应电位比氢的还原反应电位正,所以发生吸氧反应,并且无 Cl^- 对合金钝化膜的破坏作用,因此在 1 mol/L NaOH 溶液中耐蚀性能更优。

3 结 论

1) 添加 1at% 的 Ag、Cu、Ce 元素后合金熵值在 $1R \sim 1.5R$ 之间,仍属于中熵合金的范畴,添加 Ag、Cu、Ce 元素的中熵合金混合焓均为负值,原子尺寸差、电负性差及价电子浓度值都较小,表明合金倾向于形成固溶体结构。添加 Ag、Cu、Ce 的合金为单一 fcc 结构, $(Fe_{63.3}Mn_{14}Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})_{99}Ce_1$ 合金 δ 最大,晶格畸变能大,Ce 对熔体净化作用使得晶粒细化作用明显,且使得合金具有高的维氏硬度和良好的综合力学性能,断裂强度为 2815 MPa,屈服强度为 854 MPa,塑性应变为 22.89%,硬度最大可达 6452.3 MPa。

2) 室温条件下添加 1at% 的 Ag、Cu、Ce 元素在 1 mol/L HCl 溶液中的电化学腐蚀行为研究表明,合金的耐蚀受到成分的影响,由于稀土 Ce 原子的大半径引起的畸变效应及细化晶粒使得具有较低的能量,经腐蚀后会出现明显的腐蚀产物钝化膜,保护合金基体免受腐蚀。稀土元素 Ce 的添加得到的试样 $(Fe_{63.3}Mn_{14}Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})_{99}Ce_1$ 的耐蚀性能最优, $(Fe_{63.3}Mn_{14}Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})_{99}Ce_1$ 的 E_{corr} 为 -0.443 V, I_{corr} 为 8.436×10^{-9} A cm^{-2} , R_p 为 5.2571×10^6 $\Omega \cdot cm^2$ 。 $(Fe_{63.3}Mn_{14}Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})_{99}Cu_1$ 存在成分偏析,形成微小原电池,使得富 Cu 相优先发生腐蚀,耐蚀性降低。

3) 室温条件下添加 1at% 的 Ag、Cu、Ce 元素在 1 mol/L NaOH 溶液的电化学腐蚀行为研究表明,添加 Ag 和 Ce 元素会提升合金的耐蚀性能,添加 Cu 元素会恶化合金的耐蚀性能。在碱性溶液中,存在少量 H^+ 离子,不含 Cl^- , Cl^- 对钝化膜的形成有一定影响,介

质中所含高浓度的 Cl^- 还会对钝化膜不断侵蚀,腐蚀合金的表面,主要是由于 pH 值高时,钝化膜的厚度会增加。结合实验结果,从而说明合金试样在碱溶液中的耐蚀性能要明显优于酸溶液中。所以 $(Fe_{63.3}Mn_{14}Si_{9.1}Cr_{9.8}C_{3.8})_{99}Ce_1$ 的试样耐蚀性能最优,自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 -0.379 V, 4.226×10^{-8} A cm^{-2} ,极化阻值为 4.7376×10^7 $\Omega \cdot cm^2$,其在 1 mol/L NaOH 溶液的耐蚀性最佳。

参考文献 References

- [1] Wang Yong(王勇), Li Mingyu(李明宇), Sun Lili(孙丽丽) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(1): 94
- [2] Zhang Shuyan(张舒研), Gao Yangyang(高洋洋), Zhang Zhibin(张志彬) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021, 49(1): 44
- [3] Yang Haiou(杨海欧), Shang Xuliang(尚旭亮), Wang Lilin(王理林) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(6): 905
- [4] Qiu Y, Thomas S, Gibson M A et al. *NPJ Materials Degradation*[J], 2017(1): 1
- [5] Niu Xuelian(牛雪莲), Wang Lijiu(王立久), Sun Dan(孙丹) et al. *Jornal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(4): 532
- [6] Salishchev G A, Tikhonovsky M A, Shaysultanov D G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 591: 11
- [7] Han Jiasheng, Su Bo, Meng Junhu et al. *Materials*[J], 2020, 13(16): 3592
- [8] Zhou Gongdu(周公度), Ye Xianzeng(叶宪曾), Wu Nianzu(吴念祖). *Chemical Elements Survey*(化学元素综论)[M]. Beijing: Science Press, 2012: 195
- [9] Tao Jichuang(陶继闯), Lu Yiping(卢一平). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(8): 8096
- [10] Li Zhengkun(李正坤), Qin Xindong(秦鑫冬), Liu Dingming(刘丁铭) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2755
- [11] Zhu Jian(朱健), Huang Hayou(黄海友), Xie Jianxin(谢建新). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2017, 29(7): 513
- [12] Liu Wenjuan(刘文娟), Cao Fahe(曹发和), Zhang Zhao(张昭) et al. *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2009, 51(6): 1334
- [13] Zhao Yanchun(赵燕春), Li Shu(李暑), Li Chunling(李春玲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2592

- [14] Zhang Qiaoxin(章桥新), Jie song(揭松), Huang Qi(黄祺) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1231
- [15] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M *et al. Prog Mater Sci*[J], 2019, 104: 250
- [16] Kong Yao(孔耀), Liu Zongde(刘宗德), Li Bin(李斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 2694
- [17] Schramm R E, Reed R P. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 1975, 6(7): 1345
- [18] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46: 2817
- [19] Yang Haiou(杨海欧), Shang Xuliang(尚旭亮), Wang Lilin(王理林) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(6): 905
- [20] Hao Congmin(郝聪敏), Liu Guizhong(刘贵仲), Xie Hongbo(谢红波) *et al. Journal of Guangxi University, Natural Science Edition*(广西大学学报, 自然科学版)[J], 2016, 41(3): 876
- [21] Shi Xiuli(史秀丽), Wang Canming(王灿明), Sun Hongfei(孙宏飞) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(1): 58, 75
- [22] Suryanarayana C, Inoue A. *International Materials Reviews*[J], 2013, 58(3): 131
- [23] Cao Chunan(曹楚南). *Industrial Construction*(工业建筑)[J], 1981, 11(6): 50
- [24] Stern M, Geary A L. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 104(1): 56

Mechanical and Corrosion Properties of Fe-Based Medium Entropy Alloys with Minor Element Addition

Zhao Yanchun¹, Zhang Minya¹, Zhang Linhao¹, Li Wensheng¹, Kou Shengzhong¹, Shi Lei²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Department of Oral and Maxillofacial Surgery, Gansu Provincial Hospital, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The $\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8}$ and $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ce}$) medium entropy alloys were fabricated by magnetic levitation melting and negative pressure copper mold suction casting method. The effects of adding 1at% Ag, Cu and Ce on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the alloy were studied. After adding 1at% of Ag, Cu, Ce, the alloy entropy value is between $1R$ and $1.5R$, which belongs to the category of medium entropy alloy. The mixed alloy is negative, and the atomic size difference, electronegativity difference and valence electron concentration value are small so it has the single fcc structure. $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Ce}_1$ alloy has the largest δ and large lattice distortion energy. Ce makes the alloy has the best comprehensive mechanical properties by purifying the melt and grain refinement. The fracture strength is 2815 MPa, the yield strength is 854 MPa, the elongation rate is 22.89%, and the maximum hardness can reach 6452.3 MPa. The alloy system has lower energy, finer grains, and enrichment of rare earth Ce on the surface, so a dense and uniform passivation film is formed after corrosion. In $(\text{Fe}_{63.3}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{9.1}\text{Cr}_{9.8}\text{C}_{3.8})_{99}\text{Cu}_1$, the Cu-rich phase and Cr-rich phase form micro galvanic cells. The Cu-rich phase will corrode preferentially, and Cu deteriorates the corrosion resistance of the alloy.

Key words: medium entropy alloy; thermodynamic calculation; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance

Corresponding author: Zhao Yanchun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn