



FeCrNiCo(Cu/Mn)高熵合金组织及腐蚀性能

王 勇^{1,2}, 李明宇^{1,2}, 孙丽丽^{1,2}, 毕凤琴^{1,2}, 张旭昀^{1,2}

(1. 东北石油大学 机械科学与工程学院, 大庆 163318;

2. 黑龙江省石油石化多相介质处理及污染防治重点实验室, 大庆 163318)

摘 要: 采用电弧熔炼方法制备了 FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 两种高熵合金, 借助第一性原理模拟计算及腐蚀电化学测试技术, 研究 Cu、Mn 元素对制备高熵合金在 3.5%NaCl、5%NaOH 和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀行为的影响规律。结果表明: FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 高熵合金均为单一的 FCC 结构, 其中 FeCrNiCoMn 态密度达到最大值时对应的能量较低, 结构更趋于稳定, 耐蚀倾向性好。FeCrNiCoMn 高熵合金在三种溶液中的耐蚀性均高于 FeCrNiCoCu 的, 这是由于 Cu 元素的存在会引起元素偏聚, 降低了合金的耐蚀性。而 Mn 元素以金属间化合物的形式存在, 降低了合金中耐蚀性差的元素含量, 提高了合金的耐蚀性。

关键词: 高熵合金; 腐蚀; 合金元素; 第一性原理

文章编号: 1004-0609(2020)-01-0094-09

中图分类号: TG174

文献标志码: A

20 世纪 90 年代, YEH 等^[1]提出了新的合金设计理念, 高熵合金的研究受到了众多学者的广泛关注。区别于传统合金的设计理念, 高熵合金由 5 种以上的主要元素组成, 且每种元素的摩尔分数为 5%~35%。其较高的混合熵抑制了金属间化合物的形成, 使高熵合金具有简单的 FCC 或 BCC 相^[2-3]。高熵合金体系不但呈现出简单的微观结构, 而且具有优良的综合性能。适当设计合金的成分, 可以获得高硬度、高强度、抗高温氧化、耐磨耐蚀等特性组合的合金。

在开发新型合金材料的过程中, 耐蚀性是必须考虑的因素。杨海欧等^[4]研究了单相 CoCrFeNi 高熵合金在 NaCl 溶液中的耐蚀性, 结果显示添加 Cr、Ni 等易钝化元素能够提高高熵合金的耐蚀性。LIN 等^[5]研究了 Al_{0.5}CoCrFeNi 合金的腐蚀性能, 得出 Al 含量过高恶化了合金在盐水环境中的耐蚀性。HSU 等^[6]研究发现, 向 CoCrFeNi 合金中添加 Cu 导致形成富含 Cu 的枝晶间相, 形成电偶腐蚀并降低了合金的耐蚀性。目前, 对高熵合金耐蚀性的研究, 还缺乏系统的成分-组织-性能之间关联性的分析, 高熵合金的腐蚀行为和耐蚀机理尚不明确^[7], 对于耐蚀高熵合金仍存在许多科学问题亟待解决。

本文采用电弧熔炼方法制备了 FeCrNiCoCu 及

FeCrNiCoMn 两种高熵合金, 系统研究 Cu、Mn 元素对 FeCrNiCo 高熵合金微观组织结构及耐蚀性的影响。采用实验与模拟相结合的方法, 建立微观结构与宏观腐蚀的联系, 阐明 FeCrNiCo 高熵合金成分-组织-耐蚀性的关系, 为利用合金成分设计和组织调控来有效提高高熵合金的耐蚀性提供理论指导。

1 实验

1.1 实验材料

本实验所用合金元素有 Fe、Co、Ni、Cr、Mn 及 Cu(原料的纯度均为 99.9%), 按照摩尔比配制 FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 名义合金, 用 DHL-400 型高真空磁控钨极电弧炉进行电弧熔炼。在高纯度氩气(纯度为 99.997%)的保护下进行真空熔炼, 样品反复熔炼 3 到 4 次以确保成分均匀。

1.2 实验方法

用 400#、600#、1000#、1400#、1800# 金相砂纸对试样进行研磨, 用金钢石研磨膏抛光, 之后用王水进行腐蚀。采用 Carl Zeiss Axiovert 25 CA 型金相显微镜

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2019E021)

收稿日期: 2018-12-21; 修订日期: 2019-05-30

通信作者: 孙丽丽, 副教授, 博士; 电话: 0459-6504854; E-mail: sunliliwy@163.com

对试件进行金相组织观察。利用 D/Max2200PC 型 X 射线衍射仪分析制备合金的物相结构, 射线管工作电压和电流分别为 40 kV 和 250 mA, 扫描步长为 0.02° , 扫描角度范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

第一性原理模拟计算运用 Materials Studio 计算模拟软件的 CASTEP 模块进行, 所有计算均采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函形式, 自洽场(SCF)循环收敛设置为 1.0×10^{-6} eV/atom, 自洽运算总能量收敛设置为 1.0×10^{-5} eV/atom, 力收敛设置为 0.03 eV/Å, 公差偏移 <0.001 Å, 应力偏差 <0.05 GPa, 赝势法采用超软赝势^[8]。

腐蚀性能测试采用的是 CS350 型电化学工作站。测试时采用三电极体系, 工作电极(试样), 辅助电极(铂片)和参比电极(饱和甘汞电极, SCE, 文中未标明电位均为相对于 SCE 电极的电位值)。腐蚀电解质溶液分别是 3.5%NaCl、5%NaOH 和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液。测试时主要测试合金的电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线。电化学测试前, 先测试试样的开路电位($\varphi_{\text{corr}}-t$ 曲线), 当 100 s 内 φ_{corr} 的值的的变化小于 1 mV 时, 可认为 φ_{corr} 稳定。EIS 扫描频率范围为 10 mHz~1 kHz, 扰动电位 10 mV。动电位极化曲线扫描范围为 $-0.4\sim 1.5$ V(vs SCE), 扫描速度设为 0.5 mV/s, 所有测试结果均至少重复 3 次。

腐蚀实验后, 利用日立 3400 型扫描电镜和 VW-9000 系列高速度数码显微系统观察试样表面和三维的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 合金组织结构

图 1 所示为两种 FeCrNiCo 高熵合金的 XRD 谱。由图 1 可以看出, FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoMn 高熵合金中只存在单一的 FCC 结构, 无其他结构相产生。张蔚冉等^[9]表明 FeCrNiCo 高熵合金由单一的 FCC 相构成, 并且在耐蚀性方面表现良好, 这与本文的研究结果一致。单一 FCC 结构的形成, 可能与制备合金所选取的元素均为第四周期邻近元素有关, 这类原子半径相似^[10]。

图 2 所示为两种高熵合金的金相组织。图 2(a) 和 (c)所示为 FeCrNiCoCu 合金的金相组织, 可见组织为

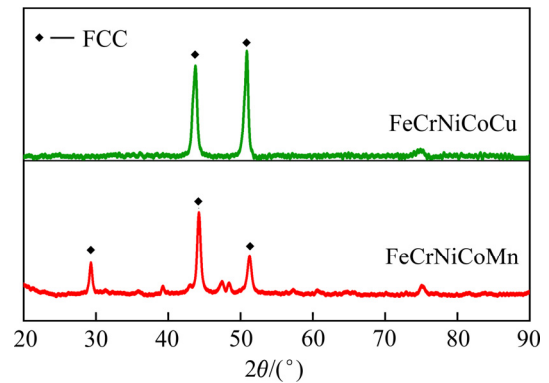


图 1 熵合金 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of high entropy alloys

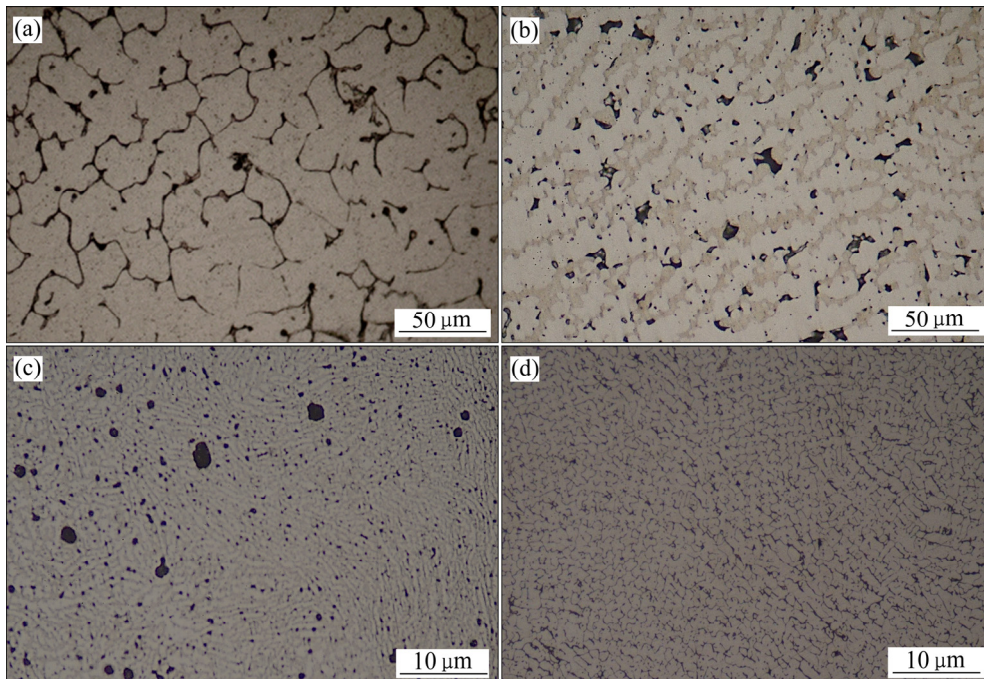


图 2 高熵合金的金相组织

Fig. 2 Metallographs of high entropy alloys: (a), (c) FeCrNiCoCu; (b), (d) FeCrNiCoMn

单相固溶体, 内部树枝间相较少。图 2(b)和(d)所示为 FeCrNiCoMn 合金的金相组织, 可见 FeCrNiCoMn 的树枝晶较为明显, 而且树枝更加清晰粗大, 树枝晶主要为 FCC 结构的固溶体相。

2.2 第一性原理计算

通过第一性原理计算, 从微观角度对 FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 两种高熵合金的电子结构进行分析。FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 合金均为等原子比单一的 FCC 结构, 每种元素的质量分数在 20%左右。对两种合金进行计算时, 如果要建立一个超级晶胞, 计算时间将大大延长, 因此, 建立晶胞采用虚拟晶体近似法^[11]。建立晶胞模型时, 基于 α -Fe 的面心结构, 将 Fe 原子置换为同时具有 Fe 原子、Cr 原子、Ni 原子、Co 原子及 Cu(Mn)原子效应的原子, 分别建立 FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 的晶胞结构(见图 3)。

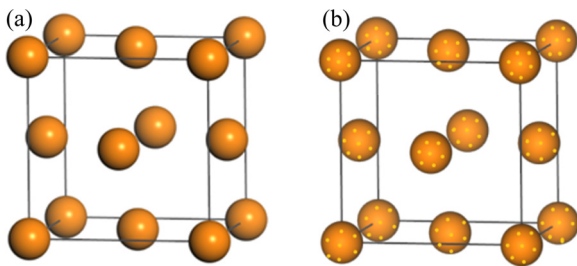


图 3 晶胞模型
Fig. 3 Models of crystal structures: (a) Cell structure of FeCrNiCoCu; (b) Cell structure of FeCrNiCoMn

在对各掺杂体系的研究中, 均采用上述计算方法和参数, 对建立好的晶胞进行截断能、 k 点的收敛性测试及几何优化。经几何优化后, 掺杂前后的晶格常数见表 1, 掺杂前后变化均小于 5%, 验证了掺杂模型的可行性及计算的准确性。

表 1 掺杂模型晶胞参数

Table 1 Doping model cell parameters

Cell	a/nm	b/nm	c/nm
Fe	3.48	3.48	3.48
FeCrNiCoCu	3.33	3.33	3.33
FeCrNiCoMn	3.32	3.32	3.32

电子态密度是在电子能级为准连续分布时单位能量间隔内的电子态数目, 是描述电子能量分布的物理量^[12-13], 可以用于分析掺杂效应等。进一步分析 FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 合金的组织结构, 可以从微观角度了解合金的电子结构及成键本质^[14-15]。

图 4 所示为第一性原理计算后的 FeCrNiCoCu 及

FeCrNiCoMn 合金的态密度图。从图 4 中可以看出, 合金的费米能级均处于态密度非零区间, 证明体系均为金属。两种合金的态密度的成键区间不同, 态密度的峰值不同, 这主要是 Cu 与 Mn 元素与其他四种元素的电子能量分布不同造成的^[16]。FeCrNiCoCu 合金的成键峰在 $-12.31\sim 1.38$ eV 之间, 在 -1.39 eV 时态密度有最大值为 8.96 eV。而 FeCrNiCoMn 合金的成键峰在 $-4.76\sim 0.45$ eV 之间, 在能量为 -2.01 eV 时, 态密度有最大值为 10.49 eV。FeCrNiCoMn 态密度达到最大值时对应的能量较低, 即在能量低的区域分布的核外电子数相对较少, 结构更趋于稳定, 耐蚀倾向性更好。

分别对掺杂的模型进行能量计算, 计算结果见表 2。晶胞的总能量越低, 晶胞越稳定。对比 FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoMn 掺杂体系的晶胞总能量, FeCrNiCoMn 的晶胞总能量较低, 晶胞结构较为稳定, 耐蚀性更好, 这也与态密度的得到的结论一致。

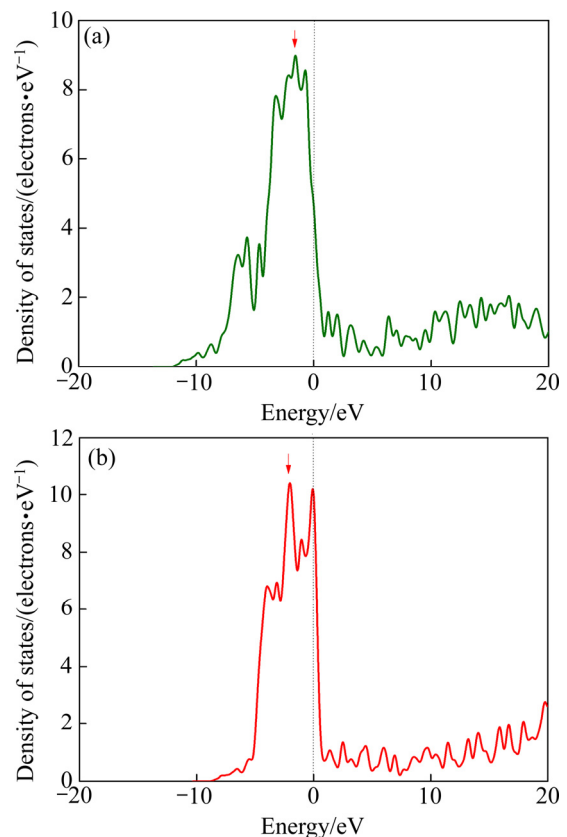


图 4 FeCrNiCoCu 及 FeCrNiCoMn 合金的态密度图
Fig. 4 Densities of states of FeCrNiCoCu (a) and FeCrNiCoMn (b) alloys

表 2 掺杂体系的晶胞总能量

Table 2 Total density of cell in doping system

Alloy	Total density of cell/eV
FeCrNiCoCu	-4710.76
FeCrNiCoMn	-5103.58

2.3 电化学腐蚀行为

图5所示为FeCrNiCoCu和FeCrNiCoMn高熵合金在3.5%NaCl、5%NaOH和0.5 mol/L H₂SO₄三种不同溶液中的极化曲线及电化学阻抗谱。图6所示为不同溶液中阴离子作用示意图。

从图5(a)中的极化曲线可以看出,在3.5%NaCl溶液中,两种合金均发生活化溶解行为,没有形成明显的钝化特征^[17]。主要是由于Cl⁻在合金表面有很强的吸附能力,加速腐蚀速度。因此,当自腐蚀开始后,在短时间内合金的表面还没有来得及形成有效地钝化膜,Cl⁻很快冲破钝化膜(见图6(a)),合金很快达到击穿电位发生点蚀。这与FeCrNiCuMn类高熵合金在NaCl溶液中钝化能力较弱的结果类似,由于合金表面活性强不易形成钝化膜所致。另外,较低的腐蚀电位

表示合金腐蚀倾向大,决定合金耐蚀性关键看腐蚀电流密度。经计算,FeCrNiCoMn合金的腐蚀电流密度较FeCrNiCoCu合金的小,耐蚀性较好。

在5%NaOH及0.5 mol/L H₂SO₄溶液中,如图5(c)和(e)所示,两种高熵合金阳极极化曲线均表现出明显的钝化区间,表明合金在阳极极化的过程中能够在表面形成稳定的钝化膜,进而减轻侵蚀性阴离子对表面的侵蚀^[18]。在5%NaOH及0.5 mol/L H₂SO₄溶液中,FeCrNiCoMn合金的钝化电流密度较小(见图5(c)和(e)),耐蚀性最好。在NaOH、H₂SO₄溶液中,研究表明高熵合金生成的腐蚀产物会堆积在合金表面,起到保护作用进而减缓腐蚀速率^[19]。如图6(b)所示,两种高熵合金在NaOH溶液中金属元素与OH⁻反应生成MO²⁻,使M²⁺的活性降低,使合金表面生成氢氧化物

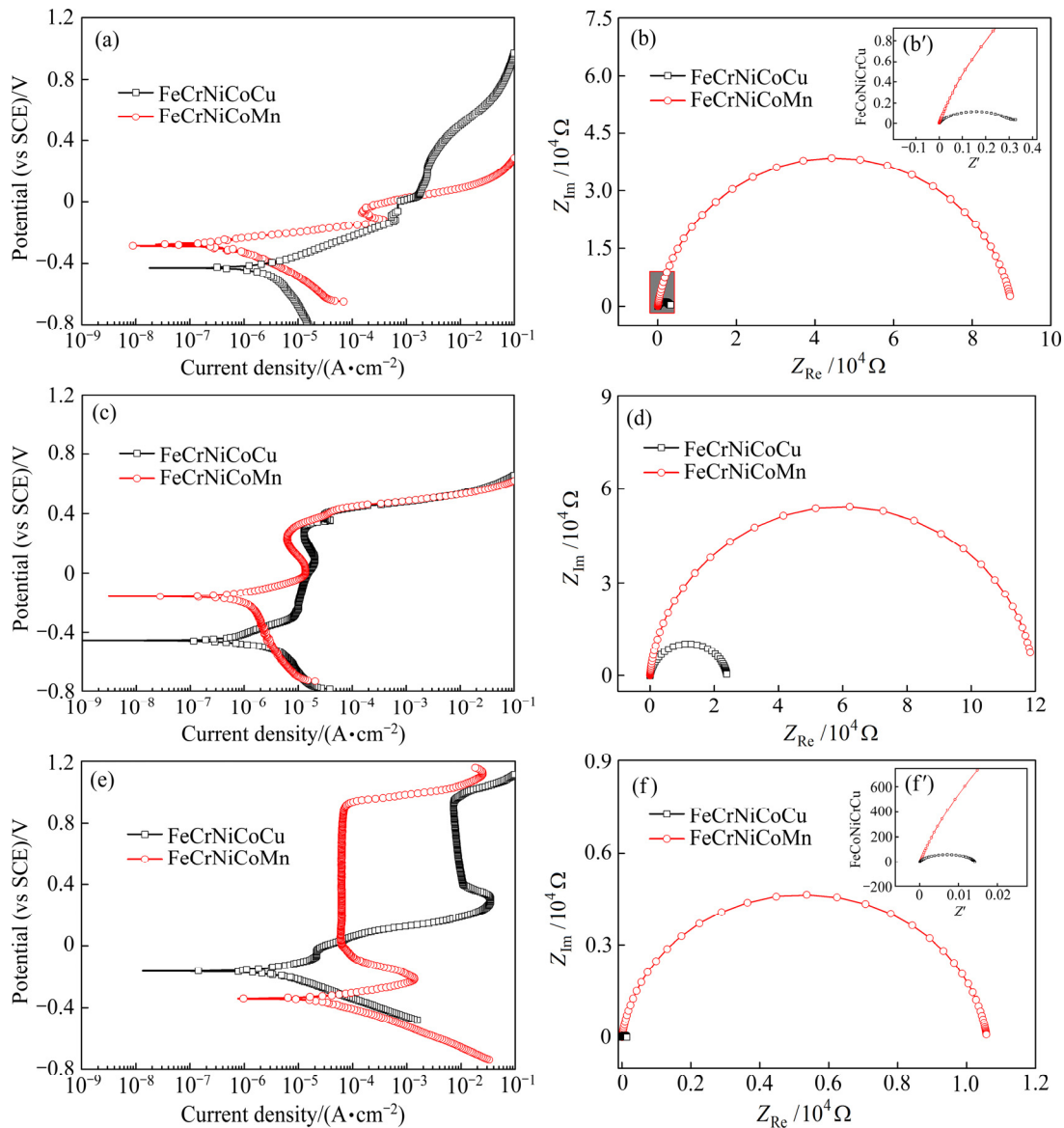


图5 高熵合金在3.5%NaCl, 5%NaOH和0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的极化曲线及电化学阻抗谱

Fig. 5 Polarization curves((a), (c), (e)) and electrochemical impedance spectroscopy((b), (b'), (d), (f), (f')) of high entropy alloys in 3.5%NaCl((a), (b)), 5%NaOH((c), (d)) and 0.5 mol/L H₂SO₄((e), (f)) solutions

或 NaMO_2 、 Na_2MO_2 等氧化物，减缓腐蚀的速度。而在 H_2SO_4 溶液中合金表面会生成 MSO_4 、 M_2O 等氧化物(见图 6(c))，抑制了合金表面不断的腐蚀，形成以氢的去极化而引发的腐蚀。

图 5(b)、(d)和(f)所示为两种高熵合金在三种溶液中的电化学阻抗谱图。所有电化学阻抗谱曲线均呈现出单容抗弧特征，通常高的容抗弧半径反映出高的腐蚀阻力^[20]。由图 5(b)、(d)和(f)可知，FeCrNiCoMn 的阻抗谱曲线中容抗弧的半径明显大于 FeCrNiCoCu

的，腐蚀阻力大，耐蚀性好。综上所述，在三种溶液中，FeCrNiCoMn 高熵合金的能均优于 FeCrNiCoCu 的，这也与极化曲线测试的结果相一致。

2.4 腐蚀形貌

图 7 所示为高熵合金在 3.5%NaCl、5%NaOH 和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中腐蚀后的 SEM 像。图 8 所示为高熵合金在三种溶液中的三维腐蚀形貌。由图 7(a)和 (b)可见，两种高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的表面均

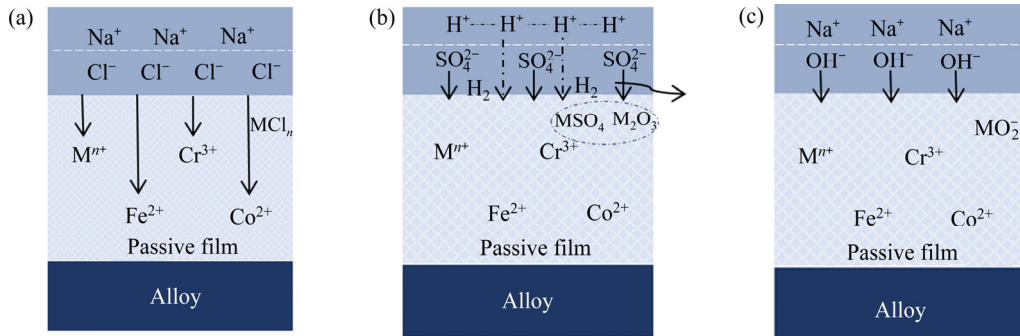


图 6 不同溶液中阴离子作用示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of anion interaction in different solutions: (a) 3.5%NaCl; (b) 5%NaOH; (c) 0.5 mol/L H_2SO_4

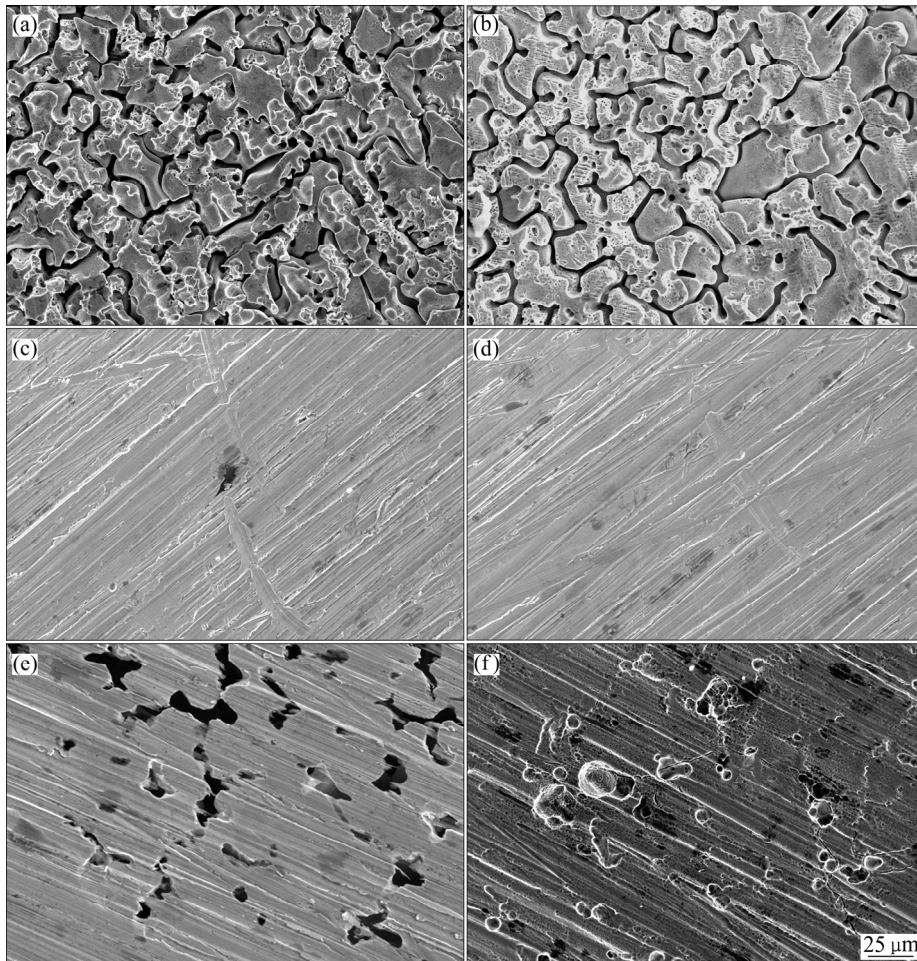


图 7 高熵合金在 3.5%NaCl、5%NaOH 和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中腐蚀后的表面 SEM 像

Fig. 7 SEM images of high entropy alloys in 3.5%NaCl(a), (b), 5%NaOH((c), (d)) and 0.5 mol/L H_2SO_4 ((e), (f)) solutions: (a), (c), (e) FeCrNiCoCu; (b), (d), (f) FeCrNiCoMn

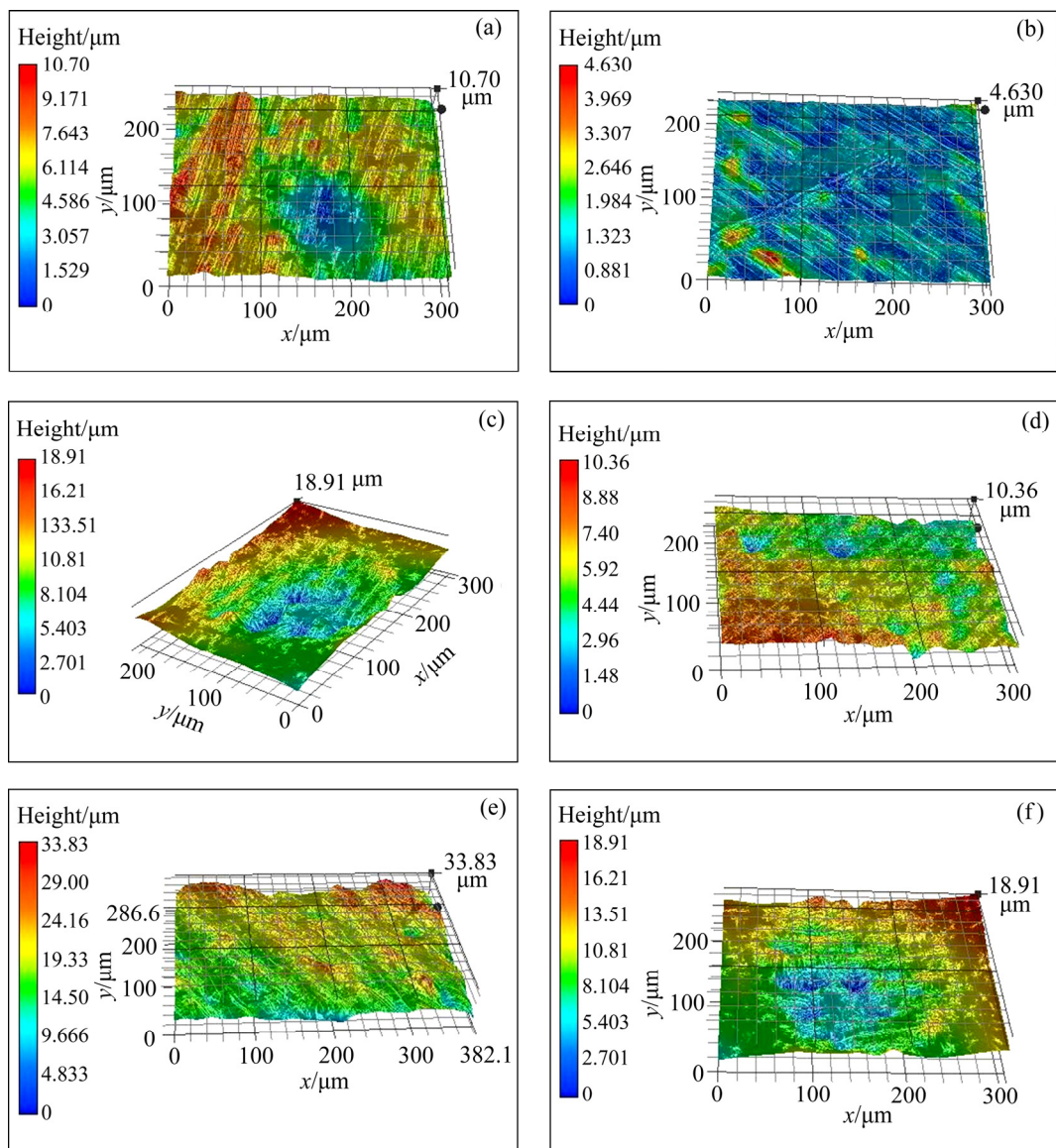


图 8 高熵合金在 3.5%NaCl, 5%NaOH 和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的三维腐蚀形貌

Fig. 8 Three-dimensional corrosion morphologies of high-entropy alloys in 3.5%NaCl((a), (b)), 5%NaOH((c), (d)) and 0.5 mol/L H_2SO_4 ((e), (f)) solutions: (a), (c), (e) FeCrNiCoCu; (b), (d), (f) FeCrNiCoMn

有腐蚀坑出现,多发生在枝晶间,且枝晶间有大而深的腐蚀坑。结合三维腐蚀形貌(见图 8(a)和(b))可知,合金表面出现了大面积的腐蚀坑(蓝色部分为腐蚀坑)。因此,两种合金在盐溶液中主要以均匀腐蚀为主,其中 FeCrNiCoMn 合金的腐蚀坑较浅,耐蚀性较好。由图 7(c)和(d)可见,两种高熵合金在 5%NaOH 溶液中的腐蚀迹象不明显,仅出现了一些较小的腐蚀坑以及腐蚀斑,表面存在较为稳定的膜层。结合三维腐蚀形貌(见图 8(c)和(d))可知,合金表面腐蚀坑较少且深度较浅。两种合金在碱溶液中耐蚀性较好,腐蚀以点蚀为主。由图 7(e)和(f)可见,两种高熵合金在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中表面有明显的点蚀坑出现,结合三维腐蚀形貌(见图 8(e)和(f))可知,点蚀坑的深度较深,合金

在酸溶液中的耐蚀性较差,主要腐蚀机制为氢的去极化引起的点蚀^[21]。FeCrNiCoMn 的点蚀坑较浅,耐蚀性较好。综上所述,FeCrNiCoMn 高熵合金的表面腐蚀状况较轻,FeCrNiCoCu 合金腐蚀情况严重,二者在酸性环境下耐蚀性不强。

2.5 元素对高熵合金的耐蚀性影响

从不同元素对合金耐蚀性的影响分析,FeCrNiCoMn 高熵合金在三种溶液中的耐蚀性要优于 FeCrNiCoCu。图 9 所示为含 Cu 高熵合金点蚀机理示意图。由于 Cu 元素的添加会使高熵合金发生元素的偏聚^[22-24]。Cu 和其他元素的混合熵相对较高,键结力弱,偏聚严重,形成如图 9(a)所示的富 Cu 区和贫 Cu

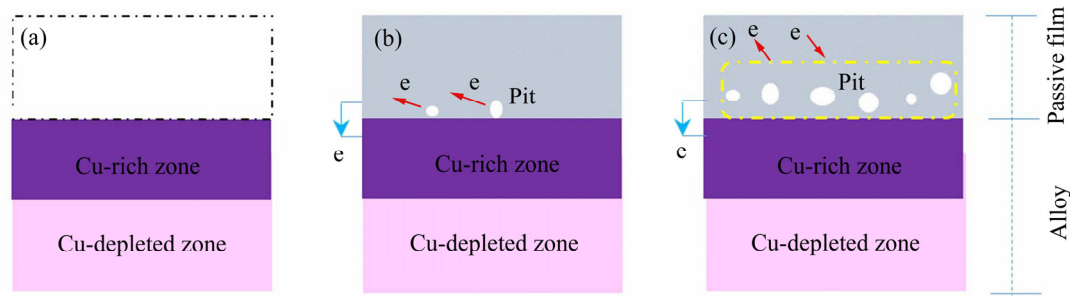


图9 含Cu高熵合金的点蚀机理图

Fig. 9 Pitting mechanism diagram of Cu high-entropy alloys: (a) Original state of passive film; (b) Pitting initiates; (c) Pitting deterioration

区。在贫Cu区其他元素含量相对较高，形成的氧化膜起到保护作用，而在富Cu区没有氧化膜的保护，腐蚀优先发生(见图9(b))。富Cu区和贫Cu区形成了活跃的原电池，加大了合金局部腐蚀的倾向(见图9(c))。因此，Cu元素的添加不利于高熵合金耐蚀性的提高。而研究表明加入适量Mn元素会对合金的电化学性能产生影响^[25]，主要由于Mn在合金中以金属间化合物的形式存在，降低合金中耐蚀性差元素含量，进而提高了合金的耐蚀性^[26]。因此，在制备FeCrNiCo高熵合金时，Mn元素有利于高熵合金耐蚀性的提高。

3 结论

1) FeCrNiCoCu及FeCrNiCoMn高熵合金只存在单一的FCC结构。FeCrNiCoMn态密度达到最大值时对应的能量较低，结构更稳定，耐蚀倾向性更好。

2) 在中性、碱性和酸性介质中FeCrNiCoMn高熵合金的耐蚀性均优于FeCrNiCoCu。在3.5%NaCl溶液中的腐蚀主要为均匀腐蚀，而在5%NaOH及0.5 mol/L H₂SO₄溶液中腐蚀机制主要为点蚀。

3) FeCrNiCoCu高熵合金中Cu元素的存在会引起元素偏聚，降低合金的耐蚀性。FeCrNiCoMn高熵合金中Mn元素以金属间化合物的形式存在，降低合金中耐蚀性差元素含量，合金的耐蚀性提高。

REFERENCES

[1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, GAN J Y, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*,

2004, 6(5): 299–303.

- [2] LIN C M, TSAI H L, BOR H Y. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(6): 1244–1250.
- [3] LIU W H, WU Y, HE J Y, NIEH T G, LU Z P. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(7): 526–529.
- [4] 杨海欧, 尚旭亮, 王理林, 王志军, 王锦程, 林鑫. 单相CoCrFeNi高熵合金的组成元素对其在NaCl溶液中的耐蚀性能的影响[J]. *金属学报*, 2018, 54(6): 905–910.
- YANG Hai-ou, SHANG Xu-liang, WANG Li-lin, WANG Zhi-jun, WANG Jin-cheng, LIN Xin. Effect of constituent elements on the corrosion resistance of single-phase CoCrFeNi high-entropy alloys in NaCl solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(6): 905–910.
- [5] LIN C M, TSAI H L. Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy Al_{0.5}CoCrFeNi alloy[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(3): 1–294.
- [6] HSU Y J, CHIANG W C, WU J K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2005, 92(1): 112–117.
- [7] 石芸竹. Al_xCoCrFeNi系高熵合金微观组织与耐蚀性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- SHI Yun-zhu. Microstructures and corrosion-resistant properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [8] 林龙, 祝令豪, 李先宏, 张志华, 何明, 陶华龙, 徐永豪, 张战营, 曹建亮. Co掺杂4H-SiC电子结构的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(10): 2115–2119.
- LIN Long, ZHU Ling-hao, LI Xian-hong, ZHANG Zhi-hua,

- HE Ming, TAO Hua-long, XU Yong-hao, ZHANG Zhan-ying, CAO Jian-liang. First-principles calculations of electronic structures in Co doped 4H-SiC[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(10): 2115–2119.
- [9] ZHANG Wei-ran, PETER K L, ZANG Yong. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Science China Materials*, 2018, 1(2): 1–21.
- [10] 何俊阳. 合金化对 FeCoNiCr 系高熵合金组织及为学性能的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- HE Jun-yang. Alloying effects on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCr-based high entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [11] 王兰馨, 姚 山, 温 斌. 第一性原理计算 Fe 元素含量对高熵合金 AlCoCrCuFe_xNi 的影响[J]. *材料导报*, 2014, 11(28): 159–171.
- WANG Lan-xin, YAO Shan, WEN Bin. First-principle studies of AlCoCrCuFe_xNi high entropy alloys with the different mole fractions of Fe[J]. *Mater Review*, 2014, 11(28): 159–171.
- [12] 吴国浩, 郑树凯, 刘 磊. Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 852–858.
- WU Guo-hao, ZHENG Shu-kai, LIU Lei. First-principles study on Fe-S co-doped anatase TiO₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 852–858.
- [13] NONG Zhi-sheng, ZHU Jing-chuan, YU Hai-ling, LAI Zhong-hong. First principles calculation of intermetallic compounds in FeTiCoNiVCrMnCuAl system high entropy alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(6): 1437–1444.
- [14] LI Run-yue, DUAN Yong-hua. Electronic structures and thermodynamic properties of HfAl₃ in L1₂, D0₂₂ and D0₂₃ structures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016(26): 2404–2412.
- [15] 徐沛瑶, 王宇飞, 高海燕, 王 俊, 孙宝德. 合金元素对 Cu/γ-Fe 界面特性影响的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1): 39–45.
- XU Pei-yao, WANG Yu-fei, GAO Hai-yan, WANG Jun, SUN Bao-de. First-principles study of effects of alloying elements on Cu/γ-Fe interfacial properties[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 39–45.
- [16] 王 勇, 张正江, 张旭昀, 孙振旭. 基于第一性原理掺杂稀土 Ce 的 Cr13 钢组织及其抗 CO₂ 腐蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(7): 1858–1866.
- WANG Yong, ZHANG Zheng-jiang, ZHANG Xu-yun, SUN Zhen-xu. Microstructure of rare earth Ce doped Cr13 steel based on first-principles calculations and its corrosion resistance for CO₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(7): 1858–1866.
- [17] 宋春晖, 甘章华, 卢志红, 陈汉杰, 黄 峰. 具有低自腐蚀电位的 AlMgZnSnPbCuMnNi 高熵合金的制备及其电化学性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2011, 29(5): 747–752.
- SONG Chun-hui, GAN Zhang-hua, LU Zhi-hong, CHEN Han-jie, HUANG-Feng. Preparation and electrochemical properties of AlMgZnSnPbCuMnNi high entropy alloys with low free corrosion potentials[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2011, 29(5): 747–752.
- [18] CHEN Y Y, DUVA T, HUNG U D, YE H J W, SHIH H C. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—A comparison with type-304 stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(9): 2257–2279.
- [19] 李冬梅. CuCrFeNiMn 高熵合金的耐蚀性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- LI Dong-mei. Corrosion resistance of CuCrFeNiMn high entropy alloys[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [20] QIU X W, ZHANG Y P, HE L, LIU C. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 549(2): 195–199.
- [21] STEPANOV N, TIKHONOVSKY M, YURCHENKO N, ZYABKIN D, KLIMOVA M, ZHEREBTSOV S, EFIMOV A, SALISHCHEV G. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2015, 59: 8–17.
- [22] TUNG C C, YE H J W, SHUN T T, HUANG Y S, CHEN H C. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(1): 1–5.
- [23] 史一功, 张铁邦, 寇宏超, 李 健. AlCoCrFeNiCu 高熵合金的电化学腐蚀性能研究[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(18): 1–3.
- SHI Yi-gong, ZHANG Tie-bang, KOU Hong-chao, LI Jian. Study on corrosion properties of AlCoCrFeNiCu high entropy alloy in different media[J]. *Hot Working Technology*, 2011, 40(18): 1–3.
- [24] 张 敏, 张 勇, 乔珺威. 高熵合金腐蚀性能研究进展[J]. *太原理工大学学报*, 2017, 48(3): 364–370.
- ZHANG Min, ZHANG Yong, QIAO Jun-we. Recent progress in corrosion properties of high entropy alloys[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2017, 48(3): 364–370.
- [25] 黄 翠. 热循环对 Mn、Cr 元素含量不同的 A7N01 铝合金

腐蚀行为影响的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
HUANG Cui. Effect of thermal cycling on corrosion behavior of A7N01 aluminum alloy with different content of Mn and Cr elements[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong

University, 2018.

[26] REN B, LIU Z X, LI D M, SHI L. Corrosion behavior of CuCrFeNiMn high entropy alloy system in 1 M sulfuric acid solution[J]. Materials & Corrosion, 2015, 63(9): 828-834.

Microstructure and corrosion property of FeCrNiCo(Cu/Mn) high entropy alloys

WANG Yong^{1,2}, LI Ming-yu^{1,2}, SUN Li-li^{1,2}, BI Feng-qin^{1,2}, ZHANG Xu-yun^{1,2}

- (1. School of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;
2. Heilongjiang Key Laboratory of Petroleum and Petrochemical Multiphase Treatment and Pollution Prevention, Daqing 163318, China)

Abstract: FeCrNiCoCu and FeCrNiCoMn high-entropy alloys were prepared by means of arc melting. The first-principles simulation and corrosion electrochemical testing methods were used to investigate the effects of Cu and Mn elements on the corrosion resistance of FeCrNiCo high-entropy alloys in 3.5%NaCl, 5%NaOH and 0.5 mol/L H₂SO₄ solutions. The results show that FeCrNiCoCu and FeCrNiCoMn high-entropy alloys both exhibit single FCC structure. When the density of states of FeCrNiCoMn reaches its maximum, the corresponding energy is lower, the structure is more stable and the corrosion resistance tendency is decreased. The corrosion resistance of FeCrNiCoMn high entropy alloy in three solutions is higher than that of FeCrNiCoCu. The main reason is that the presence of Cu can aggravate element segregation and reduce the corrosion resistance of the alloy. However, Mn element exists in the form of an intermetallic compound, which reduces the content of poor corrosion resistance elements in the alloy, and the corrosion resistance of the alloy is improved.

Key words: high entropy alloy; corrosion; alloying elements; first principle

Foundation item: Project(LH2019E021) supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China

Received date: 2018-12-21; **Accepted date:** 2019-05-30

Corresponding author: SUN Li-li; Tel: +86-459-6504854; E-mail: sunliliwy@163.com

(编辑 何学锋)