

# AlCoCrFeNi 高熵合金铸态与退火态的耐蚀性

蒋淑英, 林志峰, 孙永兴

(中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

**摘要:** 采用真空电弧熔炼法熔炼出 AlCoCrFeNi 高熵合金, 并在 600、800、1000 °C 下进行真空退火处理。利用 XRD、SEM、EDS 和电化学腐蚀试验对合金退火前后的微观组织以及在 3.5% 的 NaCl 溶液、0.5 mol/L 的 NaOH 溶液、0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性进行了研究。组织分析表明, 合金在铸态和 3 种温度下退火态组织均没有复杂结构的脆性金属间化合物生成; 在铸态和 600、800 °C 退火后合金均由简单的 bcc 结构构成, 呈树枝晶形态; 在 1000 °C 退火后, 树枝晶消失, 微观组织转变为短棒状的 fcc 析出相和 bcc 基体交替排列; 在铸态及 3 种温度的退火态下, Co、Fe、Ni 分布较均匀, Cr、Al 存在一定的偏析, Al 在铸态偏析最严重, Cr 在 800 °C 退火态偏析最严重。电化学腐蚀试验结果表明, 铸态和 3 种温度退火态的 AlCoCrFeNi 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液和 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中的耐蚀性优良; 在 3.5% 的 NaCl 溶液中 1000 °C 退火态的合金耐蚀性最好; 在 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中, 4 种状态的合金耐蚀性相差不大; 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 4 种状态的合金都发生了钝化现象, 1000 °C 退火态维钝电流密度最小, 破钝电位最高, 耐蚀性最好。

**关键词:** AlCoCrFeNi 高熵合金; 退火; 微观组织; 耐蚀性

**中图分类号:** TG132

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)10-3191-06

中国台湾学者叶均蔚于 1995 年率先提出了多主元系高熵合金的概念<sup>[1]</sup>, 开创了合金发展的全新设计理念。所谓高熵合金即合金中主要元素种类大于 5 但不超过 13, 每种元素的含量在 5 at%~35 at%之间<sup>[2]</sup>。合金主元增多产生的高熵效应, 抑制了具有复杂晶体结构的脆性金属间化合物的产生, 使晶体易于形成简单体心或简单面心结构, 并可能伴有非晶以及纳米晶粒的产生<sup>[3]</sup>。通过合金成分优化设计可以使高熵合金在性能上比传统合金具有更大的优势, 例如高硬度、高强度、耐高温氧化、耐腐蚀<sup>[4-6]</sup>等。因此高熵合金被认为是具有巨大发展潜力的合金体系, 对高熵合金进行研究, 促进高熵合金的发展, 对合金材料的革新具有重大的现实意义。

Zhou 等<sup>[7]</sup>研究了 AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> 合金系统的压缩力学性质。该合金系统主要由体心立方固溶体构成, 综合力学性能优良, 特别是 AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 合金, 压缩屈服强度高达 2.26 GPa, 压缩塑性达到 23%; 谢红波等<sup>[8,9]</sup>研究了 Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 AlFeCrCoCu<sub>x</sub> 高熵合金组织、耐磨性以及高温氧化性的影响。发现 Ti 的加入提升了合金的整体硬度, 使合金具有优良的耐磨性能和很强的抗回火软化的性能, AlFeCrCoCu

合金的抗高温氧化性能最好, 而第 6 元素的添加对合金的抗高温氧化性能不利。牛雪莲等<sup>[10]</sup>研究 Al<sub>x</sub>FeCoCrNiCu(x=0.25, 0.5, 1.0)高熵合金系在 1 mol/L NaCl 溶液、0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的耐蚀性, 发现其耐蚀性优于 304 不锈钢。Chen 等<sup>[11]</sup>比较 Cu<sub>0.5</sub>NiAlCoCrFeSi 高熵合金和 304 不锈钢在不同浓度的 NaCl 溶液, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液以及二者的混合溶液中的室温电化学腐蚀行为, 发现 Cu<sub>0.5</sub>NiAlCoCrFeSi 高熵合金比 304 不锈钢具有更好的耐均匀腐蚀能力, 但在含 Cl<sup>-</sup>的介质中, 两者耐点蚀的能力都较差。Liu 等<sup>[12]</sup>研究了不同 Al 含量的 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵合金在超临界水中的腐蚀行为, 发现与 HR3C 耐热钢相比, Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵合金在超临界水中具有更好的耐腐蚀性能。

在元素周期表中, Co、Cr、Fe、Ni 同属第四周期过渡族元素, 具有相近的原子半径和电负性, 容易形成简单固溶体结构; 同时, Co 元素具有很好的高温性能, Cr 元素和 Ni 元素可以提高合金的抗腐蚀性, Fe 元素可以增加混合熵值, 使结构趋于均一稳定; Al 是价格相对便宜的轻金属元素, 具有较大的原子半径, 固溶后可以起到很好的固溶强化效应。此

收稿日期: 2017-10-11

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2016EMM22)

作者简介: 蒋淑英, 女, 1974 年生, 博士, 副教授, 中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580, 电话: 0532-86988525, E-mail: jysjy1225@163.com

外, Al 容易使合金表面生成致密的氧化膜, 进一步提高合金的耐蚀性。因此本研究选择 Al、Co、Cr、Fe、Ni 5 种元素等摩尔配比, 通过 WK-I 非自耗真空电弧熔炼炉制备出 AlCoCrFeNi 高熵合金, 并在不同温度下进行真空退火热处理, 研究 AlCoCrFeNi 高熵合金铸态和不同温度退火态的微观组织和在酸、碱、盐中的耐腐蚀性能。

## 1 实验

实验中所用的原料是纯度为 99.9%~99.99% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni 金属粉末, 按等摩尔比配置, 充分搅拌均匀, 利用 769YP-40 粉末压片机加压到 20 MPa 压制成片状, 待熔炼。将高纯氩气通入 WK-I 型非自耗真空电弧熔炼炉中进行保护, 反复熔炼试样 5 次, 保证成分均匀。试样分为 4 组, 1 组为铸态, 其余 3 组分别进行 600、800、1000 °C 退火处理, 保温时间为 10 h, 随炉冷却。

利用 XRD、SEM 和 EDS 对 AlCoCrFeNi 合金铸态和退火态的微观组织, 相结构和成分进行分析, XRD 扫描范围为 10°~100°, 每个试样扫描所需时间为 10 min。

利用 CS310-电化学工作站采用三电极体系进行电化学腐蚀试验。Corr Test 软件用于测量控制和数据分析。试验中所用的酸、碱、盐溶液分别为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液、0.5 mol/L NaOH 溶液、3.5% NaCl 溶液, 均用分析纯试剂经蒸馏水配置而成。AlCoCrFeNi 高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀采用的参比电极是汞/甘汞电极-饱和 KCl 电极, 在 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中腐蚀采用的参比电极是氧化汞, 在 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀采用的参比电极是硫酸亚汞。工作电极是合金试样, 同时采用较大面积的辅助电极(Pt 白金片制成), 以减少溶液欧姆阻抗对试验结果的干扰。使工作电极与参比电极靠近, 将试样、参比电极、辅助电极连接好导线后, 用保鲜膜将烧杯瓶口与塞子连接处密封, 然后开始进行电化学腐蚀试验, 在开路电位稳定后开始测量极化曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观组织分析

AlCoCrFeNi 合金在铸态和不同温度退火态的 XRD 图谱如图 1 所示。

通过对 XRD 图谱的对比分析发现, 在铸态和 600、800 °C 退火态, 合金均由单相 bcc 结构固溶体组成; 而 1000 °C 退火态, 合金除了 bcc 相外, 还出现了 fcc 相。合金在热处理过程中, 温度越高, 合金混乱度越大,

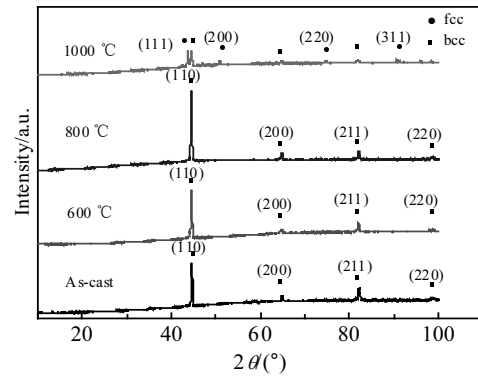


图 1 AlCoCrFeNi 合金在不同状态下的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of AlCoCrFeNi alloys in different states

熵值越高。由于高熵效应抑制了金属间化合物的产生, 因此, AlCoCrFeNi 合金在铸态和不同温度退火态均没有复杂结构的金属间化合物出现。

图 2 为 AlCoCrFeNi 合金在铸态和不同温度退火态的扫描电镜微观组织形貌。从图 2 中可以看到, 合金在铸态、600 和 800 °C 退火态下都有清晰的原等轴晶晶界, 原等轴晶晶内又分布着树枝晶, 随着退火温度的升高, 晶内树枝晶更加发达; 此外, 在晶内和晶界弥散分布着少量的极细小的白色纳米颗粒相, 因含量极少且分散, XRD 未检测出来。1000 °C 退火态下, 原等轴晶晶内树枝晶消失, 在基体上析出了 3~5 μm 的短棒状新相, 结合 XRD 图谱可以推断短棒状新相为 fcc 相, 合金组织由 bcc+fcc 构成。

为了进一步了解 AlCoCrFeNi 合金在铸态和不同退火态的组织结构转变, 利用 EDS 分别在原等轴晶晶界(GB)、树枝晶晶内(DR)、树枝晶晶间(ID)、1000 °C 退火态的基体(Matrix)和短棒状析出相(RM)做点成分分析, 分析位置如图 2 所示, 分析结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 铸态下 Co、Cr、Fe、Ni 在晶界(GB)、枝晶(DR)和枝晶间(ID)分布相对均匀; Al 元素在晶界和枝晶间略有降低, 在树枝晶内存在一定的偏聚。600 °C 退火态 Al 元素的偏聚得到改善, 但出现了 Cr 元素的偏聚, Cr 元素在枝晶间的含量明显少于晶界和树枝晶内。800 °C 退火态 Cr 元素在枝晶间的含量仅有 9.54 at%, 枝晶间贫 Cr 进一步加剧。1000 °C 退火态新析出的短棒状物相中 Co、Cr、Fe 含量较基体略高, Ni 略有降低, Al 降低较多。文献[13]指出, Al 含量降低有利于 fcc 相的生成, 进一步明确短棒状物为 fcc 相。

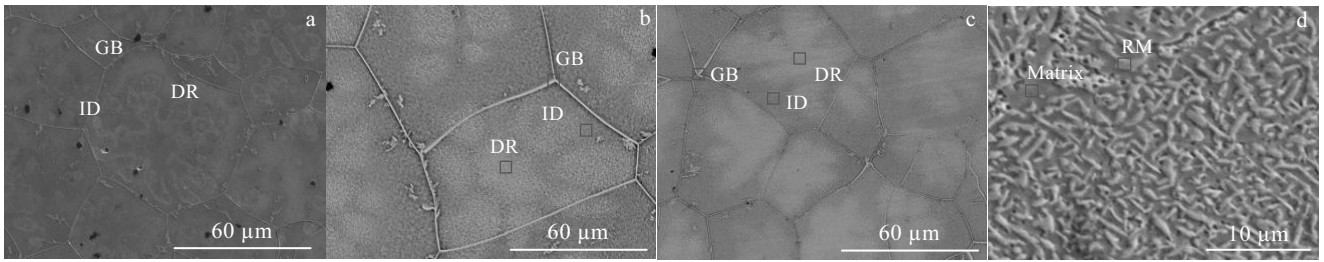


图 2 AlCoCrFeNi 合金在不同状态下的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of AlCoCrFeNi alloy in different states: (a) as-cast, (b) 600 °C, (c) 800 °C, and (d) 1000 °C

表 1 图 2 中 AlCoCrFeNi 合金在不同位置 and 不同状态下的元素分布

Table 1 Elements distribution of different positions for AlCoCrFeNi alloy in different states in Fig.2 (at%)

State	Element	Co	Cr	Fe	Ni	Al
	Normal	20	20	20	20	20
As-cast	GB	21.16	22.43	20.82	19.89	15.69
	DR	20.44	18.17	19.41	21.96	20.41
	ID	20.02	21.31	20.52	20.30	17.84
600 °C	GB	21.82	23.21	19.76	25.69	21.32
	DR	20.75	20.08	18.09	23.93	23.15
	ID	21.60	16.25	20.59	22.57	18.95
800 °C	GB	23.50	27.69	22.94	23.19	16.7
	DR	21.14	32.00	19.37	22.82	20.89
	ID	23.19	9.54	21.34	27.75	23.02
1000 °C	RM	20.74	21.63	21.67	19.07	16.89
	Matrix	19.84	19.96	19.66	21.19	19.33

结合 XRD、SEM 和 EDS 分析结果, 可以得出 AlCoCrFeNi 高熵合金在凝固过程中首先形成简单晶体结构的固溶体并以等轴晶形态生长。由于 Al 原子半径比其他原子大, 造成晶格产生较大的畸变能, 晶格极不稳定。随着温度的降低, Al 的固溶度降低, 从固溶体中析出并偏聚, 一部分 Al 与其它原子形成极少量的富 Al 纳米级颗粒, 造成晶界和枝晶间 Al 含量的减少, 也使原等轴晶晶内出现树枝晶的形态。退火过程中, 原子的扩散激活能增大, Al 元素产生回溶, 偏析程度降低。因为 Cr 元素和其他元素的混合焓比其他元素之间的混合焓都较正<sup>[14]</sup>, 因此与其它元素结合不稳定, 在退火温度下发生扩散偏聚, 导致 Cr 元素在枝晶富集, 在枝晶间贫化。但在 800 °C 及以下温度, Cr 的偏聚还不足以引起相变, 因此, 600 和 800 °C 退火时, 合金的相结构并没改变, 只是树枝晶越来越发达; 但当退火温度达到 1000 °C 时, Cr 的偏聚已经不能使单一的 bcc 结构稳定, 此时引起相变发生, 生成富 Cr

新相, 即短棒状 fcc 相, 因为高熵效应的抑制, 短棒状 fcc 相细小而密集, 使合金形成了 bcc 和 fcc 交替相间排列的结构特征。

### 2.2 AlCoCrFeNi 合金在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性

图 3 是铸态及不同温度退火态的 AlCoCrFeNi 高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。可以看出, 合金在铸态及不同温度退火态下都没有明显的钝化现象。用塔菲尔直线外推与腐蚀电位相交得到合金的自腐蚀电流密度 ( $i_{corr}$ )、自腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 及自腐蚀速率 ( $v_{corr}$ ), 如表 2 所示。从表 2 可以看出, 合金在 800 °C 退火态下自腐蚀电位最低, 说明其具有优先腐蚀的倾向, 且其自腐蚀电流密度和自腐蚀速率最高, 说明其耐蚀性最差; 合金在 1000 °C 退火态下, 自腐蚀电位最高, 自腐蚀电流密度和自腐蚀速率最小, 表明其耐蚀性最好。合金在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性由高到低依次为: 1000 °C 退火态、铸态、600 °C 退火态、800 °C 退火态。从表 1 的能谱分析数据可以看出, 合金在不同的状态下成分变化比较大的元素为 Al 元素和 Cr 元素, Cr 元素的偏析程度由重到轻分别为: 800 °C 退火态、600 °C 退火态、铸态和 1000 °C 退火态, Al 元素的偏析程度由重到轻分别为: 铸态、800 °C 退火态、1000 °C 退火态和 600 °C 退火态。显然, 不同状态的合金耐蚀性与 Cr 元素的偏析程度一致, 因此在 3.5%NaCl 溶液中, AlCoCrFeNi 合金的耐蚀性主要取决于 Cr 元素的含量与分布。由文献[15]可知, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位为 -0.249 V, 自腐蚀电流密度为  $3.228 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ , 与 AlCoCrFeNi 高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀参数相比, 其耐蚀性比 600、800 °C 退火态的 AlCoCrFeNi 高熵合金好, 但是比铸态及 1000 °C 退火态 AlCoCrFeNi 高熵合金的耐蚀性差。从表 1 的成分分布来看, 600、800 °C 退火态下 Cr 元素在枝晶间的含量都低于 18%, 而在铸态和 1000 °C 退火态下 Cr 元素分布比较均匀, 在各个区域的含量均在 18% 以上。

因此造成在 3.5%NaCl 溶液中，铸态和 1000 °C 退火态的 AlCoCrFeNi 高熵合金的耐蚀性比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢好，而 600 和 800 °C 退火态比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢差，进一步证明 AlCoCrFeNi 合金抗 Cl<sup>-</sup> 离子腐蚀的能力主要取决于 Cr 元素的含量与分布。根据中国金属耐蚀性的四级标准，铸态和不同温度退火态下的 AlCoCrFeNi 高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性均达到优良级别。

2.3 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性

铸态及不同温度退火态的 AlCoCrFeNi 高熵合金在 0.5 mol/L NaOH 溶液中的极化曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出，合金在铸态及不同温度退火态下都没有明显的钝化现象发生。根据塔菲尔直线外推得到的各试样的腐蚀参数如表 3 所示。从表 3 可以看出，铸态及不同温度退火态的合金在 0.5 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性相差不大，自腐蚀电流密度和自腐蚀速率都在同 1 个数量级，且数值都很小，根据中国金属耐蚀性的四级标准，均达到优良级别，说明合金在铸态和不同温度退火态下对 NaOH 碱溶液都有很好的耐蚀性。从表 1 的成分分析可以看出，铸态和退火

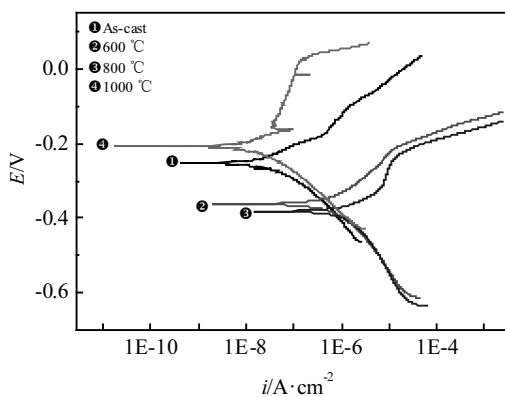


图 3 AlCoCrFeNi 合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.3 Polarization curves of AlCoCrFeNi alloy in 3.5% NaCl solution

表 2 AlCoCrFeNi 合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀参数  
Table 2 Corrosion parameters of AlCoCrFeNi alloy in 3.5% NaCl solution

State	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/\times 10^{-7} A \cdot cm^{-2}$	$v_{corr}/\times 10^{-3} mm \cdot a^{-1}$
As-cast	-0.25	0.125	0.136
600 °C	-0.36	2.25	2.456
800 °C	-0.38	4.98	5.44
1000 °C	-0.21	0.0626	0.068

态虽然 Cr、Al 有一定偏析，但各区域 Cr、Al 的总平均含量相差不大，说明在 NaOH 碱溶液中，Cr、Al 对合金耐蚀性的影响水平接近，退火处理对合金在 NaOH 碱溶液中的耐蚀性影响不大。因此当 AlCoCrFeNi 合金在碱溶液环境下使用时，主要考虑退火处理对力学性能的影响。

2.4 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性

图 5 是铸态及不同温度退火态 AlCoCrFeNi 高熵合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线。各试样的腐蚀参数如表 4 所示。

从图 5 可以看出，在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中，铸态及不同温度退火态的 AlCoCrFeNi 合金均出现了明显的活化-钝化现象，活化区都很窄，说明铸态及不同温度退火态的 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中都能很快钝化，生成致密的氧化膜。从表 4 可以看出，合金在 1000 °C 退火态的自腐蚀电位最高，自腐蚀电流密度比其它 3 种状态小了 2 个数量级；合金在 800 °C 退火态的自腐蚀电位最低，自腐蚀电流密度最大。从自腐蚀电位和自腐蚀电流密度来看，合金在

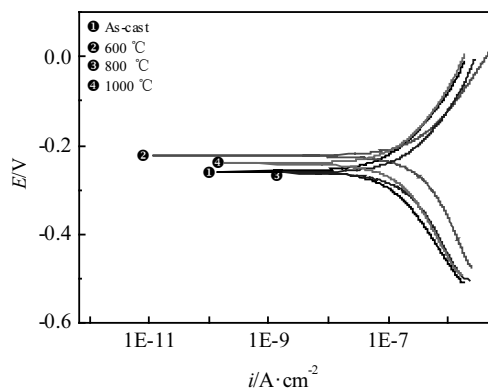


图 4 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L NaOH 溶液中的极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of AlCoCrFeNi alloy in 0.5 mol/L NaOH solution

表 3 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀参数  
Table 3 Corrosion parameters of AlCoCrFeNi alloy in 0.5 mol/L NaOH solution

State	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/\times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$	$v_{corr}/\times 10^{-4} mm \cdot a^{-1}$
As-cast	-0.26	1.60	1.74
600 °C	-0.22	5.30	6.78
800 °C	-0.26	2.68	2.93
1000 °C	-0.24	2.06	2.25

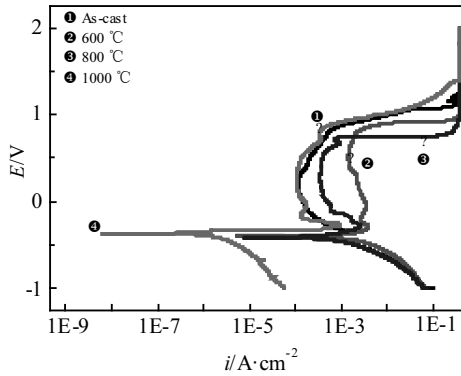


图 5 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线  
Fig.5 Polarization curves of AlCoCrFeNi alloy in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

表 4 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀参数  
Table 4 Corrosion parameters of AlCoCrFeNi alloy in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

State	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$	$E_b/V$	$i_p/\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$
As-cast	-0.41	5.46	0.72	1.16
600 °C	-0.40	1.37	0.71	14.9
800 °C	-0.42	6.01	0.62	3.32
1000 °C	-0.37	0.0136	0.76	1.08

0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性由高到低依次为: 1000 °C 退火态、600 °C 退火态、铸态、800 °C 退火态。从表 1 的成分分布看, 1000 °C 退火态 Cr 元素分布最均匀, 其次是铸态, 800 °C 退火态 Cr 元素偏析最严重, 但从耐蚀性看, Cr 元素偏析较重的 600 °C 退火态却比 Cr 元素偏析较轻的铸态好。因此, AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性不仅取决于 Cr 元素的含量与分布, 同时也跟 Al 元素的含量与分布有关, 600 °C 退火态虽然 Cr 元素有一定偏析, 但 Al 的分布却相对均匀, 而铸态下虽然 Cr 的分布比较均匀, 但 Al 的偏析却最严重, 所以钝化之前 600 °C 退火态在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性比铸态好。从钝化之后的状态看, 1000 °C 退火态维钝电流密度 ( $i_p$ ) 最小, 破钝电位 ( $E_b$ ) 最高, 耐蚀性最好, 这是因为 1000 °C 退火态 Cr、Al 分布最均匀, 钝化膜不存在薄弱区域; 另一方面, 铸态比 600 °C 退火态破钝电位略高, 且铸态的维钝电流密度要小, 所以铸态的耐蚀性要好于 600 °C 退火态, 这跟从自腐蚀参数得出的结论相反。600 °C 退火态 Cr 的偏析比铸态严重, Al 的偏析比铸态轻, 但贫 Cr 区和贫 Al 区都在枝晶间区域, 导致这一区域容易破钝且维钝电流大; 800 °C 退火态破钝电位最低, 但维钝电流密度却比 600 °C 退火态小, 800 °C

退火态枝晶间贫 Cr 严重 (9.54 at%), 但 Al 含量却很高 (23.02 at%), 600 °C 退火态枝晶间 Cr、Al 元素含量分别为 16.25 at% 和 18.95 at%, 都有一定的贫化, 说明贫 Cr 的钝化膜容易破钝, 而既贫 Al 又贫 Cr 的钝化膜则需要更高的维钝电流密度。

### 3 结 论

1) 铸态及 600、800 °C 退火态的 AlCoCrFeNi 高熵合金微观组织由 bcc 单相固溶体组成, 呈树枝晶形态; 1000 °C 退火态树枝晶消失, 微观组织转变为 bcc+fcc, 由短棒状的 fcc 固溶体析出相和 bcc 固溶体基体交替排列分布。

2) 在铸态及退火态下, Co、Fe、Ni 分布较均匀, Cr、Al 存在一定的偏析。Al 在铸态偏析最严重, Cr 在 800 °C 退火态偏析最严重。

3) 铸态和 3 种温度退火态的 AlCoCrFeNi 合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性均为优良, 耐蚀性由高到低依次为: 1000 °C 退火态、铸态、600 °C 退火态、800 °C 退火态, 合金的耐蚀性主要取决于 Cr 元素的含量与分布。

4) 铸态和 3 种温度退火态的 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L NaOH 溶液中都具有优良的耐蚀性, 且耐蚀性相差不大。

5) 铸态和 3 种温度退火态的 AlCoCrFeNi 合金在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中都发生了钝化现象。1000 °C 退火态维钝电流密度最小, 破钝电位最高, 耐蚀性最好。

### 参考文献 References

[1] Ranganathan S. *Current Science*[J], 2003, 85(10): 1404  
 [2] Yeh J W. *Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University*[J], 2011, 27: 1  
 [3] Yeh J W, Chen S K, Lin S J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299  
 [4] Yu Y, Liu W M, Zhang T B et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45A: 201  
 [5] Qiu Xingwu(邱星武). *Advanced Materials Industry(新材料产业)*[J], 2014(9): 53  
 [6] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏). *Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)*[J], 2012, 40(1): 44  
 [7] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L et al. *Appl Phys Lett*[J], 2007, 90(18): 260  
 [8] Xie Hongbo(谢红波), Liu Guizhong(刘贵仲), Guo Jingjie(郭景杰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属*

- 材料与工程[J], 2016, 45(1): 145
- [9] Xie Hongbo(谢红波), Liu Guizhong(刘贵仲), Guo Jingjie(郭景杰). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(1): 103
- [10] Niu Xuelian(牛雪莲), Wang Lijiu(王立久), Sun Dan(孙丹) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(4): 532
- [11] Chen Y Y, Duval T, Hung U D *et al.* *Corros Sci*[J], 2005, 47: 2257
- [12] Liu Y, Cheng C, Shang J *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2015, 25(4): 1341
- [13] Tong C J, Chen M R, Yeh J W. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2005, 36(5): 1263
- [14] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46: 2817
- [15] Shi Yigong(史一功), Zhang Tiebang(张铁邦), Kou Hongchao(寇宏超) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2011, 40(18): 1

## Corrosion Resistance of As-cast and Annealed AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys

Jiang Shuying, Lin Zhifeng, Sun Yongxing

(China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, China)

**Abstract:** AlCoCrFeNi high-entropy alloy was prepared by a vacuum arc melting furnace and annealed at 600, 800 and 1000 °C for 10 h. The microstructure of the alloys before and after annealing and their corrosion resistance in 3.5% NaCl solution, 0.5 mol/L NaOH solution and 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution were studied using XRD, SEM, EDS and electrochemical corrosion tests. The microstructure analysis shows that there are no complex intermetallic compounds in the as-cast and annealed states; the alloys in as-cast and 600 and 800 °C annealing states are composed of simple bcc crystal structure with dendritic structure. In 1000 °C annealing state, the dendritic structures disappear, the alloy consists of bcc+fcc, and the short rod-like fcc precipitate phase and bcc matrix arrange alternately; in the as-cast and three temperature annealing states, Co, Fe and Ni are uniformly distributed, and Cr, Al have a certain segregation; the Al segregation in the as-cast alloy is the most serious, and the Cr segregation in 800 °C annealing state is the most serious. Electrochemical corrosion tests show that the as-cast and three temperatures annealed AlCoCrFeNi alloys have excellent corrosion resistance in 3.5% NaCl solution and 0.5 mol/L NaOH solution. In 3.5% NaCl solution, the 1000 °C annealed alloy has the best corrosion resistance; in 0.5 mol/L NaOH solution, the alloys of the four states have similar corrosion resistance; in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, the alloys of the four states are passivated, and the 1000 °C annealed alloy has the minimum maintaining passivity current density and the highest break blunt potential, and its corrosion resistance is also the best.

**Key words:** AlCoCrFeNi high-entropy alloy; annealing; microstructure; corrosion resistance

---

Corresponding author: Jiang Shuying, Ph. D., Associate Professor, School of Electromechanical Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, P. R. China, Tel: 0086-532-86988525, E-mail: jsyjsy1225@163.com