

高熵合金中元素配比对硬度和耐腐蚀性的影响

李峰超 陈俊安 杨春艳

陕西省咸阳市兴平市陕西柴油机重工有限公司 陕西兴平 713105

摘要: 高熵合金作为一种新兴的多主元合金材料,因其独特的物理化学性质在多个领域展现出巨大应用潜力。研究首先介绍了高熵合金的基本定义及其显著特点,包括高熵效应、晶格畸变和缓慢扩散等,并概述了其在航空航天、生物医学及能源等多个领域的广泛应用。接着,探讨了不同制备方法对高熵合金性能的影响。基于此背景,论文重点分析了元素配比对高熵合金硬度和耐腐蚀性的作用机制。通过对比多种硬度测试手段,揭示了特定元素比例变化如何影响材料硬度值,同时提出了可能的微观结构解释。类似地,在耐腐蚀性方面,采用电化学腐蚀实验等方法评估了不同成分组合下合金抗腐蚀能力的变化趋势,并讨论了相关机理。研究表明,合理调整高熵合金中各元素含量可以有效提升其力学性能与环境适应性,为该材料进一步开发提供了理论依据和技术支持。

关键词: 元素配比; 硬度; 耐腐蚀性

一、高熵合金概述

1. 高熵合金的定义与特点

高熵合金是一种新兴的多主元合金材料,其概念首次由Yeh等人在2004年提出。与传统合金不同,高熵合金通常包含五种或更多种主要元素,且每种元素的摩尔比大致相等。这种独特的组成方式打破了传统合金以一种元素为主、其他元素为辅的设计理念。具体而言,高熵合金中的各主要元素含量通常在5%到35%之间,没有一种元素占据绝对主导地位。高熵合金的设计原理基于四个核心效应:高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应以及鸡尾酒效应^[5]。

高熵合金作为一种新兴材料,具有诸多独特特点。从微观结构来看,高熵合金通常由多种主元元素组成,每种元素的摩尔比相近,这与传统合金中一种或两种主要元素为主、其他为辅的情况截然不同。这种多主元设计使得高熵合金在晶格畸变效应上表现得尤为显著,从而导致了其独特的物理和化学性质。

2. 高熵合金的应用领域

高熵合金因其独特的性能,在多个领域展现出了广阔的应用前景。航空航天领域,高熵合金的高强度、耐高温及抗腐蚀特性使其成为制造航空发动机部件的理想材料。例如,涡轮叶片和燃烧室等关键部件在极端工作环境下需要具备良好的热稳定性和抗氧化性,高熵合金能够满足这些要求。在汽车工业中,高熵合金同样具有重要的应用价值。通过减轻车身重量并提高结构强度,可以显著提升车辆的安全性和燃油效率。此外,由于其

优异的耐磨性和抗疲劳性能,高熵合金也被广泛应用于制造高性能刹车盘和其他传动系统组件。

3. 高熵合金的制备方法

高熵合金的制备方法多样,主要可以分为传统冶金法和现代先进制备技术两大类。传统冶金法主要包括电弧熔炼、感应熔炼以及真空熔炼等。其中,电弧熔炼由于其操作简便且能有效避免元素挥发,成为实验室中最常用的制备手段之一。通过控制电弧强度及熔炼时间,可以实现对合金成分均匀性的良好调控。相比之下,感应熔炼则更适用于大规模生产,能够提供更加稳定的温度场,有助于提高材料的一致性。而真空熔炼则能在无氧环境下进行,有利于减少杂质含量,提升合金纯净度。

二、元素配比对高熵合金硬度的影响

1. 硬度测试方法

硬度测试是评估材料机械性能的重要手段之一,对于高熵合金而言,准确的硬度测量不仅能够反映其力学行为,还能为后续的应用研究提供关键数据支持。常见的硬度测试方法主要包括布氏硬度、洛氏硬度、维氏硬度以及纳米压痕技术等。

布氏硬度测试通常用于较软的金属材料,通过将一定直径的钢球在规定的试验力作用下压入试样表面,保持一段时间后卸载,根据压痕直径来计算硬度值。尽管这种方法适用于较大范围的材料,但对于高熵合金这类具有较高硬度特性的材料来说,可能无法得到理想的测量结果。

2. 不同元素对比对硬度的影响

元素对比对高熵合金硬度的影响是一个复杂而重要的研究领域。不同元素之间的比例变化可以显著改变高熵合金的微观结构,进而影响其机械性能,尤其是硬度。研究表明,当高熵合金中的主要组成元素为过渡金属时,通过调整这些元素的比例,可以获得具有优异硬度特性的材料。

在讨论具体影响之前,需要明确的是,高熵合金硬度的变化通常与固溶强化、晶界强化以及位错密度等因素密切相关。其中,固溶强化是指由于不同尺寸和电负性的原子随机分布于基体中所引起的晶格畸变效应,这种效应能够阻碍位错运动,从而提高材料的硬度。对于特定类型的高熵合金而言,随着某一元素含量增加,如果该元素与基体元素之间存在较大尺寸差异,则会增强固溶强化效果,导致整体硬度上升;反之亦然。

3. 影响硬度变化的可能机制

高熵合金的硬度变化机制涉及多个方面,主要包括固溶强化、晶界强化、位错强化以及相变强化等。固溶强化是由于合金中存在多种元素,这些元素原子半径不同,导致晶格畸变,从而阻碍位错运动,提高材料硬度。具体而言,当不同尺寸的原子随机分布于晶格中时,会产生局部应力场,这种应力场能够有效地钉扎位错,使得位错难以移动,进而增加了材料的硬度。此外,多主元合金中的大量合金元素还会形成复杂的化学短程有序结构,进一步增强固溶强化效果。

晶界强化则主要体现在细晶强化上,即通过减小晶粒尺寸来增加材料硬度。在高熵合金中,由于成分复杂且容易形成多种相结构,这有利于细化晶粒。细化后的晶粒会增加单位体积内的晶界数量,而晶界作为位错运动的主要障碍之一,其增多自然会导致材料整体硬度上升。同时,晶界处往往富集某些特定元素或形成特殊相,这些因素也会对硬度产生影响。

三、元素对比对高熵合金耐蚀性的影响

1. 耐蚀性测试方法

耐蚀性测试方法是评估高熵合金在特定腐蚀环境中抵抗化学或电化学侵蚀能力的重要手段。这些测试可以帮助研究人员理解不同元素对比对高熵合金耐蚀性能的影响,从而为材料设计和应用提供科学依据。常见的耐蚀性测试方法包括浸泡实验、动电位极化曲线测量、交流阻抗谱分析以及盐雾试验等。

浸泡实验是一种直观且易于操作的测试方式,通常将样品置于含有腐蚀介质的溶液中一定时间后取出,通

过观察其表面变化及重量损失来判断耐蚀性。这种方法适用于初步筛选具有较好耐蚀性的材料组合,但其结果受环境因素影响较大,可能无法全面反映实际使用条件下的腐蚀行为。

动电位极化曲线测量能够更准确地表征材料在特定电解质中的腐蚀倾向与速率。实验过程中,采用三电极体系(工作电极、参比电极和辅助电极),通过改变施加于工作电极上的外加电压并记录相应电流响应,绘制出极化曲线。从该曲线上可以获得自腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 i_{corr} 等关键参数,进而计算得到材料的腐蚀速率 $v_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot M}{n \cdot F \rho}$,其中 M 代表金属摩尔质量, n 表示参与反应电子数, F 为法拉第常数, ρ 则是材料密度。此外,还可以根据阳极极化区斜率 β_a 与阴极极化区斜率 β_c 求得Tafel斜率,进一步揭示腐蚀机理。

交流阻抗谱技术则利用小幅度正弦波扰动信号作用于待测系统,并记录由此产生的稳态响应信号。通过分析复平面图上Nyquist图或Bode图特征,可以获取关于界面双电层结构、钝化膜形成情况以及局部腐蚀倾向等方面的信息。相比于传统直流方法,交流阻抗谱具有非破坏性和信息量大的优点,在研究复杂腐蚀过程时展现出独特优势。

盐雾试验模拟了海洋气候条件下高湿度、高氯离子浓度环境下材料表面发生腐蚀的现象。通过连续喷射含盐水雾至试样表面,加速腐蚀进程,以短时间内观察到长期暴露效果。此方法特别适合于评价涂层保护效果及裸露金属部件的耐候性能。

综合作用上述多种测试手段,可以从多个角度综合评估高熵合金在不同元素对比下的耐蚀性能,为其优化设计提供理论支持和技术指导。

2. 不同元素对比对耐蚀性的影响

元素对比对高熵合金耐蚀性的影响是研究中的一个重要方面。不同元素的种类和比例会显著影响高熵合金在各种腐蚀环境中的表现。例如,添加Cr、Al等元素可以提高合金的耐蚀性,因为这些元素能够在表面形成一层致密的氧化膜,从而阻止进一步的腐蚀反应。具体来说,Cr含量较高的高熵合金在酸性和碱性环境中均表现出较好的耐蚀性能,这是因为Cr能够与氧结合生成稳定的 Cr_2O_3 氧化层,这层氧化物具有很高的化学稳定性,能够有效防止内部金属基体受到腐蚀介质的侵蚀。

另一方面,Al作为另一种常见的合金化元素,同样可以通过形成 Al_2O_3 保护膜来增强材料的耐蚀性。然而,

过高的Al含量可能会导致合金脆性增加，因此在实际应用中需要找到一个平衡点，使得既能够保证良好的耐腐蚀性能又不至于牺牲其他机械性能。此外，Mn、Ni等元素也经常被用于调节高熵合金的耐腐蚀性。Mn的存在有助于改善某些特定条件下（如海水环境）的抗腐蚀能力；而Ni则因其优异的抗氯离子腐蚀特性而在海洋工程领域得到广泛应用。

值得注意的是，除了单一元素的作用外，多种元素之间的协同效应也是不可忽视的因素之一。通过合理设计多元素体系，可以使每种元素的优点得到充分发挥，同时弥补彼此间的不足，进而实现整体性能的最优化。比如，在FeCoNiCrMn五元系高熵合金基础上加入少量Cu或Si，不仅不会降低原有体系的耐蚀性，反而可能因新元素引入后形成的复杂相结构而进一步提升其抗腐蚀能力。

实验研究表明，随着某些关键元素比例的变化，高熵合金在模拟盐雾试验、电化学极化曲线测试以及浸泡实验等多种方法下的耐蚀性能呈现出明显差异。当Cr和Al的比例适当增加时，合金表面形成的钝化膜更加稳定且连续，从而有效抑制了点蚀的发生与发展。相反地，如果这些有益元素含量过低，则会导致材料更容易遭受局部腐蚀攻击。因此，在开发新型高熵合金材料时，必须综合考虑各组成元素及其相互作用对于最终产品耐久性的影响，以期达到最佳的应用效果。

3. 影响耐蚀性变化的可能机制

高熵合金的耐蚀性变化受多种因素影响，其中元素配比是关键因素之一。不同元素在合金中的比例直接影响其微观结构和表面性质，进而影响耐蚀性能。从热力学角度来看，合金中各元素之间的相互作用可以形成不同的相结构，这些相结构对腐蚀介质的抵抗力有所不同。例如，当合金中含有较多的Cr、Ni等元素时，这些元素倾向于形成富铬或富镍的相，这类相通常具有较高的耐蚀性。相反，如果合金中Fe、Co等元素含量较高，则形成的相可能更容易被腐蚀。

此外，合金元素之间的协同效应也会影响耐蚀性。某些元素组合可以在合金表面形成一层致密且稳定的氧化膜，这层氧化膜能够有效隔绝腐蚀介质与基体材料的接触，从而提高耐蚀性。例如，在含有Al、Si等元素的高熵合金中，这些元素容易在表面形成一层致密的氧化铝或二氧化硅保护膜，显著提高合金的耐蚀性能。然而，若元素配比不当，可能导致氧化膜不均匀或存在缺陷，反而加速腐蚀过程。

电化学行为也是理解耐蚀性变化的重要方面。不同元素配比会改变合金的电极电位，从而影响其在特定环境下的腐蚀倾向。通过电化学测试方法如动电位极化曲线和电化学阻抗谱分析，可以定量评估不同元素对比对耐蚀性的影响。一般来说，合金中加入适量的贵金属元素如Au、Pt等，可以提高其电极电位，降低腐蚀电流密度，从而增强耐蚀性。反之，过多的活泼金属元素则可能降低电极电位，增加腐蚀倾向。

微观结构特征同样不可忽视。高熵合金中元素配比的变化会导致晶粒尺寸、相分布以及第二相颗粒的数量和形态发生变化。这些微观结构特征直接影响腐蚀介质在合金表面的扩散路径和腐蚀产物的生成。细小均匀的晶粒结构和良好的第二相分布有助于提高耐蚀性，而粗大不均匀的晶粒结构和不良的第二相分布则可能成为腐蚀优先发生的部位，导致局部腐蚀加剧。

结束语

综上所述，高熵合金的耐蚀性变化机制涉及多个方面，包括热力学稳定性、表面氧化膜的形成、电化学行为以及微观结构特征。深入研究这些机制有助于优化高熵合金的元素配比，进一步提升其耐蚀性能。本研究不仅揭示了元素配比与高熵合金关键性能之间的关系，还为未来优化设计提供了理论依据。具体而言，在追求更高硬度的同时，应合理控制易导致脆化的元素比例；而在增强耐蚀性方面，则需综合考量经济性和实用性，选择性价比高的成分组合。总之，通过调整各元素相对含量来调控高熵合金性能的方法具有广阔的应用前景，值得进一步探索。未来工作中可尝试更多种类元素搭配方案，并结合先进表征技术深入探讨微观结构与宏观性质之间的联系，以期获得性能更加优异的新一代高熵合金材料。

参考文献

- [1] 马艺, 杜晓懿, 王明亮, 等. 高熵合金腐蚀行为研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(01): 49-60+123.
- [2] 李开洋, 翟蕴龙, 胡新宇, 等. 共晶高熵合金高温腐蚀的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(06): 1377-1388.
- [3] 刘畅. 电弧熔炼制备的FeCoCrNiNb_x高熵合金微观组织及耐蚀性能研究[D]. 山东大学, 2023.