DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.5168

含铜 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$ 高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损行为研究

罗一鸣[1,2],孙瑞阳[3],崔学健[1,4],牛根成[1,4],陈　禹[1,6],于　源[1,4],乔竹辉[1,4,5]

(1. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室,山东 烟台 264006;2. 哈尔滨工程大学 烟台研究院,山东 烟台 264006;3. 北京中医药大学 护理学院,北京 100029;4. 中国科学院兰州化学物理研究所 润滑材料全国重点实验室,甘肃 兰州 730000;5. 烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院,山东 烟台 264006;6. 长安大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710062)

摘　要:海洋工程用合金材料要求兼具耐磨损与耐腐蚀性能,高熵合金因综合性能优异而具有作为涂层材料的潜力,调控元素分布与相分离能够进一步优化其腐蚀磨损性能。本研究通过激光熔覆技术制备了不同 Cr 含量的 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金涂层,探讨 Cr 含量对合金微观结构、耐磨及耐腐蚀性的影响,分析腐蚀与摩擦的相互作用机制。结果表明,随着 Cr 含量的增加,Cu 元素由富 Cu 相逐渐转变为均匀固溶,Cr 的引入促进了 Cu 的溶解度提升并减少了相分离现象。所有合金均具有 FCC 和 BCC 两种晶体结构。Cr 含量的增加促进了 Cu 的溶解并减少了相分离。腐蚀磨损过程中,腐蚀显著加剧了 $Cr_{0.4}FeCr_{0.9}Cu_{0.3}$ 合金的磨损。计算结果表明,Cr0.8 合金在腐蚀磨损作用下的总损失率显著高于纯腐蚀和纯磨损的总和,表明其腐蚀与磨损的协同作用较大。与 Cr0.8 合金相比,Cr0.9 和 Cr1.0 合金的腐蚀磨损损失率较低,Cr0.9 合金能够形成稳定的钝化膜,有效平衡腐蚀与磨损的相互作用。

关键词:高熵合金;腐蚀磨损;激光熔覆;交互作用

中图分类号:TH1117.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2025)08-0800-09

Study of the Tribo-corrosion Behavior of Copper-containing $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$ High-entropy Alloys Coatings in 3.5 wt.% NaCl Solution

LUO Yiming[1,2], SUN Ruiyang[3], CUI Xuejian[1,4], NIU Gencheng[1,4], CHEN Yu[1,6], YU Yuan[1,4], QIAO Zhuhui[1,4,5]

(1. Shandong Laboratory of Advanced Materials and Green Manufacturing at Yantai, Yantai 264006, China; 2. Yantai Research Institute, Harbin Engineering University, Yantai 264006, China; 3. School of Nursing, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China; 4. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 5. Yantai Zhongke Research Institute of Advanced Materials and Green Chemical Engineering, Yantai 264006, China; 6. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Marine engineering alloys must combine wear and corrosion resistance. High-entropy alloys (HEAs), with superior overall properties, are promising coatings whose tribo-corrosion performance can be enhanced by tuning the elemental distribution and phase separation. $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$ (x=0.8, 0.9, 1.0) high-entropy alloy coatings with varying Cr contents were fabricated via laser cladding technology to investigate the effects of the Cr content on the microstructure, wear resistance, and corrosion behavior of the alloys. The results show that as the Cr content increases, the distribution of

收稿日期:2025-07-31

基金项目:山东省泰山学者项目;国家自然科学基金(52375217);山东省实验室项目(SYS202204);国家重点研发计划(2023YFB3405800)

作者简介:罗一鸣,1999 年生,博士生.主要从事高熵合金研究方面的工作.Email: yimingluo@hrbeu.edu.cn

通信作者:于　源,1987 年生,博士,副研究员.主要从事抗磨润滑金属与陶瓷研究方面的工作.Email: yuyuan@licp.cas.cn

孙瑞阳,1989 年生,讲师,研究方向为材料的生物应用性能研究及相关材料研发.Email: littlelamb2008@163.com

乔竹辉,1981 年生,博士,研究员.主要从事抗磨润滑金属与陶瓷研究方面的工作.Email: zhqiao@licp.cas.cn

引用格式:罗一鸣,孙瑞阳,崔学健,牛根成,陈禹,于源,乔竹辉.含铜 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$ 高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损行为研究[J].铸造技术,2025,46(8):800-808.

LUO Y M, SUN R Y, CUI X J, NIU G C, CHEN Y, YU Y, QIAO Z H. Study of the tribo-corrosion behavior of copper-containing $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$ high-entropy alloys coatings in 3.5 wt.% NaCl solution[J]. Foundry Technology, 2025, 46(8): 800-808.

中国知网　https://www.cnki.net

Cu transitions from a Cu-rich phase to a homogeneous solid solution, indicating that Cr enhances the solubility of Cu and reduces phase separation. XRD analysis reveals that all the alloys exhibit both FCC and BCC crystal structures. During the corrosion-wear process, corrosion significantly exacerbates the wear of the $Cr_{0.4}FeCr_{0.9}Cu_{0.3}$ alloy. The calculation results of the corrosion-wear tests reveal that the total material loss of the Cr0.8 alloy under corrosion-wear conditions was significantly greater than the sum of pure corrosion and pure wear, indicating a greater synergistic effect between corrosion and wear. Compared with that of the Cr0.8 alloy, the corrosion-wear loss rates of the Cr0.9 and Cr1.0 alloys are lower. The Cr0.9 alloy was able to form a stable passivation film, effectively balancing the interaction between corrosion and wear.

Key words: high-entropy alloys; tribo-corrosion; laser cladding; interaction

高熵合金(high-entropy alloy, HEA)定义为多元素等摩尔或近等摩尔合金[1]，与传统合金相比，高熵合金可以由更多的主要元素组成。通过多元素的随机混合，获得了更大的配置熵[2]，这使得 HEA 能够形成简单的固溶体结构，如体心立方(BCC)结构、面心立方(FCC)结构和紧密堆积六方(HCP)结构[3]。高熵合金突破了传统合金的设计理念，扩展了合金成分设计的范围，大大拓宽了合金组成设计的可能性，因其卓越的性能，如优异的耐腐蚀性、耐磨性、高疲劳强度、优良的机械性能、良好的电磁性能和辐射抗性，引起了广泛关注[4]。Zhou 等[5]开发了抗菌 $Al_{0.4}CoCrCuFeNi$ HEA，具有优于 304-Cu 不锈钢的抗菌性和机械性能，为防止某些领域(如海洋工程和医疗保健)中的微生物腐蚀提供了新的思路。Ren 等[6]设计了一种新型 HEA $Co_{0.4}FeCr_{0.9}Cu_{0.3}$，采用 BCC 和富铜 FCC 相，铜离子的高浓度释放使得合金表现出卓越的抗菌性能。Zhang 等[7]研究了 $CoCrFeNiCu_{0.3}$ HEA，经过 1 400 ℃烧结后，表现出优异的机械性能和抗菌性能。可见抗菌高熵合金相比传统的抗菌合金展现了更优越的抗菌性能。

许多高熵合金体系中都含有 Cu 元素。尽管 Cu 的加入可能导致元素偏析，但由于其独特的性能，在某些应用领域仍具有不可替代性。例如，Cu 元素可通过晶格畸变强化机制提高合金硬度，同时其自润滑特性有助于提升耐磨性能[8]；此外，Cu 在酸性或含 Cl^- 环境中能够形成 Cu_2O/CuO 等钝化膜，从而增强合金的耐腐蚀性[9]。在高熵合金中展现出广阔应用潜力。然而，目前关于 Cu 元素在高熵合金中腐蚀磨损作用机制的研究相对较少，且已有研究结果存在一定分歧。Shang 等[10]研究发现，在 CoCrFeNi 合金中加入 Cu 会导致 Cu 元素的偏析，从而降低高熵合金涂层的硬度与耐磨性。相比之下，Verma 和 Zhu 等[11-12]的研究表明，Cu 的自润滑行为可在常温和高温条件下有效降低磨损率，Cu 氧化物的生成(如 CuO、Cu_2O)还可在高温下进一步降低摩擦系数，增强合金的摩擦学性能。

目前，制备 HEA 的主要方法有电弧熔炼、磁控溅射、电化学沉积、激光熔化和等离子体熔覆等。An 等[13]使用铸态 CoCrFeNiCu HEA 作为靶材，获得了单相 FCC 结构的涂层，并通过磁控溅射在硅基板上获得了更加均匀的元素分布。Aliyu 等[14]采用电化学沉积法在低碳钢上沉积 CoCrFeNiCu HEAc，形成了以 FCC 为主、少量 BCC 相的双相结构。Moghaddam 等[15]通过激光熔化在 Q235 钢上制备 $CoCrFeNi_xCu_{1-x}$ HEA 涂层，当 $x\geqslant0.1$ 时，HEA 涂层为单相 FCC 结构，而当 $x=0$ 时，为双相 FCC 结构。在 400 ℃干摩擦下，当 $x=0.3$ 和 0.5 时，硬度分别为 360 和 377 HV，表面形成了富铜氧化膜，摩擦系数从 0.63 和 0.69 降低到 0.44 和 0.55。Cai 等[16]报道，由于激光熔化过程中基体的稀释效应，$CoCrFeNiCu_x$ 熔覆层的元素比例偏离了理论值，导致 $CoCrFeNiCu_x$ 涂层在 Cr12MoV 钢上属于中熵合金，具有单相 FCC 结构。此外，随着铜含量的增加，硬度从 255.3 HV 略微增加到 270.1 HV，涂层的高温氧化抗性和耐腐蚀性优于基体。Cheng 等[17]通过等离子体熔覆在 Q235 钢上制备了单相 FCC 结构的 CoCrFeNiCu HEA，在 1N 盐酸溶液中，涂层的腐蚀速率为 9.3×10^{-2} mm/y，电化学腐蚀性能优于铸态 304 不锈钢。激光熔化和等离子体熔覆由于对基体的高热源作用，在加工过程中对成分控制和功率参数要求严格。综上所述，含 Cu 高熵合金涂层，凭借其出色的综合性能，如耐磨性和高温耐腐蚀性，具有在恶劣环境下(如燃气涡轮、汽车、航空航天等领域)应用的良好前景。

本文通过激光熔覆法制备了 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$ (x=0.8、0.9、1.0)高熵合金涂层，通过改变 Cr 元素含量探究该体系高熵合金的腐蚀摩擦性能，详细讨论 Cr 含量对 HEA 微观结构演变、耐磨性和耐腐蚀性的影响，并分析了腐蚀摩擦的相互作用机制。

1　实验材料与方法

1.1　样品制备

选择尺寸为 100 mm×100 mm×20 mm 的 Q235 钢作为基体。HEA 粉末由 Co、Cr、Fe、Cu 粉组成，纯度为 99.5%~99.9%(质量分数)，粉末粒径约为 53~

中国知网　https://www.cnki.net

180 μm。$Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金体系分别命名为 Cr0.8、Cr0.9、Cr1.0。为了确保熔覆后涂层的成分均匀,4 种不同铜含量的粉末在氩气保护下,通过行星球磨机进行混合,球磨时间为 5 h,转速为 350 r/min,球磨罐和磨球均采用不锈钢材质,球料比为 10∶1。在进行激光熔覆,基体表面使用砂纸进行抛光处理,再用无水乙醇通过超声清洗机清洗,以去除基体表面的颗粒和油污。将机械合金化后的粉末与液体水玻璃作为黏结剂混合,将其放置在基体表面,接着在干燥烘箱中干燥 2 h。整个样品尺寸为 70 mm×90 mm×12 mm。在激光熔覆过程中,激光熔覆输出功率为 1 800 W,速度 720 mm/min,在氩气保护下进行熔覆,通过单层多道熔覆获得平整的涂层表面。

1.2 微观结构表征

通过 X 射线衍射仪测量 HEA 的相组成,使用 Cu Ka 辐射,测试电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速率为 4 (°)/min,扫描范围为 20°~100°。微观结构通过场发射电子探针显微分析仪(SEM)和能谱仪(EDS)进行观察。

1.3 腐蚀磨损测试

摩擦腐蚀测试前,依次采用不同粒度的砂纸进行机械抛光,逐级降低其表面粗糙度,最终将合金样品对表面粗糙度控制在约 0.5 μm,以保证测试过程的可重复性和表面状态的一致性。采用往复摩擦磨损试验机(UMT-TRIBOLAB)与电化学工作站(Gamry, Reference 620,美国)进行摩擦腐蚀评估,摩擦试验机外接电化学工作站能够实现腐蚀与磨损测试过程数据的同时采集,所有材料在相同条件下进行测试。实验在标准 3.5%NaCl(质量分数)溶液中进行。腐蚀测试采用甘汞电极为参比电极,铂丝电极为对照电极。摩擦实验加载压力 5 N,往复距离 1 mm,往复频率 2 Hz,往复时长 1 800 s。选择 ϕ5 mm 的 Al_2O_3 球作为对偶材料。每个配比样品分别在开路电位状态下进行腐蚀磨损测试、纯腐蚀电化学测试、腐蚀摩擦协调测试及纯机械磨损测试,从而获得腐蚀磨损协同作用结果。整个实验过程保持常温,每项测试重复 3 次。样品在摩擦腐蚀测试后超声清洁并进行表面表征。使用 SEM 对样品表面进行观察,使用共聚焦显微镜对样品表面轮廓进行扫描,进一步评估摩擦腐蚀对样品表面形貌的影响。

2 实验结果及讨论

2.1 微观组织

图 1 为 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金的背散射电子(BSE)图像及相应的能谱(EDS)。结果表明,当 x=0.8 时,Cu 元素主要集中在晶粒之间,形成了明显的富 Cu 相,说明在此配比下 Cu 在合金中存在较强的相分离现象。随着 Cr 元素含量增大至 0.9,富 Cu 相的显著性逐渐减弱,Cu 元素开始在 $Co_{0.4}FeCr_{0.9}Cu_{0.3}$ 合金颗粒中扩散,并与基体相融合,减少了 Cu 相分离的现象。当x=1.0 时,$Co_{0.4}FeCr_1Cu_{0.3}$ 合金富 Cu 相几乎完全消失,Cu 元素在基体中均匀分布,表明 Cu 的分布从明显的相分离转变为均匀固溶。该变化表明,随着 x 值的增大,Cu 在合金中的溶解度逐渐提高,最终形成均匀的固溶体结构。这是由

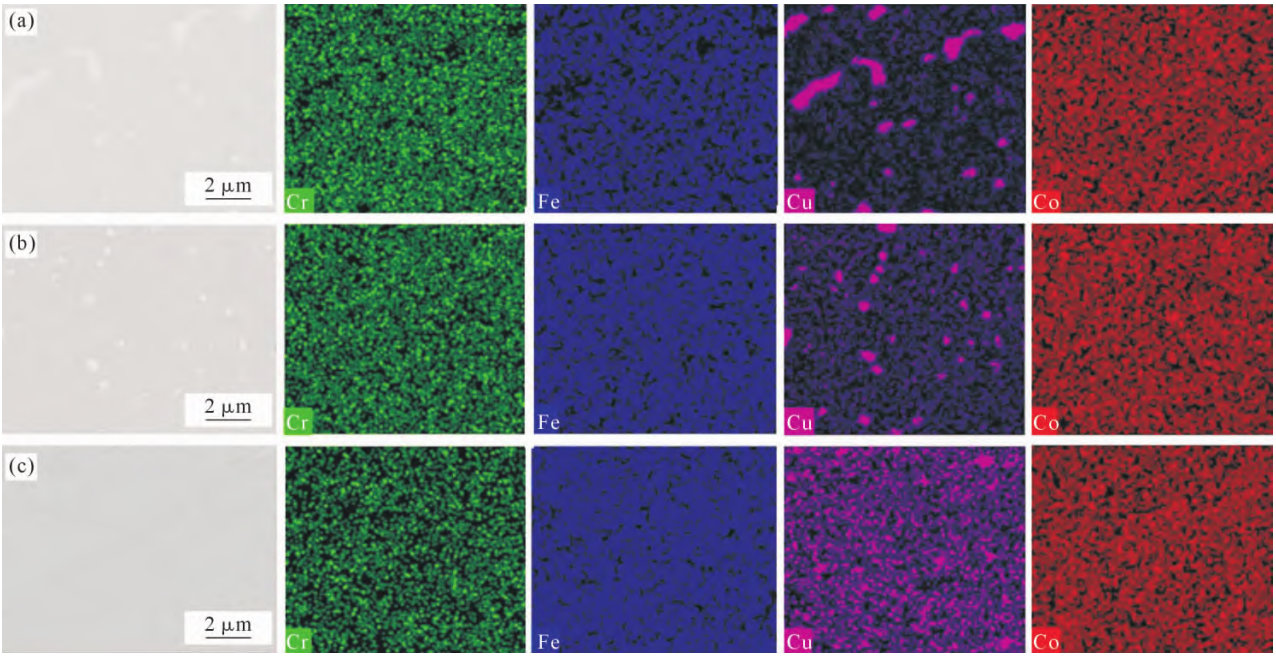

图 1 高熵合金 SEM 像及 EDS 谱:(a) Cr0.8; (b) Cr0.9; (c) Cr1.0
Fig.1 SEM images and EDS spectra of HEA: (a) Cr0.8; (b) Cr0.9; (c) Cr1.0

中国知网 https://www.cnki.net

于 Cr 原子半径(128 pm)与 Cu(128 pm)相近，但与 Fe(126 pm)和 Co(125 pm)之间仍存在一定差异，随着 Cr 含量增加，合金的晶格畸变程度提高，进而提升了 Cu 偏析形成第二相所需的界面能[18]。同时，Cr 原子的电子结构改善了 Cu 与基体之间的互溶性，增强了 Cu 在合金中的热力学溶解度，从而抑制了相分离现象[19]。图 2 所示为 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金的 X 射线衍射图谱。结果表明，这 3 种高熵合金均具有简单的 FCC 和 BCC 结构。可以发现图中$(110)_{BCC}$峰位向低角度偏移，根据 Bragg 定律与立方晶体的关系

$$a=\frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \tag{1}$$

可知，Cr 含量增加导致晶格常数变大，固溶体晶格膨胀，促进Cu 富集相溶解[20-21]。价电子浓度(valence electron concentration, VEC)能够反应合金平均价电子数，由各元素价电子数按原子分数加权求和($VEC=\sum c_i VEC_i$)。随着 Cr 含量由 x=0.8 增至 1.0，合金的 VEC 由 7.88 降至 7.74。依据 HEA 的经验判据，VEC 降低会增强 BCC 稳定性，削弱 FCC 稳定性(VEC≈6.87~8 为 BCC/FCC混合区，数值越低越偏向 BCC)。因此，当 VEC 降至 7.74 时，形成 Cu 富集 FCC 第二相的热力学驱动力显著降低，Cu 更倾向以固溶的形态滞留于 Fe/Cr 主导的 BCC 基体中，从而表现为富 Cu 相消退、Cu 分布趋于均匀[22]。

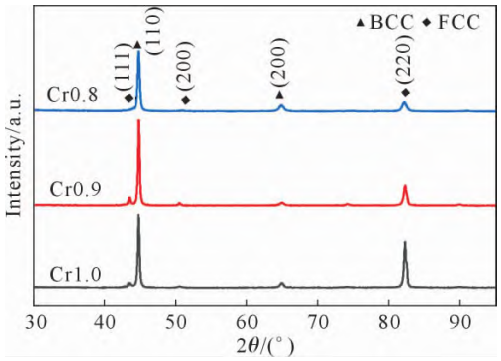

图 2 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8, 0.9, 1.0) HEA

2.2 耐腐蚀性能

图 3 为 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的静态腐蚀和摩擦腐蚀动电位极化曲线。结果表明，Cr 元素含量对$Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金极化曲线现状影响显著。在静态腐蚀条件下，Cr0.9 高熵合金存在钝化现象。对于 Cr0.8 合金，Cr 含量不足，难以形成连续的 Cr_2O_3 膜，且存在富 Cu 相破坏膜层稳定性。Cr0.9 合金 Cr 含量合适，促进稳定钝化膜形成。随着 Cr 含量增加，Cr1.0 合金钝化膜致密性高，但可能因 Cr 的过量引起膜层内应力积聚或结构不均，导致膜层出现微裂纹或局部剥离风险，降低了钝化膜的整体稳定性与再钝化能力，因此未能形成稳定的钝化膜[23]。而在动态腐蚀条件下，Cr0.9、Cr1.0 合金表现出明显的钝化现象，且 Cr0.9 高熵合金表现出较宽的钝化区间及较小的钝化电流密度，说明该合金钝化状态稳定，钝化膜具有较好的保护性。在摩擦腐蚀条件下，钝化膜容易受到机械扰动而局部破坏，Cr 基膜层具备再钝化能力强、结合性好的特点，使其快速恢复钝化状态。

表 1 列出了不同腐蚀状态下 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金的自腐蚀电流与自腐蚀电压。结果表明，随着 Cr 元素含量的增加，合金的自腐蚀电位逐渐正移，自腐蚀电流密度呈下降趋势，这表明 Cr 的引入显著提升了合金的热力学稳定性和抗腐

表1 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金自腐蚀电流 I_{corr}与自腐蚀电压E_{corr}

Tab.1 Self-corrosion current (I_{corr}) and self-corrosion potential (E_{corr}) of $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$ (x=0.8, 0.9, 1.0) HEA

	Sample	I_{corr}/(μA·cm^{-2})	E_{corr}/V
Static corrosion	Cr0.8	0.879	-0.313 4
	Cr0.9	0.636	-0.3646
	Cr1.0	0.308	-0.393 9
Sliding corrosion	Cr0.8	10.17	-0.358 7
	Cr0.9	14.456	-0.389 9
	Cr1.0	36.308	-0.439 9

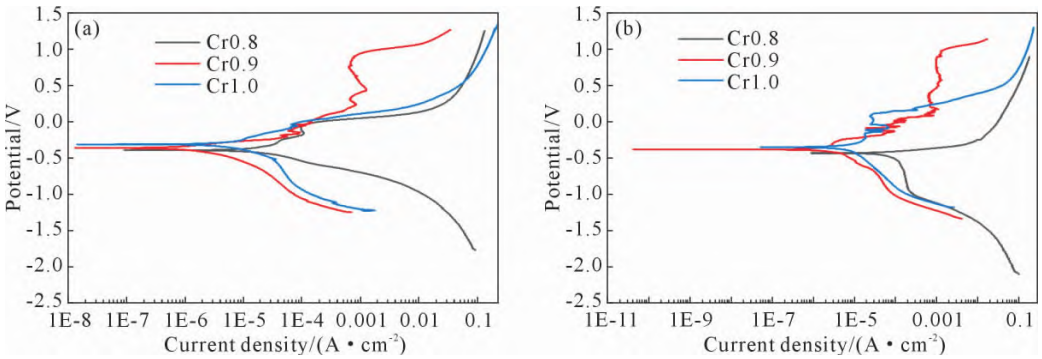

图 3 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金动电位极化曲线：(a) 纯腐蚀；(b) 摩擦腐蚀

Fig.3 Dynamic polarization curves of $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8, 0.9, 1.0) HEA: (a) pure corrosion; (b) friction corrosion

中国知网 https://www.cnki.net

蚀能力。Cr 元素具有较强的氧化能力，能在合金表面促进形成稳定的 Cr_2O_3 或 $Cr(OH)_3$ 钝化膜。这些致密且附着牢固的氧化膜在腐蚀介质中能够有效阻隔 Cl^- 等侵蚀性离子的渗透，抑制阳极金属的溶解行为，从而降低腐蚀速率[24]。同时，钝化膜的存在使得合金的阳极极化曲线向更正的方向偏移，表现为腐蚀电位升高。因此，Cr 含量的提高不仅改善了合金表面氧化膜的生成和稳定性，也显著增强了其在氯化物介质中的电化学抗腐蚀性能。

2.3 耐磨性能

图 4 为 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中开位电路(OCP)与摩擦系数变化规律。在摩擦腐蚀测试过程中，各合金样品的摩擦系数均表现出不同程度的波动性，这是由于滑动界面之间磨损碎屑的生成、堆积与周期性剥离，使其接触状态不断变化，从而引起摩擦系数的动态波动。摩擦过程中，合金的开位电路下降，摩擦载荷破坏了原有的钝化膜结构，使新鲜金属表面暴露于腐蚀介质中，腐蚀反应加剧，阳极溶解速率增加，从而导致电位负移。Cr0.8 合金在前 200 s 内摩擦系数呈线性下降趋势，随后进入稳定状态，表现出最低的摩擦电位，其对应的摩擦系数相对较高。Cr0.9 合金在摩擦过程中摩擦系数先增加后平稳，并伴随有持续的波动。相比之下，Cr1.0 合金摩擦电位相对较高，且摩擦曲线较为平滑，对应的摩擦系数相对较低。

图 5 为 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金在阴极保护条件下的磨损形貌光学三维轮廓及二维截面轮廓。结果表明，所有磨损痕迹呈现椭圆形状，从中心的最低点向两个磨损边缘过渡，形成典型的半球形图案。阴极保护条件下磨痕深度约为 1 μm，呈现 Cr0.8>Cr0.9>Cr1.0 的梯度变化，表明随着 Cr 含量的增加，合金的机械耐磨性能逐步提升。Cr1.0 合金磨痕最浅，轮廓最平整，说明其在摩擦过程中产生的材料损失最小，表现出最优的抗机械磨损能力。这

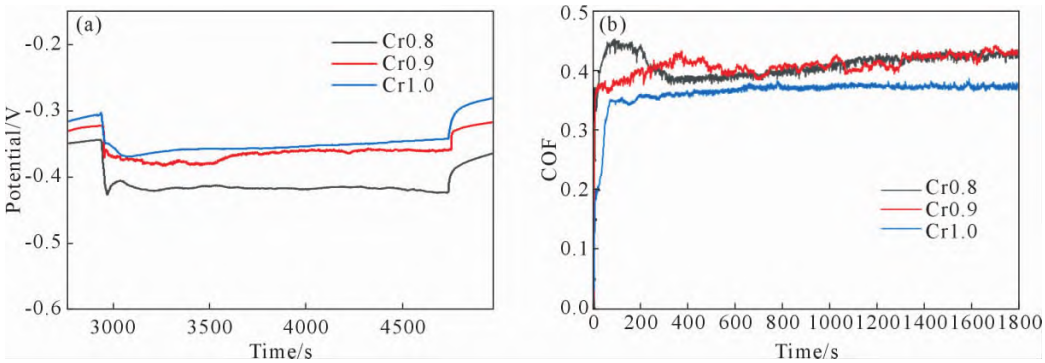

图 4 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的电位和摩擦系数：(a) OCP；(b) 摩擦系数

Fig.4 Potentials and friction coefficients of $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8, 0.9, 1.0) HEA in 3.5 wt.% NaCl solution: (a) OCP; (b) friction coefficient

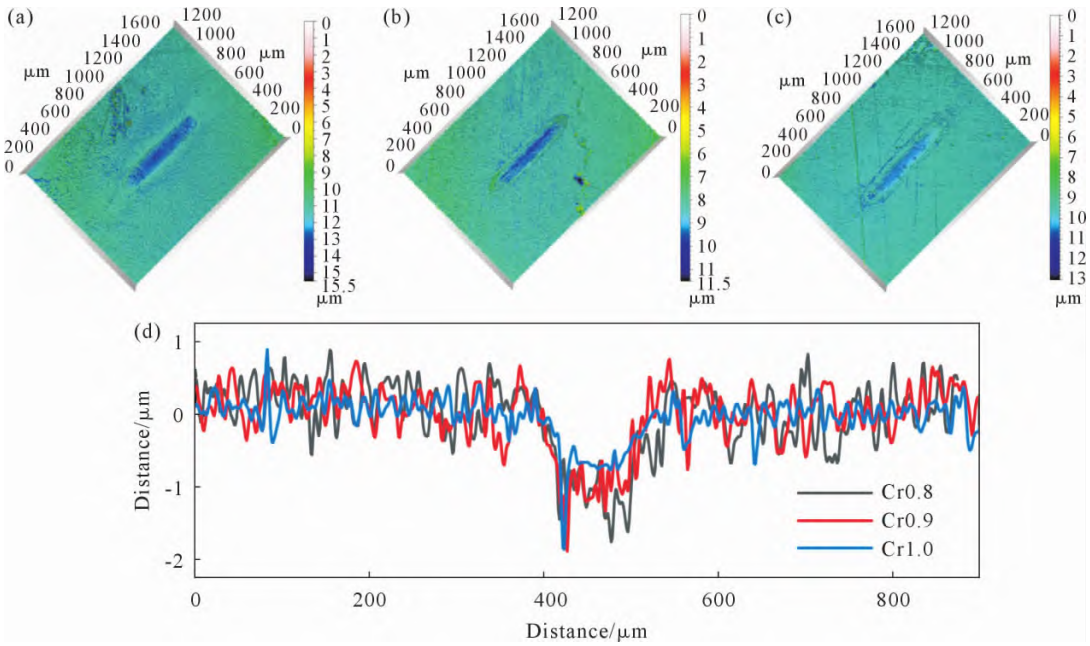

图 5 高熵合金阴极保护条件下磨痕轮廓：(a~c) Cr0.8、Cr0.9 及 Cr1.0 磨痕三维轮廓；(d) 二维轮廓图

Fig.5 Morphology of the wear mark of HEA under cathodic protection conditions: (a~c) three-dimensional contour morphology of the wear mark of the Cr0.8、Cr0.9 and Cr1.0; (d) two-dimensional profile

中国知网 https://www.cnki.net

种性能提升可能归因于 Cr 的固溶强化作用及其对磨损过程中微观变形行为的调控，有助于提高合金的表面硬度和抗剪切能力[25]。

图 6 所示为 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金在摩擦腐蚀条件下磨痕的磨损形貌。相较于阴极保护条件，腐蚀环境下的磨痕深度明显增加，表明腐蚀与机械磨损之间存在明显的协同作用，进一步加剧了材料表面的损伤。Cr0.8 合金磨痕宽约 300 μm，深度 4 μm，而 Cr1.0 合金磨痕宽减小至 200 μm，深度约 2 μm。随着 Cr 元素含量的增加，磨损痕迹的深度和宽度逐渐减小的趋势，反映出合金在腐蚀磨损作用下的材料损失率不断降低。该趋势表明，Cr 元素的加入显著提升了合金的摩擦腐蚀抗性。这主要归因于 Cr 促进了致密钝化膜的形成和稳定性，在摩擦扰动下仍具有良好的再钝化能力，从而有效减缓了腐蚀与磨损的协同破坏作用。

为进一步揭示合金在腐蚀磨损条件下的失效机制，对磨痕表面进行了形貌观察与成分分析。如图 7 所示，为 $Co_{0.4}FeCr_xCu_{0.3}$(x=0.8、0.9、1.0)高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中 OCP 条件下经历腐蚀磨损后的磨痕 SEM 像。由图可见，在磨痕区域存在大量平行走向的梨沟，这是典型的机械磨损特征，说明合金表面受到了显著的滑动磨损作用。在 Cr0.8 样品(图 7a)中可观察到大量不均匀分布的腐蚀坑，表明其表面钝化膜稳定性较差，容易发生局部腐蚀。随着 Cr 含量的增加，腐蚀坑数量和面积明显减少，表明较高的 Cr 含量有助于形成更致密、连续且稳定的钝化膜，从而抑制腐蚀的进一步发展。进一步通过图 8 的 EDS 能谱分析发现，在磨痕区域表面覆盖有明显的氧化物层，说明 Cr 促进了 $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$ 等保护性氧化物的生成。而 Cu 元素则在局部区域表现出较强的富集趋势，说明 Cu 在腐蚀介质中优先溶解，与周围金属构成微电偶，加剧局部腐蚀[26]。

图 9 为 3 种不同成分高熵合金(Cr0.8、Cr0.9、Cr1.0)在不同条件下的材料损失率，包括纯腐蚀($C0$)、腐蚀过程中因摩擦引起的腐蚀速率增加量(ΔCw)、

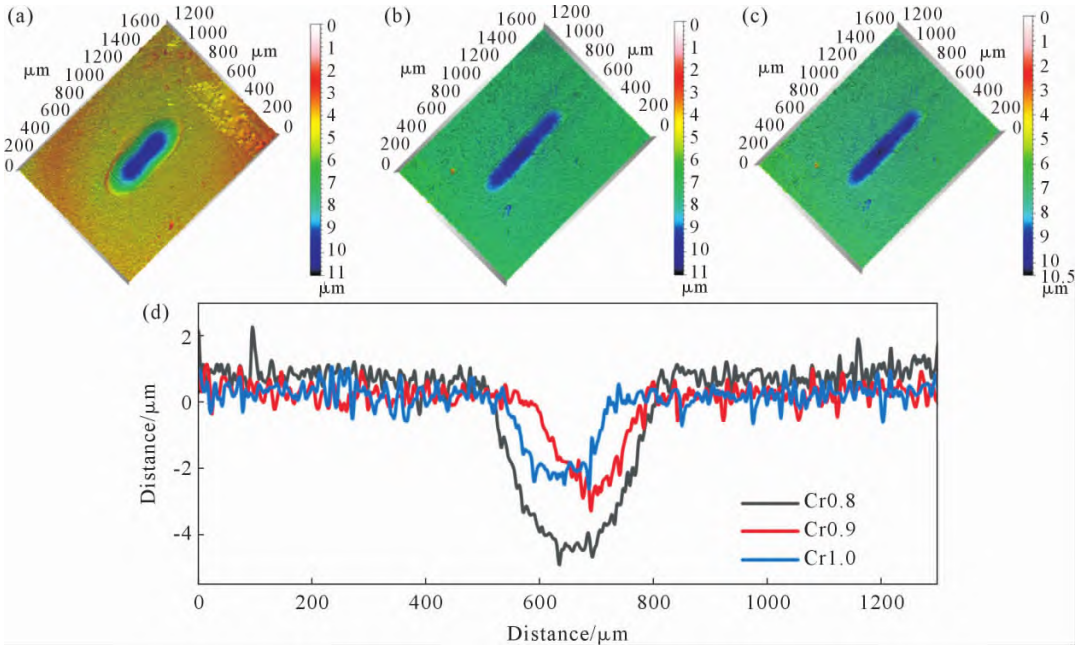

图 6 高熵合金摩擦腐蚀轮廓形貌：(a~c) Cr0.8、Cr0.9 及 Cr1.0 摩擦腐蚀三维轮廓；(d) 二维轮廓图

Fig.6 Tribo-corrosion contour morphology of HEA: (a~c) three-dimensional profiling of the tribo-corrosion morphology of Cr0.8、Cr0.9 and Cr1.0; (d) two-dimensional profile

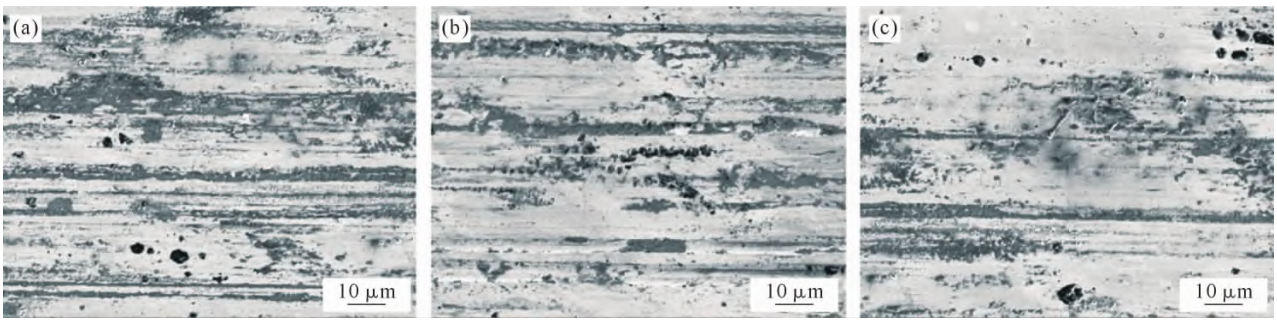

图 7 高熵合金 OCP 条件下摩擦形貌：(a) Cr0.8; (b) Cr0.9; (c) Cr1.0

Fig.7 Friction morphology under OCP conditions of HEA: (a) Cr0.8; (b) Cr0.9; (c) Cr1.0

中国知网　https://www.cnki.net

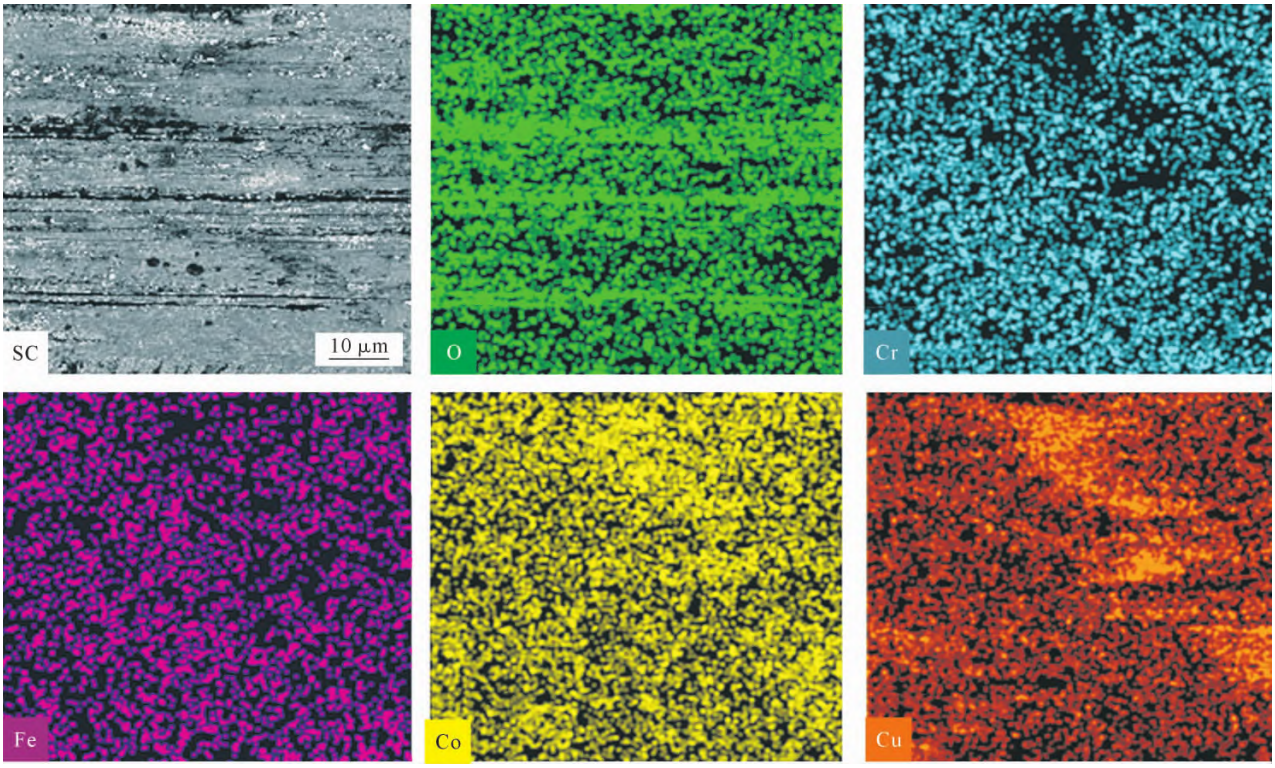

图 8 磨痕 EDS 谱

Fig.8 EDS spectrum of the wear mark

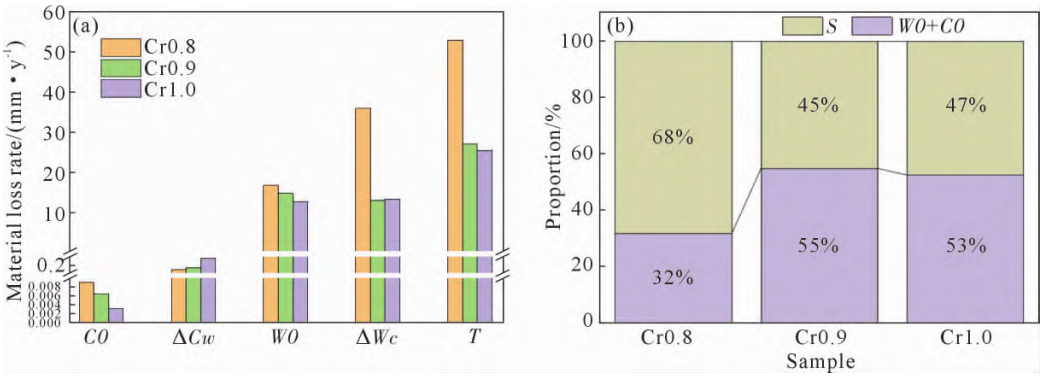

图 9 在腐蚀磨损条件下各组分的损失:(a) 速率;(b) 比例

Fig.9 Material loss of various compositions under tribo-corrosion conditions: (a) loss rate; (b) loss ratio

纯磨损($W0$)、摩擦过程中因腐蚀引起的摩擦速率增加量(ΔWc)以及材料的损失总量(T),上述数据根据标准ASTM G119-09及ASTM G102-23计算,具体计算方法参考文献[27]。纯腐蚀损失率($C0$)在Cr0.8、Cr0.9、Cr1.0合金中分别为0.009 04、0.006 52、0.003 15 mm/y,这表明在相同腐蚀环境下,随着Cr含量增加,合金的耐腐蚀性能逐渐提高。Cr1.0合金由于其较高的铬含量,形成的氧化铬膜更加致密,能够有效隔离腐蚀介质与合金基体的接触,从而减少了腐蚀速率。对于腐蚀过程中因摩擦引起的腐蚀速率增加量(ΔCw),随着Cr元素含量增加而增加。摩擦通常导致腐蚀速率增加,但在这3种合金中,ΔCw约为0.095 5~0.367 9 mm/y。对于$W0$,Cr0.8的磨损损失率明显高于Cr0.9和Cr1.0,表明Cr0.8合金的耐磨损性较差。摩擦过程中因腐蚀引起的摩擦速率增加量(ΔWc)显著高于ΔCw,这表明腐蚀对摩擦过程中的摩擦速率影响较弱,而Cr0.9与Cr1.0合金ΔWc近似相等,约13.4 mm/y,说明二者摩擦过程中受腐蚀影响较弱。材料的损失总量(T),即纯腐蚀损失、腐蚀过程中的摩擦、纯磨损和摩擦过程中的腐蚀的综合结果,表现出Cr1.0合金的总损失率最低,其次是Cr0.9合金,Cr0.8合金总损失率最高。这表明Cr0.9与Cr1.0合金在综合耐腐蚀性和耐磨损性方面具有最优性能,其腐蚀磨损交互作用的影响较小。图中的S值代表腐蚀促进摩擦和摩擦促进腐蚀的损失量,通常发生在材料表面同时受到腐蚀与机械摩擦作用的情形下,其中一种作用加剧另一种作用,从而导致更高的材料损失。分析结果表明,Cr0.8合金S值显著高于纯腐蚀和纯磨损的总和,其在腐蚀与摩擦共同作用下的损失量S较大。相较之下,Cr0.9

中国知网 https://www.cnki.net

合金的共同作用损失量 S 最小，其次是 Cr1.0 合金。说明适量的铬含量形成了致密且稳定的氧化铬膜，能够平衡腐蚀和摩擦的相互作用，有效阻止了腐蚀介质的侵入，并增强了合金表面的抗磨损能力[23]。而 Cr1.0 合金虽然具有较好的耐腐蚀与耐磨性能，但是由于 Cr_2O_3 钝化膜的含量较多，产生应力不平衡导致其在腐蚀与摩擦共同作用下损失率较大。

3　结论

(1)随着 Cr 含量从 x=0.8 增加至 1.0，Cu 由偏聚逐步转变为在基体中均匀固溶，富 Cu 相逐渐消失。这归因于 Cr 引发的晶格畸变与电子结构调控效应，有效抑制了 Cu 的相分离行为，促进了稳定固溶体结构的形成。3 种合金均为 FCC+BCC 双相组织，Cr 含量变化主要调控 Cu 的分布状态而不改变主晶体结构类型。

(2)在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损测试结果显示，Cr1.0 合金具有较大的腐蚀电位，而 Cr0.9 合金的钝化膜稳定性最好，表现出较强的再钝化能力，显著提高了合金的抗腐蚀性。Cr 元素含量的改变对高熵合金钝化膜的致密程度和稳定性有主要影响。

(3)在腐蚀磨损过程中，腐蚀显著加剧了 $Co_{0.4}FeCr_{0.9}Cu_{0.3}$ 合金的磨损率。Cr0.9 合金与 Cr1.0 合金腐蚀磨损过程中材料总损失率显著低于 Cr0.8 合金，而 Cr0.9 高熵合金的腐蚀和磨损损失率较小，说明该配比能够有效平衡磨损与腐蚀的相互作用。

参考文献：

[1] YE Y F, WANG Q, LU J, LIU C T, YANG Y. High-entropy alloy: Challenges and prospects[J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349-362.

[2] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, GAO M C, DAHMEN K A, LIAW P K, LU Z P. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.

[3] LI Z Z, ZHAO S T, RITCHIE R O, MEYERS M A. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys[J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 296-345.

[4] ZHANG D D, ZHANG J Y, KUANG J, LIU G, SUN J. Superior strength-ductility synergy and strain hardenability of Al/Ta co-doped NiCoCr twinned medium entropy alloy for cryogenic applications[J]. Acta Materialia, 2021, 220: 117288.

[5] ZHOU E Z, QIAO D X, YANG Y, XU D K, LU Y P, WANG J J, SMITH J A, LI H B,ZHAO H L, LIAW P K,WANG F H. A novel Cu-bearing high-entropy alloy with significant antibacterial behavior against corrosive marine biofilms[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 46: 201-210.

[6] REN G Y, HUANG L L, HU K L, LI T X, LU Y P, QIAO D X, ZHANG H T, XU D K,WANG T M,LI T J, LIAW P K. Enhanced antibacterial behavior of a novel Cu-bearing high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Science &Technology, 2022, 117: 158-166.

[7] ZHANG X F, YU Y, REN B, LIU Z X, LI T Y,WANG L J, QIAO Z H. Design of a novel $CoCrFeNiCu_{0.3}$ high entropy alloy with desirable mechanical, corrosion and anti-bacterial properties via adjusting Cu distribution[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105946.

[8] 李刚，于中民，温影，蔡畅，魏巍，卢伟. 激光烧结制备 $CrFeNiAlSiCu_x$(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)多孔高熵合金组织与性能[J]. 稀有金属材料与工程，2021, 50(12): 4502-4508.
LI G, YU Z M, YING W, CHANG C, WEI W, LU W. Microstructure and properties of $CrFeNiAlSiCu_x$ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2) porous high entropy alloy prepared by laser sintering [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(12): 4502-4508.

[9] SONG Z P, LIU J, LI C W, LI Y F, XIA X J, ZHANG J. Investigation on microstructure evolution and corrosion behavior of $FeCoCrNiMoCu_xSi_{0.2}$ high entropy alloy coating produced by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2025: 132313.

[10] SHANG C Y, AXINTE E G, GE W J, ZHANG Z T, WANG Y. High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering[J]. Surfaces and Interfaces, 2017, 9: 36-43.

[11] VERMA A, TARATE P, ABHYANKAR A C, MOHAPE M R, GOWTAM D S, DESHMUKH V P, SHANMUGASNDARAM T. High temperature wear in $CoCrFeNiCu_x$ high entropy alloys: The role of Cu[J]. Scripta Materialia, 2019, 161: 28-31.

[12] ZHU Z X, LIU X B, LIU Y F, ZHANG S Y, MENG Y, ZHOU H B, ZHANG S H. Effects of Cu/Si on the microstructure and tribological properties of FeCoCrNi high entropy alloy coating by laser cladding[J]. Wear, 2023, 512: 204533.

[13] AN Z N, JIA H L, WU Y Y, RACK P D, PETCHEN A D, LIU Y Z, REN Y, LI N, LIAW P K. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition[J]. Materials Research Letters, 2015, 3(4): 203-209.

[14] ALIYU A, REKHA M Y, SRIVASTAVA C. Microstructure-electrochemical property correlation in electrodeposited CuFeNiCoCr high-entropy alloy-graphene oxide composite coatings[J]. Philosophical Magazine, 2019, 99(6): 718-735.

[15] MOGHADDAM A O, SAMODUROVA M N, PASHKEEV K, DOUBENSKAIA M, SAVA A, TROFIMOV E A. A novel intermediate temperature self-lubricating $CoCrCu_{1-x}FeNi_x$ high entropy alloy fabricated by direct laser cladding[J]. Tribology International, 2021, 156: 106857.

[16] CAI Y, CHEN Y, LUO Z, GAO F, LI L. Manufacturing of $FeCoCrNiCu_x$ medium-entropy alloy coating using laser cladding technology[J]. Materials & Design, 2017, 133: 91-108.

[17] CHENG J B, LIANG X B, WANG Z H, XU B S. Formation and mechanical properties of CoNiCuFeCr high-entropy alloys coatings prepared by plasma transferred arc cladding process[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2013, 33(5): 979-992.

[18] WANG H, He Q F, GAO X, SHANG Y H, ZHU W Q, ZHAO W J, CHEN Z Q ,GONG.H, YANG Y. Multifunctional high entropy alloys enabled by severe lattice distortion[J]. Advanced Materials, 2024, 36(17): 2305453.

中国知网　https://www.cnki.net

[19] WAN X Y, XIE W B, CHEN H M, TIAN F Y, WANG H, YANG B. First-principles study of phase transformations in Cu-Cr alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 862: 158531.

[20] AMMAR C B, KHITOUNI N, MBAREK W B, ALSULAMI A H, SUNOL J J, KHITOUNI M, CHEMINGUI M. Properties of high-entropy $Fe_{30}Co_{20}Ni_{20}Mn_{20}Al_{10}$ alloy produced by high-energy ball milling[J]. Materials, 2023, 17(1): 234.

[21] GLOWKA K, ZUBKO M, ŚWIEC P, PRUSIK K, ALBRECHT R, DERCZ G, LOSKOT J, WITALA B, STROZ D. Microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr high entropy alloy[J]. Metals, 2020, 10(11): 1456.

[22] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.

[23] SONG Z Q, WANG Z X, CHEN Q, QI Z G, KIM K B, WANG W M. Role of Cr element in highly dense passivation of Fe-based amorphous alloy[J]. Materials, 2023, 16(20): 6630.

[24] VARSHNEY P, MISHRA R S, KUMAR N. Understanding the nature ofpassivationfilmformedduringcorrosionof$Fe_{39}Mn_{20}Co_{20}Cr_{15}Si_5Al_1$ high entropy alloy in 3.5 wt% NaCl solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904: 164100.

[25] WANG Y C, CAO L F, WU X D, LIN X M, YAO T Y, PENG L M. Multi-alloying effect of Ti, Mn, Cr, Zr, Er on the cast Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Characterization, 2023, 201: 112984.

[26] ZHANG X F, YU Y, LI T Y, WANG L J, QIAO Z H, LIU Z X, LIU W M. Effect of the distribution of Cu on the tribo-corrosion mechanisms of $CoCrFeNiCu_{0.3}$ high-entropy alloys[J]. Tribology International, 2024, 193: 109401.

[27] **崔学健,于源,李彤阳,王鲁杰,汤华国,乔竹辉. 单相** CoCrFeNi **与两相** AlCoCrFeNi **高熵合金在** 3.5%NaCl **溶液中的腐蚀磨损行为研究**[J/OL]. **摩擦学学报**, 2025. https://link.cnki.net/urlid/62.1095.O4.20250311.1729.004.
CUI X J, YU Y, LI T Y, WANG L J, TANG H G, QIAO Z H. Tribo-corrosion behaviors of single-phase CoCrFeNi and two phase AlCoCrFeNi high entropy alloys in 3.5% NaCl solution[J/OL]. Tribology, 2025. https://link.cnki.net/urlid/62.1095.O4.20250311.1729.004.

(责任编辑:李亚敏)

中国知网 https://www.cnki.net