

等原子比 AlNiZrCuY 高熵非晶复合材料的组织与耐腐蚀性能

张舒研^{1,2}, 张志彬², 高洋洋¹, 胡振峰², 梁秀兵², 王立忠¹

(1. 浙江大学 海洋学院, 浙江 舟山 316021)

(2. 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

摘要: 利用真空电弧熔炼技术与急速冷却快淬设备制备了一种等原子比 AlNiZrCuY 高熵非晶复合材料薄带, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、差示扫描量热仪 (DSC)、显微硬度计等手段表征了该复合材料的显微结构、相稳定性并测定其硬度; 通过极化曲线和电化学阻抗谱等测试方法研究了高熵非晶复合材料室温下在模拟海水 (3.5% NaCl 水溶液, 质量分数) 中的耐腐蚀性能。结果表明: Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料是由非晶态组织与金属间化合物相共同组成; 利用阿基米德排水法测得材料实际密度约为 5.792 g/cm³; 其维氏显微硬度(HV_{0.1})为 4610 MPa, 击破电位(E_b)为-0.215 V, 维钝电流密度(i_{pass})为 29.44 μ A/cm²。该高熵非晶复合材料在金属表面防腐与耐磨领域应用前景广阔。

关键词: 高熵非晶复合材料; 组织结构; 耐腐蚀性能; 热稳定性; 硬度

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0698-07

高熵合金(high entropy alloys, HEAs)又称为多主元合金, 通常由至少 5 种元素按照相等或近等原子比含量组成^[1], 因为多组元而导致热力学上的高熵效应, 促进了随机固溶体的形成, 导致高熵合金具有化学无序与点阵畸变的特点, 使其同时具备优异的力学性能、耐腐蚀性能及其他功能特性等^[2,3]。非晶合金又被称为“金属玻璃”, 它由美国的 Duwez 教授通过熔体旋淬法获得^[4]。非晶合金的原子排列表现为长程无序、短程有序的特点, 因为不存在晶态材料中常见的晶界、位错、孪晶等缺陷, 所以普遍具有优异的耐腐蚀性能以及高强度与硬度等特性。非晶合金通常强调“单一主元”或“双主元”特征, 而高熵合金则主张“多主元”理念。两者看似相互独立, 各成体系; 但事实上, 非晶合金与高熵合金有着紧密联系^[5]。在某些特定制备条件下, 依据 Inoue 提出的非晶合金成分设计三原则, 部分高熵合金满足高结构熵和高混合熵时, 会得到由非晶结构与金属间化合物共同组成的高熵非晶复合材料 (high entropy amorphous composite material, HEACM)^[6,7]。

目前有关该类材料的研究主要集中在以 3d 过渡族元素(如: Fe, Co, Ni 等)、难熔类金属元素、稀土元素以及 TiZrHf 体系^[8,9]。当今船舶制造的设计愈加重

视结构轻量化, 轻型的海洋船舶不但在制造成本方面具有优势, 而且可最大程度减少能耗, 延长船舶的行驶里程, 提高服役性能。因此开发具有长效防护作用的低密度防腐耐磨涂层材料在延长海洋装备的服役寿命, 节省维护成本等方面具有重要意义。

Al 是一种低密度、具有较高电化学活性的易钝化元素, 对钢铁基体能起到有效的阴极保护作用; Ni 与 Zr 元素均属于易致钝的耐蚀元素, 其中 Ni 元素的电化学活性低于 Al 元素^[10], 可提高合金的腐蚀电位; 在 AlNi 合金中添加类稀土 Zr 元素能够增强合金强度, 使晶粒细化并提升非晶形成能力^[11]; Cu 元素在淡水和海水具有防生物腐蚀的优势, 同时可提升合金的延展性; 稀土元素 Y 具有较为特殊的外层电子结构, 适量添加大原子半径的 Y 元素, 使其易与 Al 原子形成稳定的杂化轨道, 提高合金组元的键合力, 增加过冷液相区的原子堆垛密度, 抑制快速冷却过程中原子长程扩散, 通过清除过冷熔体中的杂质, 有助于非晶态结构的形成并增强热稳定性, 同时能够进一步提高材料的耐腐蚀性能^[12]。因此, 本研究采用真空电弧熔炼技术与熔体快淬工艺制备了一种等原子比的 AlNiZrCuY 高熵非晶复合材料, 通过选用轻金属元素 Al 来降低复合材料的密度, 为进一步开发低密度防腐高熵非晶

收稿日期: 2021-04-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1902400); 国家自然科学基金 (51975582); 北京市自然科学基金 (2212055)

作者简介: 张舒研, 男, 1993 年生, 博士生, 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021, E-mail: zsy19930524@sina.com

复合材料的研究提供理论依据。

1 实验

实验原料选用纯度均大于 99.9% 的金属单质 Al、Ni、Zr、Cu、Y 颗粒或块体, 按照等原子比成分配料, 采用真空电弧熔炼炉首先制备 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵合金铸锭。熔炼完成后冷却至室温, 将铸锭取出后破碎, 取 3~4 g 置于石英管中, 利用真空甩带机在高真空条件下将熔融态合金喷射到高速旋转的铜辊上, 令其快速冷却得到高熵非晶复合材料薄带。其中, 铜辊的表面线速度为 35 m/s, 制得的材料薄带宽度约为 2 mm, 厚度平均约为 25 μm 。

采用帕纳科 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪分析复合材料的相组成, X 射线衍射参数如下: 电压 45 kV, 电流 40 mA, Cu $K\alpha$ 靶材, X 射线波长 0.154 06 nm, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 5 $^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° 。相的热稳定性采用 NETZSCH DSC 404F3 同步热分析仪进行测试, 具体测温范围为 313~1073 K, 升温速率为 20 K/min。通过 BT25S 型号赛多利斯电子分析天平, 采用阿基米德排水法测定材料密度。利用德国 ZEISS GeminiSEM 300 场发射扫描电子显微镜观察复合材料的显微组织。采用 HVS-1000A 型数显自动转塔显微维氏硬度计测试薄带硬度, 载荷为 0.98 N, 加载时间 10 s。采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站对复合材料进行电化学测试, 腐蚀介质为一次蒸馏水与分析纯配置成质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液, 电解池采用三电极体系, 其中工作电极 (WE) 为待测试样, 辅助电极 (CE) 为铂电极, 参比电极 (SCE) 为饱和甘汞电极, 试验温度为室温。电化学腐蚀性能测试过程中, 开路电位 (OCP) 测试时间为 1800 s, 确保测试系统稳定。EIS 测试条件: 交流激励信号幅值 5 mV, 扫描频率范围 100 kHz~10 mHz。极化曲线测试条件: 电压测试范围为 -1.4~+0.4 V, 扫描速率为 5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的相结构

如图 1 所示, 从 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料的 XRD 图谱中可以看出, 衍射图谱中不仅有宽化的漫散峰, 而且在漫散峰上出现了与晶态材料相对应的尖锐衍射峰。通常采取 Verdon 方法^[13]对 XRD 图谱进行 Pseudo-Voigt 函数拟合, 利用衍射强度法^[14]计算后发现, 材料中非晶组织的含量约为 82vol%。经分析认为, 该复合材料不仅具有非晶态结构还存在面心立方的 $\alpha\text{-Al}$ 纳米晶相与 AlNiY、CuZr 金属间化合物相等晶化相。从 XRD 图谱中可以发现, 由于该

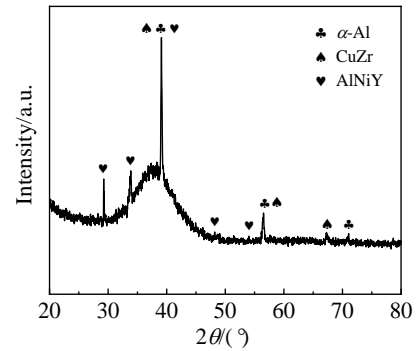


图 1 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of the $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ HEACM ribbons

复合材料过于敏感, 在冷却凝固过程中以液态短程有序状态留存, 直接从均匀的非晶基体上形核, 形成了强度较大的 $\alpha\text{-Al}$ 纳米晶结构。相关研究表明在含铝的非晶或纳米晶合金材料中, 铝相的析出主要是由体积扩散机制控制^[15]; $\alpha\text{-Al}$ 纳米晶的出现并不影响铝基非晶合金的耐腐蚀性能^[16], 相反这些纳米晶粒可起到弥散强化的作用。

图 2 是该复合材料的 DSC 曲线。由图可知 DSC 曲线较为平滑, 与多数铝基非晶合金类似, 从 313 K 加热至 1073 K 的过程中, 由于材料的过冷液相区太小, 玻璃转变信号被晶化信号覆盖^[17], 所以 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料并未出现明显的玻璃转变特征, 材料的起始晶化温度 $T_x=672$ K, 放热峰峰值即为晶化峰值温度 $T_p=698$ K。上述过程对应材料升温时非晶的晶化或纳米晶长大阶段, 形成了以 $\alpha\text{-Al}$ 相为主的初晶化产物。这是因为在材料的内部原子出现团聚时, Al-Al 间的热稳定性较 Al 与其他元素间的热稳定性更差, 容易受到温度影响最先发生成分偏析, 最终导致晶化率先形成 $\alpha\text{-Al}$ 相^[18]。 $T=1068$ K 时出现一个明显的吸热峰峰值, 该值即高熵非晶复合材料的熔点, 在该温度下材料开始熔化。

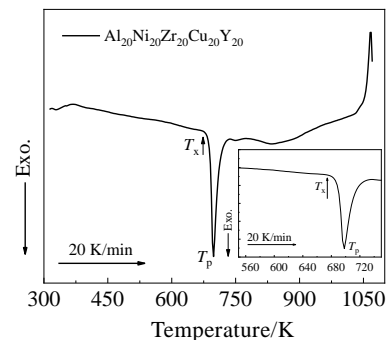


图 2 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of the $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ HEACM ribbons

目前有关高熵合金相结构选择及其稳定性判据主要是通过多种理化参数进行预测，主要包括 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 准则、VEC 判据及 Ω 判据等^[19-21]。通过玻尔兹曼主张的从微观角度理解熵的概念能够分析得到：除了合金体系的混合焓 ΔH_{mix} ，原子尺寸差 δ 的大小也将决定高熵合金相的最终结构。R. X. Li^[5]和 Samaei 等^[22]通过大数据分析多组元合金体系高熵合金相的形成规律，发现合金中能够形成非晶或多相组织的区域为： $9\% \leq \delta \leq 18.5\%$ ， $-49 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -8 \text{ kJ/mol}$ ， $7 \text{ J/(mol K)} \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16 \text{ J/(mol K)}$ 。

表 1 为 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料各主元的原子半径与元素间的混合焓^[23]。根据文献[24]中相关公式计算可知，该材料的混合焓 $\Delta H_{\text{mix}}=-34.72 \text{ kJ/mol}$ ，

表 1 Al、Ni、Zr、Cu、Y 元素的原子半径与各元素间混合焓

Table 1 Atomic radius and mixing enthalpy of Al, Ni, Zr, Cu, Y

Element	Atomic radius/nm	Mixing enthalpy, $\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ mol}^{-1}$				
		Al	Ni	Zr	Cu	Y
Al	0.143	-	-22	-44	-1	-38
Ni	0.124	-22	-	-49	4	-31
Zr	0.160	-44	-49	-	-23	9
Cu	0.128	-1	4	-23	-	-22
Y	0.181	-38	-31	9	-22	-

原子尺寸差 $\delta=14.28\%$ ，热力学熵焓比值 $\Omega=0.613$ ，价电子浓度 $\text{VEC} = 6.2$ ，因而制备出的等原子比 AlNiZrCuY 高熵非晶复合材料，其试验结果与理论判定相吻合。

2.2 复合材料的显微组织与硬度

图 3 为 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料的扫描电镜图像及 EDS 元素面扫描分析。由图 3a 可以发现，复合材料条带组织总体上较为均匀，表面较为平整，但部分区域存在缺陷（如 B 处）。从元素的面扫描分布图可知，高熵非晶合金薄带各元素的面分布情况较接近，无明显元素偏聚出现，同时缺陷处并未检测出该合金成分的元素。表 2 是 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料的 EDS 能谱数据，K-Ratio 是样品中所测元素的过滤峰强度与其标准峰强的比值。从表中可以看出 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料薄带的真实成分与实验设计的名义成分基本保持一致。

材料的硬度直接决定了耐磨性能的好坏^[25]。表 3 为采用 7 点均值法对 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料薄带进行硬度($\text{HV}_{0.1}$)测试，单次测试合金带材最大硬度为 4810 MPa，最小硬度为 4420 MPa，均值为 4610 MPa。经分析可知，该材料的硬度是常见的 $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Y}_{2.5}\text{La}_{1.5}\text{Ce}_2$ 与 $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Y}_2\text{La}_2\text{Ce}_2$ 铝基非晶合金薄带的 2 倍以上^[26]。这是因为 Y 与 Zr 的原子半径较 Al、Ni 和 Cu 元素大得多，组成复合材料的各组元原子尺寸、结构和键合能存在明显差异；当原子尺

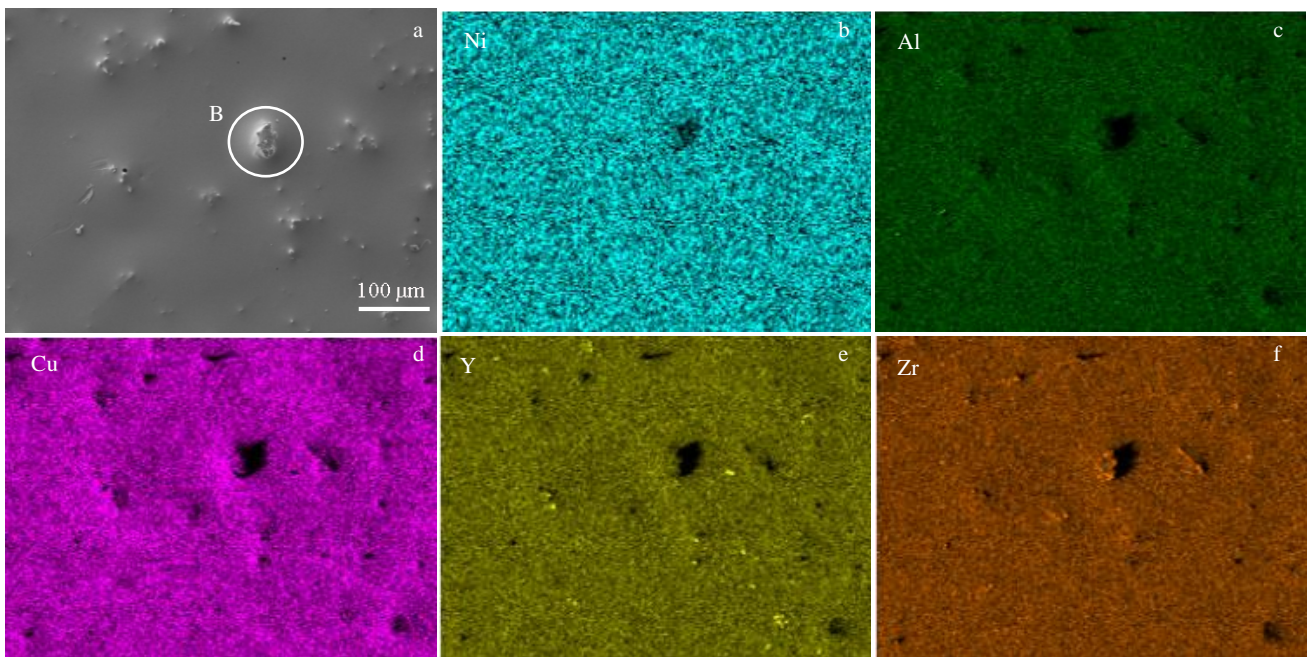


图 3 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶复合材料薄带的 SEM 照片与 EDS 元素面扫描

Fig.3 SEM image (a) and EDS mapping (b~f) of the $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ HEACM ribbons: (b) Ni, (c) Al, (d) Cu, (e) Y, and (f) Zr

表 2 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料的能谱分析

Table 2 Energy spectrum analysis of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons

Element	Line	$\omega/\%$	K-Ratio($I_{\text{filtration peak}}/I_{\text{standard peak}}$)	at%
Al	K α	7.95	0.1331	19.308
Ni	K α	17.69	0.4912	19.765
Zr	L α	24.89	0.5160	17.896
Cu	L α	22.24	0.2979	22.950
Y	L α	27.23	0.5409	20.084

表 3 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料薄带的硬度测试结果

Table 3 Hardness of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons (HV_{0.1}/MPa)

1	2	3	4	5	6	7	Average
4420	4810	4610	4730	4420	4540	4720	4610

寸差足够大时会形成非晶结构，其本身就具有良好的硬度与耐磨性能。当非晶组织填充在细小纳米颗粒相的空隙中时， α -Al 纳米晶颗粒的晶格常数产生了较大的膨胀畸变，通过弥散强化与细晶强化等作用，能够进一步提高材料的硬度与耐磨性^[27-29]。

2.3 复合材料的耐腐蚀性能

采用恒电位法对 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料在模拟海水 (3.5%NaCl 溶液) 中进行极化曲线的测试。由图 4 可知，该材料在腐蚀环境中出现了明显的钝化行为，所以发生腐蚀后会有钝化膜产生。在 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料中，Y 元素不但承担了消除过冷熔体中的杂质，增大原子尺寸差，有利于形成非晶组织和增强玻璃形成能力 (glass-forming ability, GFA) 的作用^[30]；而且在含 Al

的非晶材料中通过加入 Y 元素可以提高钝化膜的生长速率，抑制由微尺度点蚀生长导致的破坏^[31]。特别是在 AlNi 基非晶合金中 Y 元素还可以显著提升再钝化电位，进一步增强材料的抗腐蚀能力^[32]。同时从图中也能够发现，钝化区内材料的极化曲线仅出现小幅波动，表明该材料所生成的钝化膜基本维持稳定状态。这主要因为稀土 Y 元素具有较强的氧亲和能力，会优先在材料表面与氧生成对 NaCl 腐蚀介质不敏感的、化学活性较低的钝化膜，提升材料极化行为的稳定性^[33]。根据金属材料的腐蚀电化学行为，通常将材料分为活性溶解材料和钝性材料两类。在对钝性材料进行耐腐蚀性能评价时，除了测试自腐蚀电位 (E_{corr}) 与自腐蚀电流密度 (i_{corr}) 外，更多主要关注于钝化区击破电位 E_b 和维钝电流密度 i_{pass} ^[34-36]。

表 4 是等原子比 AlNiZrCuY 高熵非晶复合材料与常见铝合金、TC4 钛合金及典型海洋工程装备用不锈钢等钝性材料在 3.5%的 NaCl 腐蚀溶液中的电化学参数。由表可知，Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料的击破电位 E_b 为 -0.215 V，比铸态 6061 铝合金为 -0.640 V 高 425 mV，比铸态 7075 铝合金高 485 mV，比 316L 不锈钢高 47 mV，说明高熵非晶复合材料在该腐蚀环境中具有更强的抗点蚀破坏的能力；维钝电流密度 i_{pass} 为 29.44/ $\mu\text{A cm}^{-2}$ 。其自腐蚀电流密度与上述合金相比略高，说明实际腐蚀速率略大。但该复合材料耐腐蚀性能不及 TC4 钛合金。通过阿基米德排水法测定材料的实际密度约为 5.792 g/cm³。因此在未来海洋大型装备的维护与再制造方面，该复合材料可作为一种长效防腐与高效耐磨兼备的潜在涂层材料加以推广使用。

图 5 与图 6 为 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料薄带在模拟海水中浸泡 30 min 后的电化学交流阻抗谱 (EIS)。结合图 5 与图 6 能够发现，该交流阻抗谱具有 2 个时间常数，其中 Nyquist 图是由 2 个不易分开的容抗弧重叠而成，且后 1 个容抗弧半径很大，说明试样在腐蚀溶液中发生腐蚀的程度很小，具有较佳的耐腐蚀性能。由于工作电极表面存在粗糙、不均一或

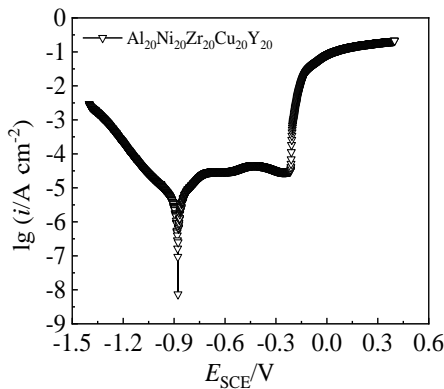


图 4 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料薄带的极化曲线
Fig.4 Potentiodynamic polarization curve of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀-Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons

表 4 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料与常见铝合金、TC4 钛合金及典型不锈钢在 3.5%NaCl 腐蚀溶液中的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM, common Al alloys, TC4 titanium alloy and typical stainless steel in 3.5% NaCl corrosive solution

Material	E_{corr}/V	$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	E_b/V	$i_{pass}/\mu A \cdot cm^{-2}$	Ref.
Al ₂₀ Ni ₂₀ Zr ₂₀ Cu ₂₀ Y ₂₀	-0.877	5.130	-0.215	29.44	This work
7075-Al alloy (casting)	-0.849	0.750	-0.700	-	[35]
6061-Al alloy (casting)	-1.077	0.341	-0.640	-	[35]
TC4 Titanium alloy	-0.543	0.252	1.625	-	[37,38]
316L stainless steel	-0.784	163.2	-0.262	-	[39]
FV520B stainless steel	-0.340	2.74	-	-	[40]
200 series stainless steel	-0.510~ -0.477	-	-0.032~ -0.022	-	[41]

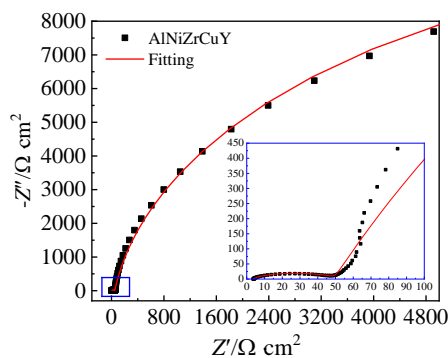


图 5 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料的 Nyquist 曲线

Fig.5 Nyquist curves of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons

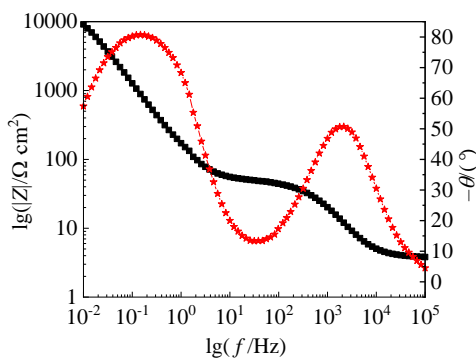


图 6 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料的 Bode 曲线

Fig.6 Bode curves of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons

多孔等情况以及吸附的存在，无法采用纯电容获得适合的拟合结果，所以人为提出一个替代纯电容的元件，即常相位角元件（CPE）来得到较好的电路拟合结果^[42]。从图 5 中可以看出，拟合曲线与实际测试曲线吻合很好，各拟合参数的误差控制在 10% 之内。

根据 Nyquist 图的曲线特征，具体表现为在高频区存在 1 个小容抗弧，在低频区存在 1 个大容抗弧，这是

由于腐蚀溶液与试样表面之间因表面张力等作用形成了双电层结构^[43]。鉴于溶液均匀渗入且界面的腐蚀电池是均匀分布的，故采用 ZSimpWin 软件利用模型 $R_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ 拟合出电化学交流阻抗谱所对应的等效电路，如图 7 所示。将交流阻抗拟合参数总结于表 5，数据的拟合质量用卡方检验值 χ^2 来表示，因 χ^2 值处于 10^{-3} 数量级，说明拟合质量较好。其中 R_s 为待测试样与参比电极之间的溶液电阻； CPE_1-P 与 CPE_2-P 分别为偏离纯电容的弥散系数，通常取值范围为 0.5~1； CPE_1-T 与 CPE_2-T 分别为与钝化膜容抗特性有关的常相位角元件和与双电层有关的常相位角元件； R_1 与 R_2 分别为试样与溶液反应时的钝化膜电阻与电荷转移电阻^[44]。电荷转移电阻折射出参与反应的阴阳离子在电极双电层界面放电过程的阻力大小^[45]。其值越大则表示电荷穿过电极与电解质溶液两相界面的转移过程越难发生，受到实际腐蚀的程度越低，腐蚀速率越小，即材料的抗腐蚀能力越好^[46-48]。结合表 4 与表 5 可知，等原子比 AlNiZrCuY 高熵非晶复合材料的钝化膜电阻较大，击穿电位比铝合金和 316L 不锈钢高，说明该材料抗点蚀能力较好，所以可作为一种潜在的防腐耐磨涂层材料。

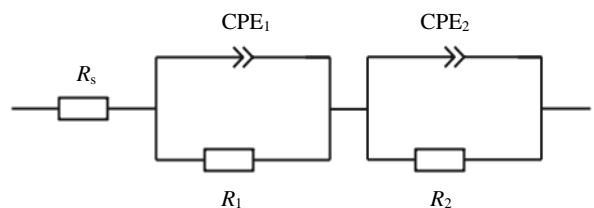


图 7 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料的 EIS 等效电路图

Fig.7 General model of the equivalent circuit proposed to fit the EIS data of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons

表5 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料的交流阻抗拟合参数Table 5 AC impedance fitting parameters of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons

$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE}_1\text{-T}/\times 10^{-3}$ $\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	$\text{CPE}_1\text{-P}$	$R_1/\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE}_2\text{-T}/\times 10^{-5}$ $\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	$\text{CPE}_2\text{-P}$	$R_2/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\chi^2/\times 10^{-3}$
3.697	1.189	0.9307	2.126	2.470	0.8688	45.564	1.246

3 结 论

1) 等原子比 AlNiZrCuY 高熵非晶复合材料存在非晶态组织与金属间化合物 2 种结构, 材料的密度约为 5.792 g/cm³。

2) Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料的组织成分分布较为均匀, 维氏显微硬度为 4610 MPa; 在 3.5% 的 NaCl 腐蚀环境中材料出现了明显的钝化行为, 其击穿电位可达 -0.215 V, 维钝电流密度为 29.44 μA/cm²。

3) 因为 Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ 高熵非晶复合材料具有硬度高和良好的抗腐蚀能力, 所以该材料有望成为一种新型可应用于海洋环境下兼备长效防腐与高效耐磨作用的涂层材料。

致谢: 感谢东南大学沈宝龙教授, 科学指南针实验室程皓琬、王宁老师, 河海大学程江波教授、江苏科技大学陈靛瑜副教授与兰州理工大学李春燕教授在论文撰写期间给予的支持和帮助。

参考文献 References

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299

[2] Li W D, Xie D, Li D Y *et al. Progress in Materials Science*[J], 2021, 118: 100 777

[3] Chen Y, Dai Z W, Jiang J Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 866: 158 852

[4] Klement W, Willens R H, Duwez P. *Nature*[J], 1960, 187(4740): 869

[5] Li R X, Zhang Y. *Acta Physica Sinica*[J], 2017, 66(17): 350

[6] Yang Ming(杨 铭), Liu Xiongjun(刘雄军), Wu Yuan(吴 渊) *et al. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* (中国科学: 物理学 力学 天文学)[J], 2020, 50(6): 21

[7] Li Jinshan(李金山), Li Liyuan(李力源), Wang Jun(王 军) *et al. CN Patent*, 106086713[P], 2016

[8] 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(1): 44

[9] Zhang Shuyan(张舒研), Zhang Zhibin(张志彬), Gao Yangyang(高洋洋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2215

[10] Marcus P. *Corrosion Science*[J], 1994, 36(12): 2155

[11] Yu Aiwu(余爱武), Yang Chenggang(杨成刚), Liu Fencheng(刘奋成) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 1964

[12] Wang Chen(王 晨), Li Yuan(李 媛), Wang Guocai(王国材) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(S2): 34

[13] Verdon C, Karimi A, Martin J L. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 246(1-2): 11

[14] Wang B C, Chang E, Lee T M *et al. Journal of Biomedical Materials Research*[J], 1995, 29(12): 1483

[15] Tsai A P, Kamiyama T, Kawamura Y *et al. Acta Materialia*[J], 1997, 45(4): 1477

[16] Lucente A M, Scully J R. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(5): 2351

[17] Zhou Z D, Zhang Z B, Chen Y X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 408: 126 800

[18] Sun W S, Quan M X. *Materials Letters*[J], 1996, 27(3): 101

[19] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534

[20] Guo S, Hu Q, Ng C *et al. Intermetallics*[J], 2013, 41: 96

[21] Wang Z, Guo S, Liu C T. *JOM*[J], 2014, 66(10): 1966

[22] Samaei A T, Mirsayar M M, Aliha M R M. *Engineering Solid Mechanics*[J], 2015, 3(1): 1

[23] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817

[24] Kumar Amit, Gupta Manoj. *Metals*[J], 2016, 6(9): 199

[25] Archard J F. *Journal of Applied Physics*[J], 1953, 24(8): 981

[26] Zhou Guorong(周国荣), Zhang Mingming(张明明), Teng Xinying(滕新营) *et al. CN Patent*, 107779683[P], 2018

[27] Liu Qi(刘 奇), Cheng Jiangbo(程江波), Feng Yuan(冯 源) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(4): 75

[28] Zhang Wenli(张文礼), Wang Yu(王 玉), Sun Dongbai(孙冬柏) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2006(S1): 445

[29] Wu G, Chan K C, Zhu L L *et al. Nature*[J], 2017, 545: 80

[30] Lu Z P, Liu C T, Porter W D. *Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(13): 2581

[31] Macdonald D D. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(4): 1761

- [32] Sweitzer J E, Shiflet G J, Scully J R. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(9): 1223
- [33] Wang Rong(王 荣), Le Qichi(乐启焱), Wang Engang(王恩刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2451
- [34] Zhao Jianhua(赵建华), Zhang Zongwei(张宗伟), Wang Zihong(王自红). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2013, 37(4): 549
- [35] Cheng J B, Feng Y, Yan C *et al. JOM*[J], 2020, 72(2): 745
- [36] Wei Lin(魏 琳), Wang Zhijun(王志军), Wu Qingfeng(吴庆峰) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(7): 840
- [37] Wang Haijie(王海杰), Wang Jia(王 佳), Peng Xin(彭 欣) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2015, 35(1): 75
- [38] Zheng Chao(郑 超), Wei Shicheng(魏世丞), Liang Yi(梁 义) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018, 42(10): 1018
- [39] Lin Haibo(林海波), Zhang Juwei(张巨伟), Li Siyu(李思雨). *Journal of Liaoning Shihua University*(辽宁石油化工大学学报)[J], 2019, 39(2): 54
- [40] Luo Sheji(雒设计), Zhao Qing(赵 庆), Ran Zhaohui(冉照辉) *et al. Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2019, 43(10): 11
- [41] Qi Da(齐 达), Li Jing(李 晶), Dong Li(董 力) *et al. Iron Steel Vanadium Titanium*(钢铁钒钛)[J], 2010, 31(2): 72
- [42] Liu Q, Cheng J B, Zhang L H *et al. Surface Engineering*[J], 2020, 37(5): 606
- [43] Liang Xiubing(梁秀兵), Fan Jianwen(范建文), Zhang Zhibin(张志彬) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(8): 1193
- [44] Wang Zhu(王 竹), Feng Zhe(冯 喆), Zhang Lei(张 雷) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2020, 42(5): 549
- [45] Xiong Yanjie(熊艳杰), Xu Dapeng(徐大鹏), Cheng Zhaohui(程赵辉) *et al. Journal of Xi'an Technological University*(西安工业大学学报)[J], 2020, 40(1): 76
- [46] Guan Jing(官 敬), Song Kangjie(宋康杰), Dai Yan(代 燕) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2020, 53(7): 49
- [47] Brytan Z, Niagaj J, Reiman Ł. *Applied Surface Science*[J], 2016, 388: 160
- [48] Kong D J, Chen H X. *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2020, 67(2): 140

Microstructure and Corrosion Property of Equiatomic AlNiZrCuY High Entropy Amorphous Composite Material

Zhang Shuyan^{1,2}, Zhang Zhibin², Gao Yangyang¹, Hu Zhenfeng², Liang Xiubing², Wang Lizhong¹

(1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

(2. Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences of the PLA of China, Beijing 100071, China)

Abstract: A new kind of equiatomic AlNiZrCuY high entropy amorphous composite material (denoted as HEACM) ribbons was prepared by vacuum arc melting technology and rapid quenching system. The microstructure and phase stability of HEACM were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC), and the hardness was measured by Vickers microhardness test methods. All tests were performed in simulated seawater (3.5wt% NaCl corrosive solution) at room temperature by CHI660E electrochemical workstation. The corrosion resistance of the Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM ribbons was investigated by potentiodynamic polarization curve (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that Al₂₀Ni₂₀Zr₂₀Cu₂₀Y₂₀ HEACM is composed of amorphous phase and intermetallic compounds. The actual density measured by Archimedes method is about 5.792 g/cm³. The Vickers microhardness of this composite material is 4610 MPa. Its breakdown potential (E_b) is -0.215 V and maintaining passivity current density (i_{pass}) is 29.44 μ A/cm². The equiatomic AlNiZrCuY high entropy amorphous composite material has broad application prospect in the field of corrosion resistance and wear resistance on metal surface.

Key words: high entropy amorphous composite material; microstructure; corrosion property; thermal stability; hardness

Corresponding author: Liang Xiubing, Ph. D., Professor, Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences of the PLA of China, Beijing 100071, P. R. China, E-mail: liangxb_d@163.com