

# AlNiLaCe 新型高熵非晶合金的组织结构与电化学腐蚀行为

张舒研<sup>1,2</sup>, 张志彬<sup>1</sup>, 胡振峰<sup>1</sup>, 高洋洋<sup>2</sup>, 沈宝龙<sup>3</sup>, 梁秀兵<sup>1</sup>

(1. 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2. 浙江大学 海洋学院, 浙江 舟山 316021)

(3. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

**摘要:**采用电弧熔炼工艺与真空熔炼快淬系统制备了一系列新型 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带,并研究了(AINi)/(LaCe)含量变化对高熵非晶合金组织结构与电化学腐蚀行为的影响。利用 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)和显微硬度计分别研究测定了高熵非晶合金的相结构、热稳定性与硬度;借助扫描电子显微镜(SEM)与 X 射线能谱(EDS)分析仪表征了合金条带的表面形貌与元素分布情况;通过极化曲线(Tafel)考察了高熵非晶合金在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的电化学腐蚀行为并通过 XRD 测定了等原子比 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带的腐蚀产物。结果表明:随着 Al 含量的增加,AlNiLaCe 高熵非晶合金由典型的非晶态结构与含 Al 的金属间化合物共同组成;合金中(AINi)含量增多导致其热稳定性与条带硬度逐渐提高,Al<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>La<sub>15</sub>Ce<sub>15</sub>高熵非晶合金最高硬度(HV<sub>0.1</sub>)为 4700 MPa。通过电化学腐蚀试验发现:相比 AZ91 镁合金,AlNiLaCe 系高熵非晶合金的自腐蚀电位更高,腐蚀电流密度比镁合金低 1 个数量级。

**关键词:**高熵非晶合金;组织结构;电化学腐蚀;热稳定性;硬度

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1136-05

高熵非晶合金(high entropy metallic glasses, HE-MGs)的概念是由中科院汪卫华院士课题组在 2011 年首次提出<sup>[1]</sup>。因为兼顾了高熵合金的“多主元”设计理念与非晶合金“结构无序”的特点,所以可以拥有较佳的综合性能(如力学性能、热稳定性能、电催化性能及耐腐蚀性能等),因此成为近年来金属材料领域的研究热点之一<sup>[2-4]</sup>。海洋新材料的开发是海工装备制造的基础和支撑,而材料轻量化能够直接提升相关装备的输出功率与操控性能,同时可使机械部件更为耐用<sup>[5]</sup>。因此,开发具有低密度、高强高硬及一定耐腐蚀能力的合金材料是建设海洋强国和维护海洋安全的必要保证<sup>[6]</sup>。鉴于以上分析,根据张勇教授提出的高熵合金中相形成规律<sup>[7,8]</sup>,本研究选取低密度元素 Al、具有较好机械强度与延展性的 Ni 以及能够起到脱氧及净化合金液体的作用的稀土元素 La 和 Ce 为合金主元<sup>[9]</sup>,制备并研究了 5 种不同成分的 AlNiLaCe 系高熵非晶合金的组织结构与电化学腐蚀行为,希望为轻质耐腐蚀高熵非晶合金的开发提供一定的借鉴与参考。

## 1 实验

实验原料选用纯度不低于 99.9%的高纯铝颗粒、镍颗粒、镧块和铈块,打磨原料表面氧化皮后用丙酮或乙醇进行超声清洗 2 次。将 5 种不同含量的 AlNiLaCe 高熵非晶合金按照每个母合金铸锭总质量为 20 g,用精确度为 0.001 g 的电子分析天平称取每种元素的质量。将经过乙醇超声清洗的原料置入非自耗真空电弧熔炼炉中,抽真空至  $6.7 \times 10^{-3}$  Pa 时关闭真空系统,充入氩气作为保护气氛,熔炼母合金铸锭前,用纯度为 99.95%的单质金属 Ti 吸收电弧炉内的残余氧气,以避免在熔炼过程中合金熔体与残余氧气发生反应。熔炼过程中将铸锭反复翻转熔炼 4 次,每次熔炼 3 min,进而保证母合金得到均匀的组织。熔炼完成后将铸锭破碎并取 4~5 g 置于真空甩带机中的石英管内,调整石英管喷嘴与真空熔炼快淬系统中铜辊距离为 1~2 mm,之后将系统抽真空至  $7.0 \times 10^{-3}$  Pa,此时开启感应线圈的加热电源,快速加热铸锭使其熔融并将熔液在压差作用下喷射到转速为 3300 r/min 的铜辊表面,令其快速冷却得到厚度为  $(35 \pm 5)$   $\mu\text{m}$ 、宽度为 1.5~2.0 mm 的高熵非晶合金条带试样。

相分析采用帕纳科 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪,

收稿日期: 2021-08-05

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

其衍射参数如下: 电压 45 kV, 电流 40 mA, X 射线波长 0.154 06 nm, 扫描范围 20°~80°, Cu K $\alpha$  靶, 扫描速度为 5 %/min。相的热稳定性采用 NETZSCH DSC 404F3 型同步热分析仪进行测试, 取带状样品 12~15 mg 放入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚内, 具体测温范围为 313~1173 K (40~900 °C), 升温速率为 20 K/min。通过 BT25S 型号赛多利斯电子分析天平, 利用阿基米德排水法测定母合金密度。采用 HVS-1000A 型数显显微硬度计测试合金带材的硬度, 载荷为 100 g, 保荷时间 10 s。采用 CHI660E 电化学工作站对不同成分的高熵非晶合金带材在 3.5%(质量分数)的 NaCl 水溶液中进行电化学测试, 试验过程中采用三电极测试体系, 其中工作电极 (WE) 为待测试样, 非工作面用环氧树脂封装固定, 辅助电极 (CE) 为铂电极, 参比电极 (SCE) 为饱和甘汞电极。在动电位极化曲线测试前, 将待测试样浸泡在溶液中, 同时开路电位 (OCP) 测试时间为 1800 s, 确保测试系统稳定。阻抗谱测试条件: 扫描频率范围 10<sup>5</sup>~1 Hz, 交流正弦幅值为 5 mV。极化曲线测试时电压扫描速率为 5 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金条带的非晶特性与热力学参数

图 1 是 5 种高熵非晶合金条带的 XRD 图谱。从图中能够发现, Al<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>La<sub>30</sub>Ce<sub>30</sub> 和 Al<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>La<sub>25</sub>Ce<sub>25</sub> 高熵非晶合金样品没有发现明显的尖锐晶化峰, 同时在 2 $\theta$ =32°处有 1 个宽化的漫散射峰, 因此具有典型的非晶合金结构特征, 说明这 2 种合金样品均为完全非晶态结构。随着 Al 含量的逐渐增加, 从其他 3 种合金试样的 XRD 衍射图谱上可以看出, 在衍射角 2 $\theta$ =35°左右存在 1 个明显的漫散射峰, 而且在衍射角 29.5°时出现了 Al<sub>4</sub>Ce 的晶化峰, 但在其它衍射角上无晶体衍射峰, 这表明在高熵非晶合金基体上出现少量晶化。

目前有关高熵合金中的相形成规律与结构预测主要是通过各类物理化学参数进行判断, 具体包含  $\Omega$  判据、 $\Delta H_{\text{mix}}$ - $\delta$  准则以及 VEC 判据等<sup>[10,11]</sup>。采用文献[12,13]中相关公式计算后 5 种高熵非晶合金的混合熵  $\Delta S_{\text{mix}}$ , 混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$ , 热力学熵焓比值  $\Omega$ , 原子尺寸差  $\delta$  以及价电子浓度 VEC 如表 1 所示。从表 1 可知, 理论计算的预测结果与实际制备样品的相结构是一致的。

图 2 是 5 种不同成分 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带从 313 K 加热至 1073 K 的 DSC 曲线。从图中能够看出, 随着 Al 与 Ni 含量的提高, 高熵非晶合金的起始晶化温度  $T_x$  与放热峰峰值  $T_p$  逐渐提升, 说明合金的热稳定性也在提高, Al<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>La<sub>15</sub>Ce<sub>15</sub> 高熵非晶合金的放热峰峰值最高为 658 K, 较 Al<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>La<sub>30</sub>Ce<sub>30</sub> 高熵

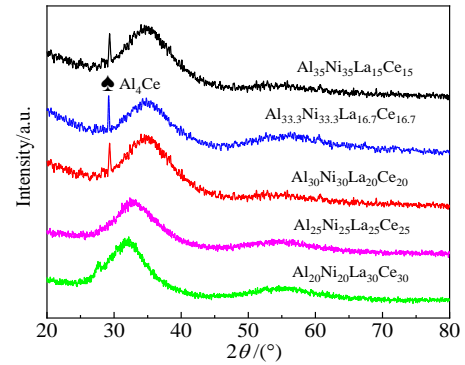


图 1 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of AlNiLaCe HE-MG ribbons

表 1 5 种 AlNiLaCe 系高熵非晶合金的混合熵、混合焓、热力学熵焓比、原子尺寸差以及价电子浓度

Table 1 Thermodynamics parameters such as entropy of mixing ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ), enthalpy of mixing ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ), thermodynamic entropy enthalpy ratio ( $\Omega$ ), average atomic size difference ( $\delta$ ) and valence electron concentration (VEC) for 5 kinds of AlNiLaCe HE-MGs

Composition	$\Delta S_{\text{mix}}/$ J (mol K) <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{mix}}/$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Omega$	$\delta/\%$	VEC
Al <sub>35</sub> Ni <sub>35</sub> La <sub>15</sub> Ce <sub>15</sub>	10.84	-20.11	0.685	16.61	5.45
Al <sub>33.3</sub> Ni <sub>33.3</sub> La <sub>16.7</sub> Ce <sub>16.7</sub>	11.06	-20.00	0.699	16.81	5.33
Al <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> La <sub>20</sub> Ce <sub>20</sub>	11.36	-19.84	0.716	16.96	5.10
Al <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> La <sub>25</sub> Ce <sub>25</sub>	11.53	-19.75	0.718	16.64	4.75
Al <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> La <sub>30</sub> Ce <sub>30</sub>	11.36	19.84	0.693	15.72	4.40

非晶合金的放热峰峰值提高了 145 K, 这主要是因为 Ni 元素的熔点为 1726 K (约合 1453 °C), 较 Al、La 和 Ce 元素都高, 当 Ni 含量提高时会提高合金整体的热稳定性和起始晶化温度; 但是 Al<sub>30</sub>Ni<sub>30</sub>La<sub>20</sub>Ce<sub>20</sub>、Al<sub>33.3</sub>Ni<sub>33.3</sub>La<sub>16.7</sub>Ce<sub>16.7</sub> 和 Al<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>La<sub>15</sub>Ce<sub>15</sub> 3 种高熵非晶合金的熔点相差不大, 均为 1100 K 左右。从图中还可以发现, 在 DSC 曲线上没有明显的玻璃转变迹象, 这是因为合金熔液中存在局部小范围的多元短程序, 熔体急冷时形成的淬火团簇使玻璃转变与初晶相转变发生一定程度的重迭, 导致观察不到玻璃化转变温度  $T_g$ <sup>[14,15]</sup>。

### 2.2 合金条带的硬度

图 3 为采用五点均值法对不同成分 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带进行硬度测试分析得到的结果。因为 Ni 元素具有较好的强韧性与延展性, 所以结合图 3 可以发现, 随着 Ni 含量的增加, 合金条带的硬度值随之提高, Al<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>La<sub>15</sub>Ce<sub>15</sub> 合金条带硬度(HV<sub>0.1</sub>)最高可达

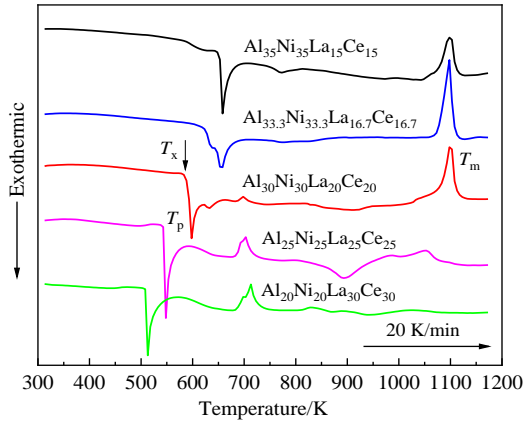


图 2 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带的 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curves of AlNiLaCe HE-MG ribbons

4700 MPa, 这可能是由于高熵非晶合金所具有性能上的“鸡尾酒”效应和结构上的晶格畸变效应所致。同时, 利用阿基米德排水法测得 5 种合金的密度范围为 5.8~6.3 g/cm<sup>3</sup>, 较 Fe 基非晶合金与普通碳素钢的密度更低<sup>[16,17]</sup>。

### 2.3 合金条带的表面形貌

图 4 为等原子比 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带的表面形貌及 EDS 元素面扫描分析。由图 4a 能够看出, 合金条带组织总体上较为均匀, 但部分区域出现少部分氧化现象。对图 4a 的 EDS 元素面扫描结果为: Al: 23.53、Ni: 24.89、La: 26.19、Ce: 25.39 (原子分数, %)。进一步分析可知, 高熵非晶合金条带各元素的面分布情况较接近, 无明显元素偏聚出现。因此, Al<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>La<sub>25</sub>Ce<sub>25</sub> 高熵非晶条带各元素实际生成含量与名义设计含量基本吻合。

### 2.4 合金条带的电化学腐蚀行分析

图 5 为 5 种高熵非晶合金条带在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的动电位极化曲线。由图 5 可知, 5 种合金条带没有出现明显钝化区, 因而属于活性溶解材料, 所以需要进一步比较合金的自腐蚀电位与腐蚀电流密度。表 2 是 5 种高熵非晶合金与 AZ91 镁合金在 3.5%的 NaCl 腐蚀溶液中浸泡 30 min 后测试的电化学参数<sup>[18]</sup>。由表 2 可知, 5 种高熵非晶合金条带的自腐蚀电位都高于 AZ91 镁合金, 腐蚀电流密度比镁合金低 1 个数量级。同时, 随着 Al、Ni 元素的添加, 合金的腐蚀电流密度变大, 耐腐蚀性能恶化。极化电阻反映了合金体系对腐蚀过程的阻力, 极化电阻越大则材料越耐腐蚀<sup>[19,20]</sup>。对比本研究中的 5 种高熵非晶合金可以发现, Al<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>La<sub>30</sub>Ce<sub>30</sub> 高熵非晶合金的抗腐蚀能力最强。

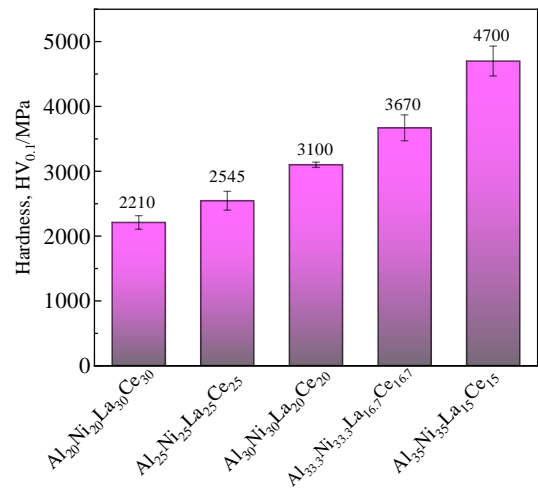


图 3 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带的硬度测试结果  
Fig.3 Hardness of AlNiLaCe HE-MG ribbons

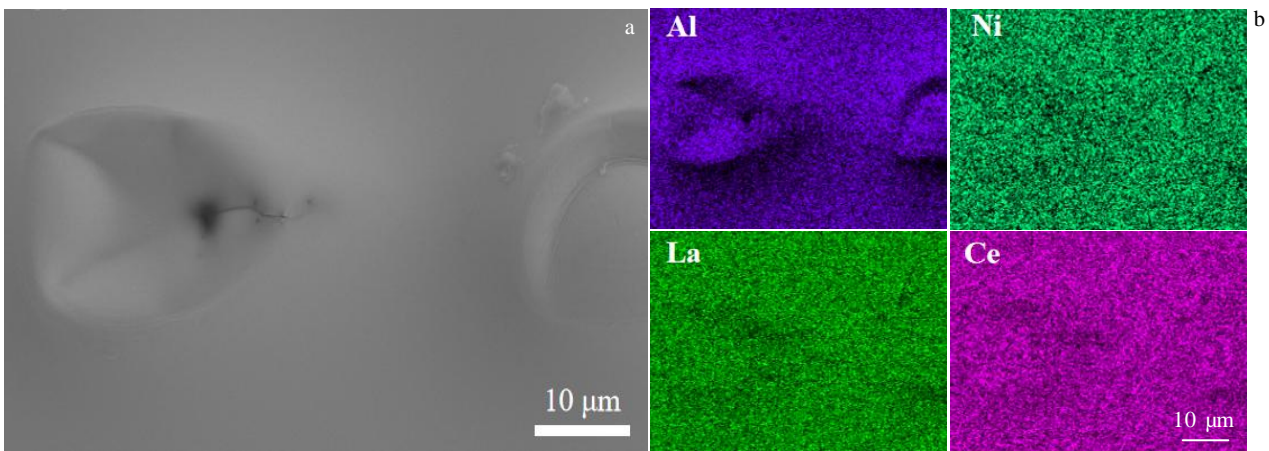


图 4 等原子比 AlNiLaCe 高熵非晶条带的表面形貌与 EDS 元素面扫描分析

Fig.4 Surface morphology (a) and EDS element mappings (b) of the equiatomic AlNiLaCe HE-MG ribbon

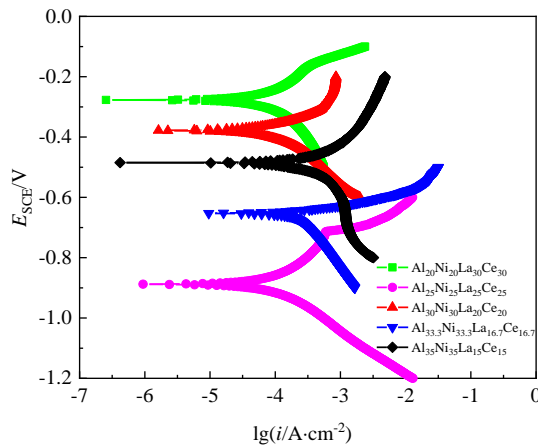


图5 AlNiLaCe 高熵非晶合金的极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of AlNiLaCe HE-MG ribbons

表2 AlNiLaCe 高熵非晶合金在 3.5% 的 NaCl 腐蚀溶液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of AlNiLaCe HE-MG ribbons in 3.5%NaCl corrosive solution<sup>[18]</sup>

Composition	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$	$R_p/\Omega \cdot cm^2$
Al <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> La <sub>30</sub> Ce <sub>30</sub>	-0.277	1.263	342.66
Al <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> La <sub>25</sub> Ce <sub>25</sub>	-0.888	1.214	292.59
Al <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> La <sub>20</sub> Ce <sub>20</sub>	-0.378	1.954	247.86
Al <sub>33.3</sub> Ni <sub>33.3</sub> La <sub>16.7</sub> Ce <sub>16.7</sub>	-0.653	6.978	47.41
Al <sub>35</sub> Ni <sub>35</sub> La <sub>15</sub> Ce <sub>15</sub>	-0.485	6.870	75.74
AZ91-Mg alloy	-1.543	20.12	20.00

### 3 结论

1) 对于 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带而言, Al 含量的增加导致含 Al 的金属间化合物更易析出, 当 Al 含量为 25%(质量分数)时, 获得了具有完全非晶态结构的等原子比 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带; 同时在合金中添加韧性兼备的 Ni 元素, 使得高熵非晶合金条带硬度逐渐增加, Al<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>La<sub>15</sub>Ce<sub>15</sub> 合金条带硬度(HV<sub>0.1</sub>)最高可达 4700 MPa。

2) 因为 Ni 的熔点较其他 3 种元素更高, 当 (AlNi)含量在 AlNiLaCe 合金体系中占比增多时, 高熵非晶合金的热稳定性提升。其中, Al<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>La<sub>15</sub>Ce<sub>15</sub> 高熵非晶合金的放热峰峰值最高, 其值为 658 K; 但 (AlNi)含量的提高对 AlNiLaCe 高熵非晶合金熔点的影响不大。

3) 本研究中的 5 种不同成分 AlNiLaCe 高熵非晶合金条带相比 AZ91 镁合金而言, 其自腐蚀电位更高, 腐蚀电流密度比镁合金低 1 个数量级。

致谢: 感谢为本文的合金熔炼与制备提供了安全保障的中国矿业大学材料与物理学院陈长玖老师及对本文 XRD 测试和 SEM 表征工作给予帮助的科学指南针实验室 (www.shiyanjia.com) 王玮玮老师和韦峰老师。

### 参考文献 References

- [1] Zhao K, Xia X X, Bai H Y *et al. Applied Physics Letters*[J], 2011, 98 (14): 141 913
- [2] 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
- [3] Zhang Shuyan(张舒研), Gao Yangyang(高洋洋), Zhang Zhibin(张志彬) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2021, 45(6): 717
- [4] Jiang J W, Lu Z P, Shen J *et al. Nature Communications*[J], 2021, 12(1): 3843
- [5] Wu Zhishen(吴智深), Liu Jiaping(刘加平), Zou Dehui(邹德辉) *et al. Strategic Study of CAE*(中国工程科学)[J], 2019, 21(3): 31
- [6] Zhao Haichao(赵海朝), Liang Xiubing(梁秀兵), Qiao Yulin(乔玉林) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2019, 39(5): 61
- [7] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [8] Li Ruixuan(李蕊轩), Zhang Yong(张勇). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(17): 350
- [9] Li Chunyan(李春燕), Yin Jinfeng(尹金锋), Wang Zheng(王铮) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(1): 1
- [10] Guo S, Hu Q, Ng C *et al. Intermetallics*[J], 2013, 41: 96
- [11] Wang Z, Guo S, Liu C T. *JOM*[J], 2014, 66(10): 1966
- [12] Chen Y, Dai Z W, Jiang J Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 866: 158 852
- [13] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2000, 41(11): 1372
- [14] Perepezko J H, Hebert R J, Wu R I *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 317(1-2): 52
- [15] Zhang Xingyu(章星宇), Wang Zhizhi(王知鸷), Liu Yiyin(刘懿茵) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2019, 40(6): 39
- [16] Liang Dandan(梁丹丹), Wang Dezhi(王德志), Wang Xiaoying(王小鹰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2607
- [17] Wei Dandan(魏丹丹), Chen Qingjun(陈庆军), Gao Jiwen(高霁雯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属

- 材料与工程[J], 2009, 38(S1): 80
- [18] Zhang Zhibin(张志彬). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2013
- [19] Ai Zhiyong(艾志勇), Sun Wei(孙 伟), Jiang Jinyang(蒋金洋) *et al. Materials Reports* (材料导报)[J], 2016, 30(15): 92
- [20] Liu Ming(刘 明), Cheng Xuequn(程学群), Li Xiaogang(李晓刚) *et al. Science & Technology Review*(科技导报)[J], 2016, 34(2): 205

## Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of Novel AlNiLaCe High Entropy Metallic Glasses

Zhang Shuyan<sup>1,2</sup>, Zhang Zhibin<sup>1</sup>, Hu Zhenfeng<sup>1</sup>, Gao Yangyang<sup>2</sup>, Shen Baolong<sup>3</sup>, Liang Xiubing<sup>1</sup>

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

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

(3. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** A new kind of AlNiLaCe high entropy metallic glass ribbons (denoted as HE-MG ribbons) were prepared by arc melting and melt spinning. The effects of (AlNi)/(LaCe) ratio on the microstructure and electrochemical corrosion behavior of HE-MG ribbons were studied. The phase structure, thermal stability and hardness of these ribbons were determined by XRD, DSC and Vickers hardness tester. The surface morphology and corresponding element distribution of these ribbons were characterized by SEM and EDS. The electrochemical corrosion behavior of several AlNiLaCe HE-MG ribbons in 3.5wt%NaCl solution was investigated by polarization curve (Tafel), and the corrosion products of Al<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>La<sub>25</sub>Ce<sub>25</sub> ribbons were tested by XRD. The results show that with the increase of Al content, AlNiLaCe high entropy amorphous alloy ribbons are mainly composed of amorphous phase and Al-rich intermetallic compounds. The increase of (AlNi) content in the alloy ribbons leads to the gradual improvement of their thermal stability and hardness. The maximum hardness (HV<sub>0.1</sub>) of Al<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>La<sub>15</sub>Ce<sub>15</sub> high entropy amorphous alloy ribbons is about 4700 MPa. Through electrochemical corrosion experiments, it is found that compared with AZ91 magnesium alloy, the corrosion potential of AlNiLaCe alloy ribbons is higher and the current density is one order of magnitude lower than that of magnesium alloy.

**Key words:** high entropy metallic glasses; microstructure; electrochemical corrosion; 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