

高熵合金和非晶合金成形

Zr₂TiCuNiBe 高熵非晶合金的电化学腐蚀行为

钟鹏^a, 石志强^b, 王彦芳^b, 斯佳佳^b, 何艳玲^b

(中国石油大学(华东) a.理学院 b.材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: **目的** 设计一种具有高玻璃形成能力的高熵非晶合金, 并探讨其电化学腐蚀行为。**方法** 通过合金的原子尺寸差、混合熵、混合焓等经验参数规律, 设计 Zr_xTiNiCuBe ($x=1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$) 合金, 并采用铜模吸铸法制备直径为 6 mm 的样品。利用 X 射线衍射技术表征材料的结构, 通过电化学工作站分析 Zr₂TiNiCuBe 高熵非晶合金在 1 mol/L H₂SO₄、1 mol/L NaOH 和 3.5% (质量分数) NaCl 这 3 种溶液中的电化学腐蚀行为, 并研究溶液温度、晶化处理对合金在 NaCl 溶液中电化学腐蚀行为的影响。**结果** 设计的 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 合金均为单一的非晶结构, 具有较强的玻璃形成能力。Zr₂TiNiCuBe 高熵非晶合金在 H₂SO₄、NaOH 溶液中具有钝化行为, 主要发生均匀腐蚀, 在 H₂SO₄ 溶液中的自腐蚀电流密度和维钝电流密度分别为 6.42×10^{-8} 、 3.49×10^{-6} A/cm², 在 NaOH 溶液中的自腐蚀电流密度和维钝电流密度分别为 1.59×10^{-7} 、 5.66×10^{-6} A/cm²。在 NaCl 溶液中主要发生点蚀现象, 自腐蚀电流密度和点蚀电位分别为 7.26×10^{-8} A/cm² 和 -0.103 V, 具有较强的点蚀钝化能力。**结论** Zr₂TiCuNiBe 高熵非晶合金在 H₂SO₄、NaOH 和 NaCl 溶液中均呈现出比 304L 不锈钢更优异的电化学腐蚀性能。

关键词: 高熵非晶合金; Zr₂TiCuNiBe; 电化学腐蚀; H₂SO₄ 溶液; NaOH 溶液; NaCl 溶液

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.05.017

中图分类号: TG139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2023)05-0139-09

Electrochemical Corrosion Performance of Zr₂TiCuNiBe High-entropy Metallic Glass

ZHONG Peng^a, SHI Zhi-qiang^b, WANG Yan-fang^b, SI Jia-jia^b, HE Yan-ling^b

(a. College of Science, b. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Shandong Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: The work aims to design a high-entropy metallic glass with high glass forming ability and investigate its electrochemical corrosion performance. Zr_xTiNiCuBe ($x=1.5, 2, 2.5, 3$ and 3.5) alloy was designed according to the empirical parameters and rules of atomic size difference, mixing enthalpy and mixing entropy and samples with a diameter of 6 mm were prepared by copper die suction casting. The microstructure of the samples was characterized by X-ray diffractometer and the electrochemical corrosion performance of the Zr₂TiNiCuBe HE-BMGs in 1 mol/L H₂SO₄, 1 mol/L NaOH and 3.5% NaCl solutions

收稿日期: 2022-10-23

Received: 2022-10-23

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2019MEM032)

Fund: Nature Science Foundation of Shandong Province (ZR2019MEM032)

作者简介: 钟鹏 (1975—), 女, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为测试技术。

Biography: ZHONG Peng (1975-), Female, Master, Senior Experimentalist, Research focus: testing technology.

通讯作者: 王彦芳 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为先进材料及材料表面改性。

Corresponding author: WANG Yan-fang (1976-), Male, Doctor, Associate Professor, Research focus: advanced materials and surface modification.

引文格式: 钟鹏, 石志强, 王彦芳, 等. Zr₂TiCuNiBe 高熵非晶合金的电化学腐蚀行为[J]. 精密成形工程, 2023, 15(5): 139-147.
ZHONG Peng, SHI Zhi-qiang, WANG Yan-fang, et al. Electrochemical Corrosion Performance of Zr₂TiCuNiBe High-entropy Metallic Glass[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(5): 139-147.

was analyzed by electrochemical workstation and the effects of solution temperature and crystallization on electrochemical corrosion performance of the alloy in NaCl solution were also studied. The designed Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloy was single amorphous structure with strong glass forming ability. The $Zr_2TiNiCuBe$ HE-BMGs showed a typical passivation behavior and had uniform corrosion. The corrosion current densities and passivation current densities in H_2SO_4 and NaOH solutions were respectively 6.42×10^{-8} , 3.49×10^{-6} and 1.59×10^{-7} , 5.66×10^{-6} A/cm². In 3.5% NaCl solution, the $Zr_2TiNiCuBe$ HE-BMGs showed pitting corrosion. The corrosion current density and pitting potential were 7.26×10^{-8} A/cm² and -0.103 V, indicating superior pitting corrosion re-passivation abilities. $Zr_2TiNiCuBe$ HE-BMGs shows better electrochemical corrosion performance than 304L stainless steel in the above aggressive solutions.

KEY WORDS: high-entropy metallic glass; $Zr_2TiCuNiBe$; electrochemical corrosion; H_2SO_4 solution; NaOH solution; NaCl solution

高熵非晶合金是兼具高熵合金多主元的成分特征和非晶合金长程无序的原子结构堆垛特性的一类新型合金^[1-5]。日本东北大学于2002年首次报道了直径1.5 mm的等原子比Ti-Zr-Hf-Cu-Ni高熵非晶合金^[6]。中科院物理所于2011年报道了直径3 mm、具有超大压缩塑性的Zn-Ca-Sr-Yb-($Li_{0.55}Mg_{0.45}$)高熵非晶合金^[7]。清华大学于2013年报道了临界尺寸大于 $\phi 15$ mm的Ti-Zr-Hf-Be-Cu-Ni等原子比高熵非晶合金^[8]。随后, PdPtCuNiP、ErTbDyNiAl、TiZrCuNiBe、TiZrHfCuNiBe、TiZrHfBeCu、Gd-Tb-Dy-Al-M ($M=Fe, Co, Ni$)、FeCoNi(P, C, B, Si)和FeNiCrMo(P, C, B)等一系列高熵非晶合金体系相继被开发^[9-12]。

高熵非晶合金结构简单、成分均匀, 含有多种能促进钝化层快速形成和修复的活性元素, 具有优异的耐蚀性能^[13]。Yang等^[14]通过机械合金化与超高压固结成形工艺制备了 $Fe_3Cr_2Al_2CuNi_4Si_5$ 高熵非晶合金, 发现其耐蚀性优于304L不锈钢的耐蚀性。Ding等^[15]发现与 $Fe_{80}B_{20}$ 非晶合金相比, (Fe, Co, Ni, Cr)₈₀B₂₀高熵非晶合金在3.5% (质量分数) NaCl、0.1 mol/L H_2SO_4 和0.1 mol/L HCl溶液中具有更高的电极电位和更低的腐蚀电流密度, 高熵效应有助于提高合金的耐蚀性。Li等^[16]发现 $Fe_{15-35}Ni_{20}Cr_{15-35}Mo_{5-20}$ ($P_{0.6}C_{0.2}B_{0.2}$)₂₀高熵非晶合金在0.5 mol/L H_2SO_4 、3% (质量分数) NaCl和1 mol/L HCl溶液中由于Cr、Mo等元素形成了高稳定性钝化膜进而具有优异的耐蚀性。Inoue等^[17]指出 $Zr_{55}Al_{10}Fe_6Co_6Ni_6Cu_6Pd_6Ag_5$ 比 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金具有更高的耐蚀性。

Zr-Ti-Cu-Ni-Be是典型的具有较大玻璃形成能力的合金体系, 围绕这一基础体系, 目前已有等原子比的 $Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$ ^[8]、 $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$ ^[9]、 $Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$ ^[18]和非等原子比的 $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}(Cu_{20-x}Ni_x)$ ^[19]、 $Zr_{40}Hf_{10}Ti_4Y_1Al_{10}Cu_{25}Ni_7Co_2Fe_1$ ^[20]、 $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$ ^[21]等块体高熵非晶合金被报道。这些合金基本上是在已报道的具有较大非晶形成能力的非晶合金成分基础上按等摩尔比或近等摩尔比设计及化学元素相似性替换

而获得的^[3]。文中通过改变Zr元素原子比, 设计了非等原子比的 $Zr_xTiNiCuBe$ ($x=1.0, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$)高熵合金。前期研究发现, $Zr_2TiNiCuBe$ 高熵非晶合金具有较强的玻璃形成能力与热稳定性^[22]。文中主要探讨其在酸、碱、盐溶液中的电化学腐蚀行为, 以期高熵非晶合金的设计及在腐蚀环境下的应用提供基础数据。

1 实验

1.1 样品制备

将高纯金属Zr (纯度为99.5%)、Ni (纯度为99.99%)、Cu (纯度为99.99%)、Ti (纯度为99.7%)和Be (纯度为99.5%)按 $Zr_xTiCuNiBe$ ($x=1.0, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$)成分分配比称量, 采用WK-II型非自耗真空电弧炉熔炼。在高纯氩气保护下, 反复熔炼3~4次制备高纯均匀的母合金^[4, 22], 然后采用铜模吸铸法, 制备直径为6 mm的合金棒和尺寸为10 mm×1.5 mm×70 mm的合金板, 分别用于物相分析与电化学性能测试。

1.2 样品表征

采用TD-3500X型X射线衍射仪对制备样品进行物相分析, 工作电流为20 mA, 操作电压为30 kV, 扫描步长为 0.02° , 扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用CS-310电化学工作站对试样进行电化学测试, 测试采用三电极体系, 工作电极为制备的 $Zr_2TiNiCuBe$ 高熵非晶合金样品, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极。开路电位稳定后分别在1 mol/L H_2SO_4 、1 mol/L NaOH和3.5% (质量分数, 下同) NaCl溶液中进行电化学测试。先进行交流阻抗谱测试, 频率范围为0.01~100 kHz, 电压振幅为5 mV, 然后进行单向极化曲线测试以及循环极化曲线测试, 电压测试范围为-300~300 mV(vs.OCP), 扫描速度为0.333 mV/s。为方便比较, 对304L不锈钢也在相同条件下进行电化学腐蚀行为测试。利用Leica DM 2500/S6D型共聚

焦显微镜观察腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用铜模吸铸法制备的直径 6 mm 的 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ ($x=1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$) 合金的 XRD 图谱如图 1 所示。除 $x=1$ 的等原子比 ZrTiNiCuBe 合金外, 其余合金在 $2\theta=30^\circ\sim 45^\circ$ 时均只有一个较宽的漫散射“馒头峰”, 说明样品为完全非晶态结构。高熵合金的相形成规律与体系的拓扑结构、化学序与合金组元密切相关。原则上, 只要冷却速度足够快, 任何合金熔体都可形成非晶态。但高熵非晶合金的形成受原子尺寸差 (δ)、混合熵 (ΔS_{mix})、混合焓 (ΔH_{mix})、价电子浓度 (E_{VEC}) 和电负性 ($\Delta\chi$) 等参数的影响^[22-25]。大量关于合金体系的研究指出^[22-26], 高熵非晶合金的形成需要满足原子尺寸差大于 9%, 混合焓介于 $-49\sim -5.5\text{ kJ/mol}$, 同时混合熵为 $7\sim 16\text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 。文中设计的合金成分相关参数计算结果如表 1 所示。可以看出, 所有设计成分均满足高熵非晶合金的形成条件。Ding 等^[8]制备出了直径 3 mm、等原子比的

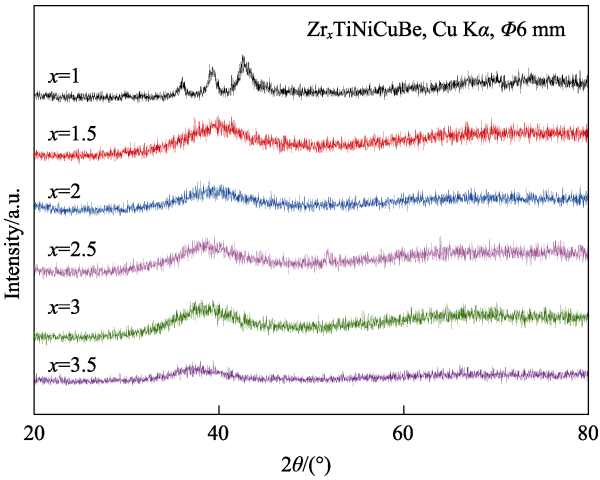


图 1 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ ($x=1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$) 吸铸试样 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction spectrum of suction-cast $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ alloy ($x=1, 1.5, 2, 2.5, 3$ and 3.5)

表 1 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ 热力学参数计算

Tab.1 Calculation results of thermodynamic parameters of $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ alloy

Alloys	$\delta/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{mix}}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	E_{VEC}	$\Delta\chi$
ZrTiNiCuBe	12.53	-30.24	13.38	6.20	0.22
$\text{Zr}_{1.5}\text{TiNiCuBe}$	14.43	-32.60	13.25	6.00	0.23
$\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$	14.49	-33.78	12.98	5.80	0.24
$\text{Zr}_{2.5}\text{TiNiCuBe}$	13.09	-35.03	12.63	5.69	0.24
$\text{Zr}_3\text{TiNiCuBe}$	13.00	-34.37	12.26	5.57	0.24
$\text{Zr}_{3.5}\text{TiNiCuBe}$	12.87	-33.56	11.89	5.47	0.24

ZrTiNiCuBe 高熵非晶合金, 但本实验中, 直径 6 mm 的 ZrTiNiCuBe 合金没有获得非晶结构, 这可能与其玻璃形成能力有关。

2.2 $\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$ 高熵非晶合金在 H_2SO_4 和 NaOH 溶液中的腐蚀电化学行为

$\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在 1 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L NaOH 溶液中的动电位极化曲线如图 2 所示。可以看到, $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在 2 种溶液中均具有明显的钝化行为。由 Tafel 外推法得到其自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流密度 J_{corr} 、维钝电流密度 J_{pass} 和钝化区间 ΔE 等参数如表 2 所示。为方便比较, 304L 不锈钢也进行了相同测试, 数据也一并列入了表中。

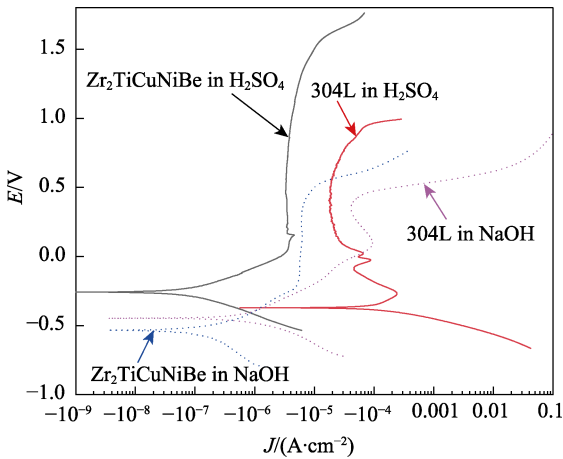


图 2 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 H_2SO_4 、 NaOH 溶液中的动电位极化曲线

Fig.2 Polarization curves of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ and 304L stainless steel in H_2SO_4 and NaOH solutions

表 2 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 H_2SO_4 和 NaOH 溶液中动电位极化曲线拟合数据

Tab.2 Fitted parameters derived from the polarization curves of $\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$ HE-BMGs and 304L stainless in H_2SO_4 and NaOH solutions

Solution	Alloy	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$J_{\text{pass}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\Delta E/\text{V}$
1 mol/L H_2SO_4	$\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$	-0.258	6.42×10^{-8}	3.49×10^{-6}	1.483
	304L stainless steel	-0.378	8.90×10^{-5}	1.81×10^{-5}	1.022
1 mol/L NaOH	$\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$	-0.538	1.59×10^{-7}	5.66×10^{-6}	0.738
	304L stainless steel	-0.446	6.12×10^{-7}	4.10×10^{-5}	0.265

根据动电位极化曲线和拟合参数分析可以看出, 在 H_2SO_4 溶液中, $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金的自腐蚀电位高于 304L 不锈钢的约 120 mV, 自腐蚀电流密度只有 304L 不锈钢的 0.1%, 钝化区间比 304L 不锈钢的宽 460 mV, 且维钝电流密度仅为 304L 不锈钢的 20%。在 NaOH 溶液中, 高熵非晶合金的自腐蚀电位

略负于 304L 不锈钢的 (88 mV), 但自腐蚀电流密度仅为 304L 不锈钢的 30%, 钝化区间比 304L 不锈钢的宽 470 mV, 维钝电流密度仅为 304L 不锈钢的 15%。这说明 $Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金在 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液中的耐蚀性均优于 304L 不锈钢的。

为深入研究高熵非晶合金的电化学腐蚀行为, 对 $Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 1 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L $NaOH$ 溶液中分别进行了电化学阻抗谱 EIS 测试。 $Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液中的 Nyquist 图如图 3 所示。可以看出, 高熵非晶合金在 2 种溶液中的阻抗均为单一的容抗弧, 说明在 2 种溶液中均为电荷转移控制体系。采用 Zsimp Win 软件拟合分析阻抗谱数据得到的等效电路模型如图 3 中插图所示, 拟合参数如表 3 所示。其中, R_s 为溶液电阻, C_{CPE} 为双电层电容, R_p 为电荷转移电阻。

电荷转移电阻 R_p 值越大, 阻抗半径越大, 材料的腐蚀速率越小, 耐蚀性越好。 $Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金在 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液中的 R_p 值均远大于 304L 不锈钢的, 表现出更优异的耐蚀性能。

$Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金在 1 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L $NaOH$ 溶液中腐蚀后的表面形貌如图 4 所示。可以看出, 试样表面无明显点蚀坑, 仍为腐蚀前的划痕形貌。从其对应的三维形貌图 (图 4b 和图 4d) 可以看出, 腐蚀后试样表面均匀, 均为均匀腐蚀。

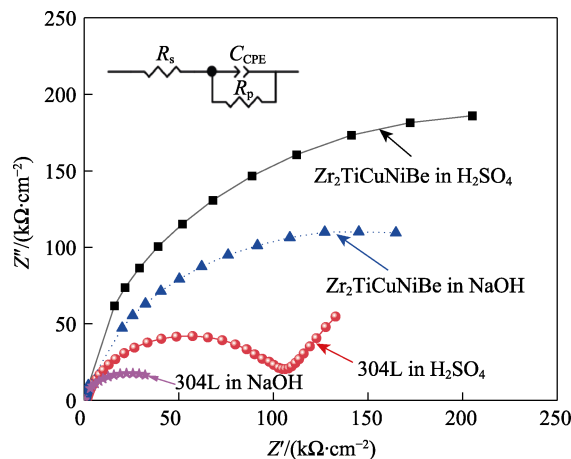


图 3 $Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液中的 Nyquist 图

Fig.3 Nyquist diagram and equivalent circuit of $Zr_2TiCuNiBe$ and 304L stainless steel in H_2SO_4 and $NaOH$ solutions

表 3 $Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液中阻抗谱拟合数据

Tab.3 Fitted parameters derived from EIS of $Zr_2TiCuNiBe$ HE-BMGs and 304L stainless steel in H_2SO_4 and $NaOH$ solutions

Solution	Alloy	$R_s/$ ($\Omega \cdot cm^2$)	$R_p/$ ($\Omega \cdot cm^2$)	$C_{CPE}/$ ($F \cdot cm^2$)
1 mol/L H_2SO_4	$Zr_2TiCuNiBe$	0.99	373 030	2.74×10^{-5}
	304L stainless steel	1.32	100.2	7.12×10^{-4}
1 mol/L $NaOH$	$Zr_2TiCuNiBe$	1.71	237 960	3.05×10^{-5}
	304L stainless steel	2.40	43 493	8.69×10^{-5}

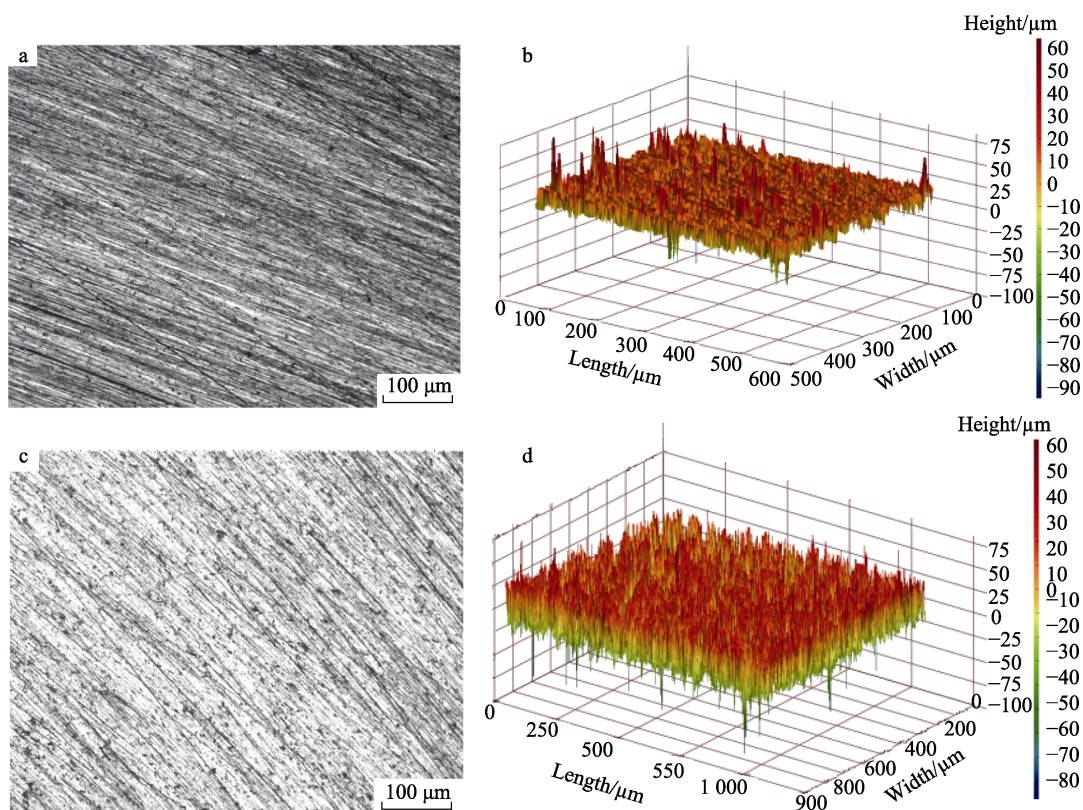


图 4 $Zr_2TiCuNiBe$ 高熵非晶合金在 H_2SO_4 (a, b) 和 $NaOH$ (c, d) 溶液中腐蚀后的表面形貌

Fig.4 Corrosion morphology of $Zr_2TiCuNiBe$ HE-BMG in H_2SO_4 (a, b) and $NaOH$ (c, d) solutions

2.3 $\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$ 高熵非晶合金在 NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为

3.5% NaCl 溶液中 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢的循环极化曲线如图 5 所示。当正向扫描超过自腐蚀电位后, 阳极区域合金发生活性溶解, 电流密度随电压的增大而逐渐增大。随着电压继续增加, 合金表面形成了钝化膜, 出现钝化现象, 电流增大速度减小。当电位升高至点蚀电位 E_{pit} 后, 曲线上出现突变的拐点, 此时钝化膜溶解速度大于生长速度, 钝化膜发生破裂, Cl^- 穿透钝化膜, 电流密度急剧增大。当电流密度到达 1 mA/cm^2 后, 电位反向扫描。304L 不锈钢的反向扫描曲线与正向扫描阳极曲线相交, 该交点对应点位为 304L 不锈钢的保护电位 E_{rp} 。反向扫描曲线交于正向阳极曲线, 表明点蚀发生了再钝化行为, 钝化膜具有一定修复能力^[26]。在电位刚开始反向扫描时, 电流仍继续增大, 这主要是由于正向扫描时发生了严重的点蚀, 点蚀坑闭塞酸化, 发生自催化效应且向纵深继续扩展。当电位降低到某一值后, 曲线再次出现突变拐点, 而后电流密度随电位降低而缓慢下降。该突变点对应的电位为点蚀转变电位 E_{ptp} 。此时, 蚀坑内外溶液中的电荷和质量传递受阻, 蚀坑内部发生再钝化, 蚀坑底部停止扩展。随着电位继续降低, 反向扫描曲线与正向扫描阴极曲线相交, 该交点对应电位即为 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金的保护电位 E_{rp} , 当低于该电位时整个样品表面的点蚀完全发生钝化。304L 不锈钢和 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金的循环极化曲线均出现了滞回环, 但 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金的滞回环面积明显较大, 表明其点蚀敏感性高于 304L 不锈钢的点蚀敏感性。

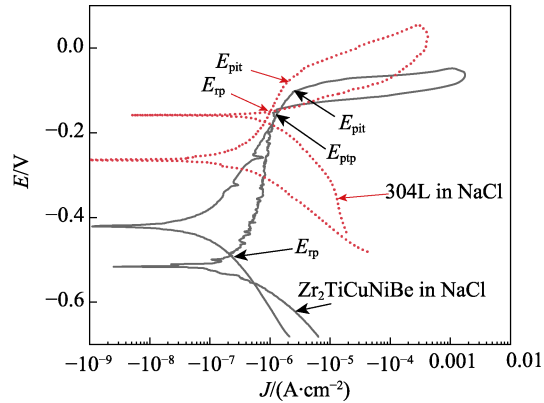


图 5 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 NaCl 溶液中的循环极化曲线
Fig.5 Polarization curves of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ HE-BMG and 304L stainless steel in NaCl solution

对 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 NaCl 溶液中的极化曲线进行拟合, 拟合数据如表 4 所示。可以看出, 高熵非晶合金的自腐蚀电流密度 J_{corr} 仅为 304L 不锈钢的 20%, 说明其腐蚀速率远远

小于 304L 不锈钢的, 耐蚀性能较好。但高熵非晶合金的点蚀电位低于 304L 不锈钢的, 说明其耐点蚀能力不如 304L 不锈钢的, 其原因可能是由于 Zr 元素是极不耐点蚀的元素, 高熵非晶合金中 Zr 元素的存在降低了其耐点蚀性能。

表 4 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金和 304L 不锈钢在 NaCl 溶液中循环极化曲线拟合数据

Tab.4 Fitted parameters derived from the polarization curves of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ and 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution			
Alloy	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{pit}/V
$\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$	-0.420	7.26×10^{-8}	-0.103
304L stainless steel	-0.265	3.34×10^{-7}	-0.057

$\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后的表面形貌如图 6 所示, 合金表面出现呈标准圆形的点蚀坑。从图 6b 可以看出, 点蚀坑窄而深, 为窄深性点蚀。

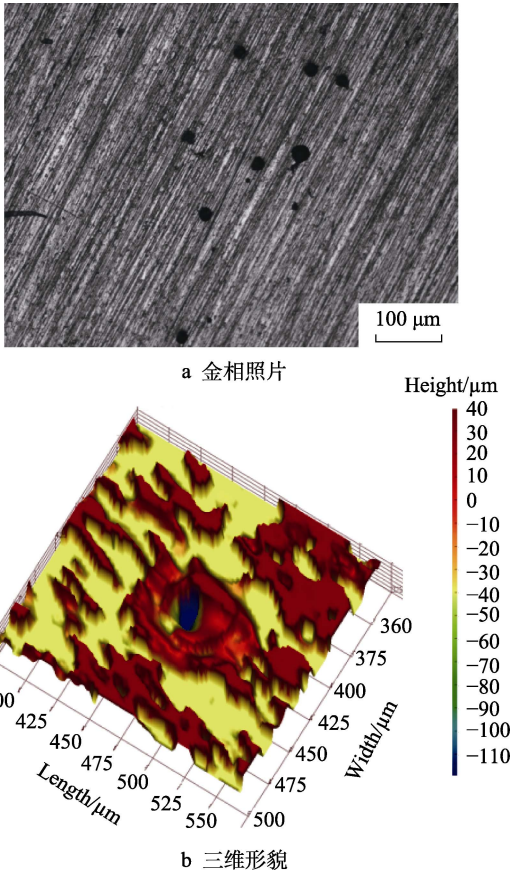


图 6 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在 NaCl 溶液中腐蚀后的表面形貌
Fig.6 Corrosion morphology of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ HE-BMG in NaCl solution: a) metallograph; b) 3D morphology

2.4 温度对 $\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$ 高熵非晶合金在 NaCl 溶液中腐蚀电化学行为的影响

不同温度下 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在 3.5%

NaCl 溶液中的极化曲线和电化学阻抗谱如图 7 所示, 拟合数据如表 5 所示。可以看出, 在不同温度下, 高熵非晶合金均表现出较高的自腐蚀电位和较低的自腐蚀电流密度, Nyquist 图均为单一容抗弧, 说明其在较高温度下仍具有较好的耐蚀性能, 且腐蚀机理未发生变化。随着温度的升高, 自腐蚀电位 (E_{corr}) 和容抗弧半径先增大后减小, 自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 先减小后增加。在 30 °C 时, 自腐蚀电位、容抗弧半径和电荷转移电阻最大, 自腐蚀电流密度最小, 耐蚀性最好。随着温度的升高, 合金耐蚀性总体呈现先升高后降低的趋势, 这主要是由于温度与腐蚀液活度和合金表面钝化膜形成速度及稳定性有关。在较低温度下, 温度对表面钝化膜的保护作用大于腐蚀液对表面的侵蚀作用, 表现为耐蚀性升高。但当到达某一温度后, 腐蚀液的侵蚀作用大于表面钝化膜的保护作用, 导致高熵非晶合金耐蚀性的降低。

2.5 Cl^- 浓度对高熵非晶合金在 NaCl 溶液中腐蚀电化学行为的影响

$\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在不同浓度 NaCl 溶液中的极化曲线如图 8 所示, 拟合数据如表 6 所示。随着 Cl^- 浓度的增加, 自腐蚀电位变负, 自腐蚀电流密度增加, 点蚀电位降低, 说明 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金的耐蚀性能随 Cl^- 浓度的升高而降低。但当 Cl^- 浓度大于 1 mol/L 后, 腐蚀参数变化不明显, 说明其

耐蚀性对 Cl^- 浓度敏感性不高。

2.6 晶化对高熵非晶合金腐蚀电化学行为的影响

高熵非晶合金处于热力学亚稳态, 在特定条件下有自发向晶态转变的趋势。非晶合金晶化后将改变原来的特性, 本节主要探讨晶化对电化学腐蚀过程的影响。分别在 738 K 和 873 K 下将 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在 RTP 快速退火炉中进行 30 min 退火, 退火前后 XRD 谱如图 9 所示。可以看出, $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金退火后均发生了晶化行为, 在 738 K 时发生了部分晶化, 产生非晶与晶化相的复相组织, 而在 873 K 时退火合金已完全晶化。

退火前后高熵非晶合金在 1 mol/L H_2SO_4 、1 mol/L NaOH 和 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线及阻抗谱如图 10 所示。可以看出, 随着晶化温度的增加, 极化曲线下移、右移, 容抗弧半径减小, 这说明随着晶化程度的增加, 自腐蚀电位降低, 自腐蚀电流密度增大, 腐蚀速率增加。在 H_2SO_4 和 NaOH 溶液中, 随着晶化程度的增加, 维钝电流密度增加, 钝化区间下降, 钝化性能降低; 在 NaCl 溶液中, 晶化后点蚀电位下降, 耐点蚀性能降低, 且晶化程度越大, 耐蚀性越差。这主要是由于晶化破坏了非晶合金的成分均匀性, 产生了晶界、成分偏析等结构缺陷, 形成了腐蚀原电池。

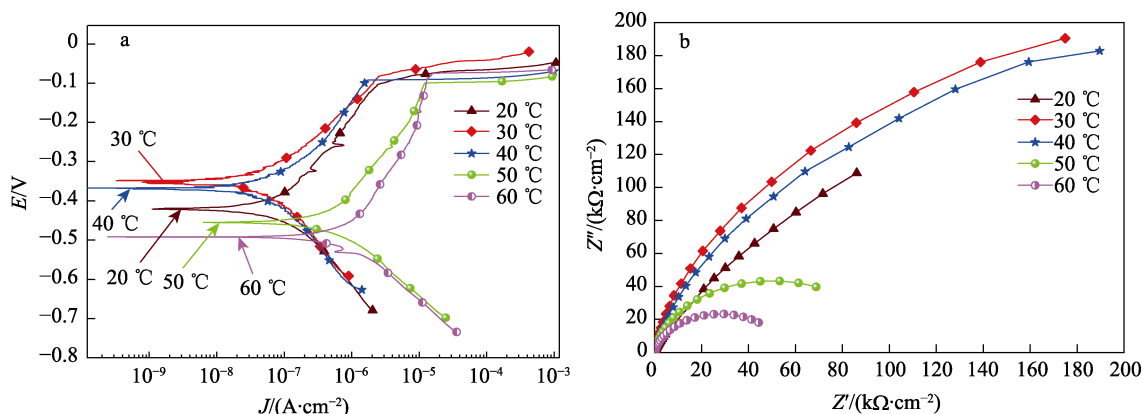


图 7 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在不同温度 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线 (a) 和电化学阻抗谱 (b)
Fig.7 Polarization (a) and EIS curves (b) of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ HE-BMG in 3.5% NaCl solution at various temperature

表 5 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在不同温度 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线与电化学阻抗拟合数据
Tab.5 Fitted parameters derived from the polarization curves and EIS of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ in 3.5% NaCl at various temperature

Temperature/°C	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{pit}/V	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{\text{CPE}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$
20	-0.420	7.26×10^{-8}	-0.103	3.856	212 700	2.98×10^{-5}
30	-0.349	3.74×10^{-8}	-0.082	3.383	383 130	2.16×10^{-5}
40	-0.368	4.42×10^{-8}	-0.093	3.195	367 530	2.66×10^{-5}
50	-0.456	4.22×10^{-7}	-0.100	2.776	100 232	2.60×10^{-5}
60	-0.493	6.33×10^{-7}	-0.075	2.388	56 021	3.15×10^{-5}

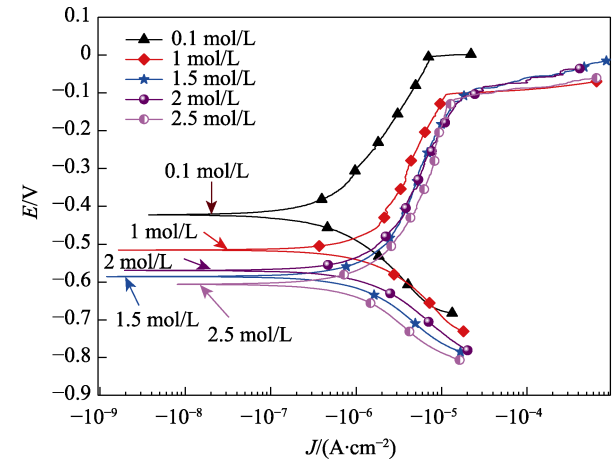


图 8 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在不同浓度 NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ HE-BMG in NaCl solutions of various concentrations

表 6 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在不同 Cl^- 浓度 NaCl 溶液中的极化曲线拟合数据

Tab.6 Fitted parameters derived from the polarization curves of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ in NaCl of various Cl^- concentrations

Density/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{pit}/V
0.1	-0.423	3.23×10^{-7}	-0.004
1	-0.516	7.40×10^{-7}	-0.103
1.5	-0.586	7.20×10^{-7}	-0.123
2	-0.569	9.77×10^{-7}	-0.109
2.5	-0.606	7.27×10^{-7}	-0.134

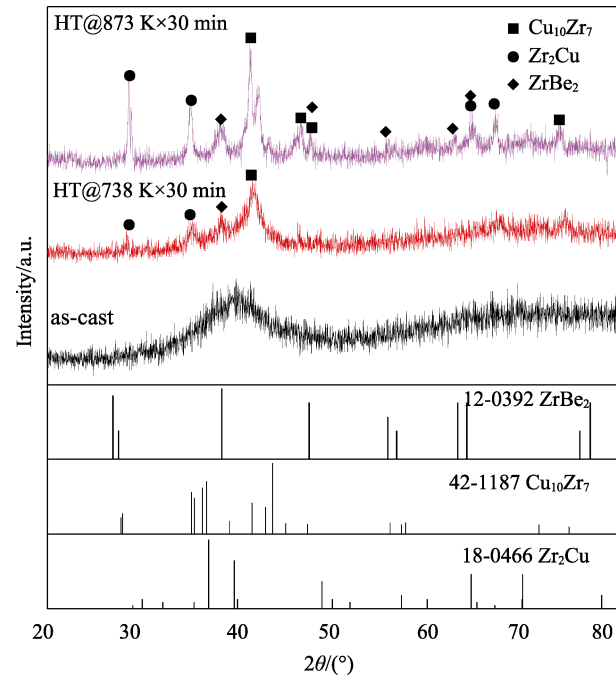


图 9 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 不同温度晶化 XRD 图谱

Fig.9 XRD of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ HE-BMGs crystallization at various temperature

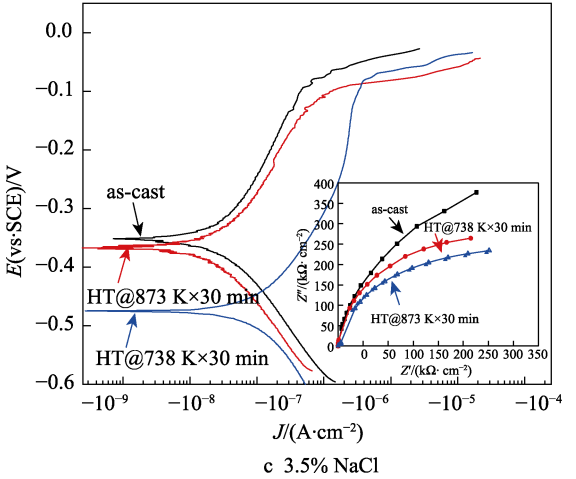
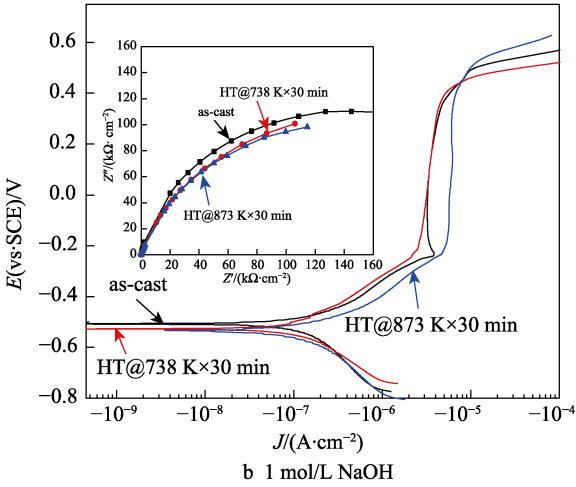
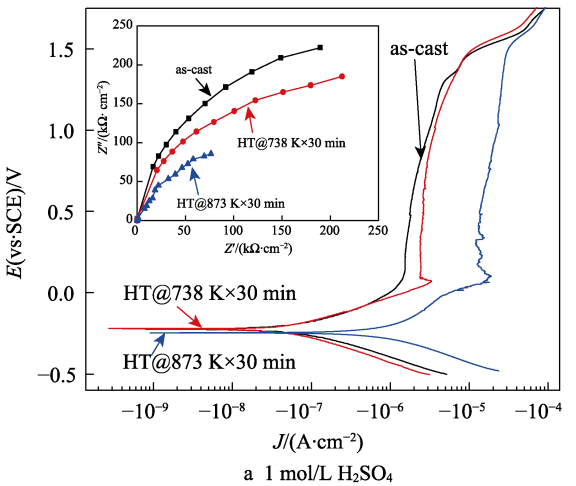


图 10 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金及晶化样品在 H_2SO_4 、 NaOH 和 NaCl 溶液中的极化曲线及阻抗谱

Fig.10 Polarization curves and EIS of $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ HE-BMG and crystallization samples in H_2SO_4 , NaOH and NaCl solutions

3 结论

通过原子尺寸差、混合熵、混合焓等经验参数规律,设计了 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ 高熵合金,分析了合金的组织结构,并研究了 $\text{Zr}_2\text{TiCuNiBe}$ 高熵非晶合金在

H₂SO₄、NaOH 和 NaCl 溶液中的电化学腐蚀性能。得出以下结论。

1)设计的 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 合金均为单一的非晶结构,具有较强的玻璃形成能力。

2)Zr₂TiNiCuBe 高熵非晶合金在 H₂SO₄ 和 NaOH 溶液中的自腐蚀电流密度分别为 6.42×10^{-8} A/cm² 和 3.49×10^{-6} A/cm²,均具有钝化行为,维钝电流密度分别为 1.59×10^{-7} A/cm² 和 5.66×10^{-6} A/cm²,主要发生均匀腐蚀。在 NaCl 溶液中主要发生点蚀现象,自腐蚀电流密度和点蚀电位分别为 7.26×10^{-8} A/cm² 和 -0.103 V,具有较强的点蚀钝化能力。

3)Zr₂TiNiCuBe 高熵非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中,随着温度的升高,自腐蚀电流密度先减小后增大,在 30 ℃时,自腐蚀电流密度最小,耐蚀性最好。点蚀电位随 Cl⁻浓度的升高而降低。晶化使合金耐蚀性变差,且晶化程度越大,耐蚀性越差。

参考文献:

- [1] WANG W H. High-Entropy Metallic Glasses[J]. JOM, 2014, 66(10): 2067-2077.
- [2] TAKEUCHI A, CHENA N, WADA T, et al. Alloy Design for High-Entropy Bulk Glassy Alloys[J]. Procedia Engineering, 2012, 36: 226-234.
- [3] 杨铭, 刘雄军, 吴渊, 等. 高熵非晶合金研究进展[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2020, 50(6): 21-33.
YANG Ming, LIU Xiong-jun, WU Yuan, et al. Research Progress on High-Entropy Bulk Metallic Glasses[J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2020, 50(6): 21-33.
- [4] 孙旭. Zr-Ti-Ni-Cu-Be 系高熵非晶合金设计及电化学腐蚀行为[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019: 7-10
SUN Xu. Designing and Electrochemical Corrosion Behaviors of Zr-Ti-Ni-Cu-Be High Entropy Bulk Metallic Glasses[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2019: 7-10.
- [5] 许永强. 新型软磁性铁基块体非晶合金的制备和性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 15-16.
XU Yong-qiang. Preparation and Properties of New-Type Soft Magnetic Fe-based Bulk Metallic Glasses[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018: 15-16.
- [6] MA L Q, WANG L M, ZHANG T, et al. Bulk Glass Formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M(M=Fe, Co, Ni) Alloys[J]. Materials Transactions JIM, 2002, 43(2): 277-280.
- [7] GAO X Q, ZHAO K, KE H B, et al. High Mixing Entropy Bulk Metallic Glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(21): 3557-3560.
- [8] DING H Y, YAO K F. High Entropy Ti₂₀Zr₂₀Cu₂₀Ni₂₀Be₂₀ Bulk Metallic Glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 364: 9-12.
- [9] ZHAO S F, YANG G N, DING H Y, et al. A Quinary Ti-Zr-Hf-Be-Cu High Entropy Bulk Metallic Glass with a Critical Size of 12 mm[J]. Intermetallics, 2015, 61: 47-50.
- [10] XU Y, LI Y, ZHU Z, et al. Formation and Properties of Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P,C,B,Si)₂₅ High-Entropy Bulk Metallic Glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 487: 60-64.
- [11] LI Y H, ZHANG W, QI T L. New Soft Magnetic Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P,C,B)₂₅ High Entropy Bulk Metallic Glasses with Large Supercooled Liquid Region[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 25-31.
- [12] HUO J T, HUO L H, MEN H, et al. The Magnetocaloric Effect of Gd-Tb-Dy-Al-M(M=Fe, Co and Ni) High-Entropy Bulk Metallic Glasses[J]. Intermetallics, 2015, 58(58): 31-35.
- [13] 张舒研, 高洋洋, 张志彬, 等. 高熵非晶合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(1): 44-54.
ZHANG Shu-yan, GAO Yang-yang, ZHANG Zhi-bin, et al. Research Progress in Corrosion Resistance of High-Entropy Metallic Glasses[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(1): 44-54.
- [14] YANG X G, ZHOU Y, ZHU R H, et al. A Novel Amorphous Non-Equiatomic FeCrAlCuNiSi High-Entropy Alloy with Exceptional Corrosion Resistance and Mechanical Properties[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33(8): 1057-1063.
- [15] DING J, INOUE A, HAN Y, et al. High Entropy Effect on Structure and Properties of (Fe,Co,Ni,Cr)-B Amorphous Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 345-352.
- [16] LI Y H, WANG S W, WANG X W, et al. New FeNiCrMo(P,C,B) High-Entropy Bulk Metallic Glasses with Unusual Thermal Stability and Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 43(8): 32-39.
- [17] INOUE A, WANG Z, LOUZGUINE D V, et al. Effect of High-Order Multicomponent on Formation and Properties of Zr-Based Bulk Glassy Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 638: 197-203.
- [18] DING H Y, SHAO Y, GONG P, et al. A Senary TiZrHfCuNiBe High Entropy Bulk Metallic Glass with Large Glass-forming Ability[J]. Materials Letters, 2014, 125: 151-153.
- [19] ZHAO S F, SHAO Y, LIU X, et al. Pseudo-Quinary Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Be₂₀(Cu_{20-x}Ni_x) High Entropy Bulk Metallic Glasses with Large Glass Forming Ability[J]. Materials & Design, 2015, 87: 625-631.
- [20] CHEN C, PANG S J, CHENG Y Y, et al. Centimeter-size Zr₄₀Hf₁₀Ti₄Y₁Al₁₀Cu₂₅Ni₇Co₂Fe₁ Bulk Betallic Glass with High Mixing Entropy Designed by Multi-Substitution[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 410: 39-42.
- [21] WADA T, JIANG J, YUBUTA K, et al. Septenary Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu High-Entropy Bulk Metallic

- Glasses with Centimeter-Scale Glass-Forming Ability[J]. *Materialia*, 2019, 7: 100372.
- [22] 王彦芳, 潘辰妍, 石志强, 等. 块体高熵非晶合金的制备与表征综合实验教学探索与实践[J]. *实验技术与管理*, 2022, 39(4): 142-146.
- WANG Yan-fang, PAN Chen-yan, SHI Zhi-qiang, et al. Exploration and Practice of Comprehensive Experiment for Preparation and Characterization of High-Entropy Bulk Metallic Glasses[J]. *Experimental Technology and Management*, 2022, 39(4): 142-146.
- [23] YANG X, ZHANG Y. Prediction of High-Entropy Stabilized Solid-Solution in Multi-Component Alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132: 233-238.
- [24] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of Valence Electron Concentration on Stability of FCC or BCC Phase in High Entropy Alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 103505.
- [25] GUO S, LIU C T. Phase Stability in High Entropy Alloys: Formation of Solid-Solution Phase or Amorphous Phase[J]. *Progress in Natural Science Materials International*, 2011, 21: 433-446.
- [26] 樊学华, 于勇, 张子如, 等. 316L 奥氏体不锈钢在不同电位下的点蚀和再钝化行为研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(7): 287-293.
- FAN Xue-hua, YU Yong, ZHANG Zi-ru, et al. Pitting and Repassivation Behavior of 316L Austenitic Stainless steel under Different Potentials[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(7): 287-293.

责任编辑: 蒋红晨