



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113025926 B

(45) 授权公告日 2021.12.31

(21) 申请号 202110232881.X

(22) 申请日 2021.03.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113025926 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(73) 专利权人 中国人民解放军军事科学院国防
科技创新研究院

地址 100071 北京市丰台区东大街53号

(72) 发明人 梁秀兵 张舒研 张志彬 高洋洋
王鑫 胡振峰

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理
有限公司 11100

代理人 张晶

(51) Int. Cl.

C22C 45/00 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110777307 A, 2020.02.11

CN 104213013 A, 2014.12.17

US 2010196750 A1, 2010.08.05

K.S.N. Satish Idury等. Thermodynamic

modeling and composition design for the formation of ZrTieCueNieAl high entropy bulk metallic glasses.《Intermetallics》.2015,42-50.

张舒研等. 高熵非晶合金耐腐蚀性能研究进展.《材料工程》.2021,44-54.

张舒研等. 高熵非晶合金成分体系特点及其综合性能研究进展.《稀有金属材料与工程》.2021,2215-2228.

Pi Jinhong等. Preparation of High Entropy Alloy Cu₂₉Zr₃₂Ti₁₅Al₅Ni₁₉ with High Glass Forming Ability.《Rare Metal Materials and Engineering》.2017,1810-1814.

(续)

审查员 李微

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

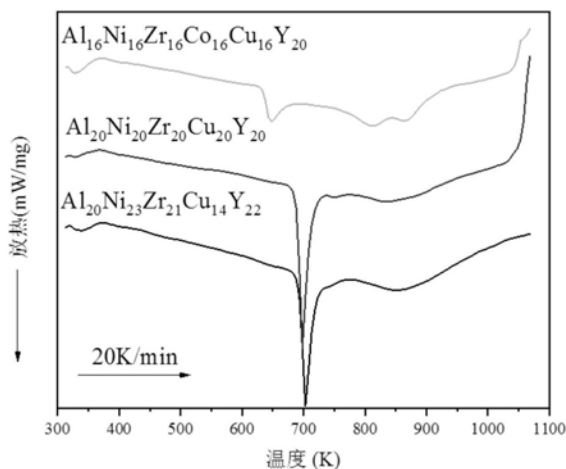
(54) 发明名称

一种高熵非晶合金材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高熵非晶合金材料及其制备方法,该合高熵非晶金属材料化学成分按原子百分比为:Al 16%~20%,Ni 16%~23%,Zr 16%~23%,Co0%~16%,Cu 14%~20%,Y 20%~23%。本发明还提供该高熵非晶合金材料的制备方法。本发明制备的Al-Ni-Zr-Cu-Y-Co轻质高熵非晶合金材料抗腐蚀能力远超过常见铸态铝合金以及海洋环境应用最为广泛的Q235低碳结构钢,在保证力学性能的前提下,可以满足海洋腐蚀环境中大型装备的耐蚀性要求;本发明设计所选取的合金组元价格适中,其制备方法简单易实施,可实现大规模的工业生产。

CN 113025926 B



[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Lulu Sun等.A TiZrCuNiCoFeAlSn amorphous filler metal for improving the strength of Ti6Al4V alloy brazing joint.《Progress in Natural Science:Materials International》.2017,(第06期),51-58.

蒋淑英等.AlCoCrFeNi高熵合金铸态及退火

态的组织 and 性能研究.《稀有金属》.2018,(第12期),12-17.

刘用等.Al_xCrCuFeNi₂多主元高熵合金的摩擦磨损性能.《材料工程》.2018,(第02期),103-108.

张雷等.Al基五元高熵合金的热力学研究.《中国有色金属学报》.2019,(第11期),157-164.

1. 一种高熵非晶合金材料,其特征在于,该高熵非晶合金材料按原子分数计为:Al 16%~20%,Ni 16%~23%,Zr 16%~23%,Cu 14%~20%,Y 20%~23%,Co 0%~16%;其中,Al、Ni、Zr、Cu、Y和Co的原子分数之和为100%。

2. 根据权利要求1所述的高熵非晶合金材料,其特征在于,所述高熵非晶合金材料为 $Al_{20}Ni_{20}Zr_{20}Cu_{20}Y_{20}$, $Al_{20}Ni_{23}Zr_{21}Cu_{14}Y_{22}$ 或 $Al_{16}Ni_{16}Zr_{16}Co_{16}Cu_{16}Y_{20}$ 。

3. 一种根据权利要求1或2所述的高熵非晶合金材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 按照所述合金化学式中原子分数称取纯度在99.9wt%以上的所需质量的Al、Ni、Zr、Cu、Y和Co颗粒或块体原料并进行表面处理;

2) 将步骤(1)中配置好的所需原料在真空电弧炉中用熔炼电流为260~300A熔炼制成母合金锭;

3) 将步骤2)中所述母合金锭置于真空甩带机的感应线圈中熔化,熔化后喷射到真空甩带机内高速旋转的铜辊表面,通过快速冷却的方式得到高熵非晶合金条带。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中表面处理为将颗粒或块体原料进行机械打磨去除表面氧化皮,然后用丙酮或酒精进行30s的超声清洗,重复清洗两次。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的真空电弧炉中的真空度为 $4.5 \times 10^{-3} Pa \sim 5.0 \times 10^{-3} Pa$ 。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中的甩带机中的真空度为 $7.0 \times 10^{-3} Pa$ 。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述高熵非晶合金条带的厚度为20~40 μm ,宽度为1~2mm。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中铜辊的表面线速度为25~40m/s。

9. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,在真空电弧炉中熔炼时反复熔炼五次,以保证母合金锭成分的均匀性。

10. 一种根据权利要求1或2所述高熵非晶合金材料作为海洋工程用金属材料的应用。

一种高熵非晶合金材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于非晶合金材料领域,具体涉及一种高熵非晶合金材料及其制备方法,该高熵非晶合金材料具有较高硬度、质轻且耐腐蚀。

背景技术

[0002] 构建强大海上军事力量已经成为现代国家安全的必要保证。先进的海洋装备不仅是海洋国防力量的重要保障,而且也是发展蓝色经济的必要支撑。

[0003] 铝合金在船舶工程中的应用以铝-镁系合金、铝-镁-硅系合金和铝-锌-镁系合金为主,依据所用的位置分为上层舾装用铝合金与船体结构用铝合金等。船舶上层结构中舷窗常用的铝合金型材为6063铝合金,桅杆、舷梯常使用6063与6061铝合金型材。铝合金不仅具有良好的强度和韧性,还具有质量轻、耐腐蚀等特点。在军用船领域中的应用船舶制造的设计遵循结构趋于轻型理念,人们广泛认为轻型的船舶结构在操作精密性、控制船速、制作成本方面有很大的优势,能够最大程度减少消耗,延长船舶的行驶里程。

[0004] 针对海洋腐蚀问题,传统海洋国防材料主要集中在非晶态耐蚀合金材料、不锈钢以及陶瓷-金属基复合材料等。但不可避免地是,上述材料均存在耐磨性或加工成型性差等不足。表面改性防护涂层技术是提高材料表面性能的主要方式之一,目前已广泛应用于提升零件和构件表面耐腐蚀、耐磨、耐疲劳等工程应用性能。因为海洋极端环境服役的大型装备构件与部件长期承受高湿、高盐雾、高压载荷等多场耦合作用,严重影响其服役寿命;而对舰船等大型装备的材料减重可大幅提高舰船的战斗力和生存能力,因此开发可长效防护的轻质高强耐腐蚀涂层在提高海洋装备的战斗力和生存能力方面具有重要意义。

[0005] 非晶合金又被称为“金属玻璃”(metallic glasses, MGs),它是在20世纪60年代由美国的Duwez教授通过熔体淬冷法首次获得,通常按照化学成分可以分为铁基、镍基、钴基、铝基、锆基及稀土金属基(如铈基、镧基)等多种非晶合金。因其原子排列呈现长程无序、短程有序的特点,表现为宏观各向同性,不存在晶态材料中常见的位错、晶界等缺陷,所以普遍具有超高的断裂韧度和优异的耐腐蚀性能以及独特的自修复能力等特点。

[0006] 高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)的概念由叶均蔚于2004年正式提出:由5种或5种以上元素按等原子比或近等原子比构成的固溶体合金,其中各主元的原子分数在5%~35%之间;它是基于“化学无序”发展的新材料,其突破了传统合金材料基元的限制,创新性地从熵的角度开发和研究合金材料,开创了金属材料全新的研究领域。

[0007] 西北工业大学的专利《高熵非晶复合材料及其制备方法》(公开号:106086713A)通过电弧熔炼与喷铸的方式获得了等原子比的TiZrNbCuBe、TiZrVCuBe等棒状高熵非晶合金材料。该材料的屈服强度在2300MPa,断裂前应变高于4%。

[0008] 北京理工大学的专利《一种铝基非晶/高熵合金合金材料及制备方法》(公开号:105154702A)利用放电等离子烧结技术制备了相对密度>98%、抗压强度 \geq 2800MPa,并具有一定变形能力的铝基非晶/高熵合金材料。

[0009] 但是,从上述公开的专利可以看出,目前对于高熵非晶合金材料制备方面具有用

时长(如球磨制备工艺),制备环境要求较为严苛且相对成本较高等问题,同时有关高熵非晶合金的耐腐蚀性能方面研究尚浅。

[0010] 为此,在材料趋向于轻量化的背景下,研究得到易于生产的具有耐腐蚀性能与力学性能兼备的轻质高熵非晶合金材料显得十分迫切。

发明内容

[0011] 为了解决上述问题,本发明的目的在于提供一种高熵非晶合金材料,该材料相比于普通钢铁材料,尽可能地减小了合金材料的密度,同时具有较高的硬度与较好的耐腐蚀能力,属于一种轻质高熵非晶合金材料,可作为海洋环境下大型装备防护材料使用。

[0012] 本发明的另一目的在于提供一种上述高熵非晶合金材料的制备方法,该制备方法简单易实施,可实现大规模的工业生产。

[0013] 为了实现上述目的,本发明提供一种高熵非晶合金材料,该高熵非晶合金材料按原子分数计为:Al 16%~20%,Ni 16%~23%,Zr 16%~23%,Cu 14%~20%,Y 20%~23%,Co 0%~16%。

[0014] 上述高熵非晶合金材料的化学式记为 $Al_aNi_bZr_cCu_dY_eCo_f$,其中,a、b、c、d、e、f表示去除百分号的原子分数,a为16~20,b、c均为16~23,d为14~20,e为20~23、f为0~16且 $a+b+c+d+e+f=100$ 。

[0015] 当不表示其中的原子分数时,以Al-Ni-Zr-Cu-Y-Co表示该高熵非晶合金材料。

[0016] 优选地,所述高熵非晶合金材料为 $Al_{20}Ni_{20}Zr_{20}Cu_{20}Y_{20}$, $Al_{20}Ni_{23}Zr_{21}Cu_{14}Y_{22}$ 或 $Al_{16}Ni_{16}Zr_{16}Co_{16}Cu_{16}Y_{20}$ 。

[0017] 本发明还提供上述高熵非晶合金材料的制备方法,包括如下步骤:

[0018] 1) 按照所述合金化学式中原子分数称取纯度在99.9wt%以上的所需质量的Al、Ni、Zr、Cu、Y和Co颗粒或块体原料并进行表面处理;

[0019] 2) 将步骤(1)中配置好的所需原料在真空电弧炉中用熔炼电流为260~300A熔炼制成母合金锭;

[0020] 3) 将步骤2)中所述母合金锭置于真空甩带机的感应线圈中熔化,熔化后喷射到真空甩带机内高速旋转的铜辊表面,通过快速冷却的方式得到轻质耐腐蚀高熵非晶合金条带。

[0021] 与熔化的合金液相比,真空甩带机内的铜辊温度非常低。利用压差作用使熔融态的合金液与快速旋转的铜辊接触,经急冷后得到高熵非晶合金带材。

[0022] 更进一步地,所述步骤(1)中表面处理为将颗粒或块体原料进行机械打磨去除表面氧化皮,然后用丙酮或酒精进行30s的超声清洗,重复清洗两次。

[0023] 由于金属元素表面易被氧化,影响合金纯度,因此需要在熔炼前需要去除原料颗粒表面氧化皮,直至露出金属自身光泽。

[0024] 更进一步地,所述步骤(2)中的真空电弧炉中的真空度为 $4.5 \times 10^{-3} Pa \sim 5.0 \times 10^{-3} Pa$ 。

[0025] 更进一步地,步骤(3)中的甩带机中的真空度为 $7.0 \times 10^{-3} Pa$ 。

[0026] 更进一步地,所述高熵非晶合金材料条带的厚度为20~40 μm ,宽度为1~2mm。

[0027] 更进一步地,所述步骤(3)中铜辊的表面线速度为25~40m/s。

[0028] 更进一步地,所述步骤(2)中,在真空电弧炉中熔炼时反复熔炼五次,以保证母合金锭成分的均匀性。

[0029] 本发明选择耐蚀性较强的元素Al、Ni、Zr、Cu、Y和Co的颗粒或块体,各元素纯度保证在99.9wt%以上,使用前需将表面机械打磨去除氧化皮,完成必要的表面处理。通过控制各元素的原子分数以及利用高真空单辊旋转甩带技术(主要通过真空甩带机实现)制备Al-Ni-Zr-Cu-Y-Co高熵非晶合金材料条带。一方面由于各元素原子之间的尺寸差异大而容易造成晶格畸变,另一方面通过单辊甩带机的快速急冷工艺使金属原子排列呈无序状,不存在晶态金属所具有的晶界、层错、偏析等局部组织不均匀缺陷,因此利用该方法得到的Al-Ni-Zr-Cu-Y-Co高熵非晶合金材料具有优异的耐腐蚀性能,可在极端海洋恶劣环境中对基体进行良好保护。

[0030] 本发明使用真空甩带机用于制备和开发非晶态材料,该设备除了具有感应炉的全部特点外,还具有制备块体金属非晶及金属薄带的功能。为了最大程度实现合金锭的非晶化,获得完全非晶态结构的高熵非晶合金薄带,故采取冷却速度足够快的单辊熔融快淬技术制备含Al-Ni-Zr-Cu-Y-Co高熵非晶合金带材。

[0031] 相对于现有高熵非晶合金材料本发明具有有益效果和创新之处在于:

[0032] 1.本发明所获得的高熵非晶合金材料结构上为非晶结构与金属间化合物结合,成分上具有高熵效应。本发明提供的高熵非晶合金材料的各组成元素既有等原子比设计,还有非等原子比设计,在维持其高混合熵的同时增大合金的原子半径差,提升材料的非晶形成能力。

[0033] 2.本发明通过选取轻质元素为合金组元,有效降低了合金的密度,使得各个合金的密度控制在 $6.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以内。同时,该系列合金的平均维氏显微硬度高于 $440\text{HV}_{0.1}$,自腐蚀电流密度比Q235低碳结构钢低2个数量级,说明实际腐蚀程度更低。该高熵非晶合金材料的发现在未来应用到相关重大装备防护方面,有利于实现其轻量化与长效防腐双重目标。

[0034] 3.本发明提供的高熵非晶合金材料的制备方法,不仅原料成本低,而且操作步骤简单易行、过程易于控制,能够获得成分均匀的高熵非晶合金带材或粉末状样品,有利于其广泛应用并实现工业大批量生产。

[0035] 本发明的有益效果在于:

[0036] 本发明提供一种高熵非晶合金材料及其制备方法,该高熵非晶合金材料的密度 $\rho < 6.2\text{g}/\text{cm}^3$,是一种轻质高熵非晶合金材料,该合金不但具有非晶合金优异的耐腐蚀性能,而且兼顾了高熵合金突出的力学性能,使其成为一种在严苛海洋服役环境下备选的防腐耐磨涂层材料。此外,该制备方法制作成本低,而且操作步骤简单易行、过程易于控制,能够获得成分均匀的高熵非晶合金带材或粉末状样品,有利于其广泛应用并实现工业大批量生产。

附图说明

[0037] 图1为实施例1制备的高熵非晶合金带材的XRD图谱。

[0038] 图2为实施例2制备的高熵非晶合金带材的XRD图谱。

[0039] 图3为实施例3制备的高熵非晶合金带材的XRD图谱。

[0040] 图4为实施例1制备的高熵非晶合金带材的SEM图。

- [0041] 图5为实施例1-3制备的高熵非晶合金带材的DSC曲线。
- [0042] 图6为实施例1-3制备的高熵非晶合金带材的硬度。
- [0043] 图7为实施例1-3制备的高熵非晶合金带材经电化学测试获得的动电位极化曲线。

具体实施方式

[0044] 下面将对本发明的实施例进行详细、完善的描述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0045] 本发明制备铸锭使用的Al、Ni、Zr、Co、Cu、Y颗粒或块体原料均为市售原料,纯度高于99.9wt%。

[0046] 本发明所用电弧熔炼炉具体为成都中科新材料科技工程有限公司研制的NMS-DR11型号旋转式真空铜模熔炼系统。

[0047] 本发明所用真空甩带机具体为中科科仪公司生产的摇摆式小型真空感应熔炼快淬系统。

[0048] 实施例1 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的制备

[0049] 根据高熵非晶合金材料的原子分数转化为质量百分比称重,选用高纯铝块、镍块、锆块、铜颗粒、钇颗粒(纯度不低于99.9%)作为原料,打磨氧化皮后用丙酮或酒精进行30s超声清洗两次,使用精确度0.0001g的高精度天平进行配料。熔炼锭子质量为20g,因而各元素所称质量为 $w(\text{Al}) = 1.6395\text{g}$, $w(\text{Ni}) = 3.5639\text{g}$, $w(\text{Zr}) = 5.5392\text{g}$, $w(\text{Cu}) = 3.8587\text{g}$, $w(\text{Y}) = 5.3987\text{g}$ 。

[0050] 通过电弧熔炼方法在真空和氩气保护条件下制备母合金锭,反复抽真空三次至 $4.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$,此后再送入99.999%纯度的高纯氩气至真空仓压力为-0.8MPa,高纯氩气作为保护气和燃弧介质,熔炼电流为280A,熔炼时通冷却水防止水冷铜盘过热熔化,首先用海绵钛将剩余的杂质气体吸附。气体吸附完后开始熔炼样品,需要反复重熔炼5次保证合金锭的成分均匀性,冷却后得到Al-Ni-Zr-Cu-Y等原子比五元合金的母合金锭 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$;通过赛多利斯电子分析天平采用排水法测得合金的实际密度为 $5.792\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0051] 将 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 的母合金锭破碎,取4g于石英管中,将石英管置于甩带机感应线圈内,石英管喷嘴直径为1mm,喷嘴距铜辊高度为2mm。其中真空度抽至 $7.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,此后充入高纯氩气使用甩带机保持在气压为-0.5Pa,与熔炼过程类似,抽真空3次以上。随后将液态合金喷至高速运动的铜辊上获得所述合金条带,其中铜辊的表面线速度为35m/s,制得的 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的条带的厚度约为20 μm 。

[0052] 实施例2 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 高熵非晶合金材料的制备

[0053] 根据高熵非晶合金材料的原子分数转化为质量百分比称重,选用高纯铝块、镍块、锆块、铜颗粒和钇颗粒(纯度不低于99.9%)作为原料,打磨氧化皮后用丙酮或酒精进行超声清洗,使用精确度0.0001g的高精度天平进行配料。熔炼锭子质量为20g,因而各元素所称质量为 $w(\text{Al}) = 1.6238\text{g}$, $w(\text{Ni}) = 4.0591\text{g}$, $w(\text{Zr}) = 5.7603\text{g}$, $w(\text{Cu}) = 2.6752\text{g}$, $w(\text{Y}) = 5.8816\text{g}$ 。

[0054] 通过电弧熔炼方法在真空和氩气保护条件下制备母合金锭,反复抽真空三次至 $4.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$,此后再送入99.999%纯度的高纯氩气至真空仓压力为-0.8MPa,高纯氩气作为

保护气和燃弧介质,熔炼电流为280A,熔炼时通冷却水防止水冷铜盘过热熔化,首先用海绵钛将剩余的杂质气体吸附。气体吸附完后开始熔炼样品,需要反复重熔炼5次保证合金锭的成分均匀性,冷却后得到 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 母合金锭;通过赛多利斯电子分析天平采用排水法测得合金的实际密度为 $5.665\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0055] 将 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 的母合金锭破碎,取4g于石英管中,将石英管置于甩带机感应线圈内,石英管喷嘴直径为1mm,喷嘴距铜辊高度为2mm。其中真空度抽至 $7.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,此后充入高纯氩气使用带机保持在气压为-0.5Pa,与熔炼过程类似,抽真空3次以上。随后将液态合金喷至高速运动的铜辊上获得所述合金条带,其中铜辊的表面线速度为35m/s,制得的 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 高熵非晶合金材料的条带的厚度约为20 μm 。

[0056] 实施例3 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的制备

[0057] 根据高熵非晶合金材料的原子分数转化为质量百分比称重,选用高纯铝块、镍块、钴块、钽颗粒、铜颗粒和钇颗粒(纯度不低于99.9%)作为原料,打磨氧化皮后用丙酮或酒精进行超声清洗,使用精确度0.0001g的高精度天平进行配料。熔炼锭子质量为20g,因而各元素所称质量为 $w(\text{Al}) = 1.3154\text{g}$, $w(\text{Ni}) = 2.8593\text{g}$, $w(\text{Zr}) = 4.4441\text{g}$, $w(\text{Co}) = 2.8711\text{g}$, $w(\text{Cu}) = 3.0959\text{g}$, $w(\text{Y}) = 5.4142\text{g}$ 。

[0058] 通过电弧熔炼方法在真空和氩气保护条件下制备母合金锭,反复抽真空三次至 $4.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$,此后再送入99.999%纯度的高纯氩气至真空仓压力为-0.8MPa,高纯氩气作为保护气和燃弧介质,熔炼电流为280A,熔炼时通冷却水防止水冷铜盘过热熔化,首先用海绵钛将剩余的杂质气体吸附。气体吸附完后开始熔炼样品,需要反复重熔炼5次保证合金锭的成分均匀性,冷却后得到Al-Ni-Zr-Cu-Y-Co六元高熵非晶合金材料 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$;通过赛多利斯电子分析天平采用排水法测得合金的实际密度为 $6.043\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0059] 将 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 的母合金锭破碎,取4g于石英管中,将石英管置于甩带机感应线圈内,石英管喷嘴直径为1mm,喷嘴距铜辊高度为2mm。其中真空度抽至 $7.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,此后充入高纯氩气使用带机保持在气压为-0.5Pa,与熔炼过程类似,抽真空3次以上。随后将液态合金喷至高速运动的铜辊上获得所述合金条带,其中铜辊的表面线速度为35m/s,制得的 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的条带的厚度约为20 μm 。

[0060] 实施例4高熵非晶合金材料的性质测定

[0061] 对实施例1制备的 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的条带、实施例2制备的 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 高熵非晶合金材料的条带和实施例3制备的 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的条带进行性质测定。

[0062] 采用帕纳科Empyrean锐影X射线衍射仪对条带状 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 、 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 、 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料分别进行物相分析,工作电压和电流分别为45KV和40mA,X射线源为Cu K α ($\lambda = 0.15406\text{nm}$)射线,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$,结果如图1至图3所示。从图1与图2能够发现 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 和 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 高熵非晶合金带材衍射图谱中不仅有馒头状的漫散射峰,而且在漫散射峰上出现了与晶态材料相对应的尖锐衍射峰,表明该合金材料同时具有非晶态结构和晶化相。从图3的 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ XRD图谱能够看出,衍射图谱中仅有馒头状的漫散射峰,而没有与晶态材料相对应的尖锐衍射峰,表明该样品具有典型的非晶态结构。图4为制备的 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金带材的SEM图。由图4可以发现,高熵非晶合金条带组织总

体上较为均匀,表面较为平整。

[0063] 采用德国耐驰公司差示扫描量热仪(DSC404-F3型号)检测DSC曲线,结果如图5所示,可以看出 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的玻璃化转变温度 $T_g=639\text{K}$,起始晶化温度 $T_x=672\text{K}$,过冷液相区宽度 $\Delta T=33\text{K}$,晶化峰值温度 $T_p=698\text{K}$; $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 高熵非晶合金材料的玻璃化转变温度 $T_g=647\text{K}$,起始晶化温度 $T_x=677\text{K}$,过冷液相区宽度 $\Delta T=30\text{K}$,晶化峰值温度 $T_p=703\text{K}$; $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的玻璃化转变温度 $T_g=596\text{K}$,起始晶化温度 $T_x=624\text{K}$,过冷液相区宽度 $\Delta T=28\text{K}$,晶化峰值温度 $T_p=648\text{K}$ 。

[0064] 与常见Al基非晶合金带材相比,本发明所提供的高熵非晶合金材料玻璃化转变温度均高于Al基非晶合金带材,说明在升温过程中越不容易发生晶化,能够最大程度保持非晶态结构。(如: $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Y}_{2.5}\text{La}_{1.5}\text{Ce}_2$ 非晶合金薄带的玻璃化转变温度 $T_g=575\text{K}$;起始晶化温度 $T_x=609\text{K}$)

[0065] 采用HVS-1000A型数显自动转塔显微维氏硬度计测试,结果如图6所示, $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的维氏硬度为 $461\text{HV}_{0.1}$; $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 高熵非晶合金材料的维氏硬度为 $494.5\text{HV}_{0.1}$; $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的维氏硬度为 $445\text{HV}_{0.1}$ 。

[0066] 与常见Al基非晶合金带材相比,本发明所提供的高熵非晶合金材料硬度均高于传统Al基非晶合金带材,显微硬度至少为其2倍。(如: $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Y}_{2.5}\text{La}_{1.5}\text{Ce}_2$ 非晶合金薄带的硬度为 $214.7\text{HV}_{0.1}$)

[0067] 采用上海辰华660E型号电化学工作站对合金进行耐腐蚀测试,其中腐蚀液为3.5%的NaCl溶液,结果如图7所示, $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的自腐蚀电位为 -0.877V ,腐蚀电流密度为 $5.13 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$,因极化曲线中存在明显的钝化区,经测算其击穿电位为 -0.215V ,维钝电流密度为 $29.44\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。 $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 高熵非晶合金材料的自腐蚀电位为 -0.535V ,腐蚀电流密度为 $1.4 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$; $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金材料的自腐蚀电位为 -0.439V ,腐蚀电流密度为 $4.24 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0068] 另外比较实施例1-3制备的高熵非晶合金材料与普通铝合金(如铸态7075-Al合金、铸态6061-Al合金)在3.5wt.%NaCl溶液中的腐蚀动力学参数,其测试过程可参考文献(Cheng J B, Feng Y, Yan C, et al. Development and Characterization of Al-Based Amorphous Coating[J]. JOM, 2020, 72, 745-753)。表1为实施例1-3制备的高熵非晶合金材料与铸态铝合金材料及Q235碳素结构钢在3.5wt.%NaCl溶液中的电化学参数。

[0069] 表1 极化曲线拟合的电化学参数

高熵非晶合金材料 成分体系	自腐	自腐蚀电	极化电阻	阳极	阴极	击破	维钝电
	蚀电	流密度	$R_p/K\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$	斜率	斜率	电位	流密度
	位	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		β_A/mV	β_C/mV	E_b/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{Acm}^{-2}$
	E_{corr}/V						
[0070] $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$	-0.877	5.13	7.85	184.6	186.5	-0.215	29.44
$\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$	-0.535	1.40	31.86	196.1	214.6		
$\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$	-0.439	4.24	21.13	1124.8	252.5		
铸态 7075-Al 合金	-0.849	0.750				-0.700	
铸态 6061-Al 合金	-1.077	0.341				-0.640	
Q235 低碳结构钢	-0.570	710.00					

[0071] 结合图7与表1中能够看出, $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金属于钝化材料, 其击破电位与自腐蚀电位普遍比铸态铝合金击破电位要更高; $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{14}\text{Y}_{22}$ 和 $\text{Al}_{16}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Y}_{20}$ 高熵非晶合金属于活性溶解材料, 其自腐蚀电位比海洋工程装备用钢Q235也更高, 且自腐蚀电流密度比Q235钢高出2个数量级, 说明本发明中的高熵非晶合金材料在3.5wt.%NaCl溶液的腐蚀环境中具有更低的腐蚀倾向, 实际腐蚀速度更小, 耐腐蚀效果更好。同时, 本发明的高熵非晶合金材料比Q235钢(密度 $7.85\text{g}/\text{cm}^3$)更轻, 替代Q235钢使用于海洋工程装备不仅可以延长海洋工程装备的使用寿命, 还提高了海洋工程装备的灵活性和战斗力。

[0072] 本发明高熵非晶合金材料不仅原料成本低, 而且制备步骤简单易行、过程易于控制, 能够获得成分均匀、力学性能突出且耐腐蚀性能较佳的轻质高熵非晶合金材料, 有利于其广泛应用并实现工业大批量生产。

[0073] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

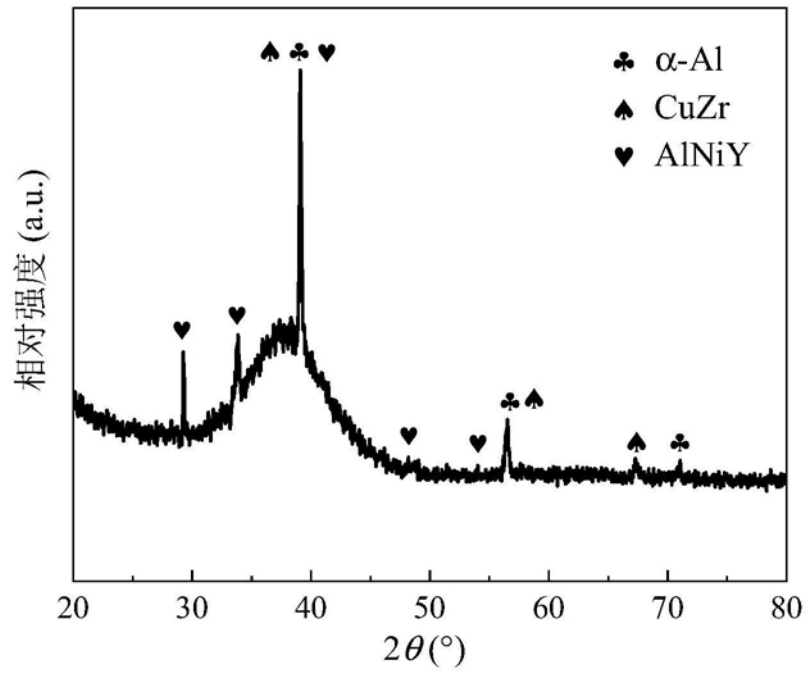


图1

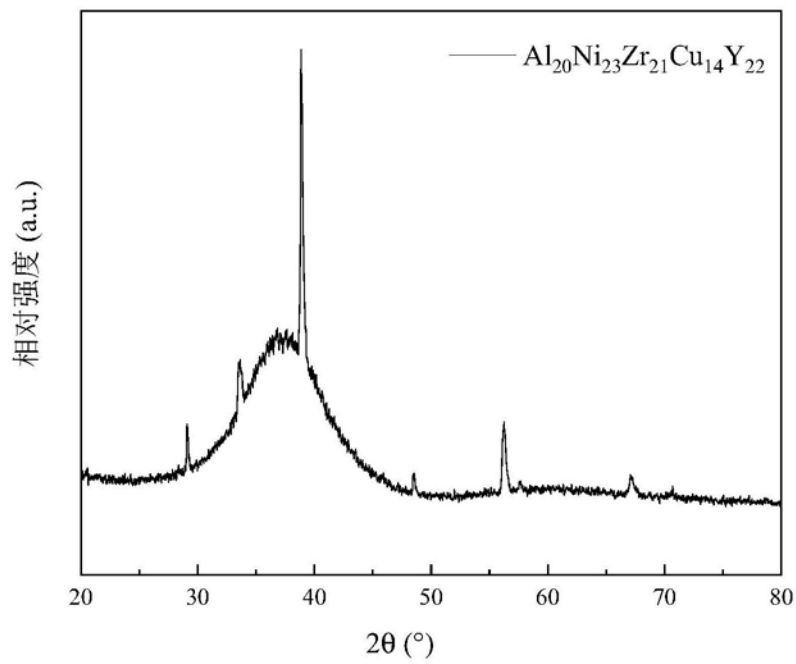


图2

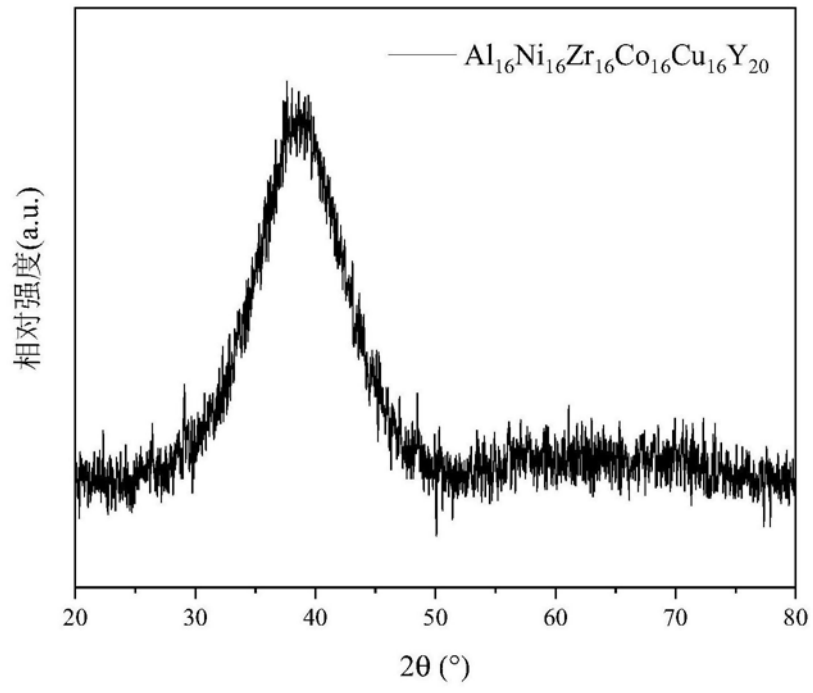


图3

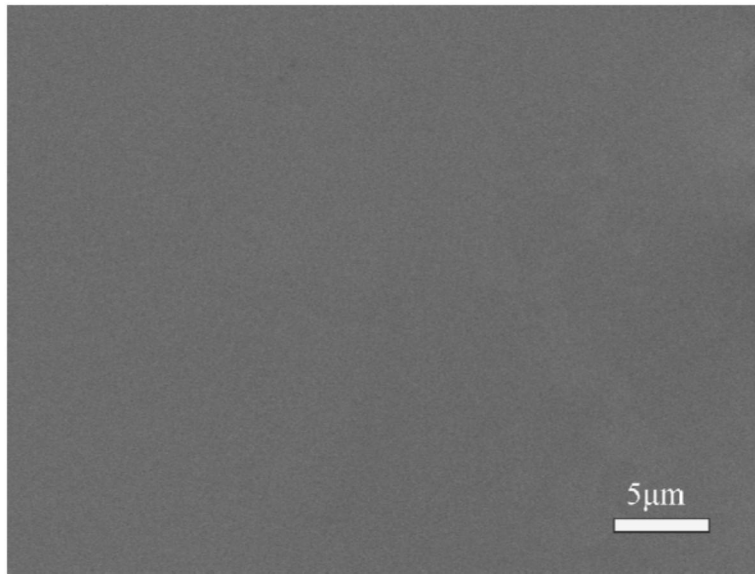


图4

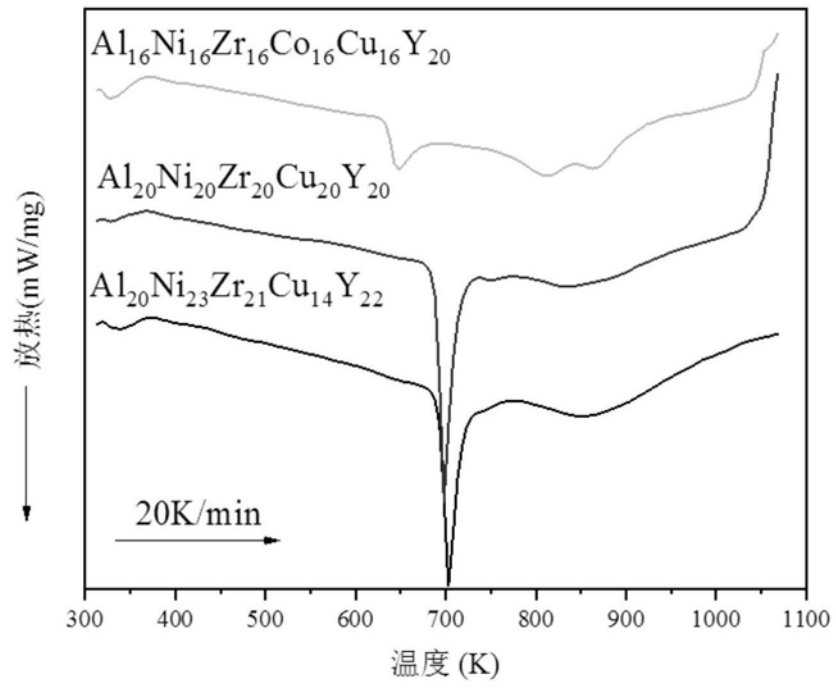


图5

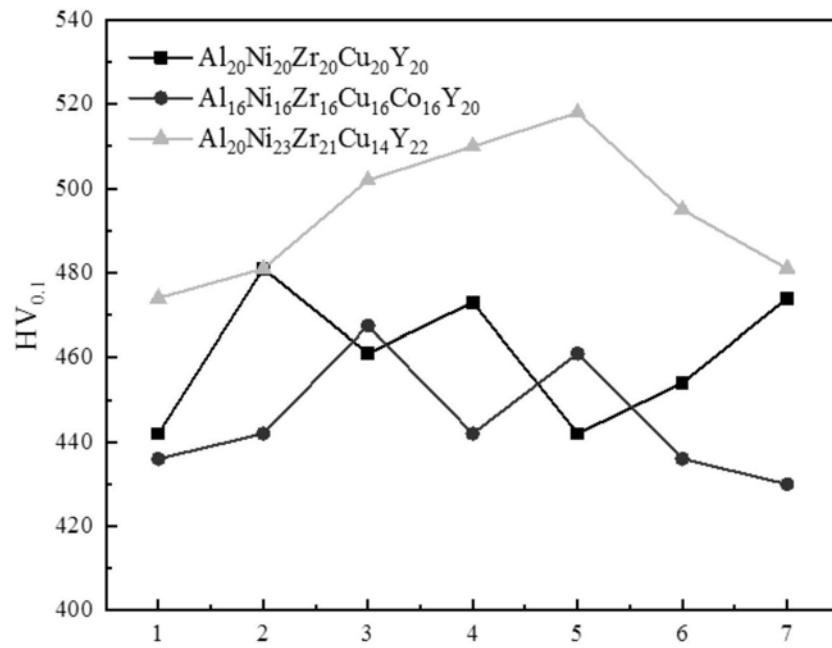


图6

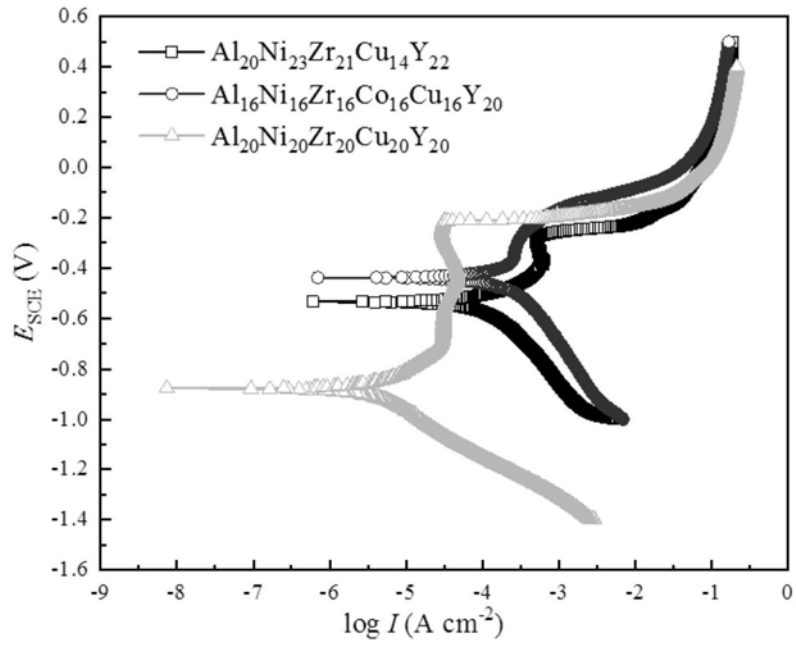


图7