

非晶纳米高熵合金薄膜 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 的电化学制备及磁学性能

姚陈忠^{a*} 马会宣^a 童叶翔^b

(^a运城学院应用化学系 运城 044000; ^b中山大学化学与化学工程学院 广州)

摘要 通过电沉积方法在室温下制备了具有纳米结构组织的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金磁性薄膜。通过改变电沉积参数,如沉积电位、沉积时间,可控制薄膜的纳米结构及表面形貌。扫描电子显微镜观察结果表明,在 Ti 基体上, -2.2 V 下沉积 5 min 可制备出大小在 200 nm 左右的均匀分布的球形颗粒薄膜,延长沉积时间会使薄膜变得更加致密,而沉积电位的负移会导致纳米片的出现。能谱结果表明 5 种元素发生了共沉积,结构分析表明该薄膜是无定形态的。稀土元素 Nd 与过渡金属发生共沉积,可能是由于过渡金属离子与二甲亚砷形成多核配位化合物而使得过渡金属离子沉积电位负移所致。Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜在室温下具有良好的软磁性能。

关键词 电沉积,纳米薄膜,高熵合金,磁学性能,稀土元素

中图分类号:O646.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)10-1189-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00642

高熵合金是不同于传统合金的另一类合金,通常由 5 种以上的元素组成。由于其高温热稳定性、耐腐蚀性、高强度、高硬度、高抗氧化性质和优异的磁电性能等,成为一种极具发展潜力的新兴材料,并为金属材料的研究开创了一个新的领域。根据 Boltzmann 假设^[1],多种元素形成的固溶体的摩尔混合熵(S_{mix})和总吉布斯自由能(G_{mix})有如下关系:

$$S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (1)$$

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} \quad (2)$$

式中, c_i 为各个组分的摩尔分数, R 为气体常数, H_{mix} 为焓值, T 为体系的绝对温度值。

根据以上公式,含有多种组分的无定型高熵合金固溶体将具有较大的混合熵,从而有利于体系吉布斯自由能降低,使其比有序结构合金更稳定,即高熵效应。由于高熵效应的存在,传统的二/多元合金间形成的众多的金属间化合物会全部消失,体系只形成均一简单的体心立方(BCC)和面心立方(FCC)结构固溶体或非晶相,同时在普通铸态下即形成纳米组织。

Yeh 等^[2-5]用电弧熔炼法制备了一系列的高熵合金体材料,通过在 Fe-Co-Ni-Cu 基合金中添加其它的元素,诸如金属元素 V、Ti、Cr、Al、Zr 和 Mo 等,以及非金属元素 B、C 和 Si 等,所制备的合金材料退火处理后具有优良的力学性能、抗氧化性能、抗腐蚀性能、耐高温性能及耐磨损性能。Eckert 等^[6-8]制备了具有纳米结构的块状玻璃态(Ti-Zr-Ta)-Cu-Ni 多组分合金,它具有比普通合金更高的强度和弹性应变能力,可作为结构材料或医用材料。张勇等^[1]制备了 AlCoCrFeNiTi_x多组分合金,其中含有单一的体心立方结构,在室温下合金的屈服强度为 2.26 GPa,断裂强度为 3.14 GPa,弹性形变系数为 23.3%,比目前高强度的金属玻璃等材料的性能还要好。赵敏寿等^[9]研究发现,Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.1}Mn_{0.9-x}Ni_{0.4}Cr_x电极具有良好的电化学性能。有关具有纳米晶结构的高熵合金形成机理及其性能改进是目前研究的一个重要领域^[10-13]。本课题组^[14]首次用电化学沉积的方法制备了 Bi-Fe-Co-Ni-Mn 纳米结构高熵合金,退火处理后

材料具有良好的硬磁性能。

稀土(RE)-过渡族(TM)合金薄膜具有良好的光、磁和电等性能,因而被广泛应用于各种功能材料领域。目前,有关 RE-TM 合金薄膜多以二元或三元为主,有关稀土的高熵合金薄膜的研究较少^[15]。此外,稀土合金薄膜的制备主要有物理法和电化学法。相比之下,电化学沉积具有设备简单、耗能低和易操作等特点。本文报道了室温下在二甲基亚砷中电沉积制备具有纳米结构的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜,并对其磁学性能进行了研究。

1 实验部分

NdCl₃与过渡金属氯化盐(分析纯,广东光华试剂厂)均经真空干燥脱水处理。二甲基亚砷(DMSO)由分析纯的溶剂经过 4A 分子筛(673 K 活化 4 h),干燥 3 d 后,经减压蒸馏处理制得。

实验采用三电极体系在 DMSO 体系中进行电沉积实验,以高氯酸锂(LiClO₄)作为支持电解质。工作电极(WE)为金属 Ti 电极(99.5%, 1.0 cm²),辅助电极(CE)为石墨片(光谱纯, 1.0 cm²),参比电极(RE)使用双盐桥系统连接的饱和甘汞电极(SCE)。钛电极使用前依次经 75 ~ 18 μm 的砂纸打磨光滑;在 V(HCl):V(H₂O₂) = 1:1 的混合液中浸泡 20 min;用蒸馏水润洗后,在丙酮中超声清洗后取出晾干。电沉积实验所用的电解液体系为: 0.01 mol/L NdCl₃ + 0.01 mol/L FeCl₂ + 0.01 mol/L CoCl₂ + 0.01 mol/L NiCl₂ + 0.01 mol/L MnCl₂ + LiClO₄ + DMSO。

沉积薄膜用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6330F)观察微观图像和检测材料的表面特征, X 射线能谱仪(EDS, FEI/Quanta 400)测定组成成分, X 射线衍射仪(XRD, D/MAX 2200 VPC)对材料进行晶体类型分析,磁性测量仪(MPMS XL-7)测量饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力等磁学性能。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1A 和 1B 为与 Ti 基体上在 -2.2 V 下沉积 5 min 所制备的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜的

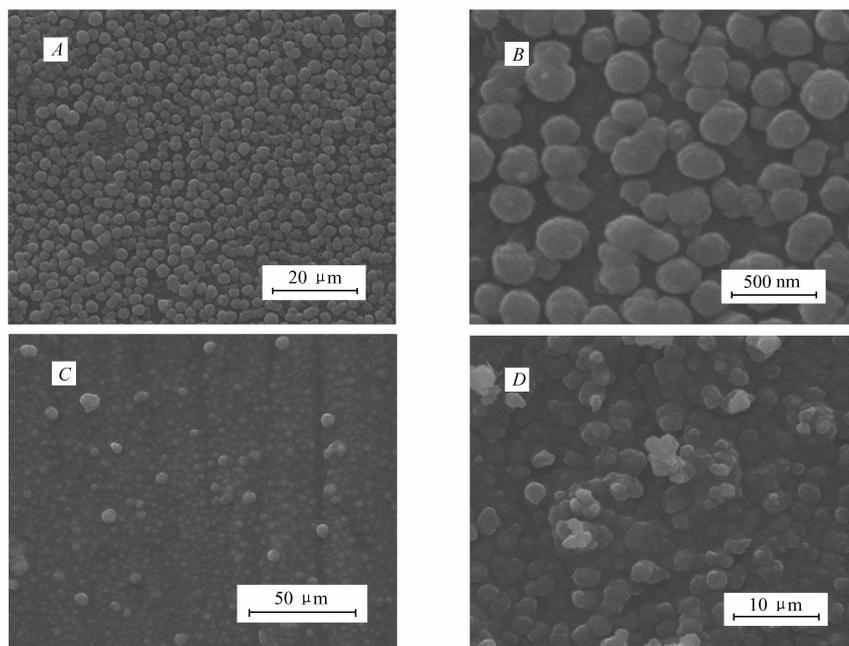


图 1 在 -2.2 V 沉积不同时间所制备的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the high entropy Nd-Fe-Co-Ni-Mn alloy film prepared by electrodeposition at -2.2 V for 5 min(A,B) and 10 min(C,D)

SEM 照片。从图中可看出,制备得到的合金呈现出的是分布均匀的球形颗粒,其大小约为 200 nm;当延长沉积时间至 10 min 后,这些分布均匀的球形颗粒依然存在,但是颗粒之间的间隙被填充,薄膜表面变得更加致密,如图 1C 和 1D 所示。图 2 为球形颗粒的 X 射线能谱图。从图 2 可以看出,Nd 离子与过渡金属离子发生了共沉积。

图 3 为改变沉积电位所制备得到的合金薄膜的 SEM 照片。当选择沉积电位为 -2.4 V 时,制备出的薄膜表面依然致密,而当沉积电位继续变负至 -2.6 V 时,合金薄膜的表面由纳米薄片及纳米颗粒共同组成,纳米片之间的空隙较大,纳米颗粒则较纳米片形成要滞后。这也说明沉积电位的改变对合金形貌影响很大。

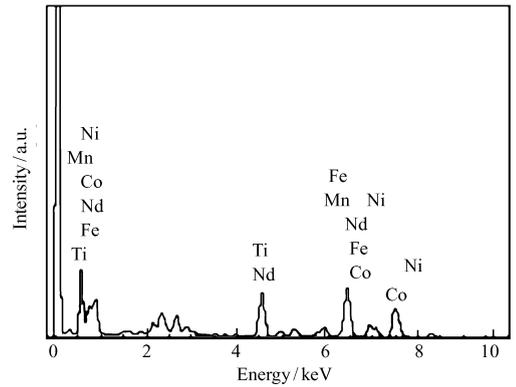


图 2 在 -2.2 V 沉积 5 min 制备的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜能谱图

Fig. 2 EDS of the Nd-Fe-Co-Ni-Mn alloy film prepared by electrodeposition at -2.2 V for 5 min

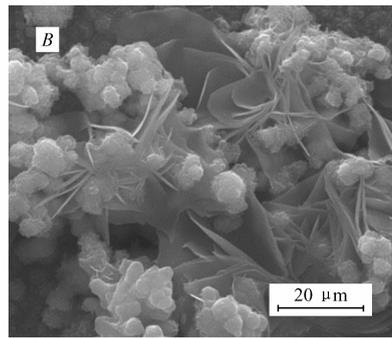
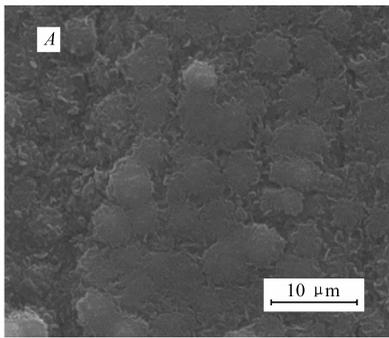


图 3 不同电位下沉积 5 min 得到的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of high entropy Nd-Fe-Co-Ni-Mn alloy films prepared by electrodeposition for 5 min at different potentials

A. -2.4 V ; B. -2.6 V

2.2 共沉积机理分析

因为 Nd(III) 离子的还原电位较过渡金属离子低很多,所以它们之间较难发生共沉积。因此认为,在 DMSO 中共沉积薄膜的形成,可能是由于过渡金属离子可与 DMSO 形成多核配位化合物而使得过渡金属离子沉积电位负移所致。DMSO 分子结构中含有的一SO—基团,其中元素硫(S)可与过渡金属离子发生强配位形成溶剂化的配位离子,如与 Fe(II) 形成 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{DMSO})_n]$ 等。具有配位结构的过渡金属离子的存在取代了简单的过渡金属离子形式,并作为电活性物种参加还原反应,而使得过渡金属离子的还原析出电位变得更负。此外,配位过渡金属离子作为电活性物种,过渡金属离子的原子核对其外层电子的束缚能力减弱,使得外层电子可通过其配位结构跃迁至 Nd(III),使 Nd(III) 还原出来,即 Nd(III) 是靠过渡金属离子的诱导共沉积作用还原出来的^[16]。

根据 X 射线能谱图以及关系式(1),于 Ti 基体上在不同沉积电位下沉积 5 min 得到的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 合金薄膜中各种元素的摩尔分数与摩尔混合熵结果如表 1 所示。结果表明,在沉积电位为 $-1.8\sim -2.6\text{ V}$ 范围内,元素 Nd 在合金膜中的含量随着阴极沉积电位负移先增加后减小。这可能是由于刚开始时随着沉积电位绝对值的增大,Nd(III) 的电还原速率也逐渐增大,而后当沉积电位绝对值继续增大时,体系中 Nd(III) 在阴极上发生的浓差极化也进一步增大,从而导致沉积膜中 Nd 含量有所减少。薄膜中各种过渡族金属元素的含量基本保持不变,且最大值为 25% 左右。从表 1 亦可看出,合金薄膜的摩尔混合熵值在 -2.2 V 时有最大值,为 $13.3\text{ J}/(\text{k}\cdot\text{mol})$,因为此时合金薄膜中各组分的含量相对其它沉积电位下的含量较均匀。

表 1 在不同沉积电位下沉积 5 min 得到的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 合金薄膜中各种元素的摩尔分数与摩尔混合熵
Table 1 The molar percentage of each element and the entropies of mixing of Nd-Fe-Co-Ni-Mn films electrodeposited at different potentials for 5 min

Potential/V	Nd/%	Fe/%	Co/%	Ni/%	Mn/%	$S_{\text{mix}}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
-1.8	9.5	21.3	21.4	27.6	20.2	13.0
-2.0	14.3	22.4	16.9	24.1	22.3	13.2
-2.2	15.5	20.5	18.6	23.8	21.6	13.3
-2.4	15.7	21.5	17.8	25.3	19.7	13.2
-2.6	14.4	23.4	19.1	25.5	17.6	13.2

2.3 薄膜的结构分析

对 -2.2 V 下沉积 5 min 所得到的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜在 2θ 为 $10^\circ \sim 85^\circ$ 的范围内进行 X 射线粉末衍射测试, 结果如图 4 所示。除了基体 Ti 的衍射峰之外, 没有出现其它的衍射峰, 这说明电沉积制备的高熵合金薄膜为无定型结构。

2.4 磁学性能分析

对于 -2.2 V 下沉积 5 min 直接沉积得到的薄膜在 5、50、100 和 300 K 下分别测了其磁滞回线, 结果如图 5A 所示。样品在 300 K 下的矫顽力 (H_c) 和剩余磁化强度 (M_r) 均接近 0, 而当温度降低时, H_c 和 M_r 均增大。当温度降低至 5 K 时, 合金薄膜的 H_c 和 M_r 分别增大至 2 A/m 和 $0.03 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。无论在常温还是在低温, 合金的矫顽力均非常小, 而且很容易达到饱和磁化强度, 随着温度的降低, 饱和磁化强度不断增大。图 5B 为在外磁场强度为 25 A/m 时测得的磁化强度随温度变化曲线。当温度在低于 30 K 的范围内时, 随着温度的升高, 磁化强度迅速降低。这一磁学现象可能与合金的纳米结构有关。由于直接沉积所得的高熵合金是非晶态, 且具有明显的纳米颗粒结构, 在低温下非晶纳米颗粒内部的磁畴将被冻结, 在磁场作用下表现为有序化, 因此使得合金薄膜的矫顽力和饱和磁化强度均较大; 而在高温下磁畴则表现为磁无序状态, 因而矫顽力和饱和磁化强度均较低。磁性测量结果表明, 无定型的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜适合做软磁材料。

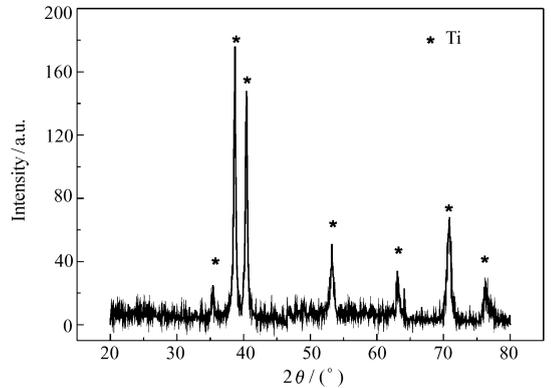


图 4 -2.2 V 下沉积 5 min 所制备的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 合金薄膜的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of Nd-Fe-Co-Ni-Mn film prepared by electrodeposition at -2.2 V for 5 min

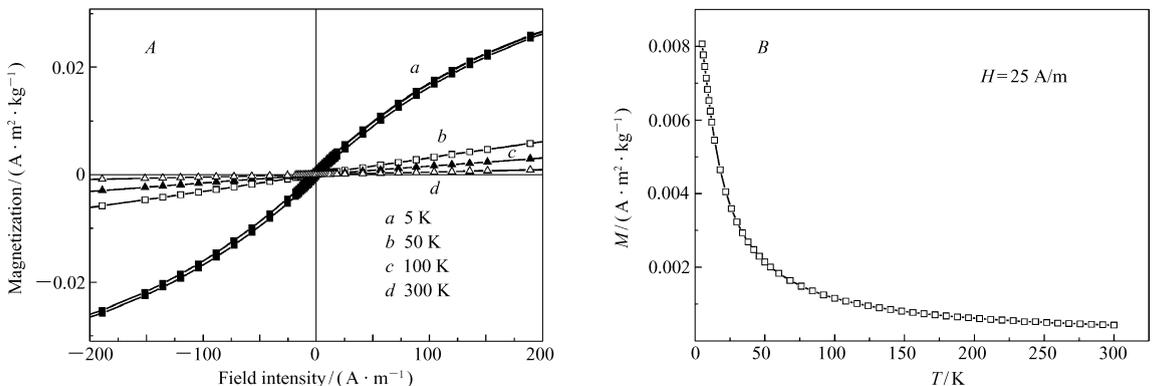


图 5 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜的磁性曲线

Fig. 5 Magnetic curves of the as-deposited Nd-Fe-Co-Ni-Mn high alloy

A. the magnetic hysteresis loops measured at different temperature; B. the temperature dependence of magnetic susceptibility (M) after field cooled (FC) magnetization using 25 A/m

3 结 论

在 Ti 基体上与 DMSO 体系中采用恒电位电沉积方法可制备具有纳米结构组织的 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 高熵合金薄膜。当沉积电位为 -2.2 V 时,所制备的合金薄膜是分布均匀的球形颗粒,其大小约为 200 nm 。通过改变电沉积参数,如沉积电位和沉积时间,可控制薄膜的纳米结构及表面形貌。薄膜的形成可能与过渡金属离子对 Nd(III) 的诱导共沉积有关。XRD 分析表明该薄膜为无定型结构。薄膜在室温下具有良好的软磁性能,有望为进一步开发出优良的磁学材料提供依据。

参 考 文 献

- [1] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L, *et al.* Solid Solution Alloys of AlCoCrFeNiTi_x with Excellent Room-temperature Mechanical Properties[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(18):1819041-1819043.
- [2] Lee C P, Chen Y Y, Hsu C Y, *et al.* The Effect of Boron on the Corrosion Resistance of the High Entropy Alloys Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, **154**(8):C424-C430.
- [3] Chou H P, Chang Y S, Chen S K, *et al.* Microstructure, Thermophysical and Electrical Properties in Al_xCoCrFeNi($0 \leq x \leq 2$) High-Entropy Alloys[J]. *Mater Sci Eng B*, 2009, **163**(3):184-189.
- [4] Chen M R, Lin S J, Yeh J W, *et al.* Microstructure and Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x ($x = 0 \sim 2.0$) High-Entropy Alloys[J]. *Mater Trans*, 2006, **47**(5):1395-1401.
- [5] Chen M R, Lin S J, Yeh J W, *et al.* Effect of Vanadium Addition on the Microstructure, Hardness, and Wear Resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy[J]. *Metall Mater Trans A*, 2006, **37**(5):1363-1369.
- [6] He G, Eckert J, Löser W, *et al.* Novel Ti-base Nanostructure dendrite Composite with Enhanced Plasticity[J]. *Nat Mater*, 2003, **2**(1):33-37.
- [7] Kim K B, Warren P J, Cantor B, *et al.* Devitrification of Nano-scale Icosahedral Phase in Multicomponent Alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, **449-451**(1/2):983-986.
- [8] Eckert J, Das J, He G, *et al.* Ti-base Bulk Nanostructure-dendrite Composites: Microstructure and Deformation[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, **449-451**(1/2):24-29.
- [9] YIN Wenya, ZHAO Minshou. Structure and Electrochemical Properties of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.1}Mn_{0.9-x}Ni_{0.4}Cr_x Hydrogen Storage Alloys[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(2):162-168 (in Chinese).
印文雅, 赵敏寿. Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.1}Mn_{0.9-x}Ni_{0.4}Cr_x 固溶体贮氢合金结构和电化学性能[J]. *应用化学*, 2008, **25**(2):162-168.
- [10] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. Processing and Properties of Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High Entropy Alloys by Mechanical Alloying[J]. *Mater Sci Eng A*, 2010, **527**(4/5):1027-1030.
- [11] Zhang K B, Fu Z Y, Zhang J Y, *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeNiTiAl_x High-entropy Alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, **508**(1/2):214-219.
- [12] Shun T T, Hung C H, Lee C F. Formation of Ordered/Disordered Nanoparticles in FCC High Entropy Alloys[J]. *J Alloy Compd*, 2010, **493**(1/2):105-109.
- [13] Singh S, Wanderka N, Murty B S, *et al.* Decomposition in Multi-component AlCoCrCuFeNi High-entropy Alloy[J]. *Acta Mater*, 2011, **59**(1):182-190.
- [14] Yao C Z, Zhang P, Liu M, *et al.* Electrochemical Preparation and Magnetic Study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn High Entropy Alloy[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**(28):8359-8365.
- [15] WANG Senlin, HONG Liangliang, TU Manyu. Influence of Electroplating Conditions on the Structure and Magnetic Performance of Co-Mn Alloy[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(9):1060-1064 (in Chinese).
王森林, 洪亮亮, 涂满钰. 电沉积条件对钴-锰合金结构和磁性能的影响[J]. *应用化学*, 2009, **26**(9):1060-1064.
- [16] Liu P, Du Y P, Yang Q Q, *et al.* Induced Codeposition of Sm-Co Amorphous Films in Urea Melt and Their Magnetism[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, **153**(1):C57-C62.

Electrochemical Preparation and Magnetic Study of Amorphous Nanostructured Nd-Fe-Co-Ni-Mn High Entropy Alloy Film

YAO Chenzhong^{a*}, MA Huixuan^a, TONG Yexiang^b

(^aDepartment of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000;

^bSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou)

Abstract A facile and efficient synthesis route for the preparation of high entropy Nd-Fe-Co-Ni-Mn alloy films was reported. Here the films with nanostructures were successfully synthesized by electrodeposition at room temperature. By changing the electrodeposition parameters, such as the deposition potential and deposition time, the styles of the nanostructures and surface morphologies of the deposits can be well controlled. The SEM images show that the surfaces of the films, prepared at -2.2 V on Ti substrates for 5 min, are composed of great deal of close-grained and homogeneous nanoparticles with size about 200 nm. The film will become more compact with a longer deposition time. When the deposition potential was shifted negatively without changing other conditions, nanosheets can be successfully prepared. The EDS indicates that the five elements are co-deposited. We conclude a typical induced codeposition of Nd and the transition elements does occur in DMSO. The result of XRD suggested that the film was amorphous. The as-deposited alloys show soft magnetic properties.

Keywords electrodeposition, nano-film, high entropy alloy, magnetic properties, rare earth

《应用化学》2012 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行人,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/06; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>