

Zr-Cu-Ni-Al-Nb 大块非晶合金的晶化行为、力学性能及电化学腐蚀行为的研究*

柳 林[†] 孙 民 谌 祺 刘 兵 邱春雷

(华中科技大学塑性成型及模具技术国家重点实验室 武汉 430074)

(2005 年 5 月 20 日收到; 2005 年 12 月 12 日收到修改稿)

利用水冷铜模铸造法成功制备了 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x = 0, 2, 5$) 大块非晶合金. X 射线衍射、热分析研究结果表明, Nb 的添加显著改变了非晶合金的晶化行为, 促进了二十面体准晶相的形成. 各合金的准静态压缩实验表明, Nb 的适量添加有利于提高大块非晶合金的强度和塑性. 其中 $x = 5$ 的大块非晶合金的抗压强度 σ_b 和塑性应变量 ϵ_p 分别达到 1741 MPa 和 5.0%. 此外, 还研究了不同成分的非晶合金在 3% NaCl 水溶液中的电化学腐蚀性能, 发现各大块非晶合金均发生自钝化, 钝化电流密度约为 $10^{-6} \sim 10^{-5} A/cm^2$, 远低于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢. 并且, 随着 Nb 含量的增加非晶合金的点蚀电位不断增加, 表明其耐腐蚀性不断增强.

关键词: Zr 基大块非晶合金, 晶化行为, 力学性能, 耐腐蚀性能

PACC: 6140, 6470K, 6220, 8280F

1. 引 言

非晶合金由于其独特的长程无序、短程有序结构, 因而具有比常规晶态金属材料优异的物理、化学和力学性能. 然而, 传统的非晶合金的制备通常需要高达 $10^6 K/s$ 的冷却速率, 所获得的非晶合金大多是薄带或细丝, 这大大限制了非晶合金的工业应用. 多年来人们一直在寻找制备大块非晶的方法和合金体系. 1988 年, 日本 Tohoku 大学的 Inoue 等^[1]首先在不含贵金属的 Mg 基体系中成功制备出直径约 7 mm 的大块非晶合金. 随后, 人们又陆续开发出 La 基、Zr 基、Fe 基、Pd 基、Ti 基、Ni 基和 Pr 基等多组元大块非晶合金体系^[2-5]. 其非晶形成临界速率已降至 100 K/s 以下, 因此可通过简单的熔体水淬法或铜模铸造法制备出大块非晶合金.

Zr 基大块非晶合金具有良好的非晶形成能力、热稳定性和机械性能而备受人们关注, 其中 Zr-Al-Cu-Ni 体系是迄今为止最好的大块非晶合金形成体系之一. 近年来, 人们通过向 Zr-Cu-Al-Ni 体系中添加 Ag, Zn, Ti, Ta^[6-9]等金属元素制备出了一系列

新型的大块非晶合金. 这些添加元素通常会引起原体系的非晶形成能力、热稳定性、晶化行为以及性能的变化. 添加 Nb 元素对 Zr-Cu-Al-Ni 大块非晶合金的影响多有报道^[10, 11], 这些研究主要集中在 Nb 对合金体系结构、热稳定性及非晶形成能力的影响等方面. 而关于 Nb 元素对 Zr-Cu-Al-Ni 大块非晶合金晶化行为和性能的影响以及机理的研究却相对较少. 本文重点研究添加 Nb 元素对 $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ 大块非晶合金形成体系晶化行为、力学性能以及电化学腐蚀行为的影响, 并对由于 Nb 元素的添加引起性能变化的机理进行了分析.

2. 实验方法

将纯度为 99.9%—99.999% 的纯金属 Zr, Nb, Cu, Ni 和 Al 按原子配比 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x = 0, 2, 5$) 在高纯 Ar 保护气氛中经电弧熔炼成均匀的母合金铸锭. 为使合金成分均匀, 母合金均翻炼 4—6 次. 然后, 将熔炼好的母合金铸锭重熔, 采用水冷铜模吸铸制得直径为 3 mm、长度为 50 mm 的合金圆棒.

* 国家自然科学基金(批准号 50471060)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20030487015)资助的课题.

[†] E-mail: lliu2000@public.wh.hb.cn

沿样品的横截面切取试样,利用 Philips 公司生产的 χ' Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪对样品进行结构分析,利用 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC7 型差示扫描量热(DSC)仪进行热分析,升温速率为 20 K/min,利用 Jole-2010 型透射电子显微镜进行微观结构分析.各合金的准静态压缩实验是在 MTS 458.20 型材料试验机上完成的,试样的长径比为 5:3,应变速率为 $1.0 \times 10^{-4}/s$;利用 Philips 公司生产的 Quanta200 型扫描电子显微镜(SEM)观察压缩试样断口形貌及侧表面.电化学实验采用三电极测量体系,用各合金样品做工作电极,用 Pt 做辅助电极,用饱和甘汞电极做参比电极.样品非工作面用环氧树脂密封,工作面机械抛光至镜面,清除表面油污及杂质后用蒸馏水清洗并在空气中晾干.在室温下,利用动电位极化法测试各样品在 3% NaCl 水溶液中的电流-电位极化曲线,极化扫描速度为 5 mV/s.依据极化曲线数据,由 Corrview 分析软件获得表征合金抗腐蚀性能的钝化电位和钝化电流密度等重要参数.

3. 实验结果

图 1 为 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x = 0, 2, 5$) 合金试样的 XRD 曲线.从图 1 可以看出,所有合金试样的 XRD 曲线在 $2\theta = 37^\circ$ 附近均有一个宽的非晶弥散峰,而无明显的晶态相衍射峰存在,这表明所制备块体合金基本为单一的非晶相.

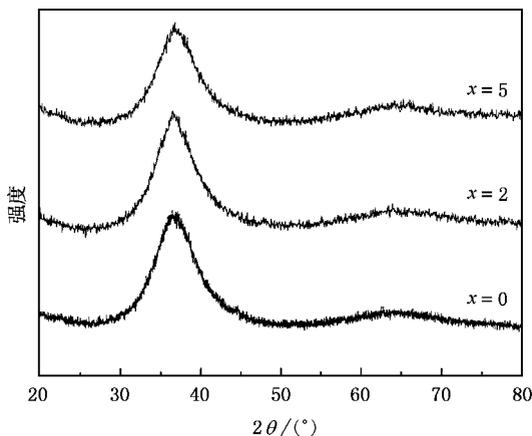


图 1 淬态 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x = 0, 2, 5$) 合金的 XRD 曲线

图 2 为各大块非晶合金试样的 DSC 曲线,图中所有曲线均显示出在发生晶化之前呈现明显的玻璃转变和较宽的过冷液相区.表 1 列出了各大块非晶合金的热物理参数,包括合金的玻璃转变温度 T_g 、

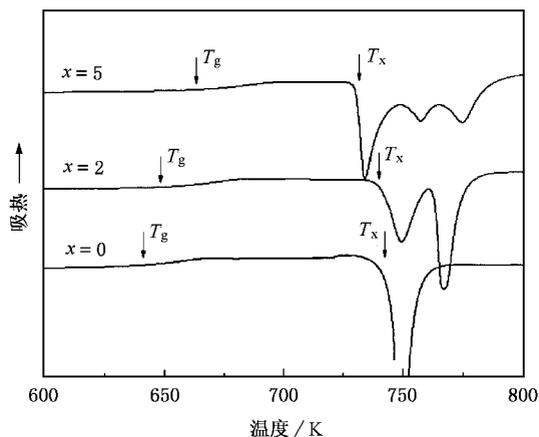


图 2 淬态 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x = 0, 2, 5$) 大块非晶合金的 DSC 曲线

晶化温度 T_x 、过冷液相区范围 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 以及各合金的晶化潜热 ΔH .从表 1 中可以看出,各合金的 T_g 随着 Nb 含量的增加由 639 K ($x = 0$) 单调升高至 662 K ($x = 5$),而 T_x 则由 742 K ($x = 0$) 单调下降至 730 K ($x = 5$),这使得大块非晶合金的 ΔT_x 随着 Nb 的加入由 103 K 减小至 68 K,表明 Nb 的添加促进了非晶合金晶化的发生.从图 2 还可以看出,Nb 的添加显著影响非晶合金的晶化行为. $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 大块非晶合金表现为单步晶化.当 $x = 2$ 时,晶化过程由单步变为两步,其在较低的温度范围出现了一个新的晶化放热峰,当 $x = 5$ 时,在更低的温度 730 K 附近又出现了一个新的晶化峰,晶化过程由两步变为多步.图 3 为 Nb 含量不同的各大块非晶合金经 DSC 仪加热至第一个晶化峰结束处的 XRD 曲线.由图 3 可见,不含 Nb 非晶合金的单一晶化峰主要对应于 Zr_2Cu 和 Zr_2Ni 金属间化合物的析出,而对于 $x = 2$ 和 5 的非晶合金,其第一个晶化峰则对应于二十面体准晶相的形成^[12].这表明,少量 Nb 取代 $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ 大块非晶合金体系中的 Zr 促进了二十面体准晶相的形成.

表 1 淬态 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x = 0, 2, 5$) 大块非晶合金的 T_g , T_x , ΔT_x 和 ΔH 值

x	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$	$\Delta H/J \cdot g^{-1}$
0	639	742	103	-53.3
2	650	739	89	-48.2
5	662	730	68	-48.0

各大块非晶合金试样的准静态压缩应力-应变曲线如图 4 所示.从图 4 可以看出, $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$

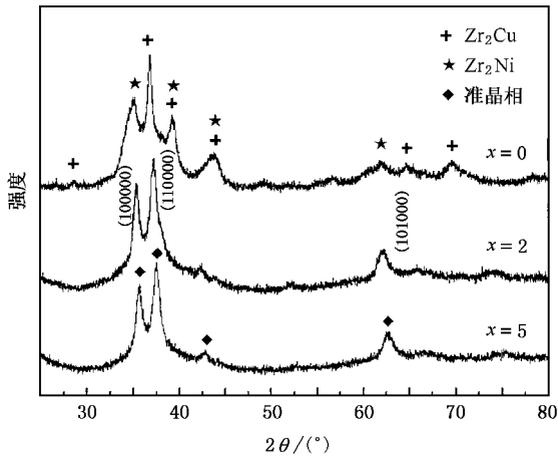


图 3 退火后 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_5$ ($x = 0, 2, 5$) 合金的 XRD 曲线

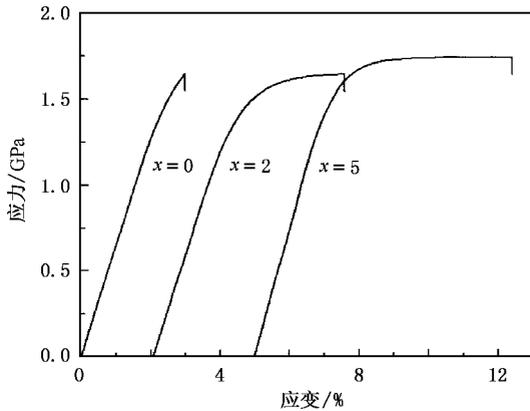


图 4 淬态 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_5$ ($x = 0, 2, 5$) 大块非晶合金的准静态压缩应力-应变曲线

大块非晶合金在准静态压缩过程中表现为脆性断裂, 而含 Nb 合金则具有一定的塑性变形能力. 表 2 列出了合金试样的各项机械性能参数, 包括弹性极限 σ_y 、抗压强度 σ_b 、塑性应变 ϵ_p 和断裂应变 ϵ_f . 由表 2 可见, 大块非晶合金的 σ_y 、 σ_b 、 ϵ_p 和 ϵ_f 值均随 Nb 含量的增加而逐渐增大. 这表明适量 Nb 的添加有利于提高合金的强度和塑性, 其中 $x = 5$ 的非晶合金具有最高的抗压强度和塑性应变, 其值分别达到 1741 MPa 和 5.0%.

表 2 淬态 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_5$ ($x = 0, 2, 5$) 大块非晶合金的 σ_y 、 σ_b 、 ϵ_p 和 ϵ_f 值

x	σ_y /MPa	σ_b /MPa	ϵ_p /%	ϵ_f /%
0	1620	1647	—	3.0
2	1619	1713	2.9	5.5
5	1625	1741	5.0	7.4

图 5 为各试样的压缩断口 SEM 形貌, 可以看出三种样品断口均表现为非晶合金典型的“脉纹状”

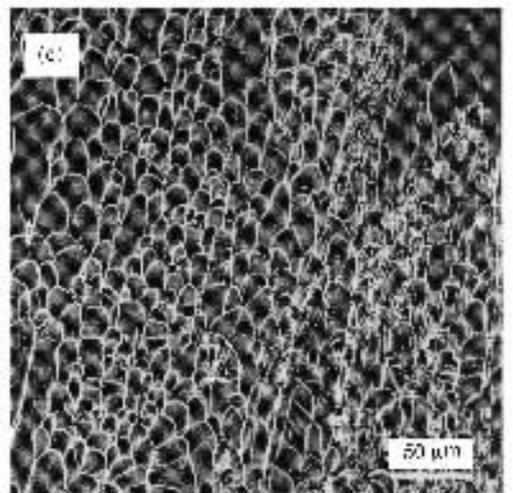
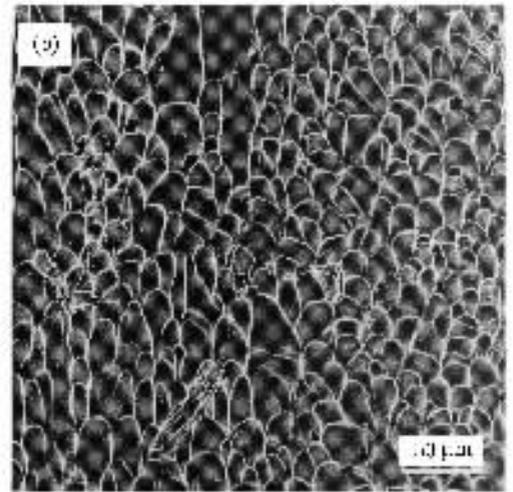
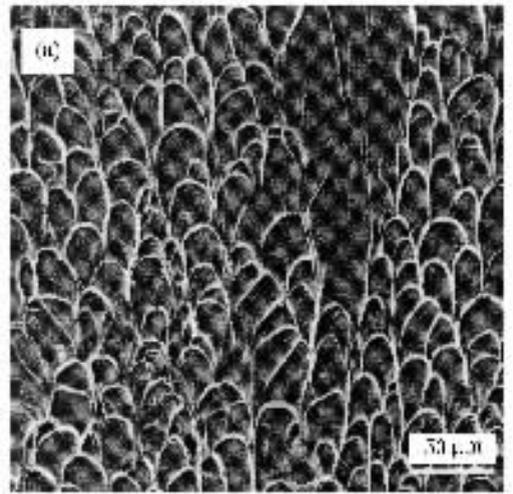


图 5 各大块非晶合金试样的压缩断口 SEM 形貌 (a) $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$, (b) $Zr_{63}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_2$, (c) $Zr_{60}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_5$

(vein pattern) 结构特征. 然而, 对比这三种合金的断口形貌可以看出, 含 Nb 非晶试样断口上的“脉纹状”结构比 $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金的更加细密. 图 6 是 $x=0$ 和 $x=5$ 两种大块非晶合金断裂后的侧表面形貌, 不含 Nb 试样只有极少直线型的剪切带痕迹 (如图 6(a) 箭头所示), 而在含 Nb 试样上则可观察到较多的剪切带, 并且这些剪切带呈现弯折和局部聚集的特征. 这表明 Nb 的添加显著增加了剪切带的数量, 改变了剪切带的扩展形式. 通常认为, 剪切带数量越多, 产生的脉状纹越细小, 材料的塑性越好^[9,13].

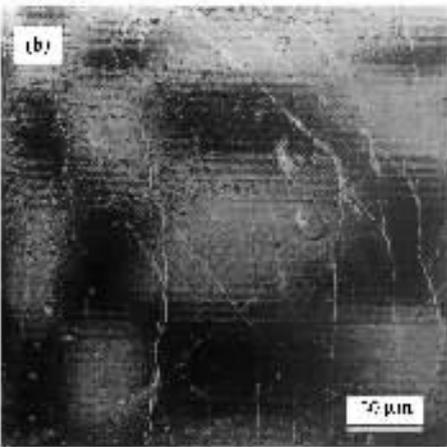
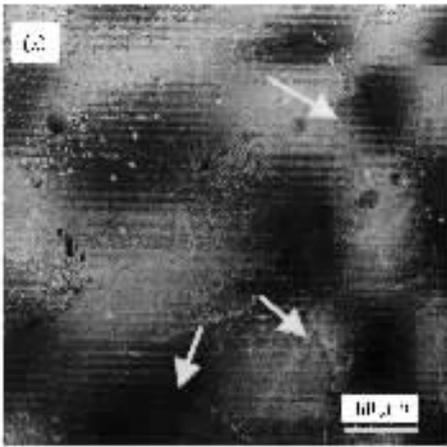


图 6 各大块非晶合金试样压断后侧表面 SEM 形貌
(a) $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ (b) $Zr_{60}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_5$

图 7 为室温下各大块非晶合金在 3% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线, 为便于比较, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的电化学极化曲线亦示于图中. 从图 7 可以看出, 所有非晶合金的电化学极化行为很相似, 如均发生自钝化, 且钝化电流密度较低, 约为 10^{-6} — 10^{-5} A/cm², 比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢低了约三个数量级. 此

外, 各不同组分的大块非晶合金的点蚀临界电位均远高于不锈钢的点蚀临界电位, 表明所研究的非晶合金具有比不锈钢更强的耐腐蚀能力. 针对各大块非晶合金而言, 随着 Nb 含量的增加, 非晶合金的临界点蚀电位也随之提高, 这表明 Nb 的添加有利于提高 Zr 基大块非晶合金的抗点蚀能力. 这一结果与文献 [14,15] 报道的结果相似.

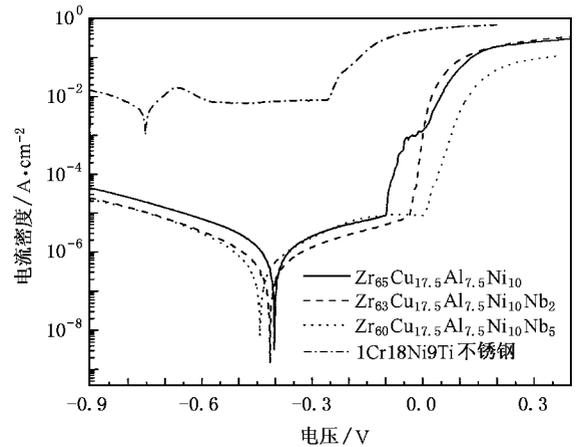


图 7 室温下淬态 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x=0, 2, 5$) 大块非晶合金及 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 3% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线

4. 分析与讨论

以上实验结果表明, Nb 的添加能有效提高 Zr-Cu-Ni-Al 大块非晶合金的强度和塑性. 类似的结果近年来文献中多有报道, 例如 Xing 等^[9]首先报道了具有单一非晶结构的 $Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$ 大块非晶合金在准静态压缩过程中表现为韧性断裂. 此后, 文献 [16—18] 也相继报道了 $(Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10})_{86}Al_{10}Ta_4$, $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$ 和 $Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$ 大块非晶合金同样具有较好的塑性变形能力. 然而, 一些研究却表明大块非晶合金的塑变行为源于非晶基体中存在部分纳米晶^[19,20]. 为了深入了解本文所研究的大块非晶合金发生塑性变形的根本原因, 我们对具有较大塑变能力的 $Zr_{60}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}Nb_5$ 大块非晶合金进行了高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察. 图 8 为该合金的 HRTEM 图像以及选区电子衍射花样. 从图 8 可以看出, 在所能达到的有效分辨率范围 (约 1 nm) 内, 观察不到任何有序晶体的存在. 可以认为本文含 Nb 大块非晶合金的室温塑性并不是由纳米晶引起的.

针对一些大块非晶合金表现出的宏观塑性应

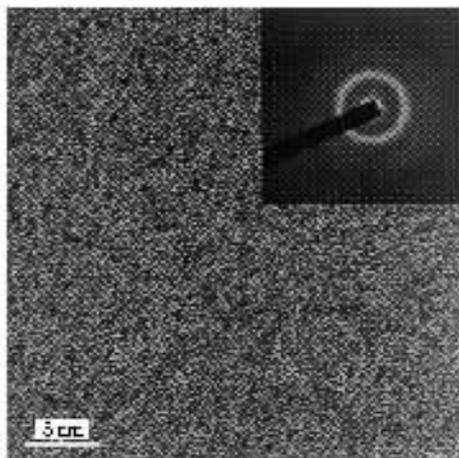


图 8 淬态 $Zr_{60}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}Nb_5$ 大块非晶合金的 HRTEM 图像及选区电子衍射花样

变,文献 [9,17] 指出,这一现象可能与非晶相中存在不均匀化学短程序结构有关。过去的工作^[21,22]和本研究均发现在 Zr 基大块非晶合金中添加少量 Nb 或 Ta 会促进退火过程中准晶相的优先析出。Saida 等^[21]认为,Nb 或 Ta 的添加促进了二十面体准晶短程序结构的形成,并存在于非晶基体中。我们最近的研究发现, $Zr_{60}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}Nb_5$ 大块非晶合金优先析出的准晶相明显富 Nb 和 Zr,但贫 Ni 和 Cu,这暗示了淬态非晶合金中可能存在不均匀的化学短程序结构。一般认为^[23,24],大块非晶合金在应力作用下,首先会出现局部自由体积增多,即形成一些原子尺度的个体流变缺陷,随后这些个体流变缺陷发生协同运动形成剪切带。因此,当合金内部结构比较均匀时,流变缺陷的协同运动较为容易,形成的剪切带数量少且呈单一的直线型,如图 6(a)所示。而当合金中存在一些不均匀的短程序结构时,自由体积的分布将发生变化^[9],流变缺陷的运动将由于短程序结构的有序存在而受阻。在更高的应力作用下,受阻的流变缺陷会在短程序结构周围发生定向运动甚至增殖,进而会形成数量更多的、弯折的剪

切带,如图 6(b)所示。因此,材料的整体塑性和强度得到提高。

适量 Nb 的添加不仅有利于 Zr 基大块非晶合金塑性和强度的提高,而且能有效提高合金在含有活性阴离子 Cl^- 的介质中的抗点蚀能力。Qin 等^[25]分析了在 3% NaCl 水溶液中发生点蚀后的 Cu-Zr-Ti-Nb 合金试样表面钝化膜及钝化膜紧邻基体合金中的元素分布状态,发现 Nb 的存在使表面钝化膜中的 Zr 和 Ti 元素含量(呈氧化态)明显高于基体。由于金属 Zr,Nb 的氧化物具有很强的耐蚀能力,因此钝化膜中 Zr,Nb 含量增加有利于提高合金的抗腐蚀能力。在本研究中,Nb 可能起着类似的作用。当然,为了证明这一论点,做进一步 X 射线光电子能谱的分析是必要的。

5. 结 论

1) 采用水冷铜模吸铸法成功制备出了新型含 Nb 大块非晶合金 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ ($x = 2, 5$)。Nb 的加入改变了原合金体系的晶化行为并促进了准晶相的形成。

2) Nb 的适量加入有利于提高 Zr 基大块非晶合金的强度和塑变能力,其中 $Zr_{60}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_5$ 大块非晶合金抗压强度 σ_b 和塑性应变 ϵ_p 分别达到 1741 MPa 和 5.0%。分析认为,淬态合金中存在的准晶短程序结构可能是促进了新剪切带的萌生和提高塑性的主要原因。

3) 在 3% NaCl 水溶液中,本文所研究的各 Zr 基大块非晶合金均发生自钝化,并具有明显高于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的抗点蚀能力。随着 Nb 含量的增加,大块非晶合金的临界点蚀电位不断提高,其中 $Zr_{60}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_5$ 大块非晶合金具有最高的抗点蚀能力。这可能源于 Nb 元素促进了 Zr,Nb 元素在表面发生富集而形成了耐蚀性更强的钝化膜。

- [1] Inoue A 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L2248
 [2] Inoue A, Fan C, Saida J *et al* 2000 *Sci. Tech. Adv. Mater.* **1** 73
 [3] Wang J F, Liu L, Pu J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1916 (in Chinese) [王敬丰,柳林,蒲健等 2004 物理学报 **53** 1916]
 [4] Johnson W L 1996 *Solid State Mater. Sci.* **1** 383
 [5] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 852 (in Chinese) [赵作峰,张志,李正等 2004 物理学报 **53** 852]

- [6] Saida J, Matsushita M, Zhang T *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3497
 [7] Li C, Inoue A 2001 *J. Alloys Compd.* **325** 230
 [8] Molokanov V V, Petrzlik M I, Mikhailova T N *et al* 1999 *J. Non-cryst. Solids* **252** 560
 [9] Xing L Q, Li Y, Ramesh K T *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 18021
 [10] Fan C, Li C, Inoue A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1024

- [11] Fan C , Inoue A 2001 *Scr. Mater.* **45** 115
- [12] Liu L , Chan K C 2004 *J. Alloys Compd.* **364** 146
- [13] Inoue A , Zhang T , Chen M W *et al* 2000 *J. Mater. Res.* **15** 2195
- [14] Pang S J , Zhang T , Kimura H *et al* 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1490
- [15] Raju V R , Kuhn U , Wolff U *et al* 2002 *Mater. Lett.* **57** 173
- [16] Hufnagel T C , Fan C , Ott R T *et al* 2002 *Intermetallics* **10** 1163
- [17] Lee M H , Lee J Y , Bae D H *et al* 2003 *Intermetallics* **12** 1133
- [18] Schroers J , Johnson W L 2004 *Phys. Rev. B* **93** 255506
- [19] Fan C , Inoue A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 46
- [20] Fan C , Li C , Inoue A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **61** R3761
- [21] Saida J , Inoue A 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** L73
- [22] Fan C , Li C , Inoue A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1024
- [23] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [24] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47
- [25] Qin C , Asami K , Zhang T *et al* 2003 *Mater. Trans. JIM* **44** 749

Crystallization , mechanical and corrosion properties of Zr-Cu-Ni-Al-Nb bulk glassy alloys *

Liu Lin[†] Sun Min Chen Qi Liu Bing Qiu Chun-Lei

(State Key Laboratory of Plastic Forming Stimulation and Die & Mould Technology , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

(Received 20 May 2005 ; revised manuscript received 12 December 2005)

Abstract

Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni₁₀Nb_x bulk metallic glasses (BMGs) with $x = 0, 2$ and 5 were prepared by water-cooled copper mold casting. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry revealed that the addition of Nb changes crystallization pathway of the base alloy and promotes an initial formation of icosahedral quasicrystals. The mechanical properties of the BMGs prepared were measured with MTS in a mode of quasi-static compression. It was found that the addition of an appropriate amount of Nb significantly enhances the compression strength and plastic strain with the maximum value of $\sigma_b = 1741$ MPa and $\epsilon_p = 5.0\%$ for the BMG containing 5at% Nb. In addition , the corrosion behavior of the BMGs was investigated in 3% NaCl aqueous solution by electrochemical measurements. It showed that the BMGs with different compositions are all spontaneously passivated with passive current density of 10^{-6} — 10^{-5} A/cm² , which is three order of magnitude lower than that of 1Cr18Ni9Ti stainless steel. The corrosion resistance of the BMGs can be further enhanced with the addition of Nb , as indicated by the increase in pitting potential with the increase of Nb content.

Keywords : Zr-based bulk glassy alloys , crystallization behavior , mechanical properties , corrosion resistance

PACC : 6140 , 6470K , 6220 , 8280F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50471060) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20030487015).

[†] E-mail : lliu2000@public.wh.hb.cn