

# 冷-热处理对 Zr 基块体非晶合金结构和性能的影响

王顺平<sup>1,2</sup>, 李春燕<sup>1,2</sup>, 王海博<sup>2</sup>, 李金玲<sup>2</sup>, 李 阳<sup>2</sup>, 寇生中<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 传统晶态材料构件或装备在低温环境中会出现可动部卡死、龟裂、特性改变甚至脆性断裂等现象。低温极端条件如温度突变、高应变速率冲击等对材料性能带来的不利影响严重制约了其在低温极端环境领域的应用。块体非晶合金在低温条件下具有强度更高塑性更好的特殊性能, 在极地科考以及航空航天等极端条件下具有极大的应用优势。以(Zr<sub>0.6336</sub>Cu<sub>0.1452</sub>Ni<sub>0.1012</sub>Al<sub>0.12</sub>)<sub>97</sub>Tm<sub>3</sub> 块体非晶合金为研究对象, 研究冷-热处理时间对块体非晶合金的结构、力学性能和耐腐蚀性能的影响。结果表明, 当处理时间由 30 min 延长到 90 min 时, 试样的晶化体积分数从 2.3% 增加到 4.0%, 抗压强度由 1703 MPa 增加到 1805 MPa。在 3.5% NaCl 溶液中, 合金具有较小的自腐蚀电流密度与较大的电化学阻抗, 这意味着经冷-热处理后的块体非晶合金具有优异的耐腐蚀性能。本研究为块体非晶合金在低温极端环境领域的应用提供了强有力的理论支撑。

**关键词:** 块体非晶合金; 冷-热处理; 结构; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1759-08

块体非晶合金, 也称金属玻璃 (bulk metallic glass, BMG), 诞生于 20 世纪 60 年代。长程无序而短程有序的独特原子结构决定了其优异的性能, 如高强度、高硬度、大比强度、良好的耐磨与耐腐蚀性能等<sup>[1]</sup>, 尤其是在低温条件下具有强度更高塑性更好的特殊性能<sup>[2]</sup>, 这使得块体非晶合金作为结构材料在航空航天、极地科考、船舶与电力电子等低温极端领域具有广阔的应用前景<sup>[3,4]</sup>。研究结果证实, 相对于室温, 低温下非晶合金具有更优异的力学性能, 如 Bengus<sup>[5]</sup>等人研究了非晶合金薄带在低于室温下的局部超塑性, 表明在非晶合金断裂过程中, 局部塑性变形率可达到 1000%。Li<sup>[6,7]</sup>等对 Zr 基块体非晶合金低温下的力学性能研究表明, 随着温度逐渐降低, 非晶合金在强度增大的同时塑性并未降低。此外, Huang<sup>[8]</sup>等报告了低温下 Ti 基块体非晶合金抗压强度和塑性都得到明显提升的结果, 其屈服强度从 1583 MPa 增加到 1711 MPa, 塑性应变也从 6.9% 增加到 14.5%, 由于低温下自由体积的迁移与聚合被抑制, 导致剪切带的长距离传播受到阻碍, 剪切带受抑制可促进更多剪切带的形核, 从而体现出低温下大的塑性。Huo<sup>[9]</sup>等人比较了室温与低温 (77 K) 下非晶合金的拉伸应力-应变曲线, 发现在 77 K 的温度下每种合金的断裂应力均急剧增加, 抗拉

强度比室温条件下所测的值提升 10% 左右, 抗拉强度的增加可归因于将剪切带中的温度从较低温度提高到  $T_g$  所需的更高能量。

由于大多数低温构件既要在低温下工作, 承受静载荷及冲击载荷的作用, 又要在室温下工作或者“休息”, 因此, 材料需具备良好的室温与低温机械性能, 才能保证构件安全“过冬”。此外, 低温构件要能承受温度突变 (如突然升高或降低) 带来的影响, 即在温度突变时能保证其结构与性能的稳定。通常, 在接近或低于玻璃化转变温度下进行的传统退火处理会促进非晶合金内部原子的运动, 并使合金由铸态结构转变为弛豫态<sup>[10]</sup>, 而通过调节退火温度、退火时间和冷却速率, 可使非晶合金发生弛豫。经不同处理条件下进行预处理的非晶合金其热力学稳定性以及应用性能也存在显著差异<sup>[11]</sup>, 因此, 对相应处理技术中控制条件的影响规律和作用机理进行深入而细致的研究是将块体非晶合金应用于极端环境的先决条件之一。低温处理是一种可用于提高块体非晶合金的力学 (例如塑性, 强度和硬度) 和物理 (例如密度和磁性等) 性能的技术<sup>[12]</sup>, 例如, 有研究表明, 深低温循环处理将使铸态或部分弛豫态的块体非晶合金回复到高势能状态, 并使其具有优异的力学性能, 其塑性应变为 11.0%, 断裂强度可达 2165 MPa<sup>[13-15]</sup>。迄

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51861021, 51661016, 51971103, 51571105)

作者简介: 王顺平, 男, 1993 年生, 硕士, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: shunping0826@163.com

今为止,尚缺乏温度突变条件下非晶合金结构和性能的深入研究。

在课题组前期工作基础上<sup>[16]</sup>,以优化出的具有大玻璃形成能力和优异力学性能的 $(\text{Zr}_{0.6336}\text{Cu}_{0.1452}\text{Ni}_{0.1012}\text{Al}_{0.12})_{97}\text{TM}_3$ 块体非晶合金为研究对象,选择冷-热处理的试验方法,研究冷-热处理时间对块体非晶合金的结构、力学性能和腐蚀性能的影响,试图为 Zr 基块体非晶合金在低温极端领域的应用提供理论技术支持。

## 1 实验

通过磁感应悬浮熔炼炉-铜模吸铸法制备出尺寸为  $\Phi 3\text{ mm}\times 70\text{ mm}$  的棒状试样,用金刚石切割机制备  $\Phi 3\text{ mm}\times 6\text{ mm}$  和  $\Phi 3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$  的柱状试样,分别用于准静态压缩实验和电化学腐蚀测试,每个条件下的准静态压缩进行 3 次重复试验,设定应变速率为  $1\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 。利用 1000#碳化硅砂纸对试样两端面打磨、抛光,并用丙酮及去离子水清洗,以减小实验误差。本实验对铸态试样进行液氮-空气环境-热处理炉 3 个阶段的连续处理,在处理前将试样分为 3 组,第 1 组中每个阶段的处理时间为 30 min,第 2 组为 60 min,第 3 组为 90 min,冷处理主要通过液氮浸泡试样来完成,将试样浸泡于液氮中 10 min,待试样温度达到试验温度后进行深冷处理,随后将试样置于空气中,至试样温度恢复到室温,随即进行热处理,热处理过程中需将试样用氧化镁粉包覆,设定升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  且热处理温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,试样冷却方式为空冷。这样便得到了处理时间分别为 30、60 和 90 min 的试样。

通过 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  辐射) 和耐驰 449F3 型 TG-DSC 对处理后的试样进行结构检测和热力学分析。通过万能试验机对不同处理条件下得到的试样进行准静态压缩测试,应变速率为  $1\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 。用 Quanta FEG450 型扫描电镜 (SEM) 观察试样断口形貌和剪切带特征。利用 CHI660e 型电化学工作站进行电化学腐蚀性能测试。在测试之前,将处理后的试样连接到铜薄片上并嵌入环氧树脂中,使其暴露表面积为  $0.07\text{ cm}^2$ 。通过电化学工作站在 3.5% NaCl 溶液中对试样的开路电位进行 1800 s 的测试,待开路电势稳定之后,以  $0.5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的电势扫描速率在 300 mV (vs OCP) 的电势范围内进行动电位极化测试,直到击穿钝化膜为止。电化学阻抗谱测量在开路电位下以 100 kHz 至 10 mHz 的频率范围内进行,电势扰动为  $\pm 10\text{ mV}$ 。试样极化后,用 SEM 观察不同试样的表面形貌,用 EDS 分析试样表面钝化膜的化学成分。

## 2 冷-热处理后块体非晶合金结构的变化

### 2.1 XRD 分析

图 1 为经不同时间冷-热处理后试样的 XRD 检测结果,可以看出,经 30 min 处理后的试样在  $2\theta=30^\circ\sim 40^\circ$  的范围表现了较宽的漫散射峰,呈现出非晶合金的典型衍射特征,说明试样为非晶结构。但经冷-热处理 60 和 90 min 后的试样漫散射峰处出现了明显的锐化现象,特别是当处理时间为 90 min 时,在  $2\theta=25^\circ, 75^\circ$  的位置出现了微小衍射峰,这表明冷-热处理过程使块体非晶合金发生了轻微晶化。

### 2.2 DSC 分析

为进一步探究冷-热处理后非晶合金试样的结构变化,测定了不同时间冷-热处理后的试样在升温速率为  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  下的 DSC 曲线,如图 2 所示。根据如下式 (1) 计算非晶合金的晶化体积分数 ( $\chi$ ):

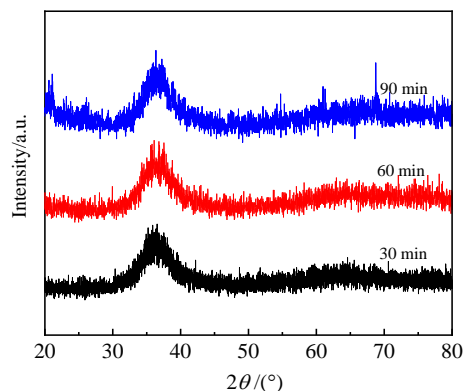


图 1 冷-热处理后试样的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of specimens after cold-heat treatment

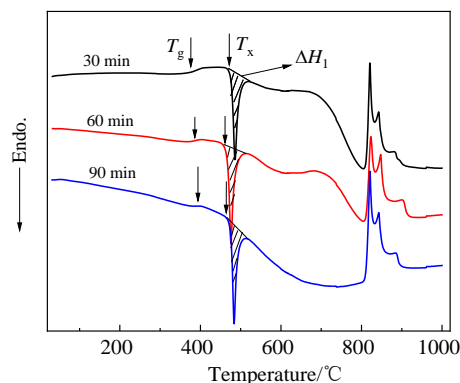


图 2 冷-热处理后试样的升温 DSC 曲线  
Fig.2 Temperature advance DSC curves of specimens after cold-heat treatment

$$\chi = \left(1 - \frac{\Delta H_1}{\Delta H}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $\chi$  为晶化体积分数,  $\Delta H_1$  为部分晶化块体非晶合金的放热焓,  $\Delta H$  是铸态块体非晶合金的放热焓<sup>[17, 18]</sup>。根据铸态 Zr 基块体非晶合金的晶化放热焓( $-68.82 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ )和不同时间冷-热处理后的试样放热焓, 以式 (1) 计算出了冷-热处理后试样的晶化体积分数<sup>[19]</sup>, 统计于表 1 中。可以看出, 经冷-热处理后的试样晶化相体积分数随处理时间的延长而增加, 当处理时间从 30 min 延长到 90 min 时, 其相应的晶化体积分数从 2.3% 增加到 4.0%。由于经较长时间的冷-热处理 (60, 90 min), 使原本无规则排列的原子结构进行原子重排, 从而发生了一定晶化。

### 3 冷-热处理后试样准静态力学性能

#### 3.1 应力-应变曲线分析

在  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  的应变率下对经 30、60 和 90 min 处理后的试样做准静态压缩性能测试, 结果如图 3 所示。可以发现, 当处理时间从 30 min 增加到 60 min 时, 合金表现出较高的屈服强度, 其屈服强度从 1701 MPa 增加到 1794 MPa, 表明经冷-热处理后的材料内部储存了较高的弹性能, 经弹性变形后表现为明显的屈服并发生塑性变形, 但是当处理时间增加到 90 min 时, 合金屈服强度有所减小。同时, 合金的抗压强度也随着处理时间的延长而增加, 从处理时间为 30 min 的 1703 MPa 逐渐增加到处理时长为 90 min 的 1805 MPa。然而, 随着处理时间的延长, 试样的塑性呈现出下降的趋势, 这可能是经冷-热处理后试样形成晶体相的原因。另外, 在锯齿流中可以观察到其应力降幅逐渐减小, 说明在加载过程中, 新剪切带的形成需要更多的能量, 这意味着在冷-热处理过程中试样的自由体积含量有所减少, 宏观上则表现为试样强度的增加, 塑性下降<sup>[13]</sup>, 具体力学性能参数统计于表 2 中。

#### 3.2 试样断口形貌与剪切带形貌分析

为探索冷-热处理后非晶合金力学性能的变化机理, 通过 SEM 观察了经不同时间处理后试样的断裂形态, 如图 4 所示。图 4a, 4b, 4c 分别展示了经 30、60 和 90 min 处理后试样的压缩断裂角, 分别为  $44.5^\circ$ 、 $44.2^\circ$  和  $43.2^\circ$ ;

表 1 冷-热处理后试样的热力学参数

Treatment time/min	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$	$\chi/\%$
30	372.1	477.5	-67.19	2.3
60	370.8	468.1	-67.08	2.5
90	373.7	476.4	-66.02	4.0

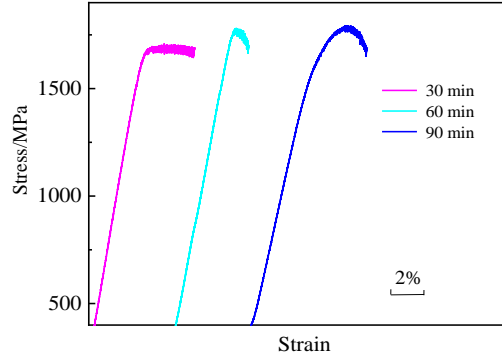


图 3 不同时间冷-热处理后试样的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of specimens after cold-heat treatment for different time

表 2 不同状态下试样的力学性能参数

Table 2 Mechanical property parameters of specimens under different states

Treatment time/min	$\varepsilon_p/\%$	$\sigma_s/\text{MPa}$	$\sigma_{bc}/\text{MPa}$
30	3.41	1701	1703
60	1.13	1794	1783
90	2.21	1765	1805

可以看出试样具有明显的压缩断裂角偏移现象, 这种偏移可通过初始剪切带的扭转机制来解释<sup>[20]</sup>。根据这一机制, 初始剪切角  $\theta_c^0$ , 压缩断裂角  $\theta_c^F$  以及塑性应变  $\varepsilon_p$  之间的关系可表述为:

$$\sin(\theta_c^0) = \sqrt{1 - \varepsilon_p} \sin(\theta_c^F) \quad (2)$$

若已知合金的塑性应变与试样的压缩断裂角, 就可以通过式 (2) 求得其初始剪切角, 对经不同时间冷-热处理后试样的初始剪切角进行估算, 其大小均为  $43^\circ$  左右, 均小于  $45^\circ$ 。另外, 根据 Mohr-Coulomb 准则<sup>[21]</sup>, 非晶合金的压缩断裂判据可表达为:

$$\tau_c = \tau_0 + \mu_c \sigma_c \quad (3)$$

即剪应力与压缩强度之间的关系, 其中  $\tau_c$  和  $\tau_0$  分别代表剪应力和初始剪应力,  $\mu_c$  为压缩断裂线斜率, 基于不同应变率下的压缩应力分布可以推出:

$$\theta_c = \arctan\left(\sqrt{1 + \mu_c^2} - \mu_c\right) < 45^\circ \quad (4)$$

这表明经不同时间处理后的试样变形机制遵循 Mohr-Coulomb 准则, 说明试样在加载过程中发生断裂角偏移是正应力与剪应力共同作用的结果。

图 4d, 4e, 4f 分别为经 30、60 和 90 min 处理后试样的压缩断口形貌, 可以看出, 试样的断口形貌以脉络纹图案和被拉长的脉络图案构成, 且经 30 min 处理的试样

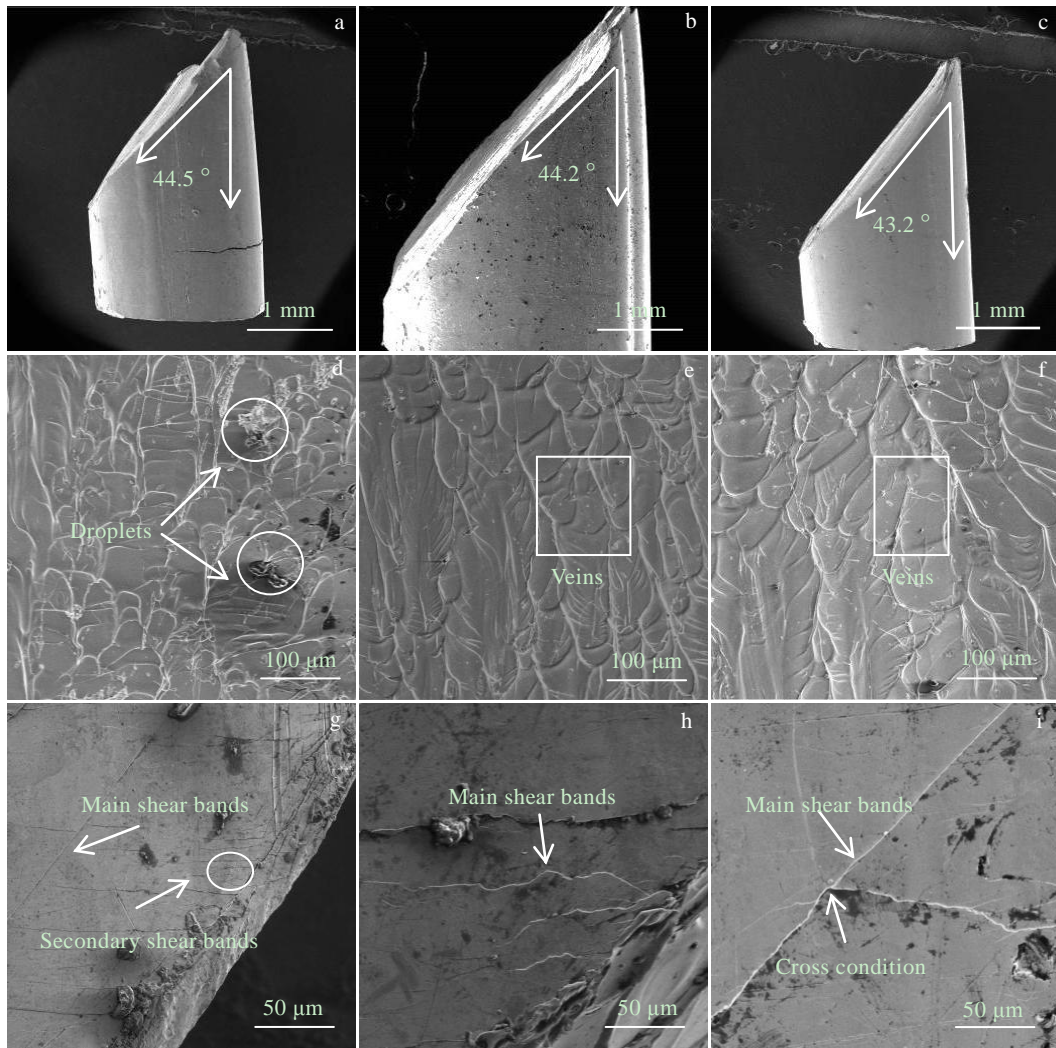


图 4 不同处理时间试样的剪切断裂角、断口形貌、剪切带形貌

Fig.4 Shear fracture angle (a~c), fracture morphologies (d~f) and shear band morphologies (g~i) of the samples after different treatment time: (a, d, g) 30 min, (b, e, h) 60 min, and (c, f, i) 90 min

断口表面存在熔滴（图 4d），说明试样在加载过程中，剪切带内产生了局部温升，当局部温度达到  $T_g$  时合金内部发生部分熔化。脉络纹的形成是由试样断裂表面局域化剪切带的扩展所引起的，被认为是非晶合金韧性断裂的典型特征。与铸态试样的压缩断口形貌进行对比，可以发现冷-热处理前后合金的断口形貌差别不大。

通常来说，块体非晶合金的断裂主要与变形过程中剪切带的形成相关，图 4g, 4h, 4i 分别为处理时间 30、60 和 90 min 的试样的压缩剪切带形貌，其剪切带的分布整体上与铸态试样的剪切带形貌类似。当处理时间较短时（图 4g），可以看出，除了具有平行于剪切方向的主剪切带外，还存在大量的二次剪切带以及交叉剪切带，且剪切带的分布比较密集，这应证了其具有较大塑性变形的说法。随着处理时间的延长，可以发现剪切带分布主要为主剪切带，二次剪切带数量较少，并且剪切

带的分布比较稀疏（图 4i），说明合金的塑性有所降低，这与应力-应变曲线结果一致。

## 4 冷-热处理后试样的电化学腐蚀行为

### 4.1 动电位极化曲线分析

除研究冷-热处理对非晶合金力学性能的影响外，对其腐蚀性能的研究也至关重要。因此，在 3.5% NaCl 溶液中对不同时间处理后的试样进行了电化学腐蚀性能测试，极化曲线如图 5 所示。可以看出，极化曲线上均存在较宽的钝化区，说明块体非晶合金均具有较好的耐蚀性。通过动电位极化曲线外推法，即根据 Tafel 曲线，在曲线所对应的开路电位处得到 2 条直线，并对其进行线性拟合，从而得到了不同处理条件下试样的腐蚀电流密度  $I_{corr}$  ( $I_{corr}=I/S$ ) 和腐蚀电位  $E_{corr}$  值，如表 3 所示。

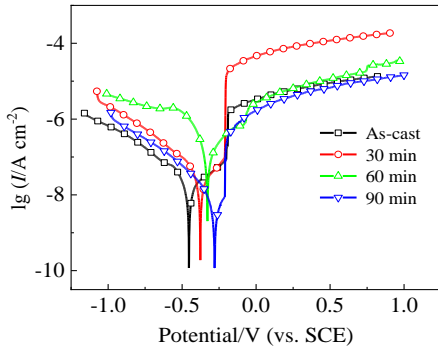


图 5 铸态与冷-热处理态试样的动电位极化曲线

Fig.5 Potentio-dynamic polarization curves of as-cast and cold-heat treated samples

表 3 不同处理时间的动电位极化曲线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of potentio-dynamic polarization curve under different treatment conditions

Treatment time/min	$I_{corr}/\times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^2$	$E_{corr}/\text{V}$	$E_{pit}/\text{V}$
0	2.37	-0.302	-0.20
30	3.51	-0.306	-0.19
60	1.43	-0.318	-0.08
90	0.208	-0.305	-0.15

由于腐蚀速率往往由腐蚀电流密度决定，通过法拉第定律可以求出电极上的析出物  $\Delta m$ ：

$$\Delta m = \frac{AIt}{nF} \tag{5}$$

其中， $A$  为试样所对应金属的原子量， $I$  是电流强度， $t$  为时间， $n$  为金属元素化合价， $F$  是法拉第常数；

另外，根据腐蚀电流密度可求得腐蚀速率  $V$ ：

$$V = \frac{\Delta m}{St} = \frac{A}{nF} \cdot I_{corr} \tag{6}$$

其中， $S$  为试样暴露于腐蚀液中的面积。

因此，材料腐蚀速率与自腐蚀电流密度成正比，根据以上公式，可以推导得出不同时间处理后的试样的腐蚀性能参数，如表 3 所示。其中，合金的极化电阻  $R_p$  越大， $I_{corr}$  就越小，对应的腐蚀速率也就越小，因为  $R_p$  代表电荷在溶液/电极间传递时所代表试样表面的等效电阻<sup>[22, 23]</sup>。通过表 3 可知，与铸态合金相比，随着处理时间的延长，合金的自腐蚀电流密度逐渐减小，极化电阻逐渐增大，这说明冷-热处理增强了合金的耐蚀性。从点蚀电位 ( $E_{pit}$ ) 角度来说，高的点蚀电位代表着较低的概率，从表 3 可以看出，随冷-热处理时间的延长，试样点蚀电位呈现上升趋势，说明冷-热处理提升了合金的抗点蚀性。

### 4.2 电化学阻抗分析

电化学阻抗谱作为一种无损检测手段，被用于研究合金的腐蚀行为。在本研究中，设定浸泡时间为 0.5 和 2.5 h，研究了经冷-热处理后试样的腐蚀行为，以探究在不同浸泡时间下其电化学阻抗的变化。图 6a 和 6b 分别为处理 0.5 和 2.5 h 后试样的 Nyquist 图，插图为等效电路图。

结果表明，试样对应的 Nyquist 图为单一的半圆状，显然，弧半径随浸泡时间的延长而增大，这说明在较短时间的浸泡下，其钝化膜的形成更加稳定<sup>[24]</sup>。另外可以发现，在 0.5 h 浸泡下，经 30 min 处理后的试样其 Nyquist 圆弧半径相对于铸态试样较小，当处理时间为 60 和 90 min 时，试样 Nyquist 圆弧半径随处理时间的延长而增加，这说明在较长时间的冷-热处理后试样的耐蚀性能明显增加，在 2.5 h 浸泡下，试样 Nyquist 圆弧半径随处理时间的延长不呈现线性变化，处理时间为 30 min 的试样 Nyquist 圆弧半径也相对铸态试样小，但经 60 min 处理后的试样 Nyquist 圆弧半径最大 (图 6b)，说明此条件下试样耐蚀性较好，当处理时间为 90 min 时，试样

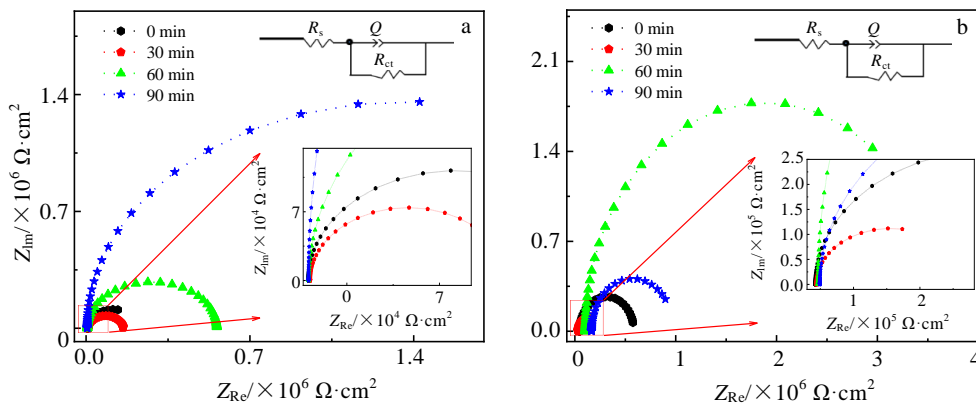


图 6 不同浸泡时间试样的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots of the specimens soaked for time of 0.5 h (a) and 2.5 h (b) (inset: equivalent circuit diagram)

Nyquist 圆弧半径开始减小,这意味着较长时间的浸泡不利于合金的耐腐蚀性。由图 6 插图所示的简单等效电路来拟合电化学阻抗谱,其中  $R_s$  表示腐蚀液阻抗,  $Q$  表示恒定相元件,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,通常情况下,  $R_{ct}$  是表征耐腐蚀性的参数,  $R_{ct}$  值越大,耐腐蚀性越好,电化学阻抗谱拟合参数统计于表 4 中。

由表 4 可知,不同时间处理后试样的  $R_{ct}$  值随浸泡时间的延长而增加,这表明在浸入 0.5 h 后试样表面迅速形成了钝化膜,然后进入了稳定化阶段。特别是经处理时间 60 min 后,当浸泡时间增加到 2.5 h 时,其电荷转移电阻  $R_{ct}$  值达到  $1.84 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。因此,以上电化学分析表明,较长的冷-热处理时间有助于提升合金的耐腐蚀性,并且在腐蚀液中浸泡时间的延长也有利于提高块体非晶合金的耐蚀性<sup>[25]</sup>。

### 4.3 腐蚀形貌分析

图 7 为电化学测试后试样的表面形貌,可以看出,冷-热处理后试样的腐蚀形貌与铸态试样相似,当处理时间为 30 和 90 min 时,在试样表面并未观察到腐蚀坑,只是存在大量的盐沉积物,说明在此条件下,试样表面易于形成钝化膜,抑制了点蚀的发生,合金具有较强的抗点蚀性。当处理时间为 60 min 时,合金的腐蚀区域出现了类似于参考文献[26]中提到的网状形态。在中性溶液中,腐蚀坑形状为凹坑状(图 7c),根据图 8 (EDS) 所示结果,可看出腐蚀坑局部区域 O 元素发生明显的富集现象,说明形成了氧化物,这有助于钝化膜抗氯离子

侵蚀。相比于铸态试样,除了处理时长为 60 min 的试样,其余试样表面并未看到腐蚀痕迹或点蚀坑。

### 4.4 钝化膜表面成分分析

为进一步分析不同处理时长后试样的表面腐蚀形貌,对图 7 中试样表面 A、B、C 和 D 4 个腐蚀区域进行了 EDS 能谱检测,如图 8 所示。由 EDS 结果可以发现,此 Zr 基块体非晶合金的腐蚀区域主要由合金组成元素以及 O 元素组成,说明试样表面形成了更多的金属氧化物钝化膜。相对于腐蚀周围区域,试样腐蚀区域表面的 O 元素含量更高,高的 O 含量与腐蚀坑外部产生的较多的氧化物腐蚀产物有关<sup>[27]</sup>。因此,试样表面的氧化物钝化膜有利于提升合金的耐蚀性,此外,微观结构在确定金属合金的耐腐蚀性方面也起着重要作用<sup>[28, 29]</sup>。通常,非晶合金具有比常规晶体合金材料更高的耐腐蚀性。非晶合金较强的耐蚀性源于其无定形态的结构,

表 4 不同时间处理的试样 EIS 拟合参数

Table 4 EIS fitting parameters of specimens treated for different time

Treatment time/min	Soaking time/h	$R_{ct}/\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$
0	0.5	2.71
	2.5	3.28
30	0.5	0.501
	2.5	0.548
60	0.5	3.06
	2.5	18.4
90	0.5	6.77
	2.5	8.16

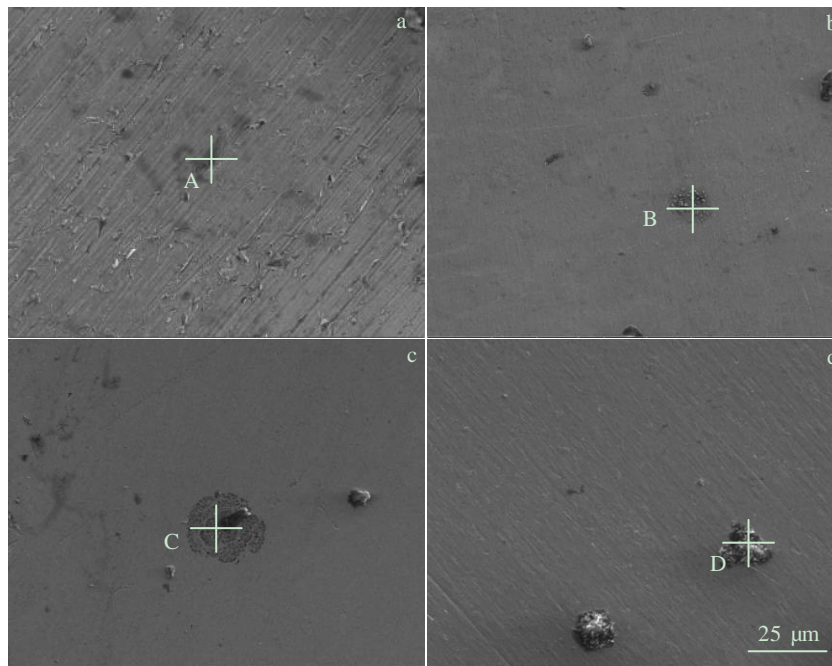


图 7 不同处理时间试样的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of specimens treated for different time: (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 90 min

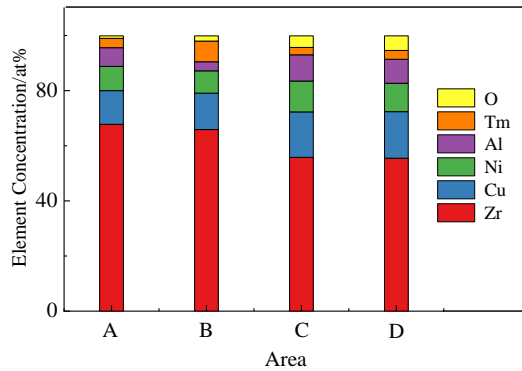


图8 图7中试样点蚀区域的EDS成分分布

Fig.8 EDS composition distribution in pitting area of specimens in Fig.7

因为该结构缺乏易受腐蚀的位错和晶界。综上分析,不难发现,经冷-热处理后的块体非晶试样在 3.5% NaCl 溶液中能够形成氧化物钝化膜,有助于提升试样的耐蚀性<sup>[30]</sup>。

## 5 结论

1) 块体非晶合金经不同时间的冷-热处理后会有一定的晶化,当处理时间从 30 min 延长到 90 min 时,其晶化体积分数从 2.3% 增加到 4.0%。

2) 在  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  的应变率下,随处理时间从 30 min 延长到 60 min,合金屈服强度从 1701 MPa 增加到了 1794 MPa,而处理时间为 90 min 时其屈服强度相对有所降低,合金抗压强度由处理时间为 30 min 的 1703 MPa 逐渐增加到处理时间为 90 min 的 1805 MPa。处理后的试样压缩断口形貌与铸态试样的断口形貌类似,均以典型的脉络纹为主,但经较长时间处理后的合金断口表面可观察到熔滴,且合金剪切带形貌以主剪切带为主,二次剪切带与交叉剪切带数量较少。

3) 在 3.5% NaCl 腐蚀液中,合金的耐蚀性随处理时间的延长而增加,表现为自腐蚀电流密度的减小和电化学阻抗值的增加。对比铸态条件下合金的腐蚀形貌,处理时间为 60 min 的试样表面出现了网状腐蚀坑,这可能与处理后试样发生一定的晶化有关,而其他试样表面较为光滑,除了腐蚀液附着外并无点蚀坑出现,说明适当时间的冷-热处理可提升合金的耐蚀性。

### 参考文献 References

[1] Xiong Bin(熊斌), Li Xue(李雪), Zheng Jibo(郑继波) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(2): 701

[2] Wang Yuwei(王钰伟). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016

[3] Ji Lili(吉丽丽), Yun Xinbing(运新兵), Lv Yunzhuo(吕云卓). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(11): 1221

[4] Lu Yunzhuo, Zhang Hao, Li Hongge *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2017, 461: 12

[5] Bengus V, Tabachnikova E, Verkin B *et al.* *Scripta Materialia*[J], 1996, 35(6): 781

[6] Li Hongqi, Fan Cang, Tao Kaixiang *et al.* *Advanced Materials*[J], 2006, 18(6): 752

[7] Fan Cang, Li Hongqi, Kecskes L J *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2006, 96(14): 145 506

[8] Huang Y J, Shen Jun, Sun Jianfei *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 498(1-2): 203

[9] Huo L S, Bai H Y, Xi X K *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2011, 357(16-17): 3088

[10] Zhang Wei, Li Kelong, Xiang Qingchun *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 548: 120 334

[11] Wakeda M, Saida J, Li J *et al.* *Scientific Reports*[J], 2015(5): 10 545

[12] Ri M C, Ding D W, Sun Y H *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 69: 1

[13] Guo Wei, Yamada R, Saida J. *Intermetallics*[J], 2018, 93: 141

[14] Lei T J, DaCosta L R, Liu M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 164: 165

[15] Ketkaew J, Yamada R, Wang H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 184: 100

[16] Li Chuanyan, Zhu Fuping, Ding Junaqiang *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(10): 3353

[17] Jin Chenri(金辰日), Yang Suyuan(杨素媛), Deng Xueyuan(邓学元) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(12): 1561

[18] Peng Ping(彭平), Zheng Caixing(郑采星), Hu Yanjun(胡艳军) *et al.* *Journal of Hunan University, Natural Sciences*(湖南大学学报)[J], 2003, 30(3): 40

[19] Chen Cen, Zhang Hua, Fan Yanzhou *et al.* *Intermetallics*[J], 2020, 118: 106 688

[20] Kawashima A, Zeng Yuqiao, Xie Guoqiang *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 528(1): 391

[21] Zhang Z F, He G, Zhang H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(9): 945

[22] Wang S L, Cheng J C, Yi S H *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(1): 146

[23] Ding Juanqiang(丁娟强). *Dissertation for Master*(硕士论文)

- [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019
- [24] Wang B, Xu K K, Shi X H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 770: 679
- [25] Shi Hongqi, Zhao Wenbo, Wei Xinwen *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 815: 152 636
- [26] Tailleart N R, Huang R, Aburada T *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 59: 238
- [27] Hua Nengbin, Liao Zhenlong, Wang Qianting *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 529: 119 782
- [28] Li H X, Yi S. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 112(1): 305
- [29] Fornell J, Van S N, Varea A *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2011, 4(8): 1709
- [30] Li Xiang, Wang Yuxin, Du Chunfeng *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2010, 10(11): 7226
- [27] Hua Nengbin, Liao Zhenlong, Wang Qianting *et al.* *Journal of*

## Effect of Cold-Heat Treatment on Structure and Properties of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys

Wang Shunping<sup>1,2</sup>, Li Chunyan<sup>1,2</sup>, Wang Haibo<sup>2</sup>, Li Jinling<sup>2</sup>, Li Yang<sup>2</sup>, Kou Shengzhong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** In the cryogenic temperature environment, the movable parts of traditional crystalline components or equipment will be stuck and cracked, and characteristic change and even brittle fracture will occur. The influence of cryogenic extreme environment such as temperature mutation and high strain rate shocks on metallic glass severely restricts its application in industry. Due to special properties of higher strength and better plasticity at cryogenic temperature, bulk metallic glass has great application advantages in extreme conditions such as polar scientific research and aerospace. A  $(Zr_{0.6336}Cu_{0.1452}Ni_{0.1012}Al_{0.12})_{97}Tm_3$  bulk metallic glass was chosen in this paper, and the effect of cold-heat treatment time on the microstructure, mechanical properties and electrochemical corrosion resistance were studied. It is found that when the treatment time is set from 30 min to 90 min, the crystallization volume fraction of specimens increases from 2.3% to 4.0%, and the compressive strength increases from 1703 MPa to 1805 MPa. The smaller self-corrosion current density and larger electrochemical impedance in 3.5 wt% NaCl solution indicate that the bulk metallic glass has excellent corrosion resistance after cold-heat treatment. This study provides a strong theory support for the application of bulk metallic glasses in cryogenic temperature extreme environment fields.

**Key words:** bulk metallic glass; cold-heat treatment; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance

---

Corresponding author: Li Chunyan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: licywz@163.com