

剪切带修复对 Pd 基块体非晶合金耐蚀性能的影响

刘伟, 刘丽, 宋贺, 熊珊, 杜伟, 赵相金

(烟台大学, 山东 烟台 264005)

摘要: 以 $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5(\text{at}\%)$ 块体非晶合金为研究对象, 采用电化学极化曲线和电化学阻抗测试方法研究了剪切带自修复对其在质量分数 3% NaCl 溶液和 1 mol/L HCl 溶液中耐蚀性能的影响。通过研究极化曲线中的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度得知, 修复后样品耐腐蚀性能优于修复前样品, 但仍低于原始样品 (即未变形样品)。电化学阻抗研究结果显示, 在开路电位下阻抗图均有单一容抗弧构成, 修复后样品的电化学转移电阻 R_t 小于原始样品的、但大于修复前样品的, 这进一步表明修复提高了材料的耐腐蚀性能, 但仍未达到原始样品的耐蚀性。扫描电镜研究发现, 合金表面发生明显的点蚀, 其中原始样品的点蚀坑数量最少, 修复后样品的次之, 修复前样品的最多。

关键词: Pd 基块体非晶合金; 自修复; 电化学测试; 腐蚀行为

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3053-05

块体非晶合金由于具有不同于晶体材料的特殊原子排列结构, 表现出传统金属材料所没有的优异力学性能、化学性能和物理性能^[1-6], 成为当今世界研究和关注的焦点^[7, 8]。虽然非晶合金具有上述优异性能, 但由于非晶合金的断裂过程是通过高度局域化的剪切带扩展实现的^[9, 10], 所以其屈服后直接发生脆性断裂, 有些则产生少量塑性变形后发生断裂。目前所发现的大多数块体非晶合金, 往往有少量高度局域化的剪切带, 这些剪切带在应力作用下沿着剪切方向迅速扩展而发生断裂, 导致块体非晶合金在非限制几何条件下的塑性变形不大。由此可见, 如果要阻止非晶合金断裂的继续发生, 就必须抑制剪切带的扩展。有效减缓剪切带扩展的一种可能途径就是设法使剪切带得到修复, 通过修复, 使剪切带内部的微观结构及性能与基体材料接近或一致。

非晶合金本身具有特定的过冷液相区间, 合金在过冷液相区可以当成是被“冻结”的液体, 这种独特的结构使其在过冷液相区具有很多独特性能。在玻璃转变温度 T_g 处非晶合金的粘度有个突变过程, 使得非晶合金的粘度远小于 T_g 温度以下时的粘度, 导致温度在过冷液相区变化的非晶合金其性质类似于液体, 原子扩散也由此变得十分容易; 另外, 在这个区域非晶合金发生接近于牛顿流变的粘性流动, 使试样的每一个部分都能产生应变。由于这些独特性质, 非晶合金可实现与聚合物一样进行加工成形。G. Kumar 等^[11]研究发现, 在

$\text{Pt}_{57.5}\text{Cu}_{14.7}\text{Ni}_{5.3}\text{P}_{22.5}$ 块体非晶合金的过冷液相区进行热处理时, 非晶合金表面预制的金字塔微米结构随处理时间的延长逐渐消失, 他认为擦掉金字塔微结构的原因就是由于低粘度的过冷液体在表面张力作用下的粘性流动所致。另外, Jorge^[12]通过光学显微镜也发现 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶条带自由面的微观缺陷通过在过冷液相区间热处理后趋于消失。这些研究结果提示人们, 在过冷液相区间对变形后的非晶合金进行热处理有可能使剪切带得到一定程度愈合。

对剪切带修复前后非晶合金性能的研究目前尚浅^[13]。本研究选用的 $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$ 块体非晶合金具有较高的塑性变形能力和较宽的过冷液相温度区间^[13], 可以控制塑性变形量并对其剪切带在过冷液相区间进行修复, 以期能抑制剪切带扩展, 改善非晶合金的服役性能。本论文将从电化学角度研究修复对 $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$ 块体非晶合金耐蚀性能的影响。

1 实验

本实验所用样品为 $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$ 块体非晶合金, 各元素按照其原子分数进行配制, 所用化学元素的纯度都在 99.99 以上。利用铜模铸造法获得尺寸为 $\Phi 2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的柱状非晶合金。通过压缩试验, 将制备的非晶合金样品产生 2% 的塑性变形。然后将变形后的试样沿中线纵向切开, 一半试样在 623 K 下进行

收稿日期: 2016-10-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51101133 和 51101134); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (BS2012CL036); 山东省自然科学基金 (ZR2011EL025)

作者简介: 刘伟, 男, 1990 年生, 硕士, 烟台大学环境与材料工程学院, 山东 烟台 264005, 电话: 0535-6706038, E-mail: lw418181108@126.com

热处理 15 min，得到修复后样品，另一半试样则为修复前样品，而未经变形和热处理的样品为原始样品。采用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射分析仪对所有样品的非晶结构进行确认。

电化学测试中通过铜线连接，树脂包覆，使得只有截面暴露在电解液中。为防止发生缝隙腐蚀，实验过程中用绝缘的釉质材料进行密封。测试之前对试样进行打磨抛光，并用无水乙醇超声清洗，在空气中放置 24 h 后进行电化学试验。

电化学试验采用三电极体系，工作电极为试样，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为铂电极。极化曲线及交流阻抗测试均采用 CHI660E 电化学工作站进行。极化曲线测试的扫描速率为 1 mV/s，交流阻抗测试的交流正弦激励信号振幅值为 5 mV，频率范围为 0.01~1×10⁵ Hz。试验所用的 NaCl 和 HCl 均为分析纯试剂，溶液用去离子水配制，所有试验均在室温下进行。采用 S-4800 型冷场发射扫描电镜 (SEM) 观察试样表面腐蚀形貌。

2 实验结果

2.1 极化曲线

图 1 和图 2 为 3 种试样分别在 3% NaCl 和 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线。从图中可以看出，3 条极化曲线几乎相同，均有活化-钝化区，阳极极化曲线没有明显的 Tafel 区，当电位达到约 0.5 V 时，钝化膜被击穿，发生点蚀。

表 1 和表 2 为根据 3 种试样分别在 3% NaCl 和 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线拟合得到的电化学参数。由拟合结果可知，修复后样品的自腐蚀电位都高于修复前样品的，但是仍小于原样的；修复后样品的自腐蚀电流密度都小于修复前样品的，但是比原样的要大。这就表明，无论从腐蚀热力学方面还是腐蚀动力学方面分析，修复后样品的耐蚀性能都优于修复前样品，但是仍未达到原始样品的耐蚀性能。

2.2 电化学阻抗谱

图 3 和图 4 为 3 种试样分别在 3% NaCl 和 1 mol/L HCl 溶液中的 Nyquist 图。由图可知，3 种样品在这 2 种腐蚀溶液中都只有 1 个高频容抗弧，原始样品的容抗弧略大于修复后样品的，而修复前样品的则小很多。在只有 1 个容抗弧的情况下，容抗弧的大小可在一定程度上体现材料的耐蚀能力。容抗弧越大，材料的耐腐蚀性越好。因此，修复前样品的耐腐蚀能力最差。

3 种试样的 Nyquist 图都只有 1 个容抗弧表明影响他们电极系统的法拉第过程主要是电极电位，即电极/溶液双电层控制。电化学阻抗谱的等效电路图由图 5

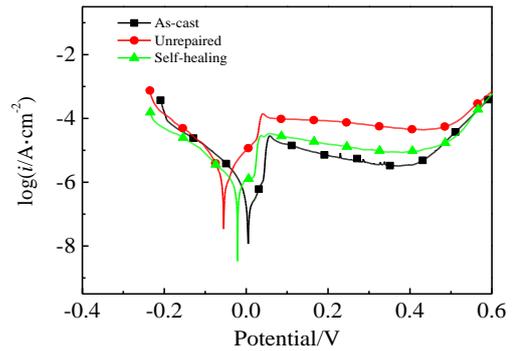


图 1 3 种试样在 3% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of three samples in 3% NaCl solution

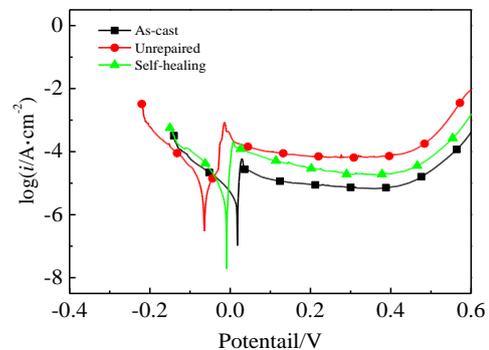


图 2 3 种试样在 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of three samples in 1 mol/L HCl solution

表 1 3 种试样在 3% NaCl 溶液中的极化曲线拟合结果

Table 1 Fitted results of polarization curves for three samples in 3% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	$i_{corr}/\times 10^{-7} A cm^{-2}$	$i_{main}/\times 10^{-6} A cm^{-2}$
As-cast	0.007	1.590	6.31
Unrepaired	-0.055	5.248	79.43
Self-healing	-0.022	3.981	12.59

表 2 3 种试样在 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线拟合结果

Table 2 Fitted results of polarization curves for three samples in 1 mol/L HCl solution

Sample	E_{corr}/V	$i_{corr}/\times 10^{-6} A cm^{-2}$	$i_{main}/\times 10^{-6} A cm^{-2}$
As-cast	0.018	1.585	7.413
Unrepaired	-0.064	3.548	63.10
Self-healing	-0.009	1.738	19.50

电路表示，其中 R_s 为电化学试验中参比电极与工作电极间的溶液电阻， R_t 为电化学反应电荷转移电阻，CPE 是指电化学工作站中的常相位角元件。Zsimpwin 软件拟合结果见表 3 和表 4。由表 3 和 4 可知，修复后样品的 R_t 高于修复前样品，但是小于原始样品。高的 R_t 意味着高的腐蚀阻抗。这就说明，修复后样品的耐腐蚀能力优于修复前样品，但是还未达到原始试样的耐腐蚀能力，这与由极化曲线所得到的结果相符。

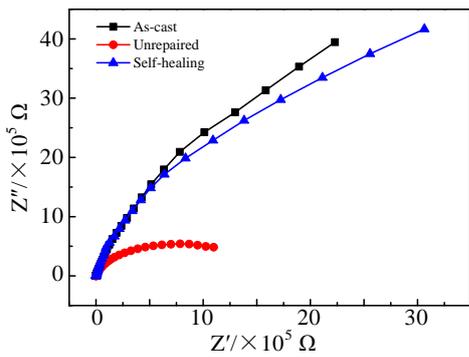


图 3 3 种试样在 3% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.3 Nyquist plots of three samples in 3% NaCl solution

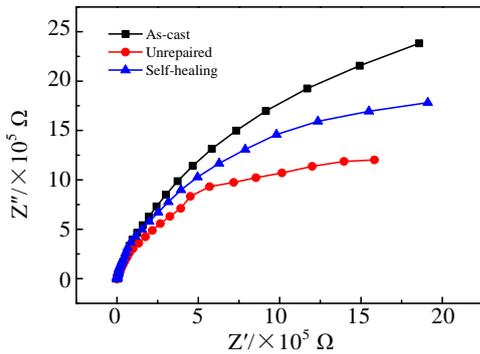


图 4 3 种试样在 1 mol/L HCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist plots of three samples in 1 mol/L HCl solution

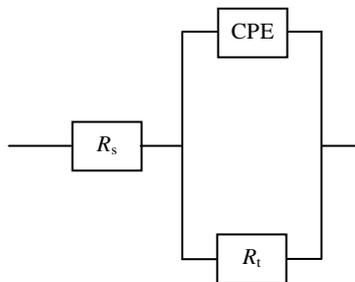


图 5 EIS 等效电路图

Fig.5 EIS equivalent circuit

表 3 EIS 图的拟合结果 (3% NaCl)

Table 3 Fitted EIS results in 3% NaCl solution

Sample	R_s/Ω	$CPE/\times 10^{-7} F$	$R_t/\times 10^6 \Omega$
As-cast	190.9	9.549	6.761
Unrepaired	95.3	10.68	1.076
Self-healing	103.2	10.26	6.673

表 4 EIS 图的拟合结果 (1 mol/L HCl)

Table 4 Fitted EIS results in 1 mol/L HCl solution

Sample	R_s/Ω	$CPE/\times 10^{-6} F$	$R_t/\times 10^6 \Omega$
As-cast	61.7	1.366	3.829
Unrepaired	6.418	1.509	2.042
Self-healing	42.58	2.435	2.981

2.3 腐蚀形貌

图 6 和图 7 为 3 种试样分别在 3% NaCl 溶液和 1 mol/L HCl 溶液中 Tafel 极化后表面的腐蚀形貌。从 SEM 照片中可以看出，原样点蚀坑的数量最少，修复前样品的点蚀坑数量多且密集，修复后样品的点蚀坑数量比修复前样品的少。由此可见，原样耐腐蚀性能最好，修复后样品耐蚀性能优于修复前样品。

3 分析与讨论

研究表明，非晶合金的内部结构特征会直接影响其耐腐蚀性能。蔡礼平等^[14]研究了 Zr 基非晶合金和晶化后的晶态合金之间电化学腐蚀性能，发现非晶合金的耐腐蚀能力更好，原因是由于其内部结构的均匀性所致，而晶化以后由于其内部结构的均匀性遭到破坏，使得内部存在电势差，导致耐蚀性能变差。X. P. Nie 等^[15]研究了 Zr 基非晶合金内部剪切带的腐蚀行为，研究发现，点蚀更容易发生在剪切带处，他们认为剪切带处属于高能量区域，相对于其他结构均匀区域来说，更容易发生腐蚀。

作者认为，正是由于修复导致的微观结构发生变化使得修复前后 Pd₇₉Cu₄Au₂Si₁₀P₅ 块体非晶合金耐腐蚀性能不同。非晶合金压缩变形后内部出现剪切带，剪切带内原有微观结构遭到破坏，原子排列变得更加无序，并且其内部产生大量自由体积、纳米空洞、显微裂纹、残余变形能等^[16-22]，这些都使得剪切带处的能量较未变形的非晶基体高，容易被腐蚀。变形非晶合金经过热处理后可以减少自由体积、释放残余变形能，甚至可以通过原子的长程扩散使得纳米空洞减少、显微裂纹愈合，这些都可以降低剪切带区域的高能量，使得材料的耐蚀性能得到改善。C. A. Pampillo 等^[23]

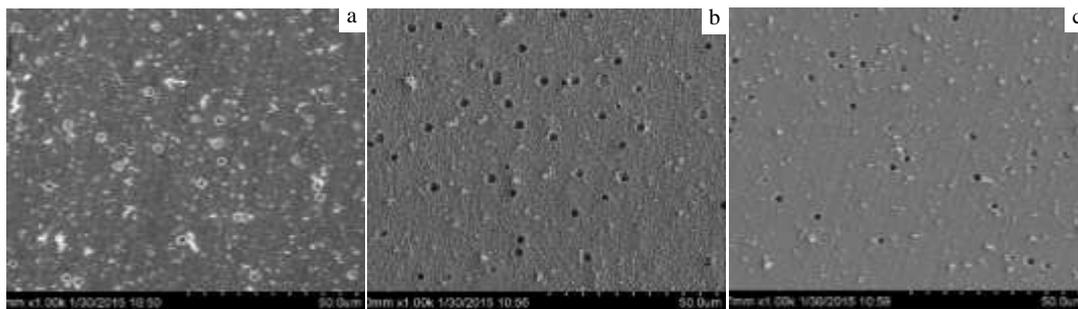


图 6 3 种试样在 3% NaCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig.6 Surface corrosion morphologies of three samples in 3% NaCl solution: (a) as-cast sample, (b) unrepaired sample, and (c) repaired sample

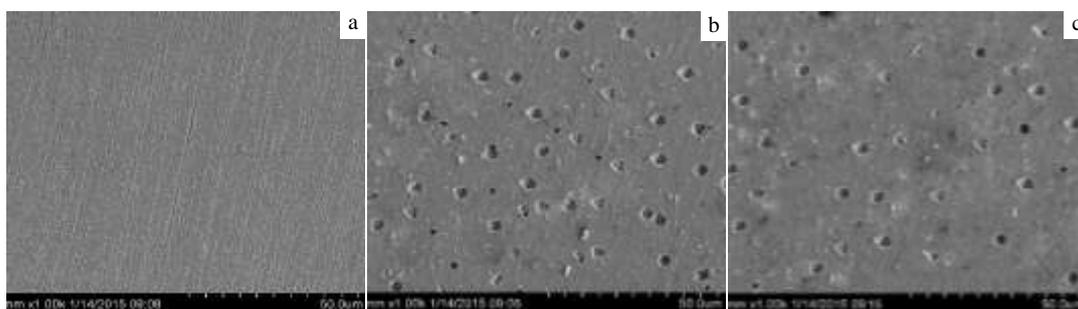


图 7 3 种试样在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig.7 Surface corrosion morphologies of three samples in 1 mol/L HCl solution: (a) as-cast sample, (b) unrepaired sample, and (c) repaired sample

也认为，退火可以提高变形非晶合金剪切带内的有序性，使合金的原有短程有序结构得到一定程度恢复，剪切带不再被优先腐蚀。Ritter 等^[24]进一步通过分子动力学模拟了 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 非晶合金中剪切带的恢复过程，他们认为在玻璃转变温度以下剪切带的恢复机制主要是链式扩散和单个原子移动；高于玻璃转变温度，热激发足以激活所有的恢复机制，使得塑性变形引起的所有缺陷都能被完全恢复。因此，修复可以使剪切带内的无序结构变得短程有序，减少与非晶基体处的化学势差，提高了材料的耐蚀性能。原始样品由于内部没有剪切带，微观结构均匀性好，其耐腐蚀效果最佳。而如果材料没有被完全修复或者由于修复产生了纳米晶等微观不均匀性，都会使得修复后试样的耐蚀性达不到原样的耐蚀性。

4 结 论

1) 修复后样品耐蚀性能都优于修复前样品的，但原始样品的耐腐蚀性最好。

2) 原始样品、修复前后的样品在 3% NaCl 溶液和 1 mol/L HCl 溶液中都出现单一的容抗弧，修复后样品

的电化学转移电阻 R_t 大于修复前样品的，但是仍小于原始样品的。

3) 在 3% NaCl 溶液和 1 mol/L HCl 溶液中，合金表面都会出现明显的点蚀坑，原始样品的点蚀坑密度最小，修复后样品的次之，修复前样品的最大。

参考文献 References

[1] Greer A L. *Science*[J], 1995, 267(5206): 1947
 [2] Johnson W L. *MRS Bulletin*[J], 1999, 24(10): 42
 [3] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279
 [4] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Materials Science and Engineering Reports*[J], 2004, 44(2-3): 45
 [5] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(12): 4067
 [6] Trexler M M, Thadhani N N. *Progress in Materials Science*[J], 2010, 55(8): 759
 [7] Inoue A, Takeuchi A. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(6): 2243
 [8] Wang W H. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(45): 4524
 [9] Liu Li(刘 丽), Song He(宋 贺), Zhao Xiangjin(赵相金) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

- 程)[J], 2015, 44(6): 1522
- [10] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E. *Materials Science and Engineering R*[J], 2013, 74(4): 71
- [11] Kumara G, Schroers J. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(3): 31 901
- [12] Jorge Jr A M, Inoue A, Yavari A R. *Reviews on Advanced Materials Science* [J], 2008, 18(2): 193
- [13] Liu Li(刘 丽). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2007: 6
- [14] Cai Liping(蔡礼平). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010: 4
- [15] Nie X P, Cao Q P, Wu Z F. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(4): 376
- [16] Pampillo C A. *Scr Metall*[J], 1972, 6(10): 915
- [17] Guoan W, Cowlam N, Gibbs M R J. *J Mater Sci*[J], 1984, 19(4): 1374
- [18] Polk D E, Turnbull D. *Acta Metall*[J], 1972, 20(4): 493
- [19] Flores K M, Sherer E, Bharathula A *et al.* *Acta Mater*[J], 2007, 55(10): 3403
- [20] Liu L F, Dai L H, Bai Y L *et al.* *Mater Chem Phys*[J], 2005, 93(1): 174
- [21] Li J, Wang Z L, Hufnagel T C. *Phys Rev B*[J], 2002, 65(14): 44 201
- [22] Jiang W H, Pinkerton F E, Atzmon M. *Acta Mater*[J], 2005, 53(12): 3469
- [23] Pampillo C A, Chen H S. *Mater Sci Eng*[J], 1974, 13(2):181
- [24] Ritter Y, Albe K. *Acta Materialia*[J], 2011, 59 (18): 7082

Effect of Self-healing of Shear Band on Corrosion Resistance of the Pd-based Amorphous Alloys

Liu Wei, Liu Li, Song He, Xiong Shan, Du Wei, Zhao Xiangjin
(Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: The effect of shear band self-healing on corrosion behaviors of Pd₇₉Cu₄Au₂Si₁₀P₅ amorphous alloy in 3 wt% NaCl and 1 mol/L HCl solutions was studied by potentiodynamic polarization experiments and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results of potentiodynamic polarization experiments show that the self-healing sample has better corrosion resistance than the unrepaired sample, but the as-cast sample has the best corrosion resistance. EIS results show that the Nyquist figures of all the studied samples are composed of one single semi-circle in the state of open circuit potential. The repaired sample has a higher charge transfer reaction resistance than the unrepaired sample, and the as-cast sample has the highest charge transfer reaction resistance. This result accords with that of potentiodynamic polarization. Surface analysis by SEM shows that all the samples are eroded by pitting corrosion. The pitting amount on the surface of the as-cast sample is the least, and that of the un-healing sample is the largest.

Key words: Pd-based bulk metallic glass; self-healing; electrochemical experiments; corrosion behaviors

Corresponding author: Zhao Xiangjin, Ph. D., Associate Professor, School of Environment and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005, P. R. China, Tel: 0086-535-6706038, E-mail: zl2915@ytu.edu.cn