

DOI:10.11951/j. issn. 1005 - 0299. 20180094

Nb 添加对 Ti 基非晶合金腐蚀及力学性能的影响

武枭伟,周 洋,陈 峰,秦凤香

(南京理工大学 材料科学与工程学院,南京 210094)

摘要:为研究微量添加 Nb 元素对 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ (x 为原子数分数, $x = 0, 1\%, 3\%, 5\%$) 非晶合金的耐腐蚀性能及力学性能的影响,本文利用动态极化曲线,分析了在 0.144 mol/L 的 NaCl 溶液及 0.2 mol/L 的 PBS 溶液中非晶合金 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%$) 的电化学性能,并通过材料拉伸试验研究了非晶合金块状样品的室温压缩性能。结果表明:在 0.144 mol/L 的 NaCl 溶液中,非晶合金样品在阳极区出现了自发钝化的特征,钝化电流密度在 $10^{-7} \sim 10^{-8} A/cm^2$,钝化电流密度随着 Nb 的添加略有降低,且点蚀电位随 Nb 原子数分数的增加分别为 200、340、400 和 490 mV,说明微量添加 Nb 元素能有效提高 Ti 基非晶合金的耐点蚀能力,即在 0.144 mol/L 的 NaCl 溶液中 Ti 基非晶合金的耐腐蚀性随着 Nb 含量的增加而增强;在 0.2 mol/L 的 PBS 溶液中,因磷酸根离子的缓蚀作用,Nb 添加导致的成分变化对非晶合金的腐蚀行为影响不大;此外,添加了原子数分数为 1% 及 3% Nb 的非晶合金,其压缩强度及塑性变形能力变化不大,但添加 5% Nb 的非晶合金因较大体积分数纳米晶的存在导致其室温断裂强度及塑性变形能力有明显下降。

关键词: Ti 基非晶合金; Nb 元素; 腐蚀性能; 机械性能; 剪切带

中图分类号: TG139; TG172.5 文献标志码: A 文章编号: 1005 - 0299(2019)01 - 0073 - 08

Effect of Nb addition on corrosion behavior and mechanical properties of Ti-based metallic glasses

WU Xiaowei, ZHOU Yang, CHEN Feng, QIN Fengxiang

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In this research, the effect of minor addition of Nb on the corrosion behavior and mechanical properties of $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x = 0, 1 \text{ at. \%}, 3 \text{ at. \%}, 5 \text{ at. \%}$) metallic glasses was studied. The electrochemical properties of the metallic glasses in 0.144 mol/L NaCl and 0.2 mol/L PBS solutions were investigated by dynamic polarization curves. Results reveal that Ti-based metallic glasses were spontaneously passivated with passivation current density of about $10^{-7} \sim 10^{-8} A/cm^2$ in 0.144 mol/L NaCl solution. The pitting potentials were 200 mV, 340 mV, 400 mV, and 490 mV with 0, 1 at. %, 3 at. %, and 5 at. % Nb additions, respectively, which means that the corrosion resistance of the metallic glasses was enhanced with more addition of Nb in 0.144 mol/L NaCl solution. In 0.2 mol/L PBS solution, the influence of Nb addition on the corrosion behavior of metallic glasses was not distinct because of the existence of PO_4^{3-} acting as corrosion inhibitors. The compressive strength changed little by adding 1% and 3% Nb, but the fracture strength and the plastic deformation ability decreased significantly with 5% Nb addition due to the existence of a large amount of nanocrystalline phases.

Keywords: Ti-based metallic glass; element Nb; corrosion behavior; mechanical property; shear band

收稿日期: 2018 - 04 - 03 网络出版日期: 2018 - 06 - 20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51671106); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20171424).

作者简介: 武枭伟(1994—),女,硕士研究生;

秦凤香(1975—),女,教授,博士生导师。

通信作者: 秦凤香,E-mail: fengxiangqin@njjust.edu.cn

期刊网址: http://hit.alljournals.cn/mst_cn/ch/index.aspx

Ti 合金相对于其他合金,具有高的比强度、优异的耐磨性及生物活性等特点,在化工、舰船、航空航天、生物医疗等领域已得到了广泛应用。与晶体材料相比,非晶合金材料没有晶界、位错等缺陷,所以具有高强度、高硬度、更大的弹性极限及优异的耐腐蚀性,从而显示出更广阔的应用前景。

Ti 基非晶合金,尤其是非晶形成能力较大且不含毒性元素 Ni 的新型 Ti 基非晶合金,强度较高,耐蚀性及生物相容性优异,在生物医疗领域有很大的应用潜力^[1-9]. 研究表明,添加适量的 Nb 元素可以在 Ti-Zr-Cu-Pd 非晶合金中原位生成纳米晶,阻碍非晶合金受力过程中剪切带的滑移,从而提高 Ti 基非晶合金的塑性变形能力^[10]. 同时,Nb 元素具有高耐蚀性和高生物活性,在不同体系合金中,Nb 元素的添加均可有效提高合金在 Cl⁻离子溶液中的耐点蚀能力^[11-12],并提高合金表面的生物活性. Pang 等^[13]在 Zr-Al-Co 非晶合金中添加 Nb,提高了材料在 NaCl 溶液中的耐点蚀性,提高了其在 H₂SO₄ 溶液中的开路电位. Qin 等^[14]在 Cu-Hf-Ti 非晶合金中添加 Nb,结果发现,明显提高材料在含 Cl⁻离子溶液中的耐腐蚀性,且材料的抗压屈服极限、强度、断裂强度、塑性变形能力均有提高. Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 块状非晶合金具有较大的形成能力,其临界形成尺寸为 12 mm,且其压缩强度达 2 000 MPa,杨氏模量为 80 GPa^[2].

本文以非晶形成能力较大的 Ti 基非晶合金 Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 为基础合金,研究微量添加 Nb 元素对合金在含 Cl⁻离子溶液中的电化学腐蚀行为和力学性能的影响,并对其机理进行了探讨.

1 实验

实验选用的原材料均为质量分数大于 99.99% 的 Ti、Cu、Zr、Pd、Sn 和 Nb 金属,按照设计的成分 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x (x 为 Nb 的原子数分数, $x=0\text{、}1\%\text{、}3\%\text{、}5\%$) 配制合金. 在高纯氩气的保护下,使用电弧炉熔炼母合金,至少熔炼 4 次以保证其均匀性. 采用单辊甩带急冷法制备非晶合金条带样品,铜辊转速 40 m/s,所获得的非晶合金条带厚度为 20 μm,宽度为 1 mm.

采用 Bruker D8 X 射线衍射仪 (Cu K_α 辐射,40 kV,40 mA) 进行试样的相结构表征. 采用差示扫描量热仪 (DSC, TAQ 100) 测定非晶合金的 DSC 曲线,采用 DTAQ 600 测得合金的 DTA 曲线,从而得到 Ti 基非晶合金的各项热力学参数,升温速率 40 K/min. 利用 CorrTest 电化学工作站在三电极系统下分别测定试样在 0.144 mol/L 的 NaCl 和 0.2 mol/L 的 PBS 缓冲溶液中的极化曲线,扫描速率 1 mV/s. 利用拉伸试验机测试块状试样的室温压缩性能,应变速率 5×10^{-4} s⁻¹, 测试样品为通过铜模铸造获得的 $\varnothing 2.5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$

的柱状样品. 压缩测试样品侧表面形貌特征用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 250) 进行观察. 利用高分辨透射电子显微镜 (HREM, JEOL 2010) 观察直径 2.5 mm 的块状样品的微观组织.

2 结果和讨论

2.1 Nb 添加量对热稳定性及非晶形成能力的影响

图 1 (a) 为 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x=0\text{、}1\%\text{、}3\%\text{、}5\%$) 合金条带样品的 XRD 谱图,可以观察到,添加原子数分数 1%、3% 和 5% Nb 的 Ti 基合金条带,其样品的 XRD 曲线都在 $2\theta=40^\circ$ 附近有一个非晶合金典型的宽而弥散的漫散射峰,并且无明显的晶态相衍射峰出现. 由此可见, Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x=0\text{、}1\%\text{、}3\%\text{、}5\%$) 合金条带样品均具有单一的非晶态结构.

图 1 (b) 为直径 2.5 mm 的块状非晶合金的 XRD 谱图,可以看出,当添加原子数分数 5% 的 Nb 时,在 $2\theta=40^\circ$ 处出现了一个尖锐的晶态相衍射峰叠加在非晶的弥散峰上.

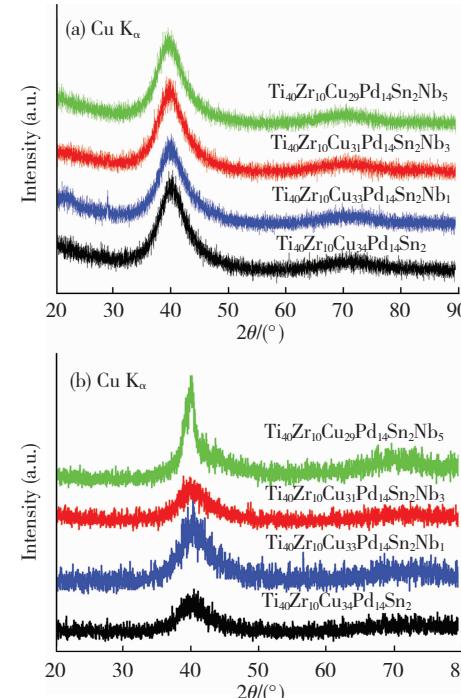


图 1 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x=0\text{、}1\%\text{、}3\%\text{、}5\%$) 非晶合金条带 (a) 和块体 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x=0\text{、}1\text{ at. \%}\text{、}3\text{ at. \%}\text{、}5\text{ at. \%}$) ribbons (a) and bulks (b) metallic glasses

图 2 是添加原子数分数 5% Nb 的 HREM 图,可以看到存在较大体积分数的纳米晶体,经过标定为 Cu₄Ti₃ 相,说明样品制备过程中生成了部分的纳米晶,与非晶合金基体混合在一起.

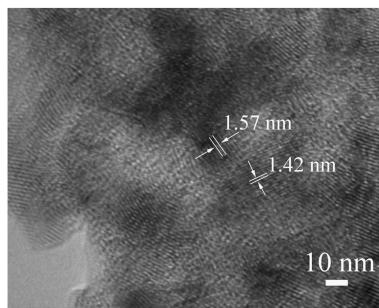


图2 直径2.5 mm的 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{29}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_5$ 块状样品的HREM图

Fig. 2 HREM image of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{29}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_5$ bulk metallic glass with a diameter of 2.5 mm

图3(a)和(b)是 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)非晶合金的DSC与DTA曲线,本次研究的数据包含玻璃转变温度(T_g)、晶化温度(T_x)、起始熔化温度(T_m)、终了熔化温度(T_l)、过冷液相区(ΔT_x)、约化玻璃转变温度(T_{rg})等,均在表1中列出.

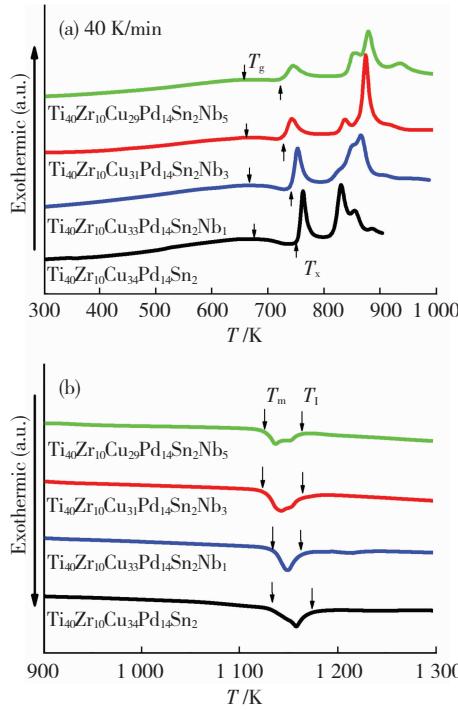


图3 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)非晶合金条带DSC (a)和DTA (b)曲线

Fig. 3 DSC(a) and DTA (b) curves of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)metallic glasses

由文献[15]可知,井上明久提出了非晶形成能力的3个经验判据:1)合金组元数多于3种;2)组成元素之间的原子尺寸差大于12%;3)组元之间具有较大的负的混合热.无Nb元素添加时,主要组元Ti-Cu和Cu-Zr之间的混合热分别为-9和-23 kJ/mol,而Nb与非晶合金的主要元素

Ti、Zr和Cu之间的混合热分别为2、4和3 kJ/mol,即Nb的添加导致元素间的混合热变化较大,可能促进了冷却过程中原子团或晶体相的析出^[16].

表1 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)非晶合金的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)metallic glasses

合金	T_g /K	T_x /K	T_m /K	T_l /K	ΔT_x /K	T_{rg}	γ
0 Nb	684	753	1 126	1 175	69	0.58	0.405
1% Nb	674	742	1 134	1 169	68	0.58	0.402
3% Nb	662	727	1 124	1 165	65	0.57	0.398
5% Nb	649	725	1 126	1 164	63	0.56	0.400

另外,由表1可知,随着Nb含量的增加, T_{rg} 由0.58降低至0.56, ΔT_x 由69 K降至63 K,即说明随着Nb元素的添加,非晶合金的形成能力和热稳定性均略有下降^[16].

2.2 Nb添加量对Ti基非晶合金电化学行为的影响

2.2.1 在0.144 mol/L NaCl溶液中的电化学腐蚀行为

首先研究了不同非晶合金样品在0.144 mol/L NaCl溶液中的电化学行为.选用0.144 mol/L的Cl⁻溶液,是因为0.144 mol/L中Cl⁻的浓度等于人体体液中Cl⁻的浓度.

图4是 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)非晶合金在0.144 mol/L NaCl溶液中的极化曲线.

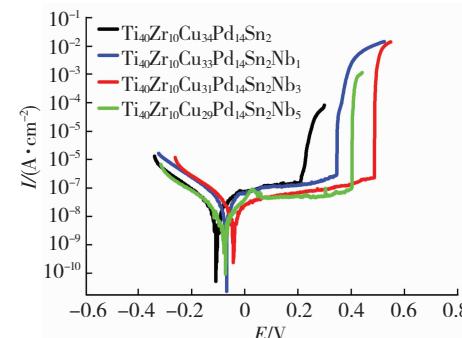


图4 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)非晶合金在0.144 mol/L NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34-x}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2\text{Nb}_x$ ($x=0, 1\%, 3\%, 5\%$)metallic glasses in 0.144 mol/L NaCl solution

由图4可以看出:样品浸入溶液600 s待开路电位稳定后开始动电位极化曲线的测试, $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{34}\text{Pd}_{14}\text{Sn}_2$ 非晶合金的开路电位约为-108 mV,腐蚀电流密度约为 $1.22 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$,

表明 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34}Pd_{14}Sn_2$ 非晶合金在 $NaCl$ 溶液中具有极好的耐蚀性能。当阳极电位在 $-108 \sim 209$ mV, 阳极极化开始, 非晶合金表面迅速形成氧化膜^[17], 出现钝化平台区, 维钝电流密度在 10^{-7} A/cm² 左右, 表明 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34}Pd_{14}Sn_2$ 非晶合金发生了钝化, 阻止了基体与溶液进一步的接触。钝化的原因可能是在阳极极化的条件下, 表面生成的氧化膜具有保护作用。随着阳极电位增加, 点蚀发生在电位高于 209 mV 时, 此时阳极电流急剧增大, 此时点蚀电位与腐蚀电位间的钝化区较大, 表明非晶合金耐点蚀能力较强^[18]。

此外, 在 0.144 mol/L 的 $NaCl$ 溶液中, 含 Nb 的非晶合金样品呈现与 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34}Pd_{14}Sn_2$ 非晶合金类似的自发钝化行为。添加了 Nb 元素的非晶合金样品的自腐蚀电位均高于未添加 Nb 元素的非晶合金样品, 这可能与 Nb 元素的加入提高了腐蚀过程中合金表面生成的钝化膜的稳定性有关, 且点蚀电位、钝化区间也均高于原样品。在不同 Nb 元素添加量的合金样品中, 自腐蚀电流密度则呈现如图 5 所示的降低现象, 点蚀电位随 Nb 含量增加分别为 200、340、400 和 490 mV。由极化曲线计算得到每个样品的自腐蚀电流密度 (I_c)、钝化电流密度 (I_p) 及钝化区间 (ΔE_p), 如表 2 所示。

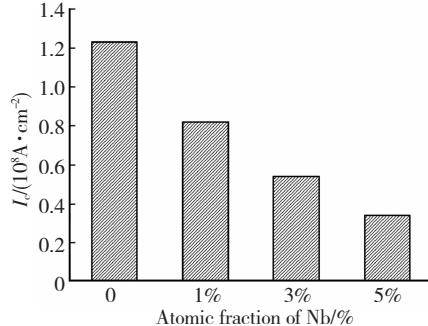


图 5 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x=0, 1\text{ at.}\%, 3\text{ at.}\%, 5\text{ at.}\%$) 非晶合金在 0.144 mol/L $NaCl$ 溶液中的自腐蚀电流密度

Fig. 5 Corrosion current density of $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x=0, 1\text{ at.}\%, 3\text{ at.}\%, 5\text{ at.}\%$) metallic glasses in 0.144 mol/L $NaCl$ solution

金属在腐蚀过程中, 质量、厚度、力学性能、组织结构、电阻等物理和力学性能会发生一定变化, 因此可利用金属的这些物理性质变化来表示金属的腐蚀速率。常见的金属腐蚀速率表示方法有质量法、深度法和电流密度指标。一般认为, 腐蚀速率与腐蚀电流密度成正比, 腐蚀速率与腐蚀电流密度的关系为 $v = 3.27 \times 10^{-3} \times (M \cdot I_c / n\rho)$ 。式

中: M 为金属的摩尔质量, I_c 为自腐蚀电流密度, n 为电极反应方程式中的得失电子数, ρ 为金属的密度。根据自腐蚀电流密度计算出的不同 Nb 含量样品的腐蚀速率分别为 9.7×10^{-3} 、 6.5×10^{-3} 、 4.3×10^{-3} 和 2.7×10^{-3} mm/a, 可以看出, 随着 Nb 含量的增加, 样品腐蚀速率下降, 即在 0.144 mol/L $NaCl$ 溶液中, 随着 Nb 元素的添加, 非晶合金的耐 Cl^- 腐蚀能力提高。

表 2 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x=0, 1\text{ at.}\%, 3\text{ at.}\%, 5\text{ at.}\%$) 非晶合金在 0.144 mol/L $NaCl$ 溶液中的自腐蚀电流密度 I_c 、钝化电流密度 I_p 及钝化区间 ΔE_p

Table 2 Corrosion current density I_c , passivated current density I_p , and passivated region ΔE_p of $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x=0, 1\text{ at.}\%, 3\text{ at.}\%, 5\text{ at.}\%$) metallic glasses in 0.144 mol/L $NaCl$ solution

合金	$I_c / (10^{-8} A \cdot cm^{-2})$	$I_p / (10^{-7} A \cdot cm^{-2})$	$\Delta E_p / mV$
0 Nb	1.23	0.82	275
1% Nb	0.82	0.82	416
3% Nb	0.54	0.54	530
5% Nb	0.34	0.34	488

2.2.2 在 0.2 mol/L PBS 溶液中的电化学腐蚀行为

实验在室温下使用 0.2 mol/L 的 Na_2HPO_4 、0.2 mol/L 的 NaH_2PO_4 和 0.144 mol/L 的 $NaCl$ 配制 0.2 mol/L PBS 缓冲溶液, 将样品浸入溶液中待开路电位稳定后测试样品的极化曲线。图 6 是 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x=0, 1\text{ at.}\%, 3\text{ at.}\%, 5\text{ at.}\%$) 非晶合金在 0.2 mol/L PBS 溶液中的极化曲线。

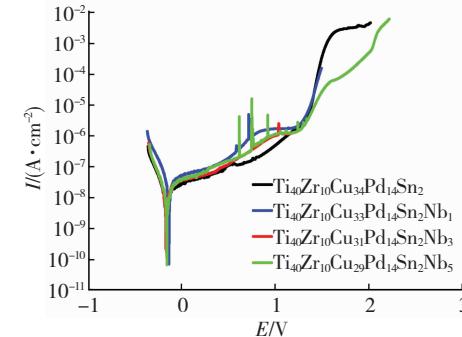


图 6 0.2 mol/L PBS 溶液中 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x=0, 1\text{ at.}\%, 3\text{ at.}\%, 5\text{ at.}\%$) 非晶合金的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34-x}Pd_{14}Sn_2Nb_x$ ($x=0, 1\text{ at.}\%, 3\text{ at.}\%, 5\text{ at.}\%$) metallic glasses in 0.2 mol/L PBS solution

从图 6 可观察到: 在 PBS 溶液中, 原样品和添加了原子数分数为 1%、3%、5% Nb 的非晶合

金样品的阳极极化过程相似,均为自发钝化;且含Nb样品的阳极电流出现多次瞬时的上升,说明随着阳极极化电位上升钝化膜发生破裂,但迅速进行了自修复,可能是因为Nb的存在提高了钝化膜的自修复能力^[19]。一般认为,氯离子的存在导致局部腐蚀的自催化,使表面的腐蚀点逐渐增大,使钝化膜破裂,发生点蚀。但本研究中,PO₄³⁻离子与Cl⁻在样品表面发生竞争吸附,使被Cl⁻侵蚀的活化点变少;同时PO₄³⁻离子与金属阳离子结合,生成溶解度较低的磷酸盐,覆盖在样品表面,亦对合金起到保护作用,表现出各样品极化曲线的钝化区间不明显,没有明显的点蚀发生,即由于磷酸根有缓腐蚀作用,抑制了点蚀的发生。

2.3 Nb添加量对力学行为的影响

图7是Φ2.5 mm的Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x(x=0、1%、3%、5%)非晶合金块状样品的室温压缩应力-应变曲线。从图7可以看出:原始样品以及添加原子数分数1%和3%Nb的非晶合金的室温断裂强度在2 000 MPa左右,杨氏模量在80 GPa左右;而添加了原子数分数5%Nb的样品室温断裂强度在1 600 MPa左右,且呈脆性断裂特性。并且从图7中压应力下的狭窄剪切带形成的锯齿状部分可以观察到,原始样品、添加原子数分数1%Nb以及添加3%Nb的非晶合金的室温塑性变形率为1%左右。一般认为,非晶合金中由微量元素引起的塑性形变来自于非晶基体中内生的纳米颗粒对剪切带滑移的阻碍作用^[20]。

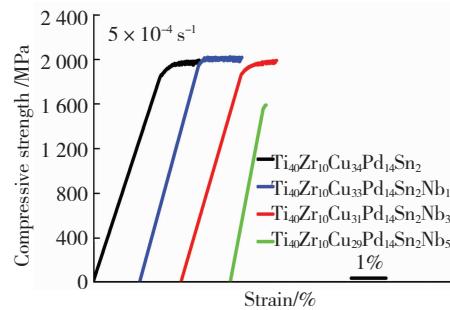


图7 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x(x=0、1%、3%、5%)非晶合金的压缩应力-应变曲线

Fig. 7 Compressive stress-strain curves of Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x(x=0, 1 at. %, 3 at. %, 5 at. %) bulk metallic glasses

图8为样品侧表面的SEM照片。如图8(a)~(c)所示,从未添加Nb及添加原子数分数1%和3%Nb的非晶合金样品的侧表面图像上可以看到众多的剪切带相互交错或剪切带分叉,说明剪切带在滑移过程中受到阻碍,反映在应力-应变曲线上为锯齿状塑性变形区域。但是,添加了原子数

分数5%Nb的非晶合金样品剪切带呈波浪状分布,剪切带生成后扩展过程中受到阻碍较小,相应地在应力-应变曲线上呈现完全脆性断裂,无塑性变形区,且断裂强度低于1 600 MPa,远低于其他3种样品。

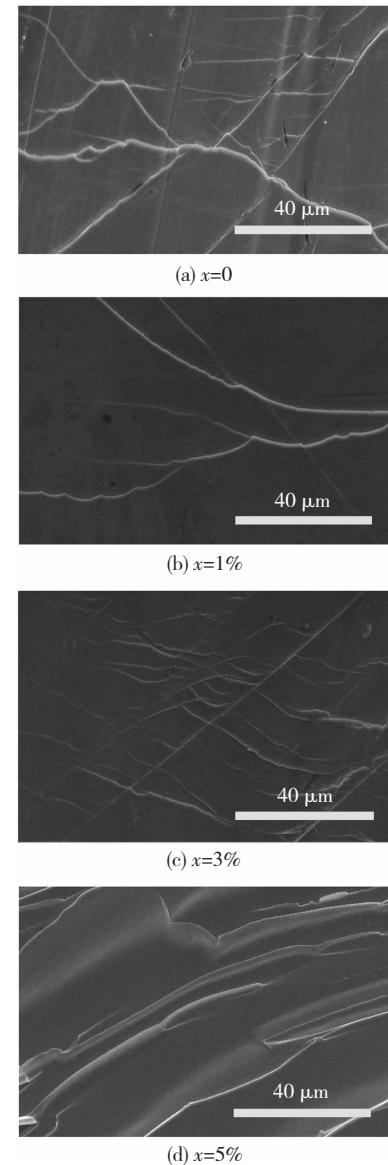


图8 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x非晶合金经压缩后的侧表面SEM照片

Fig. 8 Side surfaces of the compressive fracture samples of Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x bulk metallic glasses: (a) x=0; (b) x=1 at. %; (c) x=3 at. %; (d) x=5 at. %

一般非晶合金在受力时,由于结构成分均匀,剪切带会迅速增殖,从而导致材料突然断裂,呈现脆性。如果非晶合金内部出现阻碍剪切带运动的第二相,可以使得非晶合金中剪切带滑移受阻,此时非晶合金会表现出一定的塑性变形。据研究,添加高熔点的元素(如Ta、Nb、Mo)引起的韧性颗粒

或枝状晶析出物对材料塑性变形是有益的^[21]。当添加少量 Nb 时, 非晶合金制备过程中, 可能会原位生成纳米晶相, 样品受力时, 剪切带滑移受到了纳米晶的阻碍, 引发了多重剪切带^[8], 如图 8(b) 和(c) 所示, 使非晶材料发生塑性变形, 从而使非晶合金强度、塑性变形能力提高。由于变形过程中应力集中的同时能量积累, 应力-应变曲线会表现出锯齿状。同时, 非晶合金塑性变形能力也受到纳米晶颗粒大小及体积分数的影响, 研究表明, 当内生晶体相体积分数在 40%~50% 时^[22], 材料断裂会由韧性转变为脆性。本文中, 当添加原子数分数 5% 的 Nb 时, 由表 1 可知, 非晶合金的热稳定性及非晶形成能力均有所下降, 且由图 2 HREM

结果可知, 在非晶形成过程中, 非晶基体中原位生成较多的 Cu₄Ti₃ 纳米晶态相, 使材料变脆, 所以材料在受力时发生了脆性断裂。

2.4 表面钝化膜成分分析

为了进一步讨论 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%$) 非晶合金在 PBS 溶液中具有较好的耐腐蚀性的原因, 将不同成分的非晶合金分别浸泡在 PBS 溶液中 72 h, 利用 XPS 分析非晶合金的表面元素信息。

图 9(a)~(g) 分别是 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%$) 非晶合金的 Ti 2p、Zr 3d、Cu 2p、Pd 3d、Sn 3d、P 2p、Nb 3d 的 XPS 能谱图。

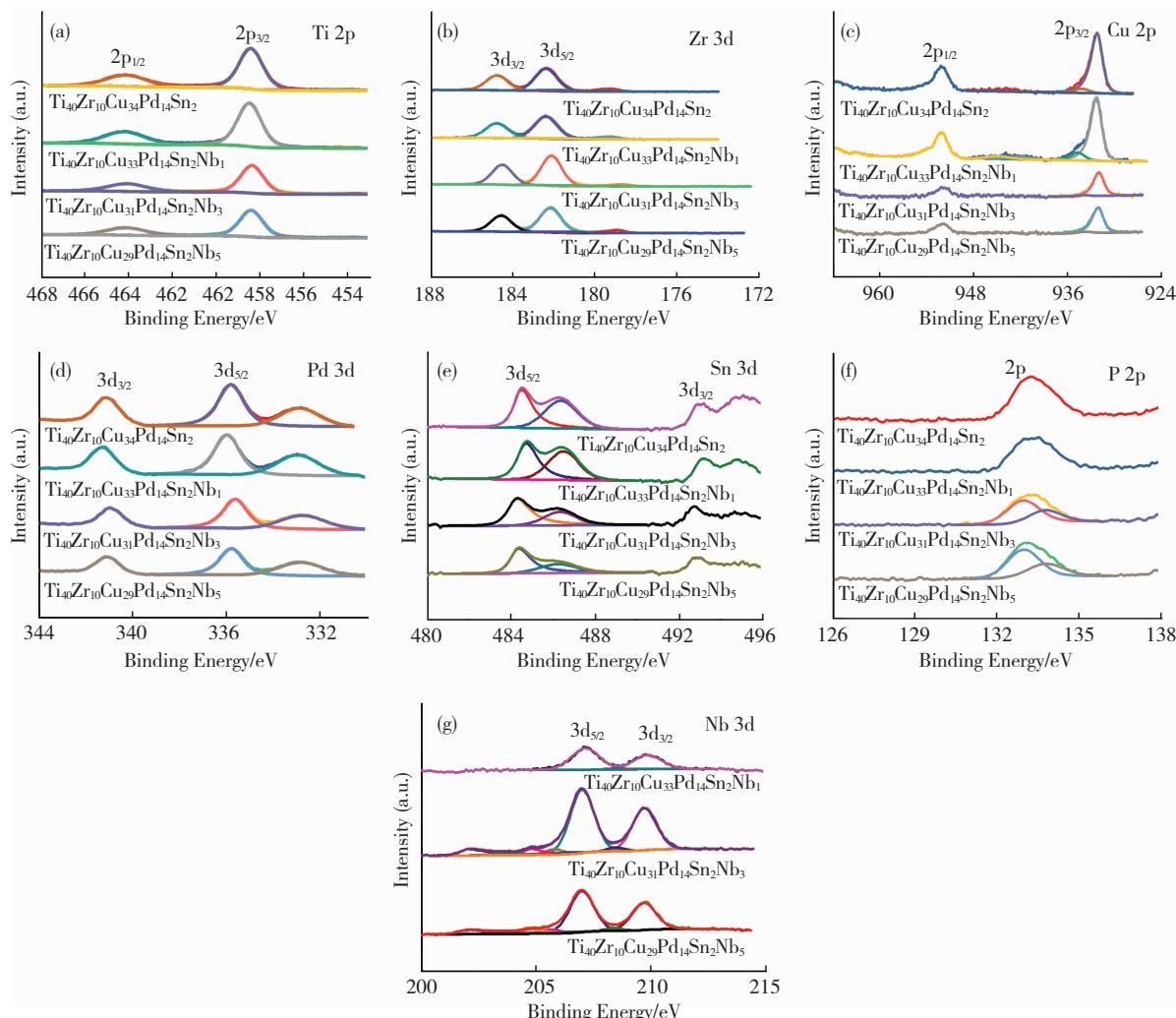


图 9 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%$) 非晶合金钝化膜中 Ti 2p (a)、Zr 3d (b)、Cu 2p (c)、Pd 3d (d)、Sn 3d (e)、P 2p (f)、Nb 3d (g) 的光电子能谱图

Fig. 9 XPS spectra of Ti 2p (a), Zr 3d (b), Cu 2p (c), Pd 3d (d), Sn 3d (e), P 2p (f), and Nb 3d (g) in the passive films of Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x ($x = 0, 1 \text{ at. \%}, 3 \text{ at. \%}, 5 \text{ at. \%}$) metallic glasses

分析表明, 3 种非晶试样经浸泡后均形成了钝化膜, 且钝化膜中含有 Ti、Zr、Cu、Pd、Sn、P、Nb 等元素, 如图 9(a) 所示, Ti 2p 电子能谱, 位于

464.2 和 458.4 eV 左右都有 2 个能谱峰, 分别对应 Ti⁴⁺ 的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 电子信息, 因此可以判断钝化膜中的 Ti 是以氧化态形式存在的。类似的

是,在结合能为184.5和182.4 eV左右的是Zr 3d电子的能谱峰,分别对应 Zr^{4+} 的Zr 3d_{5/2}和Zr 3d_{3/2}电子轨道,说明Zr也是由 Zr^{4+} 形式存在的。Cu元素的电子能谱图中仅在932.1及952.0 eV处出现了能谱峰,分别对应Cu⁺/Cu的Cu 2p_{1/2}和2p_{3/2}电子信息,说明氧化膜的成分中含有金属态的Cu及Cu₂O。且在图9(c)中添加了原子数分数3%、5% Nb元素的非晶合金的能谱峰明显低于未添加及添加了1% Nb的非晶合金样品,说明表面氧化物中的Cu含量明显低于后2个样品。Pd的3d_{3/2}、3d_{5/2}的电子信息对应的能谱峰出现在341.2和335.0 eV左右,说明部分Pd元素在钝化膜中是以金属态形式存在的。Sn元素的电子能谱图中在484.7、493.2、486.4 eV处出现了能谱峰,分别对应Sn/Sn⁴⁺的3d_{5/2}和3d_{3/2},说明部分Sn以氧化态形式出现。在添加Nb元素样品的表面探测到较高的、以氧化态Nb₂O₅形式存在的Nb元素。此外,表面观测到原子数分数为6.6%~10.5%的P元素。P元素电子峰主要出现在133.0 eV处,可以确定是来自PO₄³⁻的电子信息,说明样品表面生成含有PO₄³⁻的腐蚀产物。

定量分析了几种非晶合金试样表面钝化膜中各金属元素的原子数分数,结果如图10所示。

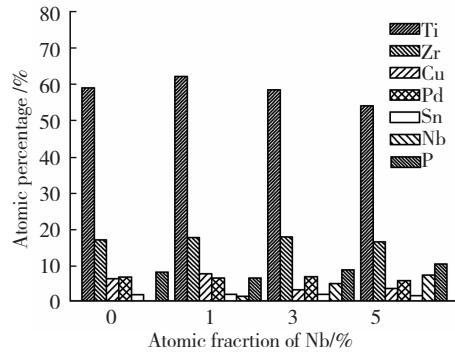


图10 Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x(x=0、1%、3%、5%)非晶合金钝化膜中各元素原子数分数

Fig.10 Atomic percentage of elements in the passive films of Ti₄₀Zr₁₀Cu_{34-x}Pd₁₄Sn₂Nb_x(x=0, 1 at.%, 3 at.%, 5 at.%) metallic glasses

从图10可以看到,表面膜中Ti原子数分数在55%~63%,Zr元素原子数分数超过15%,说明表面主要生成Ti、Zr的氧化物,这是Ti基非晶合金具有高耐蚀性的主要原因^[23]。同时,样品表面来源于溶液离子的P元素含量较高,较高的P元素存在说明表面生成低溶解度、高致密度的磷酸盐层。而且,Nb元素在表面膜中存在可以进一步提高非晶合金的耐Cl⁻腐蚀能力。随着合金中

Nb元素添加量的增加,表面膜中Nb含量增加,而Ti、Zr等元素含量变化相对不明显,又因为表面P元素的存在,导致Cu元素相对含量下降。而Nb氧化物的存在进一步增加了氧化膜的稳定性和致密性,进而表现在极化曲线上(图4),随着Nb含量增加,非晶合金的耐腐蚀性能增强。

3 结 论

1) 添加原子数分数1%、3%、5%的Nb元素时,Ti₄₀Zr₁₀Cu₃₄Pd₁₄Sn₂非晶合金的热稳定性和形成能力略有下降。

2) Ti基非晶合金在含Cl⁻溶液中具有较强的耐腐蚀性,且添加Nb元素能进一步提高非晶合金的耐腐蚀性,随着Nb原子数分数的增加,在0.144 mol/L的NaCl溶液中,非晶合金的腐蚀速率由 9.7×10^{-3} mm/a降低至 2.7×10^{-3} mm/a;在0.2 mol/L的PBS溶液中,磷酸根离子的存在可抑制非晶合金点蚀的发生。

3) 添加原子数分数1%和3%的Nb,对非晶合金压缩强度和塑性变形能力影响不大;而添加原子数分数5%Nb的非晶合金,室温断裂强度及室温塑性变形能力因生成较大体积分数的纳米晶而有明显的下降。

参考文献:

- [1] INOUE A, TAKEUCHI A. Recent development and application products of bulk glassy alloys [J]. Acta Materialia, 2011, 59(6): 2243~2247.
- [2] ZHU S L, XIE G Q, QIN F X, et al. Effect of minor Sn addition on the formation and properties of TiCuZrPd bulk glassy alloys [J]. Materials Transactions, 2012, 53(3): 500~503.
- [3] PANG S J, LIU Y, LI H F, et al. New Ti-based Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag bulk metallic glass for biomedical applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 625: 323~327.
- [4] BERA S, SARAC B, BALAKIN S, et al. Micro-patterning by thermoplastic forming of Ni-free Ti-based bulk metallic glasses[J]. Materials & Design, 2017, 120: 204~211.
- [5] LI H F, ZHANG Y F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications [J]. Acta Biomater, 2016, 36: 1~20.
- [6] BA H B, DONG L M, ZHANG Z Q, et al. Effects of Zr content on the microstructures and tensile properties of Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-xZr alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 2016, 29(8): 1~5.
- [7] QIAO J W, FAN J, YANG F. The corrosion behavior

- of Ti-based metallic glass matrix composites in the H_2SO_4 solution [J]. Metals, 2018, 8(1): 52–63.
- [8] QIN F X, WANG X M, XIE G Q, et al. Distinct plastic strain of Ni-free Ti–Zr–Cu–Pd–Nb bulk metallic glasses with potential for biomedical applications [J]. Intermetallics, 2008, 16(8): 1026–1030.
- [9] CAO Di, WU Yuan, WANG Hui, et al. Effects of nitrogen on the glass formation and mechanical properties of a Ti-based metallic glass [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2016, 29(2): 173–180.
- [10] QIN F X, ZHOU Y, JI C, et al. Enhanced mechanical properties, corrosion behavior and bioactivity of Ti-based bulk metallic glasses with minor addition elements [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2016, 29(11): 1011–1018.
- [11] YIM C H, JOHNSON W L. Bulk metallic glass matrix composites [J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(26): 3808–3810.
- [12] YIM C H, BUSCH R, KÖSTER U, et al. Synthesis and characterization of particular reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites [J]. Acta Materialia, 1999, 47(8): 2455–2462.
- [13] PANG S J, ZHANG T, ASAMI K, et al. Formation, corrosion behavior, and mechanical properties of bulk glassy Zr–Al–Co–Nb alloys [J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(7): 1652–1658.
- [14] QIN C L, ZHANG W, ASAMI K, et al. A novel Cu-based BMG composite with high corrosion resistance and excellent mechanical properties [J]. Acta Materialia, 2006, 54(14): 3713–3719.
- [15] TAKEUCHI A, INOUE A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys [J]. Materials Transactions Jim, 2000, 41(11): 1372–1378.
- [16] LU Z P, LIU C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2002, 50(13): 3501–3512.
- [17] GEBERT A, MUMMERT K, EEKERT J, et al. Electrochemical investigations on the bulk glass forming $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ alloy [J]. Materials & Corrosion, 1997, 48(5): 293–297.
- [18] EL-SHAFEI A A, MOUSSA M N H, EL-FAR A A. Inhibitory effect of amino acids on Al pitting corrosion in 0.1M NaCl [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(9): 1075–1078.
- [19] ASAMI K, QIN C L, ZHANG T, et al. Effect of additional elements on the corrosion behavior of a Cu-Zr-Ti bulk metallic glass [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 375–377: 235–239.
- [20] CHEN T H, HSU Y K. Mechanical properties and microstructural of biomedical Ti-based bulk metallic glass with Sn addition [J]. Computational Materials Science, 2016, 117: 584–589.
- [21] LEE J C, KIM Y C, AHN J P, et al. Deformation-induced nanocrystallization and its influence on work hardening in a bulk amorphous matrix composite [J]. Acta Materialia, 2004, 52(6): 1525–1533.
- [22] JIANG F, ZHANG Z B, HE L, et al. The effect of primary crystallizing phases on mechanical properties of $Cu_{46}Zr_{47}Al_7$ bulk metallic glass composites [J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(10): 2638–2645.
- [23] XU K K, LAN A D, YANG H J, et al. Corrosion behavior and pitting susceptibility of in-situ Ti-based metallic glass matrix composites in 3.5wt.% NaCl solutions [J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 90–99.

(编辑 程利冬)

本文引用格式:

武枭伟,周洋,陈峰,等.Nb添加对Ti基非晶合金腐蚀及力学性能的影响[J].材料科学与工艺,2019,27(1):73–80.DOI:10.11951/j.issn.1005–0299.20180094

WU Xiaowei, ZHOU Yang, CHEN Feng, et al. Effect of Nb addition on corrosion and mechanical properties of Ti-based metallic glasses [J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(1): 73–80. DOI:10.11951/j.issn.1005–0299.20180094