

Ni 对 Zr-Cu-Al 系非晶合金在 NaCl 溶液中 耐腐蚀性能的影响

甘有祎^{1,2}, 刘昊², 李广^{1,3}, 石玗¹, 马利锋³, 赵燕春¹, 刘明³, 张建斌¹

(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. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

(3. 西安交通大学 机械结构强度与振动国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 利用动电极极化和电化学阻抗谱研究了 Ni 元素对 Zr-Cu-Al 系非晶合金在 3.5%NaCl (质量分数) 中性溶液中的电化学腐蚀行为的影响规律。结果表明: 含 Ni 元素的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 比 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金在 NaCl 溶液中具有更优异的耐腐蚀性能。Zr-Cu-Al 系非晶合金在 NaCl 溶液中发生点腐蚀, 圆形腐蚀坑内布满泡沫状孔洞。通过腐蚀前后的元素分布对比, 发现 Zr-Cu-Al 非晶合金在 Cl⁻ 作用下合金元素选择性溶解。含 Ni 元素的非晶合金形成致密的钝化膜, 抑制了金属元素的选择性溶解, 从而提高了耐腐蚀性能。研究结果可为耐 Cl⁻ 环境腐蚀非晶合金成分设计及其应用提供参考。

关键词: 非晶合金; 电化学测试; 氯离子; 点腐蚀; 腐蚀坑形貌

中图分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0712-07

非晶合金又称金属玻璃, 是指固态合金中的原子在三维空间内呈拓扑无序排列, 并在一定温度范围内保持这种状态相对稳定的合金^[1-3]。非晶合金的这种无序原子结构使其表现出优异的力学和物理化学性能^[3-6], 在航空、海洋工程及生物材料等领域具有广阔的应用前景^[6-8]。

腐蚀是自然界普遍存在的现象, 也是金属材料失效的主要形式之一。自然环境中, 海洋等含氯离子环境对金属材料的腐蚀尤为严重^[9,10]。非晶合金没有晶体结构的周期性与对称性, 不存在晶界、位错和孪晶等晶体缺陷, 而且没有第二相, 因此腐蚀介质“无缝可钻”, 耐腐蚀性能优于一般金属材料。国内外学者已经对非晶合金在海水、生物体液和氯碱化工装备等含 Cl⁻ 环境的耐腐蚀性进行了大量研究^[8,11-13]。在含 Cl⁻ 环境中, Zr 基非晶合金比 Fe 基非晶合金具有更优异的耐蚀性^[14,15]。在 NaCl 溶液中, Zr 基非晶合金比对应成分的晶体合金具有更好的抗点蚀性能^[16-19]; 但非晶合金中晶体夹杂容易引发点蚀^[18], 从而降低非晶合金的耐腐蚀性能。Zr-Cu-Al 系非晶合金在 NaCl 溶液中耐腐蚀性能较 Zr-Ti-Al 系和 Zr-Ni-Al 系差^[16,20]。研究表明: 一些元素有利于 Zr 基非晶合金抗 Cl⁻ 腐蚀,

如 Nb、Ni、Ti 和 Y 等元素有利于非晶合金在 NaCl 溶液中形成钝化膜从而抑制点蚀^[6,12,20,21]。Zr 基非晶合金在 Cl⁻ 环境中的耐腐蚀性能主要与钝化膜的生成和钝化膜的稳定性有关^[18,20-21]。K. Mondal 等^[22]发现在 NaCl 溶液中, Zr-Ni-Al 系的 $Zr_{55}Ti_{25}Ni_{20}$ 非晶合金完全钝化, 而 Zr-Cu-Al 系的 $Zr_{58}Cu_{28}Al_{10}Ti_4$ 非晶合金为部分钝化, 表面仍具有一定化学活性, 表现为碱金属元素 Zr 的选择性溶解。A. Kawashima 等^[23]研究发现 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金在 NaCl 溶液中极易发生点蚀, 而含 Ni 元素的 $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 非晶合金自发钝化。Zr 基非晶合金在 NaCl 溶液中的腐蚀还与氯离子浓度有关^[16], $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ 和 $Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8}$ 非晶合金在低浓度 NaCl 溶液中生成保护性氧化膜, 表现出良好的耐蚀性, 而 $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ 在高浓度 NaCl 溶液中没有生成氧化膜, 表现出较高的点蚀敏感性。Li 等^[19]对比了 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 和 $Zr_{60}Cu_{25}Al_{15}$ 非晶合金在 NaCl 溶液中的点蚀生长行为, $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 非晶合金点蚀生长速度更慢。Qiu 等^[24]研究发现含 Ni 元素的 Zr-Cu-Al 系 $Zr_{52}Cu_{32}Ni_6Al_{10}$ 非晶合金在 NaF 和 NaCl 水溶液中, 因钝化膜破裂而导致腐蚀加速。

为了进一步研究 Ni 元素对 Zr 基非晶合金在 Cl⁻

收稿日期: 2021-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51961022, 51405478, 52061027); 甘肃省引导科技创新发展专项 (2019ZX-08); 甘肃省重点研发计划 (20YF3WA017); 中国博士后科学基金 (2017M623153)

作者简介: 甘有祎, 男, 1993 年生, 硕士生, 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, E-mail: ganyy_lz@163.com

环境中的腐蚀行为。本实验选取 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 块体非晶合金, 对比研究 Ni 元素对 Zr-Cu-Al 系非晶合金在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀性能的影响规律。研究结果可为耐 Cl 腐蚀非晶合金成分设计以及应用提供参考。

1 实验

采用电弧熔炼水冷铜模制备块状金属玻璃材料。将高纯 Zr (99.80%)、Cu (99.80%)、Ni (99.90%) 和 Al (99.80%) 金属按相应的原子比配料, 在炉内真空度 10^{-3} Pa 以下 Ar 气氛保护的条件下进行熔炼。合金锭在电磁搅拌作用下反复熔炼 6 次以保证成分的均匀性, 铜模旋转浇铸成 $40\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 非晶合金板材。

材料的结构和热力学参数分别用 X 射线衍射 (XRD, EMPYREAN) 和差示扫描量热法 (DSC, STA449F3) 进行表征。其中, XRD 采用铜靶, 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 步长为 0.0143° 。DSC 采用高纯 N_2 保护, 加热速率为 10 K/min 。

电化学测试样的尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 将工作面用砂纸打磨后抛光至镜面。试样分别用去离子水和乙醇清洗并干燥, 然后将铜线用导电胶连接到工作面的背面并用石蜡密封非工作面, 制成实验所需的工作电极。

采用质量分数为 3.5% NaCl 溶液测试非晶合金在 Cl 环境中的耐腐蚀性。溶液采用分析纯化学试剂和去离子水配制, 电化学测试仪为普林斯顿电化学工作站 (VERSASTAT 3F)。电化学测试采用传统的三电极体系, 工作电极为非晶合金试样, 参比电极为 Ag/AgCl, 对电极为铂电极。将试样放入溶液测量 3600 s 的开路电位, 待开路电位稳定 1 h 后测量电化学阻抗谱 (EIS) 和极化曲线 (Tafel)。电化学阻抗谱测量的频率为 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$, 扰动电位为 10 mV 。动电位极化曲线测量从阴极扫描到阳极, 极化电位范围为 $-0.8 \sim -0.1\text{ V}$ (相对于 Ag/AgCl), 扫描速率为 1 mV/s 。

利用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5601LV) 对极化前后的样品进行观察, 并通过 X 射线能谱仪 (EDS, AZtecPharma) 分析所选区域内元素的组成和含量。

2 结果与讨论

2.1 非晶合金的结构和热力学表征

图 1 为 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金的 XRD 图谱, 图中衍射角 $2\theta = 30^\circ \sim 50^\circ$ 范围呈现较宽的衍射峰, 在 65° 附近出现次强宽衍射峰, 说明这 2 种材料的晶体结构是非晶态。图 1 的插入图是 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金的 DSC 曲线。

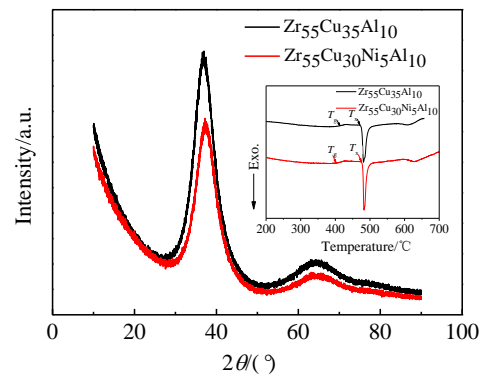


图 1 非晶合金的 XRD 图谱(插图为 DSC 曲线)

Fig.1 XRD patterns of amorphous alloys (the insert figure is DSC curves)

从图中可以观察到在玻璃化转变温度 (T_g) 之前出现一小段放热区, 随着温度升高到玻璃化转变温度之后出现较小的吸热区, 升温到晶化温度 (T_x) 后可以观察到明显的放热现象。同时在 DSC 曲线上存在过冷液相区 ($\Delta T = T_x - T_g$), 其中 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金的 ΔT 分别为 65.34 、 58.27 K , ΔH 分别为 -7.13 、 $-7.22\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 非晶合金的电化学腐蚀

图 2 是 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。从曲线中可以看出 2 种非晶合金的极化曲线形状相似, 阳极区有一段较为平滑的钝化区, 在钝化区内随着电位的增加, 电流密度值变化较为缓慢。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的电流密度值为 $3 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 的电流密度值为 $3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 说明含 Ni 的非晶合金可以明显降低其钝化电流密度, 从而提高了合金的耐蚀性。

表 1 为 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金在 NaCl 溶液中极化曲线拟合获得的自腐蚀电位 (E_{corr})、

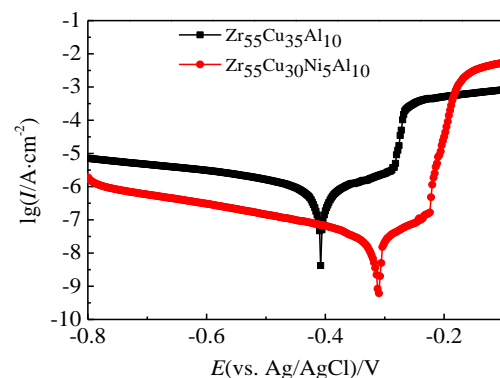


图 2 非晶合金的动电位极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of amorphous alloys

自腐蚀电流密度(I_{corr})和点蚀电位(E_{pit})值。从表中的参数值可以看出, $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金的 E_{corr} 分别为-0.31 和-0.41 V, 说明含 Ni 元素明显提高了非晶合金的热力学稳定性, 非晶合金具有较低的腐蚀倾向。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金的 I_{corr} 分别为 3.02×10^{-8} 和 7.24×10^{-7} A·cm⁻², 说明含 Ni 元素降低了非晶合金的腐蚀速率, 耐蚀性提升了 24 倍。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金的 E_{pit} 分别为-0.23 和-0.29 V, 说明含 Ni 元素明显提高了非晶合金耐点腐蚀的能力。无论在热力学和动力学上 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 相比 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金均具有较好的耐蚀性。表明在 NaCl 溶液中, 含 Ni 元素的 Zr-Cu-Al 系非晶合金具有优异的耐蚀性, Ni 元素可以降低非晶合金的点蚀敏感性。

图 3 为 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金的电化学阻抗(EIS)的 Nyquist 曲线。可见, 2 种合金的 EIS 曲线均呈现一个宽大的容抗弧。容抗弧的半径能够表征电极表面电荷转移过程的难易程度, 即极化电阻。容抗弧半径越大, 电荷转移过程受到的阻碍作用越大, 说明电极表面难被腐蚀, 相反容抗弧半径越小电极表面容易被腐蚀。含 Ni 元素的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的半圆弧半径远比 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 大。表明含 Ni 元素的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中形成的钝化膜更稳定, 保护能力更强。

表 1 非晶合金的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of amorphous alloys

Alloy	E_{corr}/V	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	E_{pit}/V
$Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$	-0.41	7.24×10^{-7}	-0.29
$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$	-0.31	3.02×10^{-8}	-0.23

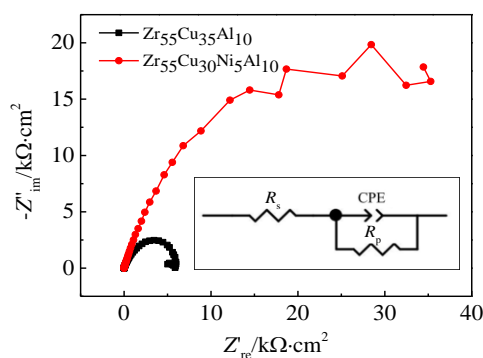


图 3 非晶合金的 Nyquist 曲线 (插图为对应的等效电路图)
Fig.3 Nyquist curves of amorphous alloys (insertion figure is the corresponding equivalent circuit)

图 3 插图为对阻抗数据进行拟合得到的等效电路图。其中 R_s 为溶液电阻, R_p 为极化电阻, CPE 为常相位角元件代替等效电容, 由 Q 和 α 定义, 表达如下:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \quad (1)$$

式中, Z_{CPE} 是 CPE 的阻抗, j 是虚数单位, ω 是角频率, Q 是 CPE 导纳的模, α 是一个扩散效应指数 ($0 \leq \alpha \leq 1$, 若 $\alpha=1$, CPE 则为理想电容)。拟合得到的参数列于表 2。钝化膜的耐蚀性取决于表征钝化膜质量的 R_p , 含 Ni 的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金的 R_p 值较大, 表明钝化膜的保护作用更强, 而 Q 值和 α 值也较大, 说明钝化膜具有更高的致密性^[25,26]。

图 4 为 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中测得的 Bode 图。从图中可以看出 2 种非晶合金的相位角与频率之间的关系曲线形状相似, 在设定的频率范围内都有一个相角峰。在 1~100 Hz 频率范围内, $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金

表 2 等效电路拟合参数值

Table 2 Equivalent circuit fitting parameter values

Alloy	$R_s/\Omega \cdot cm^2$	$CPE-Q/\times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^\alpha$	α	$R_p/\Omega \cdot cm^2$
$Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$	6.75	4.76	0.80	6407.25
$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$	1.70	5.67	0.81	41845.00

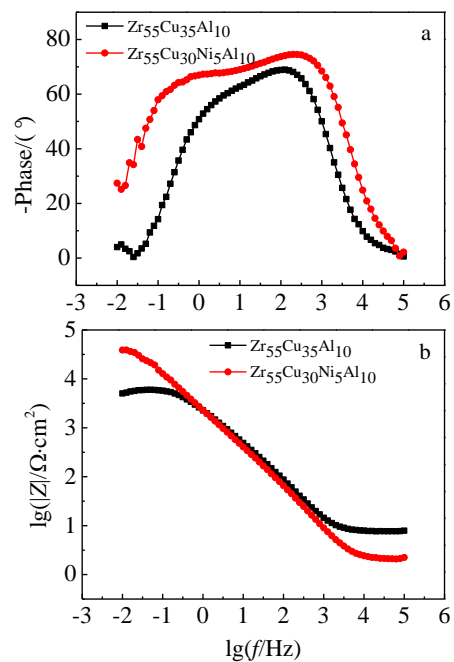


图 4 非晶合金的 Bode 图
Fig.4 Bode curves of amorphous alloys: (a) phase and (b) modulus

的相位角分别约为 70° 和 65° (图 4a)。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金相比 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金其模曲线具有更明显的一段线性变化关系 (图 4b), 显示良好的电容特征。表明钝化膜还没有被完全腐蚀破坏, 具有较大电荷转移电阻, 这与 Nyquist 曲线分析结果相一致, 即含 Ni 元素的 Zr-Cu-Al 系非晶合金在 NaCl 溶液中形成保护能力更强、更稳定的钝化膜。

2.3 非晶合金的微观腐蚀形貌

图 5 为非晶合金腐蚀前后的表面形貌 SEM 照片, 其中图 5a、5b 和 5c、5d 分别为 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金腐蚀前后的形貌。从图 5a 和 5b 中可以看出, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金在腐蚀前样品表面平整光滑, 而极化反应后平整的表面上出现直径大小不一呈圆形的腐蚀坑。大部分腐蚀坑内凹凸不平并有密集分布的呈泡沫状 (或蜂窝状) 的孔洞, 孔洞结构细小, 尺寸较均一, 单一蜂窝孔洞直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 。腐蚀坑周围也分布着泡沫状孔洞, 腐蚀区域比较大, 边缘向外扩展, 呈现出“河流-流动”形貌。部分腐蚀坑内分布微裂纹和片状结构 (图 5b 插图虚线框内)。含 Ni 元素的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金腐蚀后腐蚀区形貌与 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金相似, 呈圆形的腐蚀坑, 坑内是蜂窝状的小孔 (图 5d)。但 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金的腐蚀坑数量较少且腐蚀坑尺寸更小, 呈不连续分布, 而且腐蚀坑周围比较平整光滑没有蜂窝状孔洞。

2.4 非晶合金的腐蚀机理

图 6 和图 7 分别为 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金腐蚀前后的 SEM 形貌及 EDS 元素分布图。从图中发现, 2 种非晶合金在腐蚀前各元素均匀分布, 而发生腐蚀后腐蚀坑中的元素分布发生了显著变化。腐蚀坑中 Zr、Al 元素分布减少, 其中 Zr 元素的减少量最明显, Cu 元素增加 (表 3)。腐蚀坑中出现 O 元素和 Cl 元素, O 元素在腐蚀坑中的裂纹和孔洞区域分布较少, Cl 元素在腐蚀坑中分布均匀。腐蚀前后元素分布变化表明在非晶合金表面形成的钝化膜成分为含氧化合物, 并且 Cl 元素参与了钝化膜的破坏和金属溶解。在 NaCl 溶液中, Zr-Cu-Al 系非晶合金的腐蚀是在 Cl⁻ 作用下合金中的元素选择性溶解, 钝化膜破坏后进一步被腐蚀, 同时 O 元素参与修复部分被破坏的钝化膜。含 Ni 元素的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金腐蚀前后, Ni 元素分布变化不明显, 仍均匀分布在非晶合金中 (图 7), 同时 Zr 元素减少程度弱于 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ (表 3)。表明含 Ni 的 Zr-Cu-Al 系非晶合金能够有效抑制钝化膜的溶解, 从而增加非晶合金的耐腐蚀性能。Ni 元素在腐蚀过程中均匀分布于非晶合金表面, 有效阻止了 Cl⁻ 对钝化膜的破坏作用, 即阻止其在钝化膜晶界或缺陷处的迁移行为, 使 Cl⁻ 不能顺利到达非晶合金表层与金属反应溶解。综合以上结果, 说明 Ni 元素的加入提高了非晶合金中耐腐蚀性能。

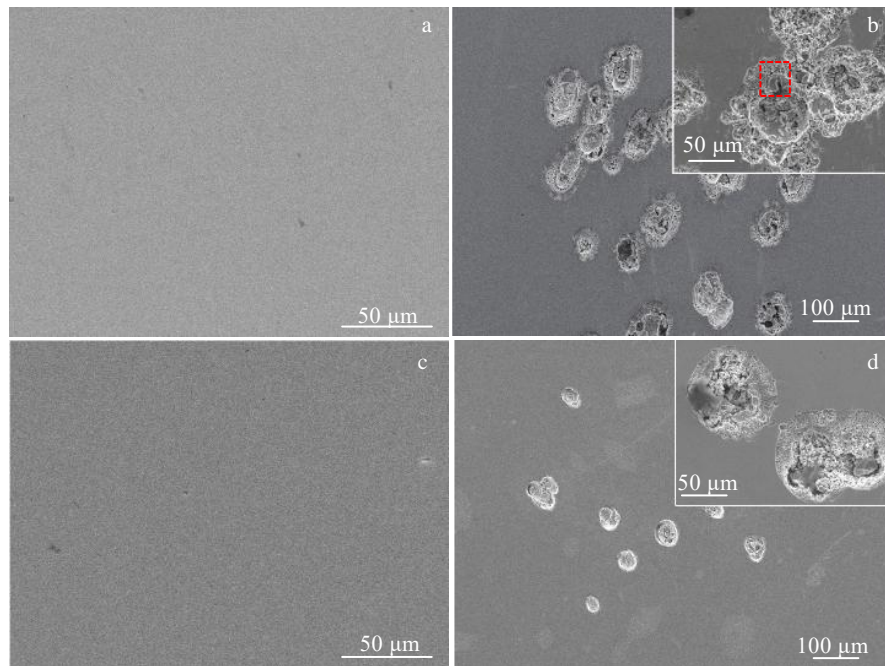


图 5 非晶合金腐蚀前后的表面 SEM 照片

Fig.5 SEM morphologies of $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ (a, b) and $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ (c, d) amorphous alloys before (a, c) and after (b, d) corrosion

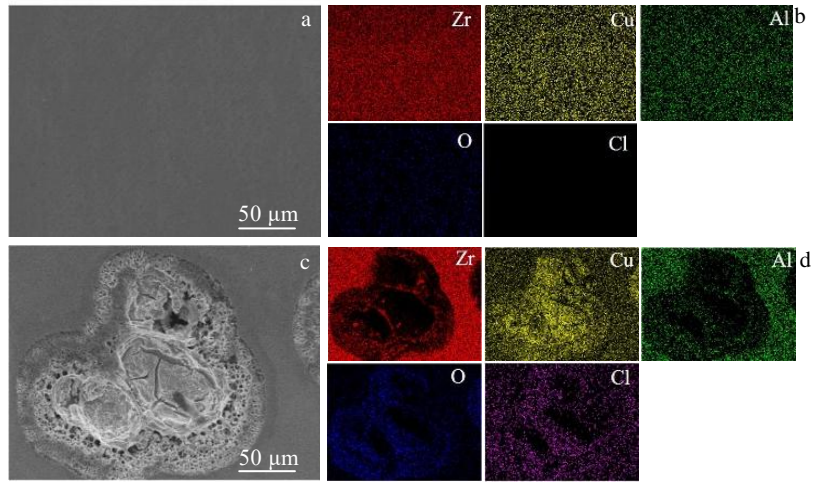


图 6 Zr₅₅Cu₃₅Al₁₀ 非晶合金腐蚀前后形貌及元素分布

Fig.6 SEM morphologies (a, c) and EDS element distribution (b, d) of Zr₅₅Cu₃₅Al₁₀ amorphous alloys before (a, b) and after (c, d) corrosion

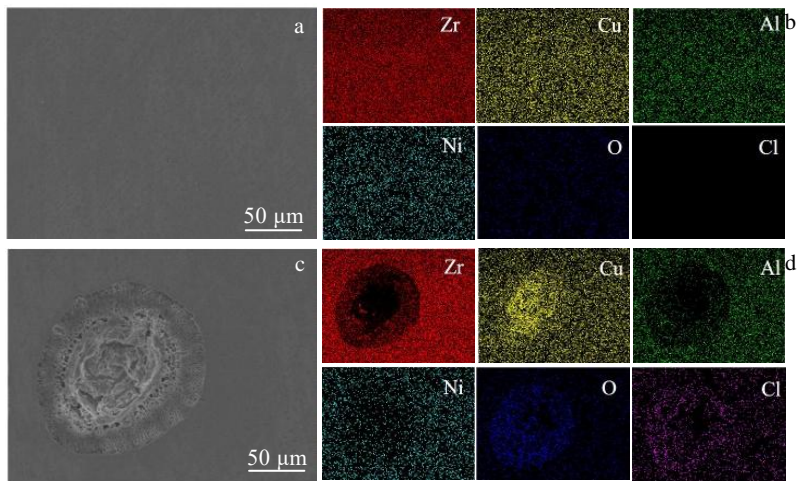


图 7 Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 非晶合金腐蚀前后形貌及元素分布

Fig.7 SEM morphologies (a, c) and EDS element distribution (b, d) of Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ amorphous alloys before (a, b) and after (c, d) corrosion

表 3 非晶合金腐蚀前后元素含量变化

Table 3 Changes of element content for amorphous alloys before and after corrosion (at%)

Element	Zr	Cu	Al	Ni	O	Cl
Zr ₅₅ Cu ₃₅ Al ₁₀ (before)	47.4	35.8	8.9	-	7.9	-
Zr ₅₅ Cu ₃₅ Al ₁₀ (after)	18.5	53.4	7.2	-	17.2	3.7
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀ (before)	50.1	26.0	8.5	4.4	11.0	-
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀ (after)	31.0	35.4	6.7	3.8	21.1	2.0

图 8 为非晶合金在 NaCl 溶液中发生电化学腐蚀的示意图。在 3.5% NaCl 溶液中，非晶合金在极化过程中形成钝化膜，该钝化膜为很薄的金属含氧化合物^[16,27]。非晶合金表面形成的钝化膜存在缺陷，如钝化膜局部结构疏松，Cl⁻可以直接渗透到非晶合金表面

与金属发生作用，从而溶解非晶合金。同时，Cl⁻沿钝化膜晶界迁移，在迁移过程中对表面钝化膜局部溶解减薄，直至到达钝化膜/金属界面与金属作用导致钝化膜开裂甚至脱落，金属溶解。

在 NaCl 溶液与钝化膜界面处，吸附到钝化膜表面的 Cl⁻与钝化膜生成结合强度较低的 MeCl(或 MeO(H)Cl)络合物^[27]，含 Cl⁻络合物局部不断溶解。在钝化膜溶解处 OH⁻的吸附量很少，致使钝化膜再生受阻，使钝化膜不断减薄。在钝化膜减薄处 Cl⁻沿缺陷迁移的速度加快，部分 Cl⁻优先通过薄膜缺陷到达非晶合金表面与金属产生反应生成含氯颗粒。含氯颗粒不断长大，在钝化膜与金属间产生应力，由于钝化膜晶粒间的结合强度小于金属原子的^[27]，使钝化膜一侧破裂，形成裂纹，甚至剥落。综上所述，在极化作用下

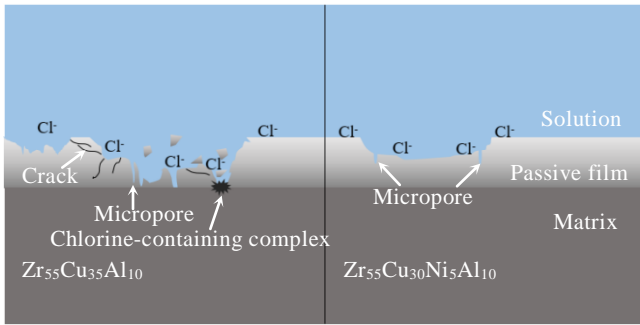


图 8 非晶合金的腐蚀机制示意图

Fig.8 Corrosion mechanism of amorphous alloys

$Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金形成的钝化膜不致密, 形成大量连续腐蚀坑, 坑内布满泡沫状孔洞甚至裂纹(图 6c), Cl^- 对钝化膜的局部减薄和钝化膜/非晶合金界面含 Cl^- 颗粒物产生的应力作用致使非晶合金表面钝化膜破裂。钝化膜破裂后, 大量的 Cl^- 直接与金属接触发生作用, 使金属溶解, 从而耐腐蚀性能大大降低。含 Ni 的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金形成的钝化膜较致密, 腐蚀坑孤立分布, 坑内仅观察到泡沫状孔洞, 无裂纹产生(图 7c), Cl^- 对钝化膜的局部减薄, 腐蚀缓慢。

在 Cl^- 的作用下钝化膜被破坏, 腐蚀坑内不同元素原子间形成了微电池, 有原电池反应产生。其中 Cu 做了原电池反应的阴极, 而 Zr (Al) 做了原电池的阳极, 从而导致 Zr 不断溶解, Cu 不断积累。同时在腐蚀坑中出现 O 的积累, 说明在腐蚀过程中钝化膜有修复再生, 但再生速度小于溶解速度。添加 Ni 的 Zr-Cu-Al 系 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金, 在 NaCl 溶液中会形成含 Ni 的钝化膜(氧化物)。该钝化膜较致密, 与 Cl^- 的反应较缓慢, 从而有效减缓了 Cl^- 对钝化膜的局部减薄以及沿晶界等缺陷的迁移过程, 阻止了裂纹的产生。同时, Ni 与 Cu 的原电池电势较 Zr 与 Cu 的低, 从而降低了非晶合金元素的溶解速度。

3 结 论

1) 在 NaCl 溶液中, 相比 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 非晶合金, 含 Ni 的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金具有较低的钝化电流密度、腐蚀电流密度和较正的腐蚀电位、点蚀电位以及较大的电化学极化阻抗, 表现出良好的耐腐蚀性能。

2) Zr-Cu-Al 系非晶合金在 NaCl 溶液中发生点蚀, 腐蚀坑呈圆形, 坑内布满泡沫状孔洞。 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 腐蚀坑连续分布, 周围也分布着泡沫状孔洞, 腐蚀区域比较大且边缘向外扩展, 部分腐蚀坑内分布有微裂纹。含 Ni 元素的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 腐蚀坑数量较少且腐蚀坑尺寸更小, 呈不连续分布, 腐蚀坑内无裂纹, 周围比

较平整光滑。

3) Zr-Cu-Al 系非晶合金在 NaCl 溶液中合金元素选择性溶解。腐蚀坑内不同元素原子间形成了微电池, Zr 为阳极 Cu 为阴极, 从而导致 Zr 溶解 Cu 积累。Ni 元素对 Zr-Cu-Al 系非晶合金具有抑制元素溶解速度的作用, 从而增加非晶合金的耐腐蚀性能。

4) Zr-Cu-Al 系非晶合金的钝化膜存在缺陷, 如钝化膜局部结构疏松, Cl^- 可以直接渗透到非晶合金表面, 从而局部溶解非晶合金。同时, Cl^- 沿钝化膜晶界迁移, 在迁移过程中对表面钝化膜局部溶解减薄, 直至到达钝化膜/非晶合金界面导致钝化膜开裂甚至脱落。含 Ni 的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金形成的钝化膜较致密, Cl^- 对钝化膜局部减薄, 腐蚀缓慢。

参考文献 References

- [1] Kronmuller H. *Journal of Applied Physics*[J], 1981, 52(3): 1859
- [2] Luborsky F E. *Amorphous Metallic Alloys*[M]. USA: American Institute of Physics Soviet Physics Uspekhi, 1983: 33
- [3] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M *et al. Progress in Materials Science*[J], 2019, 104: 250
- [4] Schuh Christopher A, Hufnagel Todd C, Ramamurty Upadrastra. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(12): 4067
- [5] Schroers J, Kumar G, Hodges T M *et al. Biomedical Materials and Devices*[J], 2009, 61(9): 21
- [6] Wang W H, Dong C. *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2004, 44(2-3): 45
- [7] Telford M. *Materials Today*[J], 2004, 7(3): 36
- [8] Li H F, Zheng Y F. *Acta Bio Materialia*[J], 2016, 36: 1
- [9] Verma Chandrabhan, Ebenso Eno E, Qurashi M A. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2017, 248: 927
- [10] Traverso Pierluigi, Canepa Elisa. *Ocean Engineering*[J], 2014, 87: 10
- [11] Jiang Feng(江 峰), Hu Zhuangqi(胡壮麒), Zhang Qingsheng(张庆生) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2002, 38(7): 765
- [12] Guo S F, Zhang H J, Liu Z *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2012, 24: 39
- [13] Zhang Y, Yan L, Zhao X *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 496: 18
- [14] Bijalwan P, Kumar A, Nayak S K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 796: 47
- [15] Tauseef A, Tariq N H, Akhter J I *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2010, 489(2): 596
- [16] Zander D, Heisterkamp B, Gallino I. *Journal of Alloys &*

- Compounds*[J], 2007, 434-435: 234
- [17] Peter W H, Buchanan R A, Liu C T *et al. Intermetallics*[J], 2002, 10(11-12): 1157
- [18] Gebert A, Buchholz K, Leonhard A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 267(2): 294
- [19] Li Y, Xu J. *Corrosion Science*[J], 2017, 128: 73
- [20] Wang B, Xu K K, Shi X H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 770: 679
- [21] Pi Jinhong(皮锦红), Pan Ye(潘 冶), Wu Jili(吴继礼) *et al. Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 32
- [22] Mondal K, Murty B S, Chatterjee U K. *Corrosion Science*[J], 2006, 48(8): 2212
- [23] Kawashima A, Ohmura K, Yokoyama Y *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(9): 2778
- [24] Qiu Z, Li Z, Fu H *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 46: 33
- [25] Yu L, Tang J, Wang H *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 150: 42
- [26] Bolat G, Izquierdo J, Mareci D *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 106: 432
- [27] Marcus P, Maurice V, Strehblow H H. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(9): 2698
- [22] Mondal K, Murty B S, Chatterjee U K. *Corrosion Science*[J],

Effect of Ni on Corrosion Behavior of Zr-Cu-Al Amorphous Alloys in NaCl Solution

Gan Youyi^{1,2}, Liu Hao², Li Guang^{1,3}, Shi Yu¹, Ma Lifeng³, Zhao Yanchun¹, Liu Ming³, Zhang Jianbin¹

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

(2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(3. State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The effect of Ni on the electrochemical corrosion behavior of Zr-Cu-Al amorphous alloys in 3.5% NaCl neutral solution was investigated by potentiometric polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ amorphous alloy containing Ni element has better corrosion resistance than $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ amorphous alloy in NaCl solution. The Zr-Cu-Al amorphous alloys generate pitting corrosion in NaCl solution, and the circular corrosion pit is filled with foam-like holes. Compared with the elemental distribution of Zr-Cu-Al amorphous alloys before and after corrosion, the alloying elements are selectively dissolved because of Cl^- . Amorphous alloys containing Ni elements form a dense passivation film, which inhibits the selective dissolution of metal elements, thereby improving corrosion resistance. The results can provide reference for the composition design and application of Cl^- resistant amorphous alloys.

Key words: amorphous alloys; electrochemical test; chloride ion; pitting corrosion; corrosion pit morphology

Corresponding author: Li Guang, Ph. D., Associate Researcher, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976702, E-mail: liguang@lut.edu.cn