



热处理和深冷循环处理对 Zr 基块体非晶合金结构和性能的影响

赵珍祥^{1,2}, 李春燕^{1,2}, 李新玲¹, 寇生中^{1,2}

(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, 兰州 730050;
2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050)

摘要: 采用 X 射线衍射分析仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、万能力学试验机、扫描电子显微镜(SEM)及电化学工作站等研究退火以及深冷循环处理对 Zr 基块体非晶结构和性能的影响。结果表明: 经玻璃转变温度 T_g 及以下温度退火处理后的试样呈非晶态。随着退火时间的延长, 合金试样热稳定性减弱、耐腐蚀性逐渐增强、压缩塑性呈现先增强后减弱趋势, 在 500 K($0.6T_g$)保温 30 min 时塑性应变 ϵ_p 达 16.44%。退火态 ($0.6T_g$, 保温 30 min)合金试样经深冷循环处理后仍呈非晶态。随着循环次数的增加, 合金试样热稳定性增强、耐腐蚀性逐渐增强、压缩塑性逐渐优化, 当循环 90 次时塑性应变 ϵ_p 达 19.05%。综上所述可知, 适当的退火处理工艺与深冷循环处理可以有效地提升 Zr 基块体非晶合金性能。

关键词: Zr 基块体非晶合金; 退火处理; 深冷循环处理; 原子结构; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2185-13

中图分类号: TG139

文献标志码: A

引文格式: 赵珍祥, 李春燕, 李新玲, 等. 热处理和深冷循环处理对 Zr 基块体非晶合金结构和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2185–2197. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39779

ZHAO Zhen-xiang, LI Chun-yan, LI Xin-ling, et al. Effect of heat treatment and cryogenic thermal cycles on structure and properties of Zr-based bulk amorphous alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2185–2197. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39779

非晶合金 (Amorphous alloy) 也称金属玻璃 (Metallic glass), 它与晶态合金的不同之处在于原子结构呈短程有序、长程无序的特点, 其原子堆垛结构在三维空间中呈拓扑无序状态^[1]。因其独特的结构, 非晶合金具有一系列明显优于传统晶态合金的力学、物理和化学性能^[2], 如高强度 (>1500 MPa)、高弹性 (弹性极限 $>2\%$)、高韧性 ($K_q > 100$ MPa·m^{1/2})、优良的耐腐蚀性能 (在 Cl-1 环境中的腐蚀性能为不锈钢的 100 倍以上) 和优良的软磁性能 (铁损为硅钢的 1/4)^[3-4]。非晶合金在新能源汽车领域、生物医学领域、涂层防护领域、航空航天领域、催化剂领域都有着巨大的应用潜力。然而, 非晶合金的性能稳定性即可靠性是决定非晶合金能否走向广泛应用

的关键, 也是企业关注的焦点之一。为此, 学者们如何在保持非晶合金的性能稳定性及进一步提升非晶合金的性能方面等展开了研究。

BIAN^[5]将 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶合金在 400 °C 短时间保温后, 压缩强度基本没变, 塑性略有降低。同一温度, 增加退火保温时间后, 合金试样内部的晶体相分数呈增高趋势, 伴随着强度的逐渐增加和塑性的逐渐较小, 直到无塑性, 他认为材料强度上升塑性下降的原因是晶体相的弥散析出。TAO 等^[6]研究发现, 对于 $Fe_{60}Cu_8Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$ 块体非晶合金而言, 过冷液相区的长时间退火会显著降低试样的硬度和断裂强度。JUN 等^[7]分别在 T_g 温度以下以及在 T_g 和 T_x 温度之间对同一合金体系、

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

收稿日期: 2020-09-24; 修订日期: 2020-11-20

通信作者: 李春燕, 教授, 博士; 电话: 0931-2976378; E-mail: licywz@163.com

不同各组元含量的 Ti-Zr-Be-Cu 体系块体非晶合金进行退火,结果显示退火态试样的力学性能和合金体系各组元含量密切相关,且退火温度以及退火保温时间对退火态样品的力学性能有十分重要的影响。YU 等^[8]对不同过热度的 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 块体非晶合金进行低、高温弛豫退火得知,退火态试样原子结构未发生晶化,断裂强度和维氏硬度提高但塑性下降。 TSAI 等^[9]对 $(\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Ag}_8\text{Al}_8)_{99.5}\text{Si}_{0.5}$ 块体非晶合金试样进行晶化处理,发现试样大的晶化分数对应较好的塑性,小晶化分数则表现为无塑性,此结果被认为是晶体相的分布不均匀导致的。同时,退火也可以使得非晶合金回春^[10],例如: SAIDA 等^[11]在对不同合金成分进行实验和模拟研究的基础上,采用简单的退火过程研究了非晶合金结构回春问题。提出退火温度相关参数 T_a/T_g , 并指出 $T_a/T_g \geq 1.2$ 是非晶合金能够发生结构回春的必须条件,其中 T_a 表示退火处理设定温度。相关研究表明,低于玻璃转变温度的弛豫退火也可以改善非晶合金的塑性^[12]。

深冷循环处理(Cryogenic thermal cycles, CTC)是指将非晶合金深冷后恢复到室温再深冷的一种方法。SONG 等^[13]研究了深冷循环处理对 $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ 块体非晶合金的影响,结果表明,随着循环次数的增加,非晶合金的塑性得到一定的改善,并且指出塑性提升的原因是深冷循环处理后合金试样内部缺陷密度的增加和缺陷体积的减小。因为快速冷却的缘故使得非晶合金内部原子结构具有内液态特征,处于相对较高的势能状态,通过退火等条件使得非晶合金由较高势能向更低势能转变,这个过程被称之为结构弛豫^[14-15],相反,如果势能向更高的势能状态转变,则称之为结构回春^[16-17]。KANG 等^[18]对在 $0.9T_g$ 温度退火后的 $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{38}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 试样进行沸水(373 K)到液氮(77 K)温度之间的深冷循环处理,发现结构的回春程度和合金的初始结构(如局部原子堆积、残余应力和结构不均匀性)有很大的关系, $0.9T_g$ 温度下退火 20 h 的试样呈现出极大的回春程度。GUO 等^[19]研究了 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金在深冷循环处理后组织和力学性能的变化,发现深冷循环处理前后合金结构整体都保持非晶结构,但深冷循环处理过后的合金呈现更低的密度和更高的弛豫焓,表现出一种回春行为。文章中指出,深冷循环处理引入了过量的自

由体积,这是非晶合金结构回春的主要原因。

独特的原子结构使得非晶合金不存在晶体材料化学腐蚀过程中的激活点,也不会形成电化学腐蚀过程中的原电池,因此非晶合金具有优异的耐腐蚀性能。关于退火处理对非晶合金耐腐蚀性能的影响的相关报道较少^[20-21],其具体影响机理也尚无定论。ZHOU 等^[20]研究发现 573 K 退火 30 min 和 60 min 显著提高了 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Fe}_{10}\text{Al}_{7.5}$ 的耐点蚀性;JI 等^[21]研究发现 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金在不同温度保温 120 min 退火处理后合金耐腐蚀性能降低;SHAO^[22]研究发现 Mg-1.5Zn-0.15Gd 合金深冷处理后其腐蚀电流密度较原始态增加了 122%;JIN 等^[23]研究发现,深冷处理可以提高 Fe 基非晶涂层的耐腐蚀性能。所以进一步研究退火处理以及深冷循环处理对 Zr 基块体非晶合金耐腐蚀性能的影响很有必要。

本课题组开发了 Zr-Cu-Ni-Al-Er 非晶合金体系,优化出具有良好室温压缩塑性和高强度的 $(\text{Zr}_{0.6336}\text{Cu}_{0.1452}\text{Ni}_{0.1012}\text{Al}_{0.12})_{97.4}\text{Er}_{2.6}$ 非晶合金成分^[24-26]。本文在课题组前期研究基础之上,系统研究了热处理以及深冷循环处理对不同状态 $(\text{Zr}_{0.6336}\text{Cu}_{0.1452}\text{Ni}_{0.1012}\text{Al}_{0.12})_{97.4}\text{Er}_{2.6}$ 块体非晶合金结构和性能的影响。该研究为保持非晶合金的结构和性能稳定以及进一步提升其性能奠定了一定的理论基础,对促进 Zr 基块体非晶合金的广泛应用具有重要意义。

1 实验

将金属块体原材料 Zr(99.95%, 质量分数), Cu(99.99%), Ni(99.95%), Al(99.99%), Er(99.99%) 用线切割机切成小块,然后超声清洗干净,按照 $(\text{Zr}_{0.6336}\text{Cu}_{0.1452}\text{Ni}_{0.1012}\text{Al}_{0.12})_{97.4}\text{Er}_{2.6}$ (摩尔分数,%)配料,配料精度控制在 ± 0.002 g。将配制好的原材料置于铜坩埚中利用电磁感应熔炼法在 99.9%高纯 Ar 保护气氛下熔炼成母合金锭,母合金锭反复熔炼 3 次,确保合金元素混合均匀。利用铜模吸铸法快速冷却成形,得到直径 3 mm×6 mm 的棒状试样。

将吸铸成形的直径 3 mm 的棒状试样利用金刚石切片机切割成不同高度的试样,然后分别做以下处理:1) 将各试样(试样置于坩埚中,用氧化镁粉包裹压紧以隔绝空气)置于温度为 500 K($0.6T_g$, 铸态试样玻璃转变温度 T_g 为 652 K)的热处理炉中分

别保温 10、30、50 min 后取出, 得到不同保温时间的退火态样品; 2) 将在 500 K 保温 30 min 后的退火态试样置于液氮中保温 1 min, 然后快速取出, 用电吹风冷风挡吹 1 min 至室温, 如此为一次深冷循环处理过程。对退火态试样在 77 K 至室温之间依次深冷循环处理 30、60、90 次。

采用 X 射线衍射仪(D/max-2400)分析合金试样的结构, 扫描角度范围为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描速度为 $4^{\circ}/\text{min}$, 采用 Cu 靶 K_{α} 辐射, 步长为 0.01° 。采用 Netzsch STA-449C 同步热分析仪对各状态合金试样进行热分析, 测定试样特征温度。利用 Origin 软件对合金晶化放热峰积分得到晶化放热焓值, 以此来研究不同状态下合金的非晶形成能力和热稳定性的变化规律。选用 WDW-100D 型万能力学试验机表征试样宏观力学性能。选用 Quanta FEG450 和 JSM-6700 两种型号的扫描电子显微镜, 用于观察块体非晶合金断裂后的断面、剪切带形貌。本实验中利用电化学工作站(型号 CHI660E C19686, 上海华辰仪器有限公司产)测试合金试样的腐蚀性能, 试样为工作电极, 参比电极为饱和甘汞电机(SCE), 辅助电极为 Pt 片, 腐蚀液选用自制的 298 K 人工海水^[27], 具体配比如下: 24.53 g/L NaCl, 5.20 g/L MgCl_2 , 4.09 g/L Na_2SO_4 , 1.16 g/L CaCl_2 , 0.659 g/L KCl, 0.201 g/L Na_2HCO_3 , 0.101 g/L KBr, 0.027 g/L H_3BO_3 , 0.025 g/L SrCl_2 , 0.003 g/L NaF, 由分析纯试剂和蒸馏水配置并且用 1 mol/L NaOH 将其 pH 值调至 8.2。

2 结果与讨论

2.1 热处理和深冷循环处理对 Zr 基块体非晶合金结构的影响

采用 X 射线衍射仪分别对铸态试样、500 K 温度状态下分别保温 10、30、50 min 退火态试样, 以及先退火(退火温度 500 K, 保温时间 30 min)后经不同次数深冷循环处理后的试样结构分析, 得到的 XRD 谱如图 1(a)所示。

从图 1(a)可以看出, 各试样均在扫描角度为 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 之间出现非晶合金特有的漫散射峰, 没有晶体特征的尖锐的峰出现, 表明铸态以及通过热处理和深冷循环处理之后的各合金试样均呈现非晶态结构。利用 Origin 软件在 $2\theta\approx 37^{\circ}$ 的非晶峰进行

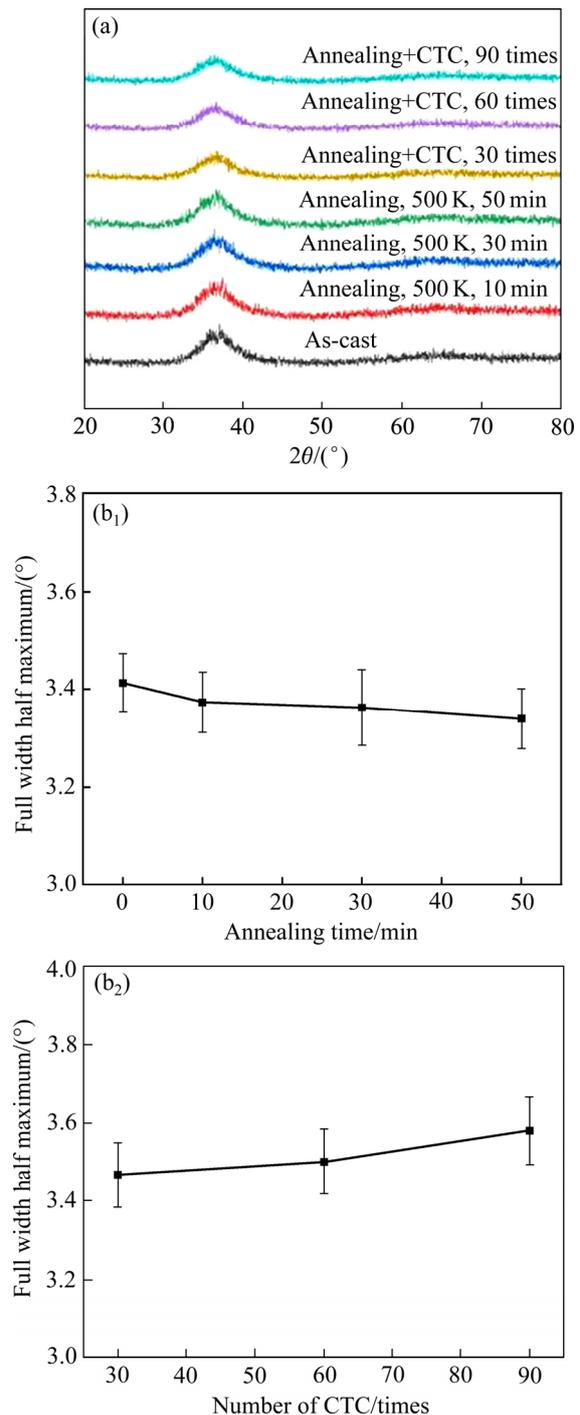


图 1 不同方式处理后试样的 XRD 谱以及铸态试样退火处理后半高宽的变化趋势和退火态试样深冷循环处理后半高宽的变化趋势

Fig. 1 XRD patterns of samples after different treatments(a) and variation trend of full width half maximum of as-cast samples after annealing treatment(b) and variation trend of full width half maximum of annealed samples after CTC (c)

Lorentz 拟合, 可以得到不同处理状态下的半宽高(Full width at half maximum, FWHM)如图 1(b)和(c)

所示,FWHM的变化与非晶合金原子结构的有序度密切相关;FWHM的减小表明非晶合金原子结构趋于有序化,相反则趋于无序化。可以发现在 $0.6T_g$ 下退火时,随着退火时间的延长,FWHM 逐渐减小(见图 1(b)),表明退火处理使得合金原子结构趋于有序化;退火态试样经过深冷循环处理后 FWHM 单调递增(见图 1(c)),说明合金的原子结构更加趋于无序化,表明退火态试样经过深冷循环处理后,发生了结构回春。

非晶合金通过速冷成形,加热过程中存在结构处于亚稳态的过冷液相区,该区域存在大量的自由体积,原子排布疏松,具备液态的结构特征^[28]。热处理过程是向材料输送能量的过程,低于 T_g 时的退火处理使得试样中亚稳态的原子发生短、中程迁移,逐渐向低自由能的相对稳定结构过渡。随着退火时间的延长,越来越多的亚稳态原子发生迁移,使得试样原子结构更加趋于有序化,有序度的上升表明自由体积的减少^[29],试样的内部结构趋于稳定。所以,随着退火时间的延长,FWHM 逐渐减小。总之,低于 T_g 温度的退火处理不会影响非晶合金基体结构的变化,但是会使其原子排列趋于有序化。

相对于铸态试样,退火态试样的自由能较低但仍然处于亚稳态,深冷循环处理过程中,因为温度迅速降低,使得合金内部产生局部应力,局部应力会破坏合金原有的短程序结构,进而使得原有的短程序结构被分解形成更小的化学团簇,短程有序结构范围缩小,所以原子结构向无序化方向转变。此外,温度的骤然降低,温度的突然降低,有助于晶粒的细化,然而,非晶合金中是不存在晶粒的,合金内部原子团簇在低温的作用下,有可能出现了合金元素的偏析现象,成分偏析使得合金元素的微观成分更加均匀,微观结构更加无序^[30]。

2.2 热处理和深冷循环处理对 Zr 基块体非晶合金热稳定性的影响

利用 Netzsch STA-449C 同步热分析仪对各试样进行热力学定量分析,保护气氛为氮气,升温速率为 20 K/min,得到 DSC 曲线如图 2(a),各试样的玻璃化转变温度 T_g 、晶化开始温度 T_x 、过冷液相区 $\Delta T_x(\Delta T_x=T_x-T_g)$ 、固相线温度 T_m 、液相线温度 T_l 等参数见表 1。

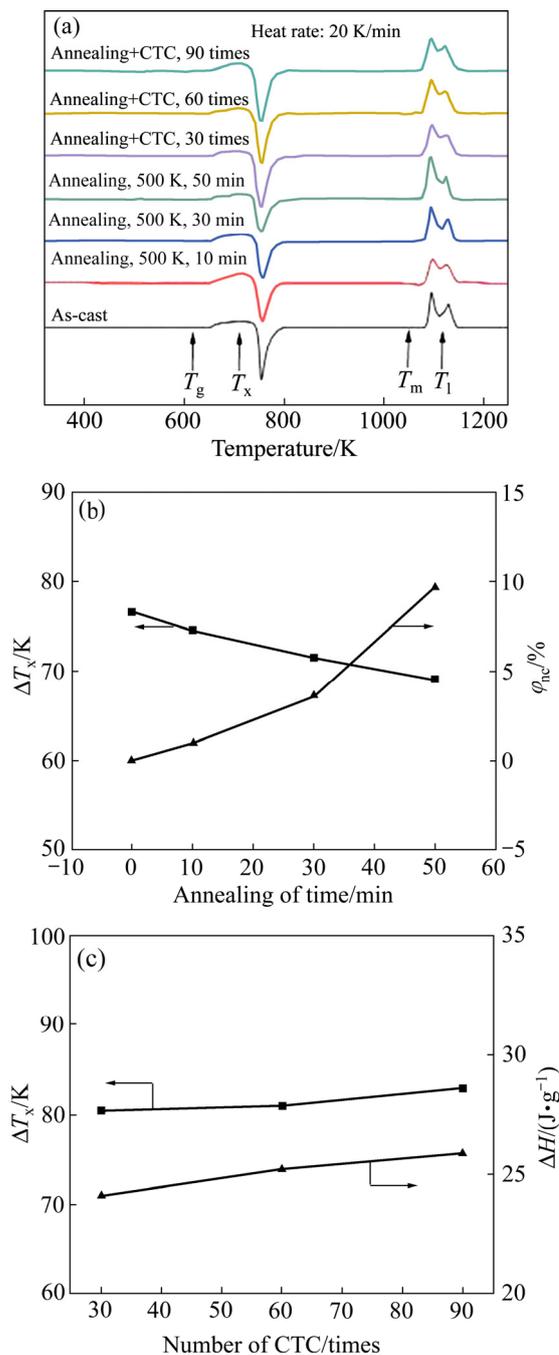


图 2 不同方式处理后试样的 DSC 曲线、过冷液相区 ΔT_x 、晶化体积分数 ϕ_{nc} 与退火处理保温时间之间的关系以及过冷液相区 ΔT_x 、晶化放热焓 ΔH 与深冷循环处理次数之间的关系

Fig. 2 DSC curves of samples after different treatments (a), relationship among ΔT_x in supercooled liquid region, ϕ_{nc} of crystallization volume fraction with holding time of annealing treatment (b) and relationship among ΔT_x in supercooled liquid region, crystallization exothermic enthalpy ΔH with cryogenic cycle treatment times (c)

表 1 不同方式处理后试样的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of samples by different treatments

Different treatment	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_l/K	$\Delta T_x/K$	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$	$\varphi_{nc}/\%$
As-cast	652	730.6	1083.4	1149.4	78.6	21.35	0
Annealing, 500 K, 10 min	656.8	731.3	1081.3	1151.3	74.5	21.15	0.94
Annealing, 500 K, 30 min	659	730.5	1081	1145.5	71.5	20.58	3.61
Annealing, 500 K, 50 min	658.6	727.6	1074.1	1143.6	69	19.28	9.70
Annealing+(CTC, 30 times)	653.3	733.8	1072.3	1154.3	80.5	24.13	—
Annealing+(CTC, 60 times)	651.9	732.9	1070.9	1145.9	81	25.24	—
Annealing+(CTC, 90 times)	651.1	734.1	1074.1	1154.6	83	25.85	—

图 2(a)和表 1 可以看出,随着退火时间的延长,初始结晶温度 T_x 有向低温方向移动的趋势,过冷液相区宽度 ΔT_x 逐渐减小(见图 2(b)),铸态样品的过冷液相区宽度最大为 78.6 K。 ΔT_x 越大,说明合金在更大的温度区间内保持非晶态结构而不被晶化。具体来说,熔体晶核成长的阻力也就越大,即晶核越难长大,所以热稳定性越好,表明退火处理降低了合金的热稳定性。相比于退火态试样,深冷循环处理之后,合金的过冷液相区呈增大趋势(见图 2(c)),从退火态的 71.5 K 增加到深冷循环处理 90 次后的 83 K,表明深冷循环处理能够提高合金的热稳定性。

对不同保温时间退火处理下样品的 DSC 曲线中放热晶化峰积分可以得到晶化产生的放热焓变 ΔH , ZHU 等^[31-32]通过大量的实验总结出了非晶合金晶化焓与晶化体积分数之间的关系为

$$\varphi_{nc} = (\Delta H_{\max} - \Delta H) / \Delta H_{\max} \quad (1)$$

其中: φ_{nc} 为晶化体积分数; ΔH_{\max} 为完全非晶态的晶化焓(本文中取铸态样品的晶化焓); ΔH 为不同保温时间退火处理后试样 DSC 曲线中的晶化焓。各试样的晶化放热焓变 ΔH 、晶化体积分数 φ_{nc} 等参数见表 1。

一般认为,非晶合金的晶化是在初始晶化温度 T_x 以上发生的。然而, T_x 并不是热力学参数,而是加热速率函数,并且与加热速率成正比,因此 T_x 不能单一地作为非晶合金是否发生晶化的标准。结合表 1 数据可知,随着退火时间的延长,晶化放热焓 ΔH 呈减小趋势,晶化体积分数逐渐增大(如图 2(b)所示),实验结果与文献报道一致^[33]。退火过程

是一个热传输的过程,因为退火温度在玻璃转变温度 T_g 以下,对于处于亚稳态的非晶来说,非晶相会在短程、中程范围内提高其有序度,以尽可能降低其自由能。退火诱导合金发生结构弛豫,结构弛豫过程伴随着合金内部自由体积的湮灭。同时,快冷条件下被冻结的原子受热被激活,原子发生了短、中程的快速重排,原子重排过程中又会产生自由体积,所以退火过程中自由体积的变化是这两个过程相互选择的结果。退火之后试样整体呈现非晶结构以及晶化放热焓的减少表明退火态样品处于自由能更低的亚稳态。

2.3 热处理和深冷循环处理对 Zr 基块体非晶合金力学性能的影响

2.3.1 应力-应变曲线分析

图 3(a)所示为试样经不同方式处理后试样的应力-应变曲线。由此可以看出,试样的塑性应变 ε_p (Plastic strain)、抗压强度 σ_{bc} (Compressive strength)以及屈服强度 σ_s (Yield strength)随着退火时间的延续呈现先增大后减少趋势(见图 3(b))。塑性应变 ε_p 从铸态时的 13.41% 增加到退火保温时间为 30 min 时的 16.44%,当退火保温时间为 50 min 时,塑性应变 ε_p 反而下降到 5.25%。同时,随着退火时间的延长,试样的抗压强度 σ_{bc} 呈现先增高后降低的趋势,但退火态试样抗压强度 σ_{bc} 整体高于铸态试样;退火保温时间为 30 min 时,抗压强度 σ_{bc} 最高为 2052.62 MPa,同时也体现出较高的断裂强度 σ_c 。其次,退火态试样经过深冷循环处理后其塑性应变 ε_p 优于退火态试样,也优于铸态试样(见图 3(c))。随着深冷循环处理次数的增加,塑性应变 ε_p 呈现单调

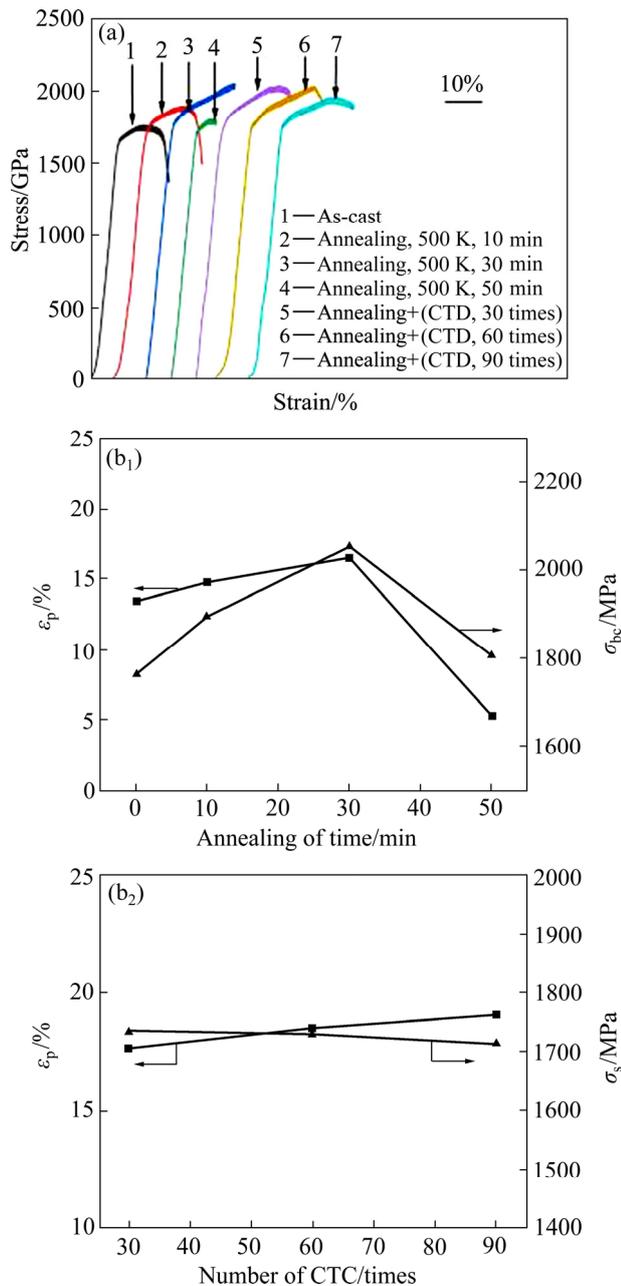


图3 不同方式处理后试样的应力-应变曲线、塑性应变 ϵ_p 以及强度 σ_{bc} 与退火保温时间之间的关系以及塑性应变 ϵ_p 以及屈服强度 σ_s 与深冷循环处理次数之间的关系

Fig. 3 Stress-strain curves of specimens after different treatments(a), relationship between plastic strain ϵ_p and strength σ_{bc} with annealing holding time(b) and relationship between plastic strain ϵ_p , yield strength σ_s with number of cryogenic cycles(c)

递增的趋势(见图 3(a)), 当退火态试样经过 90 次深冷循环处理后塑性应变 ϵ_p 达到 19.05%。并且, 退火态试样经过深冷循环处理后, 其屈服强度 σ_s 和抗

压强度 σ_{bc} 随着深冷循环处理次数的增加单调递减, 分别从退火态的 1739.65 MPa、2052.62 MPa 下降到低温处理循环 90 次状态下的 1713.90 MPa、1956.08 MPa。同时试样的断裂强度也呈逐步下降的趋势。抗压强度 σ_{bc} 、塑性应变 ϵ_p 等力学性能参数列于表 2 中。

控制退火处理的时间可以有效地提升合金的室温压缩性能。过冷熔体在速冷的过程中, 大量自由体积被迅速冻结, 所以铸态试样中含有大量的自由体积。在退火处理的最初阶段, 速冷阶段被冻结的原子热激活, 内部原子迅速重排, 与之对应, 合金内部自由体积迅速的迁移或消失。随着退火时间的延长, 原子重排的速率变缓, 合金内部自由体积的含量也趋于定值。退火过程中自由体积的减少, 使得合金内部缺陷浓度降低, 原子粘滞性增高, 原子间距减小以及原子间作用力增加, 所以退火后的试样表现出高强度。随着退火时间的持续, 合金内部自由体积的进一步减少使得应力作用下周围原子的移动变得困难, 且原子粘滞性进一步增大, 使得原子团簇的流动变得困难, 进而导致裂纹的形核并扩展, 最终发生断裂。所以退火态试样室温塑性呈现先增大后减小的趋势。

前面提到, 退火态试样相比于铸态试样处于能量较低的亚稳态, 合金内部自由体积略低于铸态试样, 由于退火时间较短、退火温度比较低, 退火态合金并未达到完全松弛状态下的稳态, 也就是说退火态合金类似于老化的铸态合金。由 2.2 中节热力学实验得知, 随着深冷循环处理次数的增加, 合金试样的晶化放热焓值(ΔH)逐渐增大, 即表明合金内部非晶相的体积分数随深冷循环处理次数的增加而增大, 其次, 随着深冷循环处理次数的增加, 合金内部原子结构趋于无序化, 即表明合金的内部自由体积逐渐增加^[29], 使得合金宏观表现为塑性应变 ϵ_p 的逐渐增加以及屈服强度 σ_s 的逐渐降低。所以说, 深冷循环处理可以作为一种处理部分性能老化合金的有效方法, 能够使得合金的部分性能得以恢复, 甚至比原有的铸态合金性能还要优异。

2.3.2 退火态试样的压缩断口、剪切带形貌

图 4(a₁)~(d₁)、(a₂)~(d₂)所示分别为合金在保温时间为 0 min、10 min、30 min、50 min 退火处理后

表 2 不同方式处理后试样的力学性能参数

Table 2 Mechanical property parameters of samples by different treatments

Treatment	$\varepsilon_p/\%$	σ_s/MPa	σ_{bc}/MPa	σ_c/MPa
As-cast	13.41	1635.56	1763.27	1379.52
Annealing, 500 K, 10 min	14.67	1702.23	1895.64	1492.12
Annealing, 500 K, 30 min	16.44	1739.65	2052.62	2047.77
Annealing, 500 K, 50 min	5.25	1696.03	1806.89	1800.43
Annealing+(CTC, 30 times)	17.63	1734.32	2037.58	1998.36
Annealing+(CTC, 60 times)	18.49	1731.71	2033.26	1941.57
Annealing+(CTC, 90 times)	19.05	1713.90	1956.08	1898.92

试样的室温压缩后断口形貌以及剪切带 SEM 像。

从图 4(a₁)~(d₁)中可以看出,不同保温时间退火处理后试样的室温压缩断口形貌呈现典型的非晶合金脉络状花样。剪切带行为就像拉力作用下两平行板之间的薄粘性层,变形过程中萌生一系列比较浅的孔洞,剪切带之间的搭桥断裂导致脉络花样的产生^[34],脉络纹的出现体现了非晶合金断裂过程中的局部粘性流动。此外,部分花样有试样断裂瞬间绝热升温致使合金重熔而留下的小液滴即熔滴^[35]出现。图 4(a₁)~(c₁)断口中的脉络纹尺寸依次减小,且分布比较致密,特别如图 4(c₁),对应的试样具有良好的室温压缩塑性,与尺寸较小且致密分布的脉络纹路对应较好的室温压缩塑性的规律相符合。图 4(d₁)所示为退火处理时间 50 min 时的断口形貌,断口中出现了放射状的、不连续的脉络纹,其间还出现了一些平滑区域并且出现了高低不平的层状结构,对应的压缩塑性相对较差;相比于图 4(d₁),图 4(a₁)~(c₁)所示试样都显示较好的塑性。

通常来讲,块体非晶合金的断裂主要由变形过程中形成的剪切带控制。由图 4(a₂)~(d₂)可以看出,不同保温时间退火处理试样的剪切带形貌由与断面接近平行的主剪切带和二次剪切带交互组成。随着保温时间的延长,剪切带的数量逐渐增多,且分布趋于均匀化,剪切带之间的交互作用也越来越复杂,对应的试样的宏观塑性应变 ε_p 分别为 13.41%、14.67%、16.44%。图 4(d₂)表示保温 50 min 退火处理后试样剪切带形貌。可以看到,剪切带的数量少,分布不均匀且交互作用较单一,对应试样宏观塑性应变 ε_p 为 5.25%。图 4 还清晰地展示了在合金试样侧表面上剪切带之间的交叉、分支和阻止的交互作

用现象,这种交互作用可以促使剪切带的进一步增殖,进而提高试样的宏观塑性^[34]。

非晶合金塑性变形过程中剪切带的传播需要一定的自由体积,退火后的试样,自由体积的减小使得单条剪切带的传播变得困难,于是在应力作用下会推动了周围原子的移动,进而产生了多条剪切带,剪切带的增殖有助于合金塑性的提升。

研究表明,块体非晶合金的宏观塑性变形与变形过程中产生的剪切带的数量呈正相关^[36],所以通过增加剪切带的数量,来提高块体非晶合金的宏观塑性也是不错的办法^[37],本实验的实验结果也验证了这一理论。柳延辉^[38]指出,块体非晶合金的变形还要靠另外一种机制,比如剪切带的滑移(见图 4),具体为变形初期,塑性变形的机制以剪切带的增殖为主,剪切带的滑移为辅,当塑性应变达到一定程度之后,塑性变形机制会由剪切带增殖机制过渡到剪切带滑移机制,类似观点有报道^[39]。另外,剪切带之间的距离也是表征块体非晶合金变形行为的有效参数^[40],间距越小,对应更大的变形量,对应于图 4(a₂)~(c₂),剪切带之间的间距都比较小,所以体现优异的压缩塑性。

2.3.3 深冷循环处理后试样的压缩断口、剪切带形貌

图 5 所示分别为深冷循环处理不同次数后试样的室温压缩断口形貌和室温压缩剪切带形貌。

由图 5(a₁)~(c₁)可知,退火态试样经过深冷循环处理后其断裂形貌依旧以脉络状花纹为主,这是材料韧性断裂的特征。随着深冷循环处理次数的增加,脉络状花样呈逐渐减小的趋势,越小越均匀分布的脉络状花样同样也是较好塑型的特征,图 5(a₁)~(c₁)分别对应试样的宏观塑性应变 ε_p

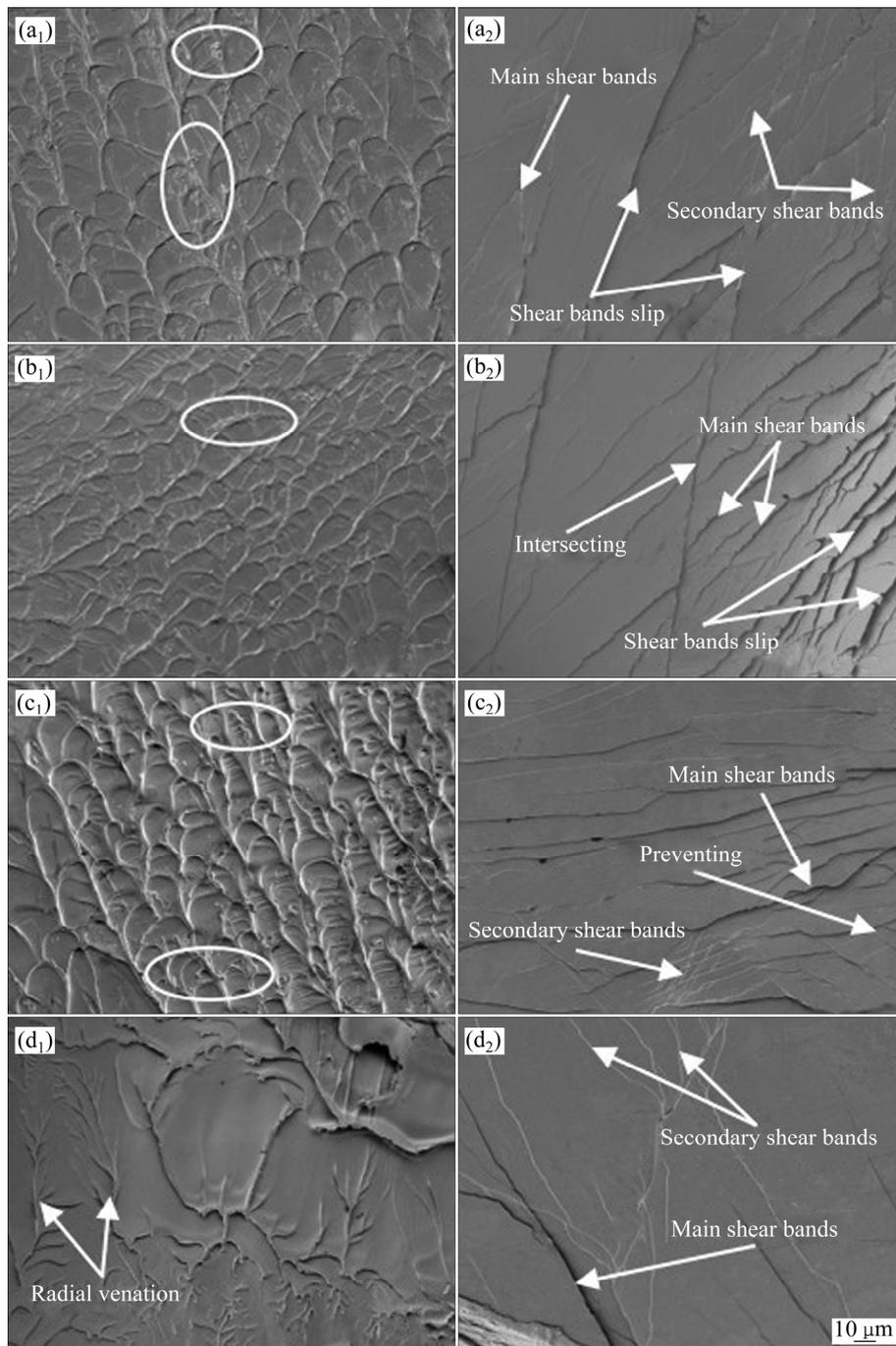


图4 试样压缩断口、剪切带的SEM像

Fig. 4 SEM images of compressive fracture and shear band morphology of samples: (a₁), (b₁), (c₁), (d₁) Compressive fracture morphologies of as cast and annealed specimens at 500 K for 10, 30 and 50 min, respectively; (a₂), (b₂), (c₂), (d₂) Band morphologies of as cast and annealed samples at 500 K for 10, 30 and 50 min, respectively

为 17.63%、18.49%、19.09%。同样，在图中局部区域也观察到了熔滴，这是合金压缩过程中绝热升温的体现。此外，除了脉络状花样以外，还存在类似横条状花样(图 5(a₁)中最明显)，横条状花纹处存在局部应力集中，剪切带在此处无法扩展，不利于

合金试样的宏观变形。

由图 5(a₂)~(c₂)可知，不同深冷循环处理次数试样的断裂面边缘区域和近断裂面边缘区域分布着相对密集的剪切带，深冷循环处理 30 和 60 次的试样(见图 5(a₂)、(b₂))出现了剪切带的滑移现象，主剪

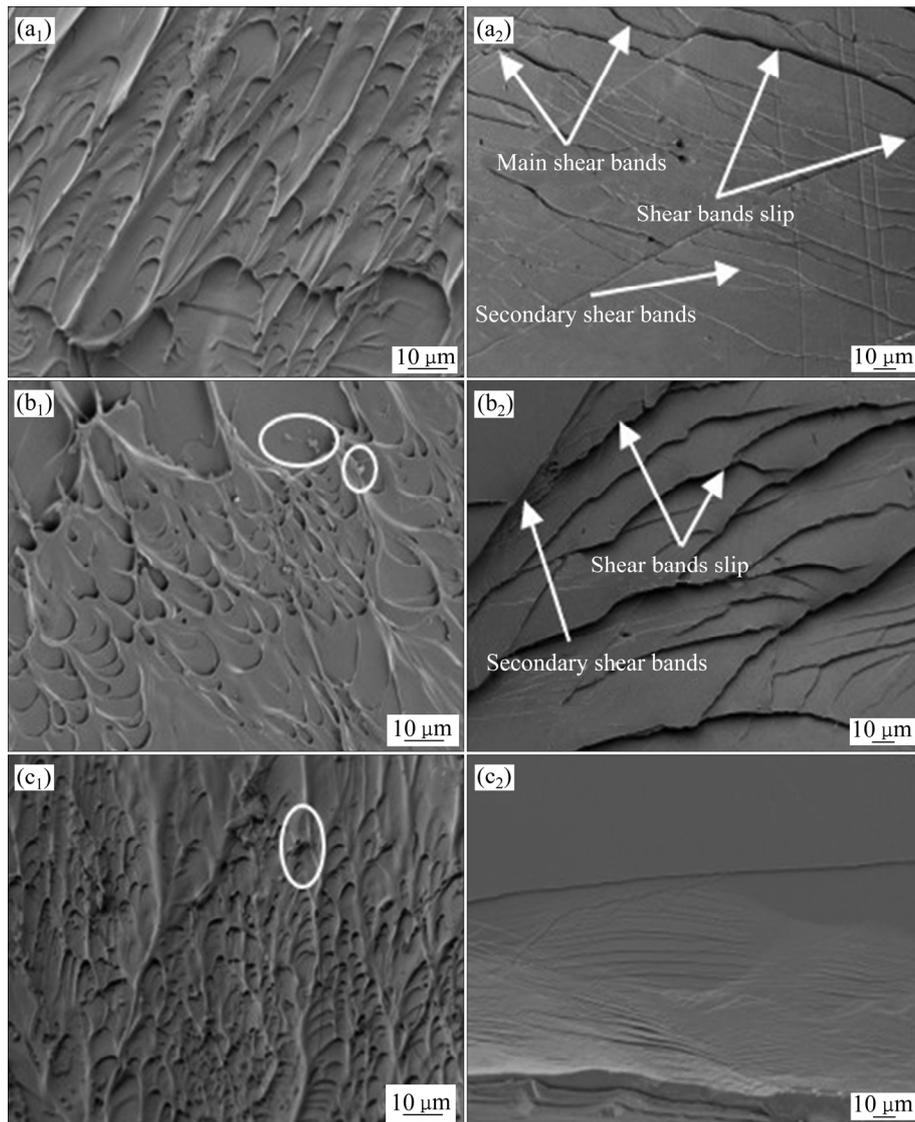


图 5 不同次数深冷循环处理后试样断口、剪切带的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of fracture and shear band of samples after different times of CTC: (a₁), (b₁), (c₁) Fracture morphologies of specimens after cryogenic cycling treatment for 30, 60 and 90 times; (a₂), (b₂), (c₂) Shear band morphologies of samples after cryogenic cycling treatment for 30, 60, 90 times

切带、二次剪切带交互作用较强, 剪切带之间复杂的交互作用都有助于塑性的提升。当深冷循环处理 90 次时(见图 5(c₂)), 在断面附近出现了间距十分小且分布较均匀的剪切带与图 5(c₁)较小的脉络纹花样相对应, 同样也预示着合金内部存在较多且分布均匀的自由体积, 这与前面 2.3.1 节讨论结果相符。深冷循环处理使得合金内部非晶相体积分数增高、自由体积含量上升, 数量多且分布均匀的自由体积更有利于剪切带的增殖, 从而有益于将应变均匀分配到多个剪切带中, 宏观体现为更加均匀的变形,

避免了变形沿着单个剪切带扩展造成的低塑性。因此, 深冷循环处理被认为是一种有效的、可行的、无损的非晶合金再生和塑化的方法。

2.4 热处理和深冷循环处理对 Zr 基块体非晶合金耐腐蚀性能的影响

图 6 所示为利用 CHI660E 电化学工作站测得各试样在模拟人工海水中的 Tafel 曲线。由图 6 可知, 各试样在模拟人工海水中的 Tafel 曲线均体现出较宽的钝化区, 表明铸态以及不同方式处理后的各试

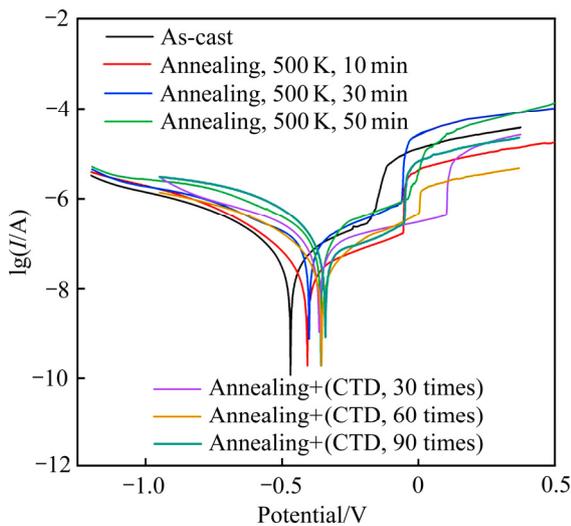


图6 不同方式处理后试样在人工海水中的 Tafel 曲线

Fig. 6 Tafel curves of samples treated by different methods in artificial seawater

样均具有良好的耐腐蚀性能。由 Tafel 直线外推法得到自腐蚀电流密度 J_{corr} ，由 Stern-Geary 方程计算出极化电阻 R_p ^[41]

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 J_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

式中： β_a 和 β_c 分别为阳极和阴极极化的线性部分的斜率。自腐蚀电位 φ_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 、极化电阻 R_p 见表 3。

一般来说，自腐蚀电位越正，合金越难达到腐蚀电位，则合金越不容易发生腐蚀。自腐蚀电流密度 J_{corr} 可以用来说明腐蚀速率的快慢^[42]， R_p 相对越大， J_{corr} 相对越小，说明材料的腐蚀性能越好。结

表3 不同方式处理后试样的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of samples treated by different methods

Specimen state	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
As-cast	-0.441	1.704×10^{-6}	2.254×10^5
Annealing, 500 K, 10 min	-0.435	2.933×10^{-6}	3.116×10^5
Annealing, 500 K, 30 min	-0.401	1.415×10^{-7}	5.684×10^6
Annealing, 500 K, 50 min	-0.358	1.083×10^{-7}	1.048×10^7
Annealing+(CTC, 30 times)	-0.364	1.019×10^{-6}	5.441×10^5
Annealing+(CTC, 60 times)	-0.355	2.955×10^{-8}	4.251×10^7
Annealing+(CTC, 90 times)	-0.341	1.065×10^{-7}	5.556×10^6

合表 3，随着退火处理保温时间的延长，自腐蚀电位 φ_{corr} 向正向移动，自腐蚀电流密度 J_{corr} 呈减小之势，极化电阻 R_p 逐渐增大，即表明各试样的耐腐蚀性能逐渐增强，表明 T_g 温度以下的退火处理可以增强块体非晶合金的耐腐蚀性能。

非晶合金在结构上是单相结构，也不存在晶界、位错等结构缺陷；其次，由于快速冷却，其原子来不及做长程扩散，保持了在液态下的状态，即无化学偏析，不同区域之间也较难产生电位差效应，所以其相较于晶态合金具有优异的耐腐蚀性能。退火处理伴随着结构弛豫的发生，随着退火时间的延长，非晶合金内部自由体积的浓度降低，原子间距逐渐减小，合金结构向有序化转变，原子能量处于更低的状态，致使化学活性很低，所以，试样的耐腐蚀性逐渐增强^[43]。

随着深冷循环处理次数的增加，相对于铸态以及退火态(500 K, 30 min)合金的自腐蚀电位 φ_{corr} 向正向移动， J_{corr} 逐渐减小，极化电阻 R_p 逐渐增大，表明深冷循环处理后试样的耐腐蚀性能逐渐增强。

退火态试样属于半松弛态试样，相对于铸态试样自由能更低。因为温度骤然降低，使得原子之间的动能向势能进行了转化，增强了原子间的结合力。同时，由于材料的热胀冷缩原理，材料在低温条件下体积收缩，原子间距减小，原子间作用力增强，深冷处理结束。温度由 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 恢复到室温的过程中，由于温度升高，材料整体体积变大，使得原子势能又转变为动能；原子势能向动能转变的过程中，原子的移动导致自由体积的产生并使得合金内部结构更加均匀化；自由体积的增加以及合金内

部结构的均匀化有助于其室温塑性的提升, 同时也有利于增强合金的耐腐蚀性能。因此, 深冷循环处理对退火态试样的耐腐蚀性能有增强作用且深冷循环处理次数增多, 耐腐蚀性能越好。

3 结论

1) T_g 温度以下退火处理和深冷循环处理后, 合金仍具有完全非晶合金的结构。退火处理使合金试样原子排布趋于有序化, 而深冷循环处理使得退火态该块体非晶合金的原子排布更加趋于无序化。

2) 随着退火处理时间的增长, 合金过冷液相区 ΔT_x 逐渐减小, 即合金的热稳定性降低; 相反, 当深冷循环处理 90 次时, 合金的过冷液相区宽度 ΔT_x 达 83 K, 高于铸态以及退火态试样, 即深冷循环处理会增强退火态块体合金的热稳定性。

3) T_g 以下温度适当的退火处理(500 K, 保温 10、30 min)可以有效地增强合金的室温力学性能, 随着退火处理时间的增长, 合金的宏观塑性应变 ε_p 呈先增大后减小趋势, 在 $0.6T_g$ 退火处理 30 min 时, 塑性应变 ε_p 达到最高为 16.44%; 深冷循环处理对退火态该块体非晶合金力学性能有显著的提升。深冷循环处理 90 次时其塑性应变 ε_p 达 19.05%, 退火态合金试样的室温压缩屈服强度 σ_s 随深冷循环处理次数的增加单调递减。

4) 随着退火处理时间的增长、深冷循环处理次数的增加, 各试样耐腐蚀性能的逐步增强。

REFERENCES

- [1] WANG Wei-hua. The nature and properties of amorphous matter[J]. Progress in Physics, 2013, 33(5): 177–351.
- [2] KENNEDY D, NORMAN C. What don't we know?[J]. Science, 2005, 309(5731): 75–102.
- [3] GREER A, MA E. Bulk metallic glasses: At the cutting edge of metals research[J]. MRS Bulletin, 2007, 32(8): 611–619.
- [4] INOUE A, TAKEUCHI A. Recent development and application products of bulk glassy alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(6): 2243–2267.
- [5] BIAN Zan. Study on bulk amorphous materials[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2001.
- [6] TAO Ping-jun, YANG Yuan-zheng, ZHAO De-qiang, et al. Effect of isothermal annealing on mechanical properties of $Fe_{60}Co_8Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$ bulk amorphous alloy[J]. Hot Working Process, 2010, 39(14): 1–6.
- [7] JUN H J, LEE K S, KIM C P, et al. Ductility enhancement of a Ti-based bulk metallic glass through annealing treatment below the glass transition temperature[J]. Intermetallics, 2012, 20(1): 47–54.
- [8] YU Peng, KOU Sheng-zhong, ZHAO Yan-chun, et al. Effect of structural relaxation on the microstructure and mechanical properties of $Cu_{36}Zr_{48}Ag_8Al_8$ bulk amorphous alloy[J]. Foundry Equipment and Technology in China, 2012(2): 49–53.
- [9] TSAI P H, WANG S K, JIAN S R, et al. Effect of partial crystallization on mechanical properties of $(Cu_{42}Zr_{42}Al_8Ag_8)_{99.5}Si_{0.5}$ bulk metallic glass[J]. Materials Technology, 2012, 27(1): 43–45.
- [10] KETOV S V, SUN Y H, NACHUM S, et al. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain[J]. Nature, 2015, 524: 200–203.
- [11] SAIDA J J, YAMADA R, WAKEDA M, et al. Thermal rejuvenation in metallic glasses[J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 152–162.
- [12] HU Yong. Microstructure and mechanical behavior of $Zr_{75}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk amorphous alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010.
- [13] SONG Wen-li, MENG Xiao-he, WU Yuan, et al. Improving plasticity of the $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ bulk metallic glass via thermal rejuvenation[J]. Science Bulletin, 2018, 63(13): 840–844.
- [14] SAIDA J, YAMADA R, WAKEDA M. Recovery of less relaxed state in Zr-Al-Ni-Cu bulk metallic glass annealed above glass transition temperature[J]. Applied Physical Letters, 2013, 103(22): 221910–221910-4.
- [15] RAMAMURTY U, LEE M L, BASU J, et al. Embrittlement of a bulk metallic glass due to low-temperature annealing[J]. Scripta Materialia, 2002, 47(2): 107–111.
- [16] TONG Y, DMOWSKI W, YOKOYAMA Y, et al. Recovering compressive plasticity of bulk metallic glasses by high-temperature creep[J]. Scripta Materialia, 2013, 69(8): 570–573.
- [17] TONG Y, IWASHITA T, DMOWSKI W, et al. Structural rejuvenation in bulk metallic glasses[J]. Acta Materialia,

- 2015, 86(36): 240–246.
- [18] KANG S J, CAO Q P, LIU J, et al. Intermediate structural state for maximizing the rejuvenation effect in metallic glass via thermo-cycling treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 795: 493–500.
- [19] GUO Wei, SAIDA J, ZHAO Mi, et al. Thermal rejuvenation of an Mg-based metallic glass[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, 50: 1125–1129.
- [20] ZHOU Min, KIROS H, HUANG Hai-zhi, et al. Improved mechanical properties and pitting corrosion resistance of $Zr_{65}Cu_{17.5}Fe_{10}Al_{7.5}$ bulk metallic glass by isothermal annealing[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 452: 50–56.
- [21] JI Xiu-lin, SHAN Yi-ping, CHEN Yue-yue, et al. Effect of annealing treatment on erosion-corrosion of Zr-based bulk metallic glass in saline-sand slurry[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(6): 2340–2346.
- [22] SHAO Shuang. Effect of cryogenic treatment on the microstructure and mechanical properties of Mg-1.5Zn-0.15Gd alloy[D]. Jiangxi: Nanchang University, 2014.
- [23] JIN Xiao-jun, ZHU Xie-bin, XUE Wei-chang, et al. Effect of cryogenic treatment on microstructure and properties of Fe-based amorphous alloy coating[J]. *Material Protection*, 2019, 52(6): 90–93.
- [24] YIN Jin-feng. Study on deformation of Zr-based amorphous alloys at room temperature and supercooled liquid region[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [25] LI Chun-yan, YIN Jin-feng, DING Juan-qiang, et al. Effect of Er on properties of Zr-based bulk metallic glasses[J]. *Materials Science and Technology*, 2018, 34(15): 1887–1892.
- [26] LI Chun-yan, YIN Jin-feng, WANG Zheng, et al. Study on the size effect of $ZrCuNiAlEr$ bulk metallic glass[J]. *Functional Materials*, 2017, 48(7): 7130–7135.
- [27] DREHMAN A J, GREER A L. Kinetics of crystal nucleation and growth in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ glass[J]. *Acta Metallurgica*, 1984, 32(3): 323–332.
- [28] WANG Da-peng. Research on microstructure and deformation mechanism of annealed Zr based amorphous alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
- [29] XUE Peng. Mechanical behavior of $ZrCuNiAl$ bulk metallic glass[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [30] CUI Xiao-ming. Effect of cryogenic treatment on mechanical properties of amorphous alloy[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2014.
- [31] ZHU Man, LI Jun-jie, YAO Li-juan, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and fragility of $(Cu_{46}Zr_{17}Al_7)_{97}Ti_3$ bulk metallic glass investigated by differential scanning calorimetry[J]. *Thermochemica Acta*, 2013, 565(24): 132–136.
- [32] GLORANT T, GREER A L. Al-based nanocrystalline composites by rapid solidification of Al-Ni-Sm alloys[J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(3): 389–396.
- [33] ZHAO Xiu-yuan. Research on crystallization behavior and properties of $Zr_{57.5}Cu_{27.3}Al_{8.5}Ni_{6.7}$ bulk metallic glass[D]. Changsha: Hunan University, 2015.
- [34] SPAEPEN F. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems[J]. *Acta Metallurgica*, 1975, 23(6): 729–743.
- [35] QIAO J C, PELLETIER J M. Enthalpy relaxation in $Cu_{46}Zr_{45}Al_7Y_2$ and $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ bulk metallic glasses by differential scanning calorimetry (DSC)[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(1): 9–18.
- [36] MA En. Controlling plastic instability[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(1): 7–8.
- [37] JIANG W H, FAN G J, CHOO H, et al. Ductility of a Zr-based bulk-metallic glass with different specimen geometries[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(29/30): 3537–3540.
- [38] LIU Yan-hui. Deformation mechanism and super plasticity of bulk metal glass at room temperature[D]. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [39] HUFNAGEL T C, EL-DEIRY P, VINCI R P. Development of shear band structure during deformation of a $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ bulk metallic glass[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43(12): 1071–1075.
- [40] RAVICHANDRAN G, MOLINARI A. Analysis of shear banding in metallic glasses under bending[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(15): 4087–4095.
- [41] STERN M, GEARY A L. Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1957, 104(1): 56–63.
- [42] CAO Chu-nan. Principle of electrochemical corrosion[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 99.

- [43] ZHANG Zhi-ying, ZHANG Ji-kang, WU Jun-wei, et al. properties of $Zr_{56}Cu_{19}Ni_{11}Al_9Nb_5$ metallic glass[J]. Special Casting and Nonferrous Alloy, 2019, 39(6): 586–591.
Effect of annealing temperature on electrochemical

Effect of heat treatment and cryogenic thermal cycles on structure and properties of Zr-based bulk amorphous alloy

ZHAO Zhen-xiang^{1,2}, LI Chun-yan^{1,2}, LI Xin-ling¹, KOU Sheng-zhong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse 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: The effects of annealing and cryogenic thermal cycles on the structure and properties of Zr-based bulk amorphous alloys were studied by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimeter (DSC), universal mechanical testing machine, scanning electron microscope (SEM) and electrochemical workstation. The results show that the structures of samples after annealed at glass transition temperature (T_g) and below T_g are all amorphous. With the increase of annealing time, the thermal stability of the alloy decreases, the corrosion resistance gradually increases, and the mechanical properties increase first and then decrease. The plastic strain ε_p reaches 16.44% at 500 K ($0.6T_g$) for 30 min. The annealed alloy ($0.6T_g$, holding for 30 min) is still amorphous after cryogenic cycle treatment. With the increase of cycle times, the thermal stability, corrosion resistance and mechanical properties of the alloy samples are improved gradually. The plastic strain ε_p reaches 19.05% after 90 cycles. Generally speaking, proper annealing process and cryogenic cycle treatment conditions can be used as effective methods to improve the properties of the alloy.

Key words: Zr based bulk amorphous alloy; annealing treatment; cryogenic cycling treatment; atomic structure; mechanical property

Foundation item: Projects(51661016, 51861021, 51571105) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-09-24; **Accepted date:** 2020-11-20

Corresponding author: LI Chun-yan; Tel: +86-931-2976378; E-mail: licywz@163.com

(编辑 龙怀中)