文章编号:1004-0609(2011)05-1074-06

高压处理对 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶合金 显微组织和腐蚀行为的影响

万小军^{1,2},王锋华²,林建国²

(1. 湖南城市学院 物理与电信工程系, 益阳 413000; 2. 湘潭大学 材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

摘 要:采用电弧熔炼铜模吸铸法制备 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶合金,在室温下对该非晶合金进行高压处理(压 力为 3~5 GPa),研究高压处理对非晶合金显微组织的影响;并对非晶合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学性能进行 测试。结果表明:室温下的高压处理使该非晶合金发生结构驰豫,从而导致其玻璃转变温度、第一晶化温度及驰 豫激活体积发生改变;高压处理后,非晶合金的自腐蚀电位增加,自腐蚀电流密度减小,临界点蚀电位下降,因 此,高压处理提高该了非晶合金的抗均匀腐蚀能力,但降低了其抗点蚀的能力。 关键词:非晶合金;高压处理;电化学腐蚀

中图分类号:TG146.4 文献标志码:A

Effects of high pressure treatment on microstructure and corrosion behavior of La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} amorphous alloy

WAN Xiao-jun^{1, 2}, WANG Feng-hua², LIN Jian-guo²

Department of Physics and Telecommunication Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;
 Faculty of Material and Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The $La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3}$ amorphous alloy was prepared by the injection of liquid alloy into a copper mould. The alloy was treated under high pressures in the range of 3.0–5.0 GPa at room temperature, and the effects of the high pressure treatment on the microstructure of alloys were investigated. The corrosion behavior of the alloy electrolyte was measured in 3.5% NaCl by the electrochemical method. The results indicate that the high pressure treatment at room temperature causes the structural relaxation of alloy, which results in the changes of the glass transition temperature, the first crystallization temperature and the relaxation activation volume of the alloy. Compared with the as-cast alloy, the alloy treated by high pressure exhibits high self-corrosion potential, low self-corrosion current and low critical pitting potential. This implies that high pressure treatment promotes the uniform corrosion resistance, but deteriorates the pitting resistance of the alloy.

Key words: amorphous alloy; high pressure treatment; electrochemical corrosion

非晶合金具有优异的力学性能,独特的物理和化 学性能,已成为当今材料领域的研究热点之一^[1-2]。非 晶合金在结构上没有晶界、位错及相界面等结构缺陷, 同时其化学成分均匀,这些特征使其具有良好的抗腐 蚀性能^[3-4]。近些年来,人们对于非晶的腐蚀机理以及 影响因素进行了大量研究,研究结果认为,非晶优异 的抗腐蚀性能不仅与非晶的结构有着密切的关系^[5], 而且与合金成分有关,在合金中增加某些组元可能形成一种更好的保护膜^[6-7],或者改变在局部位置腐蚀的动力学^[8]。非晶合金是一种非平衡态材料,当外界给予合金一定的热激活能,非晶合金会向其平衡态--晶态合金转变,形成纳米晶组织。外界压力作为一个重要的热力学参数,对非晶组织的转变起着重要的作用。已有的研究结果表明^[9-10],在一定温度下,对非晶合

基金项目:湖南省科技计划资助项目(2010FJ3132)

收稿日期: 2010-11-30;修订日期: 2011-03-10

通信作者:万小军,副教授;电话:0737-6353128;E-mail:yhqwxj@163.com

金进行高压处理,可以有效地调整非晶合金的原子间 距及原子间作用关系,改变非晶合金的显微组织,从 而影响合金的性能。高压处理会引起非晶合金内部结 构的变化,从而引起抗腐蚀性能的改变。然而,有关 高压处理对非晶合金腐蚀性能影响的研究还未见报 道,因此,本文作者拟在室温下对 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶进行高压处理(压力为 3~5 GPa),研究高压处理对 该非晶显微组织的影响,并探讨高压处理对非晶显微 组织的变化及其对非晶合金腐蚀性能的影响。

1 实验

本研究以 La62.0Al15.7(Cu,Ni)22.3 为研究对象,该合 金具有较低的玻璃转变温度和较强的非晶形成能 力^[11]。用真空熔炼炉熔炼成分为 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 的合金。将合金在熔炼炉中反复熔炼 5 次,以获得成 分均匀的母合金锭。在高真空条件下将母合金锭熔化 并进行铜模吸铸,得到尺寸为 $d_3 \times 60$ mm 的铸态试 棒,并采用六面顶压砧型加压装置对非晶合金进行室 温高压处理,为了使样品受压均匀,样品周围用 BN 粉末包埋,样品处于近似静水压力下。用 X 射线衍射 方法(XRD)对铸态和经过不同压力处理后的样品进行 结构表征。XRD 实验在 D/MAX 衍射仪上完成,采用 Cu K_α靶,管压为 50 kV,电流为 100 mA,扫描速度 为 0.02(°)/s。 热分析实验是在 TA Instruments Q10 差热 扫描量热仪(DSC)上进行,用纯 In 和纯 Zn 的熔化分 别校准仪器温度和热焓(温度测量精度为±0.02 K,热 流的测量精度为 0.01 mW)。实验样品和标样都使用铝 坩锅,并用高纯 N₂ 气流保护,每次测试样品质量为 8~12 mg。将铸态和经过高压处理后的 LaAlCuNi 非晶 合金做成腐蚀电极,其方法是采用导电胶和防水胶布 粘连导线和样品,并将试样表面清洗干净并封裹,只 留下 d 3.0 mm 截面,然后用万用电表欧姆档检查其导 电性,保证每个电极导电稳定。对样品表面进行机械 抛光,最终使用粒径1µm的金刚石抛光液将其抛光成 镜面,并用丙酮清除表面油污后用蒸馏水清洗并在空 气中晾干。用 Solartron1287 电化学测试仪对非晶合金 试样的动电位极化曲线进行测试。实验中采用三电极 法,所用的参比电极是饱和甘汞电极,辅助电极为铂 电极,腐蚀液为浓度 3.5%NaCl 的溶液,实验温度为 室温(295 K)。为了使得开路电压稳定,腐蚀前将每个 样品在腐蚀液中浸泡 30 min。用动电位的方法测得电 极的极化曲线,相对于开路的扫描电压范围为 -1.0~1.5 V,扫描速率为 5 mV/s。每次腐蚀实验都采 用新鲜的腐蚀液。腐蚀后将样品清洗并晾干,通过扫 描电镜和能谱对样品表面进行测试和分析。

2 结果和讨论

2.1 高压处理对非晶合金微结构的影响

图 1 所示为铸态和在室温下经不同压力(3~5 GPa) 处理后 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 非晶合金的 XRD 谱。由 图 1 可以看出:在铸态合金的 XRD 谱上,只存在一 个漫散射峰,表明所制备的合金为完全非晶态合金; 经过高压处理后,该合金的 XRD 谱依然保持着非晶 合金的衍射峰特征,未发现明显的晶化峰。这一结果 表明,在室温下,3~5 GPa 的高压处理未导致非晶合 金的晶化,其显微组织依然保持完全的非晶态。但仔 细比较其 XRD 谱可以发现,各试样的漫散射峰的高 度和宽度略有不同。与铸态合金相比,当压力从 3.0 GPa 增至 4.0 GPa 时,合金的漫散射峰依次变宽,强 度变低;而当压力进一步增至 5.0 GPa 时,漫散射峰 的宽度变窄,强度增大。







这一实验现象在其它经过高压处理的非晶合金系 也已经观察到^[9-10]。通常认为, XRD 漫散射峰的宽度 和强度变化,与非晶合金的结构驰豫有关的,这一点 在后面对试样的热分析中得到了证明。

为了进一步分析高压处理对 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶合金微结构的影响,本文作者对采用示差热分析 仪(DSC)对铸态和经过不同压力处理后非晶合金的热 力学性能进行了测试。图 2 所示为铸态和经过不同压 力处理后非晶合金的 DSC 曲线(加热速率 20 K/min)。 从 DSC 曲线,可得到各试样的玻璃转变温度(T_g)和晶 化温度(T_x)。表 1 列出了不同压力处理后非晶合金的 玻璃转变温度 T_g 、第一晶化温度 T_{x1} (出现第一个晶化 峰的开始起始温度)和过冷液相区ΔT($\Delta T = T_{x1} - T_g$)。由 表 1 可知,铸态 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶合金的玻璃 转变温度和第一晶化温度分别是 417.3 和 459.5 K,经 过高压处理后,非晶合金的热力学特性发生了变化。 当压力由 3.0 GPa 增至 4.0 GPa 时,非晶合金的玻璃转 变温度 T_g 略有增加,在压力为 4.0 GPa 时, T_g 增至 423.2 K,比铸态合金的玻璃转变温度提高 6 K。而当压力继 续增加至 5 GPa 时,其玻璃转变温度反而下降,接近 铸态合金的玻璃转变温度。



图 2 铸态和高压处理后非晶合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of amorphous alloy in as-cast and high pressure pre-treated states at room temperature

表 1 非金合金的玻璃转变温度 T_{g} 、晶化温度 T_{x1} 、过冷液 相区 ΔT 和压力 p

Table 1 Glass transition temperature T_g , crystallization temperature T_{x1} , supercooled liquid region ΔT and pressure *p* of amorphous alloy

| p/GPa | $T_{\rm g}/{ m K}$ | $T_{\rm x1}/{ m K}$ | $\Delta T/\mathrm{K}$ |
|---------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| As-cast | 417.3 | 459.5 | 42.2 |
| 3.0 | 418.7 | 461.7 | 43.0 |
| 3.5 | 421.3 | 474.5 | 53.2 |
| 4.0 | 423.2 | 478.5 | 55.3 |
| 4.5 | 419.6 | 462.8 | 43.2 |
| 5.0 | 418.9 | 461.9 | 43.0 |

进一步比较各试样的 DSC 曲线可以发现,高压处 理对该非晶合金的晶化温度(主要是第一晶化温度 T_{x1}) 和过冷液相区的大小也有较大影响。经 4.0 GPa 处理 后,第一晶化温度增加到最大值 478.5 K,比铸态的 (459.5 K)增加 19 K。当压力继续增加到 5.0 GPa,第 一晶化温度却减小到 461.9 K。与第一晶化温度的变化 趋势相似,该非晶合金的过冷液相区 ΔT 随压力变化也 呈现先增加而减小的规律。当压力为 4.0 GPa 时,合 金的过冷液相区 ΔT 为 55.2 K,比铸态增加 13 K;而 当压力继续增加到 5.0G Pa 时,合金的过冷液相区的 大小又降至 43 K。

上述结果表明,高压处理使得 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)22.3 合金热力学特性发生了改变,即非晶合金的热 稳定发生了改变,而非晶合金的热稳定是与非晶合金 的微结构密切相关的。结合高压处理后试样的 XRD 分析结果可知,在室温下对合金进行高压处理,在 3~5 GPa 的高压下,虽然合金依然保持着非晶态,但合金 中原子发生了驰豫,可以反映到非晶中自由体积上的 变化,这一变化可由非晶合金 DSC 曲线上玻璃转变温 度附近"焓弛豫峰"的变化来描述(见图 2 中小插图)。 焓弛豫峰的高度和宽度对应玻璃转变的焓变,其焓变 正比于玻璃的自由体积,即峰的高度越高,焓越低, 对应的自由体积越小。根据自由体积模型, 文献[12] 引入激活体积(∆T₀)来描述非晶合金的结构弛豫与玻 璃转变温度的关系。通常情况下,非晶合金的结构弛 豫时间随温度的变化符合 Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)公式^[12]:

$$\tau_a = \tau_0 \exp(\frac{B}{T - T_0}) \exp(\frac{p\Delta V_p}{kT})$$
(1)

式中: τ_0 为在极高温度下液体的弛豫时间; *B* 和 T_0 均 为材料和粘度 η 有关的特征常数; *p* 为外加压力; ΔV_p 为弛豫的激活体积; *k* 为常数; *T* 为绝对温度。

假设在不同的压力 p_1 和 p_2 作用下,样品的玻璃转 变温度分别为 T_{g1} 和 T_{g2} ,且测量的升温(或降温)速率 完全相同。那么在压力 p_1 作用下,其玻璃转变温度为 T_{g1} 时,样品的弛豫时间为

$$\tau_{1}(T_{g1}) = \tau_{0} \exp(\frac{B}{T_{g1} - T_{0}}) \exp(\frac{p\Delta V_{p}}{kT_{g1}})$$
(2)

同样,在压力 p_2 作用下,其玻璃转变温度为 T_{g_2} 时,样品的弛豫时间为

$$\tau_2(T_{g2}) = \tau_0 \exp(\frac{B}{T_{g2} - T_0}) \exp(\frac{p\Delta V_p}{kT_{g2}})$$
(3)

由于测量玻璃转变温度时的升温(降温)速度相同,因而在这两个不同压力下,不同玻璃转变温度时的弛豫时间完全相同,即

$$\tau_1(T_{g1}) = \tau_2(T_{g2}) \tag{4}$$

于是,由式(2)、(3)和(4)可以得到弛豫的激活体积 ΔT_p ,即

$$\Delta V_{\rm p} = B \, k \left[\frac{1}{T_{\rm g1} - T_0} - \frac{1}{T_{\rm g2} - T_0} \right] / \left[\frac{p_2}{T_{\rm g2}} - \frac{p_1}{T_{\rm g1}} \right] \tag{5}$$

对于 LaAlCuNi 非晶合金, B和 T_0 的近似值分别 为 2 613 K/s 和 359 K^[13], 而该合金在常压下的玻璃转 变温度 T_{g0} 为 417.3 K。将表 1 的数据代入式(5), 可计 算得到不同压力处理后 LaAlCuNi 非晶合金的弛豫激 活体积ΔV_p, 如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着压力 的增加,非晶合金的激活体积明显增大,当压力为4.0 GPa 时,达到最大值;而当压力继续增加,激活体积 不再增大,反而减小。 这一结果与 DSC 测试结果一 致,这从理论上解释 La62.0Al15.7(Cu, Ni)22.3 非晶合金在 高压处理过程中,合金的玻璃转变温度随压力变化的 规律。进一步分析发现,在压力为 4.0 GPa 时, LaAlCuNi 非晶合金的驰豫体积 $\Delta V_{\rm p}$ 的值为 5.940 Å³ $(3.578 \text{ cm}^3/\text{mol})$ 。显然,非晶合金的驰豫激活体积 ΔV_{p} 比氧化物非晶态材料的(约为 10² cm³/mol)小很多,因 此, LaAlCuNi 非晶合金的 T。随压力变化不及其它氧 化物玻璃体系的变化明显。

表 2 LaAlCuNi 非晶合金的焓 Δh 、激活体积 ΔV_p 和压力 *p* **Table 2** Enthalpy Δh , activation volume ΔV_p and pressure *p* of LaAlCuNi amorphous alloy

| p/GPa | $\Delta h/(J \cdot g^{-1})$ | $\Delta V_{\rm p}/{\rm \AA}^3$ |
|---------|-----------------------------|--------------------------------|
| As-cast | -1.815 | 0 |
| 3.0 | -2.060 | 2.000 |
| 3.5 | -2.293 | 4.721 |
| 4.0 | -2.341 | 5.940 |
| 4.5 | -2.221 | 2.343 |
| 5.0 | -2.160 | 1.367 |

2.2 高压处理对非晶合金腐蚀行为的影响

图 3 所示为在室温下,铸态和经过 3.0 和 5.0 GPa 压力处理后的非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位 极化曲线。从图 3 可以看出,两种试样的电化学极化 行为相似,在特定的电位下,两种试样的阳极电流密 度都会呈现急剧增加的现象,这表明合金表面的钝化 膜发生破裂,亦即发生了点蚀,其对应的电位称之为 临界点蚀电位 φ_{pit}。点蚀主要发生在特殊离子的介质 中,如 Cl⁻属于活性阴离子,会破坏金属的钝化膜而 引起点腐蚀^[14]。

从两种试样的极化曲线上可以得到合金的自腐蚀 电流密度 J_{corr} 、自腐蚀电位 φ_{corr} ,点蚀电位 φ_{pit} ,临界 钝化电位 φ_{p} 等电化学腐蚀参数,如表 3 所示。从图 3 和表 3 可以看到,铸态合金和经过 3.0 和 5.0 GPa 高压 处理的合金,自腐蚀电流密度分别为 190.35、24.16 和 22.53 mA/m²,自腐蚀电位分别为-1.015、-0.904 和-0.894 V。一般来说,腐蚀电流越小,腐蚀电位越 大,其抗腐蚀能力越强^[15-16]。经过高压处理后,非晶 合金的自腐蚀电流密度急剧减小了一个数量级左右; 自腐蚀电位增加约 0.12 V,这表明经过高压处理后, 非晶合金的抗电化学腐蚀能力增强。

对电化学腐蚀样品的表面进行观察,发现非晶合 金的表面覆盖一层黑色均匀的腐蚀产物膜,而且轻轻



图 3 铸态和高压处理后 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of $La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3}$ in as-cast and high pressure pre-treated states at room temperature in 3.5%NaCl solution

表 3 铸态和高压处理后非晶合金的电化学腐蚀参数

 Table 3
 Electrochemical corrosion data collected from

 potentiodynamic scans of amorphous alloy in as-cast and high
 pressure pre-treated states

| <i>p</i> /GPa | $J_{\rm corr}/$ (mA·m ⁻²) | $\varphi_{\rm corr}/{ m V}$ | $\varphi_{\rm p}/{ m V}$ | $\varphi_{\rm pit}/{ m V}$ | $(\varphi_{\rm pit} - \varphi_{\rm corr})/$ V |
|---------------|------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|
| As-cast | 190.35 | -1.015 | -0.953 | -0.559 | 0.456 |
| 3.0 | 24.16 | -0.904 | -0.870 | -0.596 | 0.308 |
| 5.0 | 22.53 | -0.894 | -0.861 | -0.632 | 0.262 |



图 4 铸态和经 5.0 GPa 压力处理的非晶合金电化学腐蚀后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of amorphous alloy in as-cast (a) and 5.0 GPa high pressure pre-treated states (b) at room temperature

擦拭即可脱落。表明非晶合金已经发生了全面腐蚀, 且腐蚀产物膜不能起到保护的作用。但在扫描电镜观 察可以发现,铸态和经过 5.0 GPa 高压处理非晶合金 的腐蚀表面形貌存在一些差异。两种样品腐蚀表面均 存在裂纹,但铸态的裂纹比较大而少,而经过 5.0 GPa 高压处理的裂纹细而多(见图 4),表明经过高压处理 后,非晶合金空位逐渐消失,原子之间结合更紧密, 能量降低,结构趋于"平衡",抗腐蚀能力更强。对两 种试样腐蚀表面的能谱(EDS)分析发现,在电化学腐 蚀之后,两种试样的腐蚀表面成分主要是 La 和 Cl 两 种元素,其表面成分几乎没有发生明显变化,表明高 压处理没有影响非晶合金腐蚀产物,如图 5 所示。

综上所述,高压处理对非晶合金的电化学腐蚀产 生了重要影响,表现在其自腐蚀电位增加,自腐蚀电 流密度减小,抗腐蚀能力增强,但在含 CI⁻溶液中的 抗点蚀能力下降,虽然高压处理引起该非晶合金的电 化学腐蚀变化原因还不是很清楚,但高压处理导致了 非晶合金空位逐渐消失,能量降低,结构趋于"平衡"。 非晶合金微结构的变化必然会影响非晶合金钝化膜的 形成及其稳定性,从而改变非晶合金的电化学性能。



图 5 铸态和 5.0 GPa 高压处理非晶合金腐蚀表面的 EDS 谱 Fig.5 EDS spectra of as-cast (a) and high pressure treated under 5.0 GPa (b) alloys

3 结论

 高压处理未导致该非晶合金晶化,但却使其发 生了结构驰豫,从而引起合金的玻璃转变温度、第一 晶化温度及驰豫激活体积改变,且随着压力的增加, 这些参数先增后减,在压力为4GPa时达到最大值。

2) 对 La_{62.0}Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学性能测试结果表明,经过室温高压处 理后,该非晶合金自腐蚀电流密度减小,自腐蚀电位 增加,临界点蚀电位 φ_{pit} 降低。因此,高压处理提高 了该非晶合金的抗均匀腐蚀能力,但同时也降低了其 抗点蚀的能力。

REFERENCES

 SCHUH C, HUFNAGEI T C, RAMAMRTY U. Mechanical behavior of amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(12): 4067-4109.

- [2] WU Yuan, XIAO Yue-hua, CHEN Guo-liang, LIU Chain-tsuan, LU Zhao-ping. Bulk metallic glass composites with transformation-mediated work-hardening and ductility[J]. Adv Mater, 2010, 22(25): 2770–2773.
- [3] QIN C L, ZHANG W, ZHANG Q S, ASAMI K, INOUE A. Electrochemical properties and surface analysis of Cu-Zr-Ag-Al-Nb bulk metallic glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 483(1/2): 317–320.
- [4] 李 翔, 严 彪, 董 鹏, 王宇鑫, 杜春风. Fe 基非晶合金的晶
 化及其在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 中国有色金属
 学报, 2010, 20(1): 156-162.
 LI Xiang, YAN Biao, DONG Peng, WANG Yu-xin, DU

Chun-feng. Crystallization and electrochemical corrosion behaviors of amorphous Fe-based alloys in NaCl solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 156–162.

- [5] ARCHER M D, CORKE C C, HARJI B H. Electrochemical properties of metallic glasses[J]. Electrochim Acta, 1987, 32(1): 13–26.
- [6] 刘 兵,柳林,孙 民,邱春雷,谌 祺. 微量 Cr 对 Cu 基块体 非晶合金的形成能力及耐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(7): 738-742.
 LIU Bing, LIU Lin, SUN Min, QIU Chun-lei, CHEN Qi. Influence of Cr micro-addition on the glass formation ability and corrosion resistance of Cu-based bulk metallic glass[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(7): 738-742.
- [8] FRANKEL G S, NEWMAN R C, JAHNES C V, RUSSAK M A.

On the pitting resistance of sputter-deposited aluminum alloys[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(8): 2192–2197.

- [9] PAN Ming-xiang, WANG Jing-guo, YAO Yu-shu, ZHAO De-qian, WANG Wei-hua. Phase transition of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk amorphous below glass transition temperature under high pressure[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(5): 601–603.
- [10] ZHANG H W, ZHOU T J. Pressure effect on the crystallization behavior of Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} bulk metallic glass[J]. Phys Lett A, 2006, 350(3): 297–301.
- [11] INOUE A, ZHANG T, MASUMOTO T. The structural relaxation and glass-transition of La-Al-Ni and Zr-Al-Cu amorphous-alloys with a significant supercooled liquid region[J]. J Non-Cryst Solids, 1992, 150: 396–400.
- [12] JIN Hai-jun, WEN Ping, LU Ke. Pressure effect on the structural relaxation and glass transition in metallic glasses[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 6219–6231.
- [13] JIANG Q K, ZHANG G Q, YANG L, WANG X D, SAKSL K, FRANZ H, WUNDERLICH R, FECHT H, JIANG J Z. La-based bulk metallic glasses with critical diameter up to 30 mm[J]. Acta Mater, 2007, 55: 4409–4418.
- [14] RAJU V R, KÜHN U, WOLFF U. Corrosion behavior of Zr-based bulk glass-forming alloys containing Nb or Ti[J]. Mater Lett, 2002, 57(20): 173–177.
- [15] WANG X F, WU X Q, LIN J G, MA M. The influence of heat treatment on the corrosion behavior of as-spun amorphous Al₈₈Ni₆La₆ alloy in 0.01 M NaCl solution[J]. Mater Lett, 2007, 61(8/9): 1715–1717.
- [16] LIN J G, WANG W W, WU X Q, LEI J H, YIN S. Crystallization and corrosion resistance of as-spun (Al₈₆Ni₉La₅)₉₈Zr₂ amorphous alloy[J]. J Alloys and Compounds, 2009, 478(1/2): 763–766.

(编辑 龙怀中)