结构状态对Zr基块体非晶合金耐腐蚀性的影响*

陈 飞, 汤昀浩, 黎明灿†

(新疆大学 材料科学与工程学院,新疆 乌鲁木齐 830017)

摘 要:为揭示结构年轻化对块体非晶合金耐腐蚀性的影响机制,通过电弧熔炼-铜模吸铸法制备了$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$块体非晶合金,系统探究初始结构状态对合金结构年轻化及相应耐腐蚀性的影响规律. 研究发现,亚玻璃转变温度(亚T_g)退火通过促进结构弛豫与均匀化显著提升合金耐腐蚀性,其中经$0.9T_g$退火1 h后,腐蚀电流密度较铸态降低约57%;而结构年轻化作为退火的逆过程,则会加剧结构非均匀性,进而劣化耐腐蚀性能,其中$0.7T_g$退火样品经冷热循环后腐蚀电流密度增加73.22%,点蚀电位负移约25 mV. 此外,结构年轻化对耐腐蚀性的劣化效应强烈依赖于块体非晶合金的初始结构状态. 本文为深入理解非晶合金结构状态与耐腐蚀性的内在联系提供了重要科学依据.

关键词:块体非晶合金;结构状态;结构年轻化;耐腐蚀性

DOI:10.13568/j.cnki.651094.651316.2026.01.17.0001

中图分类号:TG139.8 **文献标识码**:A **文章编号**:2096-7675(2026)05-0603-010

引文格式:陈飞,汤昀浩,黎明灿. 结构状态对Zr基块体非晶合金耐腐蚀性的影响[J]. 新疆大学学报(自然科学版中英文),2026,43(5):603-612.

英文引文格式:Chen Fei, Tang Yunhao, Li Mingcan. Influence of the structural state on the corrosion resistance of Zr-based bulk amorphous alloys[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English),2026,43(5):603-612.

Influence of the Structural State on the Corrosion Resistance of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys

Chen Fei, Tang Yunhao, Li Mingcan

(School of Materials Science and Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China)

Abstract: To elucidate the influence mechanism of structural rejuvenation on the corrosion resistance of bulk amorphous alloys, $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$ bulk amorphous alloy is prepared by arc melting combined with copper mold suction casting. The effect of the initial structural state on the structural rejuvenation and corresponding corrosion resistance of the alloy is systematically investigated. The results indicate that sub-T_g annealing significantly enhances the corrosion resistance by promoting structural relaxation and homogenization. For instance, after annealing at $0.9T_g$ for 1 h, the corrosion current density is decreased by approximately 57% compared to the as-cast state. In contrast, structural rejuvenation, as the reverse process of annealing, deteriorates the corrosion resistance by exacerbating structural heterogeneity. Specifically, after thermal cycling of the sample annealed at $0.7T_g$, the corrosion current density is increased by 73.22%, and the pitting potential shifted negatively by approximately 25 mV. In addition, the effect of structural rejuvenation on the deterioration of corrosion resistance strongly depends on the initial structure of the bulk amorphous alloys. This work provides an important scientific basis for understanding of the correlation between structural state and corrosion resistance of bulk amorphous alloys.

Key words: bulk amorphous alloys; structural state; structural rejuvenation; corrosion resistance

* **收稿日期**:2026-01-17;**修回日期**:2026-05-12;**录用日期**:2026-05-20.

基金项目:新疆维吾尔自治区“天山英才”培养计划-青年拔尖人才项目“非晶合金的结构年轻化及其增韧机理研究”(2024TSYCJU0003);国家自然科学基金地区科学基金“基于冷热循环调控非晶合金的结构年轻化与塑性变形能力”(12562008).

作者简介:陈飞(2002—),男,硕士生,从事块体非晶合金变形行为的研究,E-mail:2951264793@qq.com.

† **通信作者**:黎明灿(1987—),男,教授,博士生导师,主要从事亚稳态合金力学性能的研究,E-mail:limingcan@xju.edu.cn.

0 引言

块体非晶合金是一种兼具金属和玻璃优异物理化学性能的新型材料[1-2]. 其不具有堆垛层错和晶界等缺陷,具有长程无序和短程有序结构[3-4]. 基于该结构特点,块体非晶合金表现出高强度、高硬度、高弹性极限和良好的耐腐蚀性等优异性能,因而受到广泛关注[5-8]. 在众多体系中,Zr基块体非晶合金因其优异的非晶形成能力、相对低廉的成本以及在结构材料领域的应用潜力,成为研究热点之一. 其耐腐蚀性能,特别是在含Cl^-环境中的行为,是决定其工程适用性的关键. 研究表明,Zr基非晶合金的耐腐蚀性与其所处介质密切相关. 如在HNO_3、H_2SO_4和NaOH溶液中,通常能够形成稳定的钝化膜,表现出良好的耐腐蚀性[9-12]. Sharma等[9]发现$Zr_{59}Nb_3Al_{10}Ni_8Cu_{20}$非晶合金在1.0~11.6 mol/L的$HNO_3$溶液中发生钝化,但随着$HNO_3$浓度增加,腐蚀电流密度升高,钝化区变窄,耐腐蚀性变差. Tian等[10-11]研究指出$Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$非晶合金复合材料在0.5 mol/L的$H_2SO_4$和NaOH溶液中具有良好的耐腐蚀性,而在1 mol/L HCl和1 mol/L NaCl溶液中耐腐蚀性明显降低,且在0.172~2.860 mol/L的NaCl溶液中不发生钝化,其耐腐蚀性随NaCl溶液浓度升高呈现先减弱后增强的复杂变化. 然而,柳林等[13]发现$Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$($x$=0,2,5)非晶合金在0.51 mol/L NaCl溶液中也可发生钝化,且随Nb含量增加,点蚀电位逐渐提高,Nb含量为5%时耐腐蚀性最好. 乐文凯等[14]指出$(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$($x$=0,2,4)非晶合金在0.01~1 mol/L的NaCl溶液中不发生钝化,且耐腐蚀性随着溶液浓度的增加而降低,Y的添加有利于耐腐蚀性的改善. 这些分歧表明,除成分因素外,合金内部结构状态可能对NaCl环境下的腐蚀行为发挥重要作用.

已有研究表明,非晶合金的耐腐蚀性与其结构均匀性密切相关. Scully等[15]和Gebert等[16]指出,由于其独特的无序结构和均匀的元素分布,非晶合金通常比同成分晶体合金具有更优的耐腐蚀性. Kawashima等[17]发现在0.5 mol/L NaCl溶液中,$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$非晶合金极易发生点蚀,$Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$非晶合金在相同的腐蚀环境中则能自发形成以ZrO_2为主的钝化膜. Li等[18]研究了Zr基非晶合金的结构均匀性对耐腐蚀行为的影响,通过电化学测量发现,结构更为均匀的$Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$非晶合金具有更高的腐蚀电位、点蚀电位及更低的腐蚀电流密度. 现有研究主要集中于铸态Zr基非晶合金,而有关退火及结构年轻化处理对Zr基非晶合金耐蚀性的影响规律及相关机理的研究报道相对较少. 所谓“结构年轻化”是指非晶合金由能量较低、熵较小的弛豫态向能量更高、熵更大的无序态转变过程,即结构弛豫的逆过程. 该过程通过引入额外自由体积及流变单元,使体系由相对稳定的低能态向非平衡高能态演化,让材料“焕发青春”,从而对材料的力学性能及腐蚀行为产生显著影响[19-21].

本文以$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$非晶合金为研究对象,通过低于玻璃转变温度($T_g$)的不同条件退火调整样品的初始结构状态,并对退火后样品进行介于液氮温度和沸水温度的冷热循环调控,以获得结构状态不同的非晶合金,最后采用电化学方法测试不同结构状态块体非晶合金的盐溶液耐腐蚀性. 发现低于T_g的退火处理可改善非晶合金的耐腐蚀性,结构年轻化处理则会恶化非晶合金的耐腐蚀性,且恶化程度受非晶合金初始结构影响. 本文对于深入理解非晶合金结构非均匀性与耐腐蚀性之间的关联有重要的科学价值.

1 实验材料与方法

所用$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$非晶合金以高纯度单质金属(Zr 99.5%,Cu、Ni、Al、Ti均为99.99%)为原料配制,使用高精度电子天平依据名义成分准确称量所需单质金属. 将经乙醇超声清洗的原料置于带吸铸的真空电弧炉中,在高纯氩气保护下进行电弧熔炼,为保证合金的均匀性,每个合金锭熔炼至少5次,随后通过吸铸法制备直径2.5 mm、长约80 mm的非晶合金棒材. 用切割机将铸态棒材切割成长度约5.3 mm的圆柱形试样,对其进行机械打磨,最终得到端面光滑且与轴向垂直的柱状样品(高径比2∶1),并将其放入真空管式炉中进行退火处理. 为确定合金的T_g,采用差示扫描量热法(DSC)对样品进行测试,结果如图1(a)所示. 由DSC曲线可清晰地识别出对应的T_g(约690 K). 基于该T_g值,本研究选取0.5T_g、0.7T_g和0.9T_g作为退火温度,且保温时间均为1 h,以实现对非晶合金结构弛豫程度的系统调控. 低于T_g进行热处理能够有效避免发生晶化转变,同时通过调节退火温度促进原子结构重排及自由体积演化,为研究结构状态对腐蚀行为的影响提供基础.

为进一步调控非晶合金的结构状态，引入冷热循环处理，其实验过程及温度变化路径如图1(b)所示．将样品置于小型漏网中，在设定的高温环境下保温5 min，随后迅速转移至液氮中保温5 min，上述过程定义为1次循环，共进行15次循环．该处理通过周期性温度变化引入热应力扰动，促进非晶结构中原子的局部重排及自由体积的再分布，从而实现对结构状态的进一步调控．

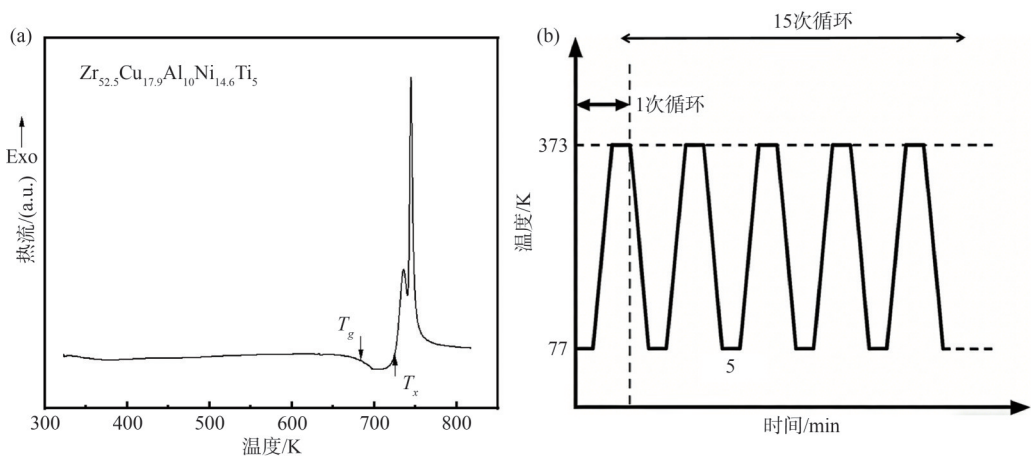


图 1 （a）铸态样品 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$ 非晶合金的DSC曲线，(b)冷热循环(CTC)实验示意图

Figure 1 （a）DSC curve of the as-cast $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$ bulk amorphous alloy，(b) CTC experiment diagram

电化学腐蚀性能测试在3.5 wt% NaCl溶液中进行，该溶液浓度与天然海水环境的典型盐度相当，常被用作模拟海洋及含氯服役环境中材料腐蚀行为的标准腐蚀介质，同时也是非晶合金及其他金属材料腐蚀电化学研究中广泛采用的测试条件．电化学阻抗测试采用幅值为10 mV的正弦波，频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，测试完成后，利用ZSimpWin软件进行数据拟合分析．最后进行电化学极化曲线测试，极化电压是在开路电压的基础上减小300 mV，扫描速率为1 mV/s，每组状态选取3个平行试样，取其平均值，并在数据图表上标注误差．所有测试完成后将样品取出清理并干燥．使用扫描电子显微镜表征腐蚀后样品的表面形貌和元素分布．

2 实验结果与分析

图2(a)为铸态、$0.9T_g$退火态和$0.9T_g$退火加冷热循环样品的XRD图谱．XRD中只显示典型的宽衍射峰，不存在尖锐的衍射峰，表明所有试样均为典型的非晶结构．图2(b~d)分别是铸态、$0.9T_g$退火态和$0.9T_g$退火加冷热循环样品的HRTEM图像及对应的选区衍射花样．HRTEM图像中原子均呈现无规则排列，右上角的选区衍射花样呈现典型的晕圈状，二者共同表明被分析样品的完全非晶态结构，与XRD的分析结果一致．由于$0.9T_g$是本研究中最高的退火温度，在保温时间相同的前提下，经该条件处理的样品未发生晶化，意味着本研究中所有退火态样品都保留了完全非晶态结构.此外，由于$0.9T_g$退火后的样品是所有样品中能量最低的，即最接近晶态，冷热循环过程的热影响没有导致该样品产生晶化，意味着本研究所涉及的退火加冷热循环中所有样品均未发生晶化．

图3(a)为不同温度退火下非晶合金的动电位极化曲线，图3(b)为不同温度退火下自腐蚀电流密度(I_{corr})和自腐蚀电位(E_{corr})变化曲线．不同结构状态样品在阴极区的极化行为基本一致，而在阳极区随电位升高均发生溶解，并出现明显的钝化特征．随着退火温度的升高，E_{corr}逐渐变大，I_{corr}逐渐减小，表明耐腐蚀性持续改善．其中，经$0.9T_g$退火处理的样品具有最高的E_{corr}和最低的I_{corr}，表现出最优的耐腐蚀性能．

图4为铸态及退火态非晶合金的Nyquist图和等效电路图．随着退火温度的持续增加，容抗弧曲率半径逐渐增大，表明合金的电荷转移电阻R_p显著提高，其耐腐蚀性能随之增强．该趋势与已有研究中关于非晶合金经亚T_g退火后耐蚀性提升的规律基本一致，但不同合金体系中提升幅度存在差异，这主要与合金成分及结构均匀性的差异有关．其中，经$0.9T_g$退火处理的样品表现出最大的容抗弧半径，显示出最优的耐腐蚀性能．该变化可归因于亚T_g退火过程中发生的结构弛豫效应．在该过程中，原子热运动能力增强，使处于亚稳态的原

子能够跨越局部能垒并发生重排,从而促进自由体积的湮灭及结构向低能态演化. 由于自由体积及结构缺陷区域通常是局部阳极溶解及点蚀萌生的优先位置,其数量的减少可有效抑制腐蚀活性位点的形成. 随着退火温度的提高,非晶合金内部自由体积逐渐减少,平均原子间距缩短,原子处于能量更低的状态,从而降低了体系化学活性和阳极溶解倾向. 同时,结构弛豫过程改善了合金在微观尺度上的结构均匀性,自由体积和结构缺陷的数量显著减少,进而使试样的耐腐蚀性能增强[22-23]. 故0.9T_g退火试样的耐腐蚀性能最好,而0.5T_g退火试样耐腐蚀性最差.

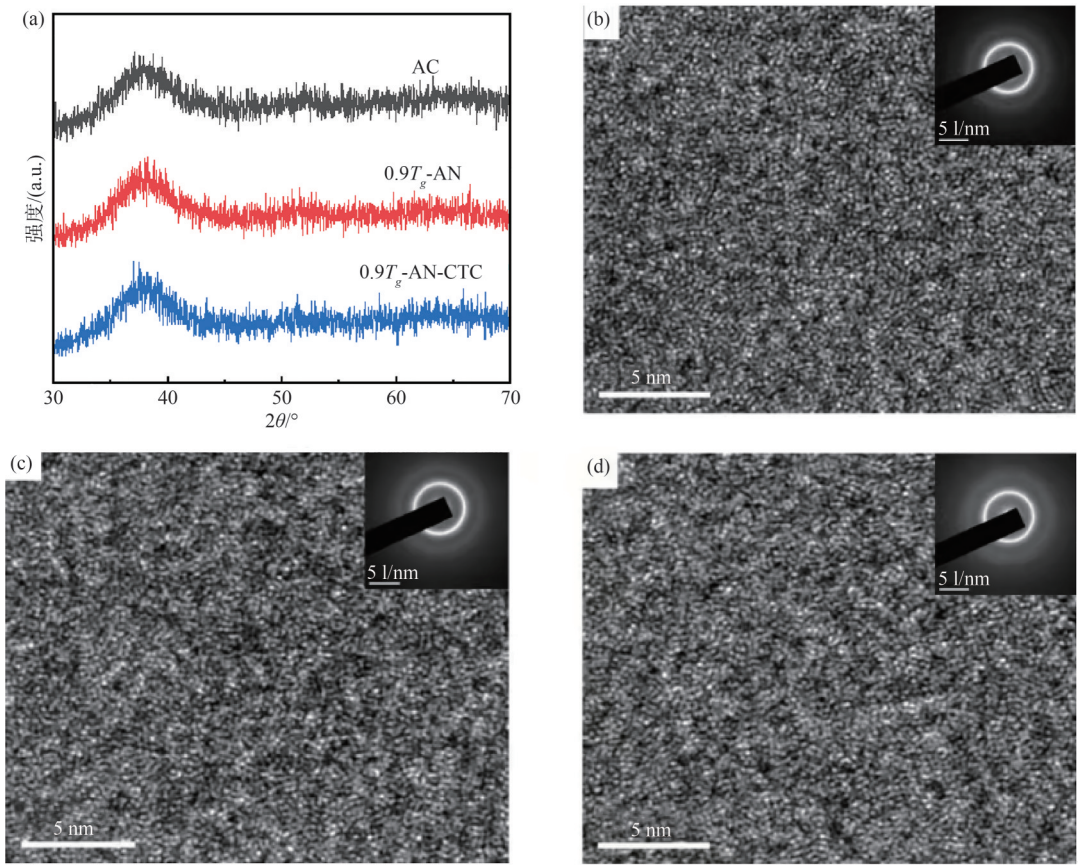


图 2 铸态、0.9T_g退火态和0.9T_g退火加冷热循环样品的XRD和TEM及HRTEM

Figure 2 XRD, TEM, and HRTEM of the as-cast, 0.9T_g-annealed, and thermal-cycled samples after 0.9T_g annealing

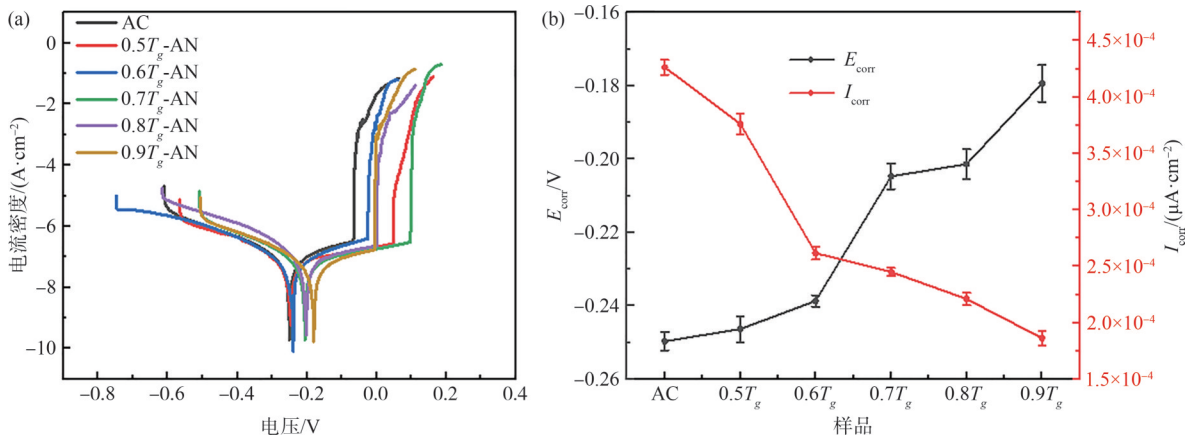


图 3 (a)不同温度退火下非晶合金的动电位极化曲线,(b)不同温度退火下E_{corr}和I_{corr}变化曲线

Figure 3 (a) Potentiodynamic polarization curves of the amorphous alloy annealed at different temperatures, (b) Variation curves of E_{corr} and I_{corr} for samples annealed at different temperatures

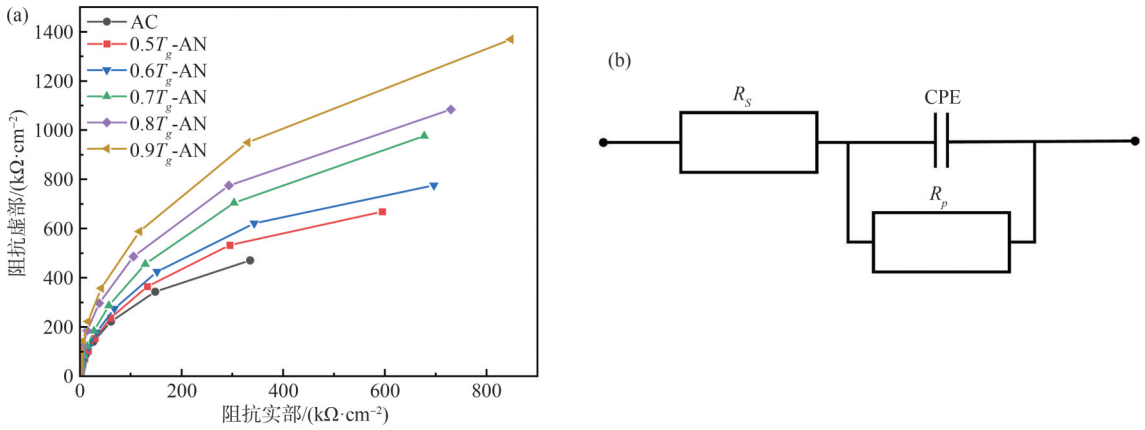


图 4　铸态及退火态非晶合金的(a) Nyquist和(b)等效电路图

Figure 4　(a) Nyquist and (b) equivalent circuit diagrams of the as-cast and annealed amorphous alloys

图5为不同温度退火非晶合金腐蚀后的元素分布．随着退火温度的升高，腐蚀坑的数量逐渐减少，腐蚀程度明显减轻，且Zr、Ni、Al、Ti等元素的含量显著降低，表明这些元素在腐蚀过程中发生了溶解．其中，Zr元素含量的减少最为明显，说明其在合金腐蚀过程中作为主要活性组元优先溶解，并在表面氧化反应中起主导作用．相比之下，Cu元素在腐蚀坑区域出现了一定程度的相对富集，主要与其较低的电化学活性及其他活性元素优先溶解所引起的选择性溶解效应有关．与此同时，腐蚀坑边缘处O元素的富集表明，在腐蚀坑形成过程中合金表面能够生成以Zr氧化物为主的钝化膜，该钝化膜在一定程度上具有一定的自我修复能力，与退火诱导的结构均匀化以及稳定氧化膜形成能力的增强密切相关，有助于缓解Cl^-对钝化膜的侵蚀作用[24]．

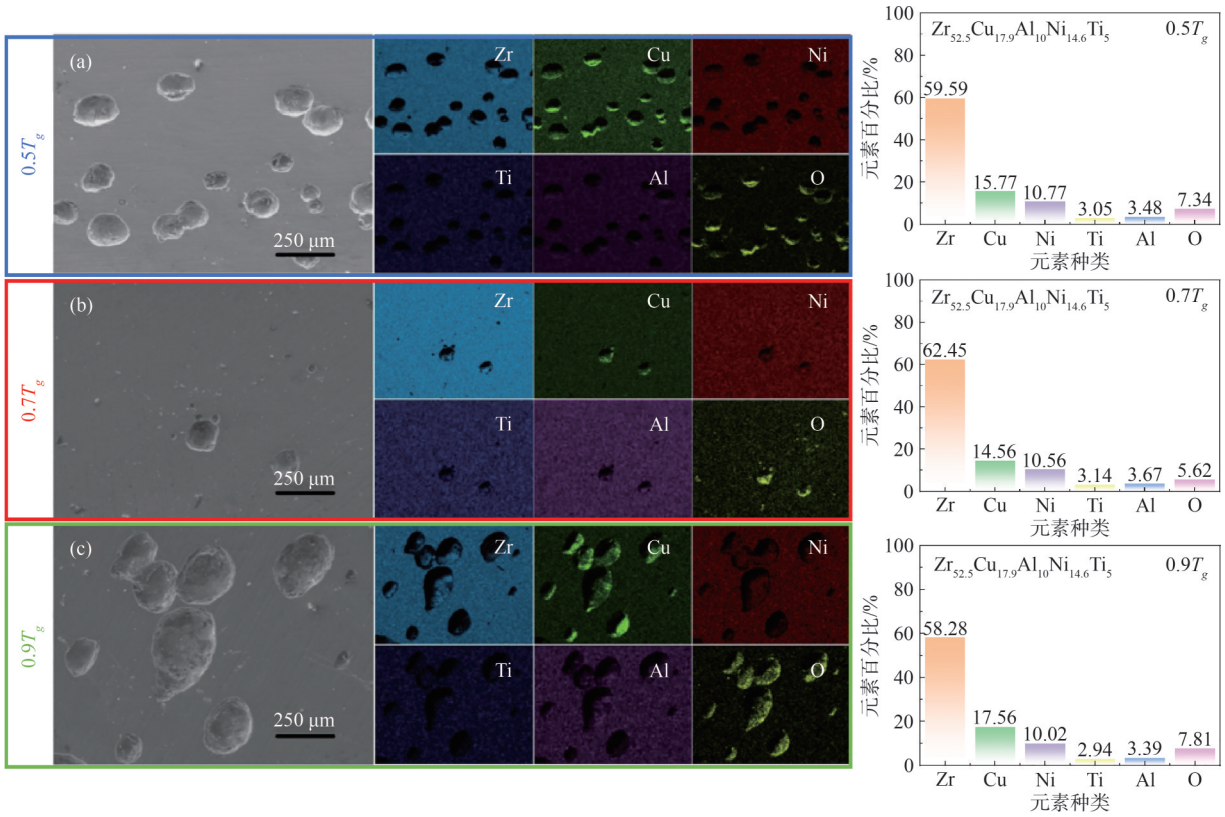


图 5　不同温度退火非晶合金腐蚀后元素分布(a)0.5T_g，(b)0.7T_g，(c)0.9T_g

Figure 5　Elemental distribution of the amorphous alloys annealed after corrosion at different temperatures (a)0.5T_g, (b)0.7T_g, (c)0.9T_g

为进一步分析不同结构状态对元素选择性溶解行为的影响，对腐蚀坑区域内不同元素含量变化的百分比进行对比．结果表明，随着退火温度的升高，Zr元素在腐蚀区域的相对贫化程度逐渐减弱，而Cu元素的富集程

度亦有所降低,表明结构均匀性的提高能够降低局部电化学不均一性,减弱选择性溶解. 铸态样品的表面腐蚀程度最严重,经$0.9T_g$退火的非晶样品,表面腐蚀程度最轻,耐腐蚀性最好. 这是由于在低于T_g的条件下,退火温度是决定非晶合金结构弛豫程度的关键动力学参数. 在保温时间相同的情况下,随着退火温度的升高,原子的热运动能力显著增强,使更多处于亚稳态的原子能够跨越局部能垒并发生结构重排,从而加速自由体积的湮灭和结构弛豫过程. 这种温度依赖性的结构弛豫过程降低合金体系的总焓值,使非晶结构逐步向更低能量、热力学更稳定的状态演化,同时改善合金在纳米尺度上的结构均匀性. 由于自由体积和结构非均匀区域通常作为局部阳极溶解和点蚀萌生的优先位置,其数量的减少直接抑制了腐蚀活性位点的形成. 故结构更加致密且均匀的非晶合金更有利于在含Cl^-介质中形成连续且稳定的以Zr氧化物为主的钝化膜,从而提高其对Cl^-侵蚀和击穿的抵抗能力,最终表现为耐蚀性的持续提升[25-26]. 在所有样品保温时间相同的情况下,随着退火温度的升高,退火诱导的结构弛豫程度不断增强,合金结构稳定性逐步提高,从而在宏观电化学测试中表现为耐腐蚀性的持续改善. 这些结果与动电位极化和电化学阻抗图谱测试结果一致.

图6(a)为不同温度退火加冷热循环处理后非晶合金的动电位极化曲线,图6(b)为不同温度退火加冷热循环处理后I_{corr}和E_{corr}变化曲线. 随着退火温度的升高,E_{corr}先降低并在$0.7T_g$处达到最小值,随后逐渐升高. 与此同时,I_{corr}呈现先增大后减小的变化趋势. 由此表明,经$0.7T_g$退火并结合冷热循环处理的样品耐腐蚀性能最差,而$0.9T_g$处理样品表现出最佳的耐腐蚀性能. 该规律与单一退火条件下非晶合金电化学参数随退火温度的单调变化明显不同. 该差异主要源于冷热循环对非晶结构状态的再激活效应,相较于单一退火处理,冷热循环过程引入的热应力使体系能量升高,自由体积增大,致使非晶合金原子排列变得松散[27]. 随着退火温度进一步升高,结构弛豫效应逐渐占主导,自由体积得到部分湮灭,原子排列重新趋于致密和均匀,使合金的耐腐蚀性得到恢复和提升. 故退火结合冷热循环处理后,非晶合金的耐腐蚀性能总体表现为先降低后升高的变化趋势.

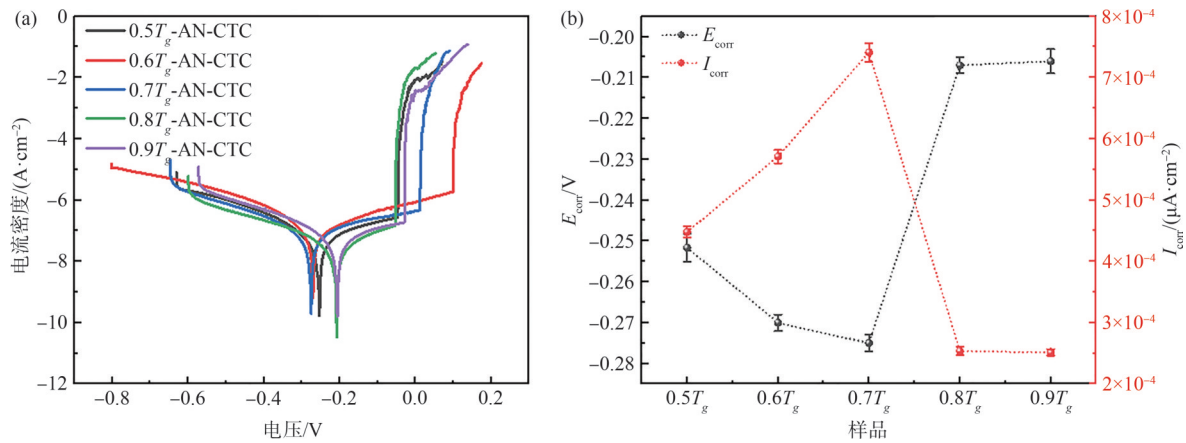


图 6 (a)不同温度退火加冷热循环处理后非晶合金的动电位极化曲线,(b)不同温度退火加冷热循环处理后E_{corr}和I_{corr}变化曲线

Figure 6 (a) Potentiodynamic polarization curves of the amorphous alloys after annealing at different temperatures and thermal cycling treatment, (b) Variation curves of E_{corr} and I_{corr} for the amorphous alloys after annealing at different temperatures and thermal cycling treatment

图7为退火加冷热循环非晶合金的Nyquist图. 所有样品均呈现单一容抗弧特征,但其半径随退火温度发生显著变化. 其中,经$0.7T_g$退火并结合冷热循环处理的样品容抗弧半径最小,表明其耐腐蚀性能最差. 随着退火温度的升高,容抗弧半径表现出先减小后增大的变化趋势,说明退火加冷热循环条件下非晶合金的耐腐蚀性呈现先劣化后改善的规律. 总体而言,冷热循环处理会削弱非晶合金的耐腐蚀性能,但其劣化程度显著依赖于退火后获得的初始结构状态. 在较低及中等退火温度(如$0.5T_g$和$0.7T_g$)条件下,非晶结构弛豫程度有限,虽然样品中自由体积含量随退火温度升高而减少,但原子的热运动使得样品中残留的自由体积在空间分布上更加均匀,为后续冷热循环处理提供了更多体积相当的可激活位点,从而促进更加剧烈结构年轻化的产生,这将诱导自由体积的进一步增加,进而增加点蚀的潜在位点,导致样品耐腐蚀性变差. 而在较高退火温度

（如0.9T_g）条件下，非晶结构已趋于高度弛豫状态，自由体积含量较低且分布更加均匀，结构年轻化的潜在激活位点极少，此时冷热循环所引入的结构扰动有限，仅产生轻微的结构年轻化效应，结构弛豫仍占主导地位，从而维持较高的电荷转移电阻和良好的耐腐蚀性能.

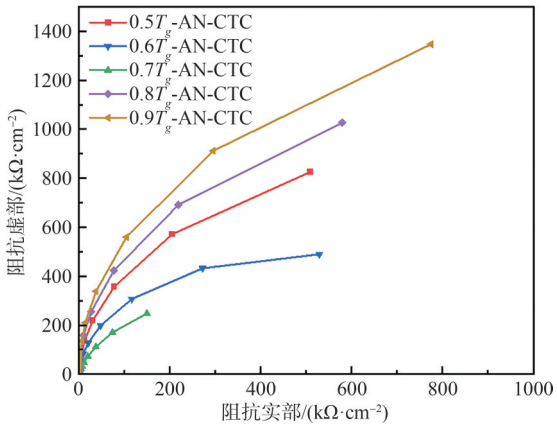


图 7　退火加冷热循环非晶合金的Nyquist图

Figure 7　Nyquist plots of the amorphous alloys after annealing and thermal cycling

不同退火温度下结构弛豫程度的差异决定冷热循环过程中结构年轻化的响应强度，从而导致耐腐蚀性能的不同变化趋势. 该结果与动电位极化测试所得结论一致，进一步验证了结构弛豫与结构年轻化之间的竞争关系对非晶合金腐蚀行为的主导作用.

有研究表明，非晶合金在达到T_g前由弛豫现象产生的结构弛豫焓（ΔH）与缺陷或自由体积密切相关，并对其腐蚀行为产生重要影响[28]. 当退火温度较低时，原子热运动能力有限，材料中残留较多的初始自由体积，冷热循环进一步加剧自由体积的增殖，形成更多腐蚀活性通道，耐腐蚀性下降. 当退火温度足够高时，初始自由体积显著湮灭，冷热循环的应力作用主导自由体积的湮灭与均匀化，此时材料结构趋于稳定，耐腐蚀性逐步恢复甚至超过原始状态.

图8为退火加冷热循环非晶合金元素分布. 在较低放大倍数下，所有样品表面均可观察到不同尺寸和分布密度的腐蚀坑，其中，经0.7T_g退火并结合冷热循环处理的样品腐蚀最为严重，腐蚀坑数量最多且分布最为密集，几乎覆盖整个样品表面. 由元素分布结果可知，腐蚀坑内各主要合金元素均发生不同程度的再分布，O、Zr和Cu元素含量变化尤为显著. Zr元素含量在腐蚀坑区域明显降低，表明在腐蚀过程中Zr元素优先发生溶解并参与钝化膜形成. 相比之下，Cu元素在腐蚀坑内呈现一定程度的相对富集，该现象主要源于Zr等电化学活性较高元素的优先溶解引起的选择性溶解效应，而Cu元素本身在腐蚀过程中不易发生溶解，因而在局部区域呈现被动富集特征. 与此同时，腐蚀坑边缘处O元素的富集表明，在Zr优先溶解的过程中，合金表面能够形成以Zr氧化物为主的钝化膜，并在一定程度上发生自我修复. 进一步的半定量对比分析表明，在结构年轻化程度较高的样品中（如0.7T_g），Zr的贫化程度更显著，而Cu的富集程度亦有所增强，表明结构非均匀性增加会强化元素选择性溶解行为. 值得注意的是，Zr的优先溶解、Cu的相对富集以及O元素的分布特征均受到结构状态的显著影响. 结构年轻化引起的自由体积增殖和原子堆积非均匀性，为Zr等活性元素提供更多优先溶解的局部位置，从而强化了元素选择性溶解和局部电化学不均匀性. 故经0.7T_g退火后结合冷热循环处理的样品，由于结构年轻化程度最高，自由体积和结构非均匀性显著增加，最终表现出最为严重的局部腐蚀行为.

图9为不同温度退火和退火加冷热循环处理后E_{corr}和I_{corr}变化曲线. 随着退火温度升高，I_{corr}逐渐减小，E_{corr}逐渐增加，耐腐蚀性随之增强，其中，0.9T_g退火样品表现出最佳性能. 相比之下，退火加冷热循环处理的样品随退火温度升高，I_{corr}先升高后下降，E_{corr}先降低后升高，其中，0.7T_g处理样品耐腐蚀性最差，而0.9T_g样品耐腐蚀性恢复至最佳水平. 总体上，未经冷热循环处理的样品，在较低退火温度下耐腐蚀性明显优于经冷热循环处理的样品. 退火弛豫可以降低残余应力和淬火缺陷并减少腐蚀活性位点，使合金结构趋于低能稳定状态，从而显著提升耐腐蚀性[29]. 相比之下，高的能量状态通常对应更负的腐蚀电位和更高的缺陷密度，有利于活性

位点的形成[30]. 通过冷热循环回春可以进一步提高非晶合金的能量状态,且经退火处理后自由体积分布更加均匀,为回春提供更多活性位点,加剧点蚀[31]. 故冷热循环后耐腐蚀性变差.

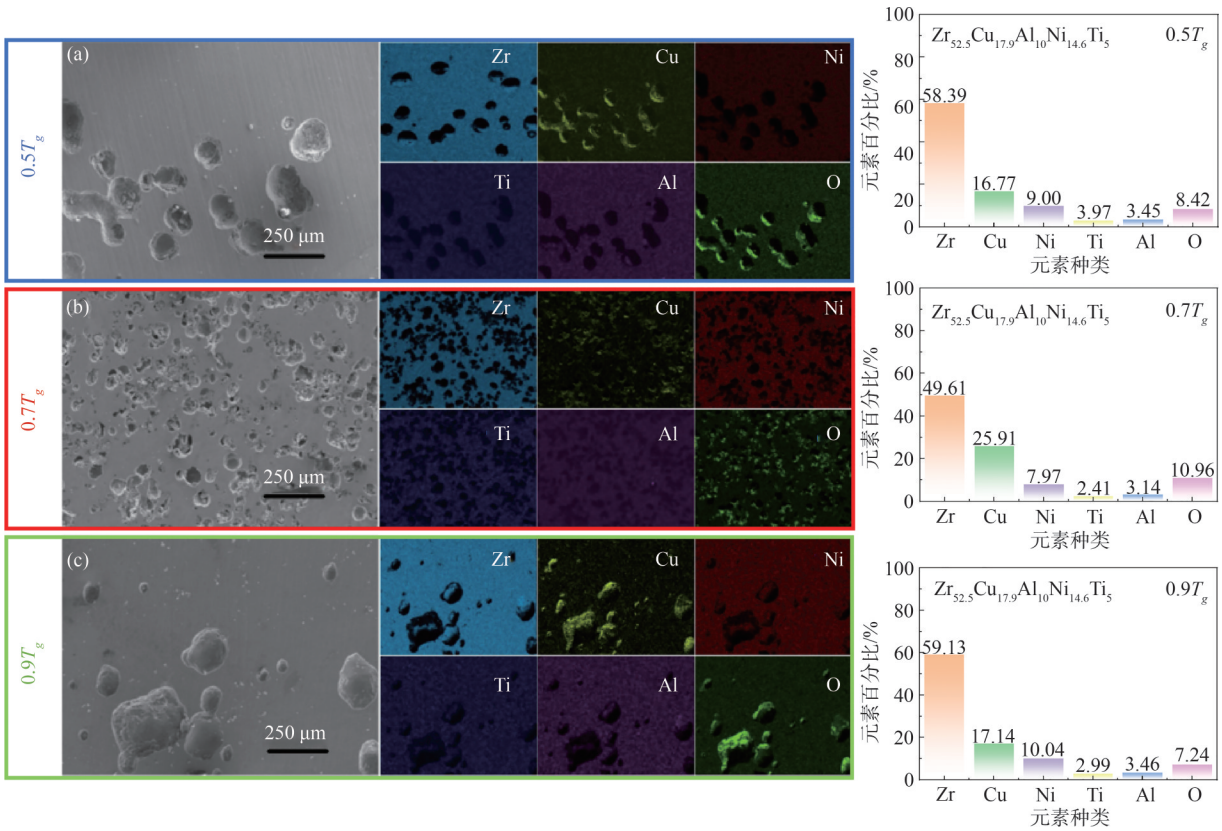


图 8 退火加冷热循环非晶合金元素分布(a)0.5T_g,(b)0.7T_g,(c)0.9T_g

Figure 8 Elemental distribution of the amorphous alloys after annealing and thermal cycling (a) 0.5T_g, (b) 0.7T_g, (c) 0.9T_g

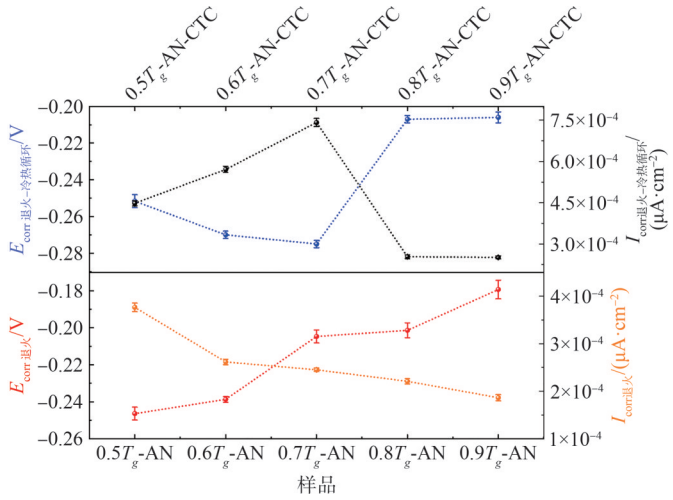


图 9 不同温度退火和退火加冷热循环处理后E_{corr}和I_{corr}变化曲线

Figure 9 Variation curves of E_{corr} and I_{corr} for the amorphous alloys after annealing at different temperatures and after annealing followed by thermal cycling treatment

3 结 论

本文采用真空退火和冷热循环处理系统调控非晶合金的结构状态,并对调控后合金的耐腐蚀性进行研究,主要结论如下.

1）低于玻璃转变温度的真空退火使得合金体系能量降低，原子排列更加致密，减少点蚀发生的潜在位点，进而提升非晶合金在盐溶液中的耐腐蚀性能．由于能量降低和结构致密化效应随退火温度的升高而增强，所以在保温时间相同且退火温度低于合金玻璃转变温度的前提下，退火后样品的盐溶液耐蚀性随退火温度的升高而增强．

2）对经低于玻璃转变温度真空退火后的非晶合金进行结构年轻化处理，会恶化非晶合金在盐溶液中的耐腐蚀性，且该恶化效应在退火温度为某个中间值时表现最为明显．因为过低的退火温度对结构弛豫的影响极其微弱，过高的退火温度则会导致非晶合金接近完全的结构弛豫；而适当温度（如0.7T_g）真空退火既保留较高的自由体积含量，又促进样品中残留自由体积在空间上更均匀的分布，为后续冷热循环处理提供更多体积相当的可激活位点，从而促进更剧烈的结构年轻化，为点蚀的发生提供更有利的条件，最终降低非晶合金的耐腐蚀性．

参考文献：

［1］Wang W H，Dong C，Shek C H．Bulk metallic glasses［J］．Materials Science and Engineering，2004，44（2/3）：45-89．

［2］Ren J P，Wang D S，Wu X H，et al．Laser-based additive manufacturing of bulk metallic glasses：A review on principle，microstructure and performance［J］．Materials & Design，2025，252：113750.

［3］Wang H W．The elastic properties，elastic models and elastic perspectives of metallic glasses［J］．Progress in Materials Science，2012，57（3）：487-656．

［4］Lahiri D，Krishna K V M，Verma A K，et al．Comprehensive characterization of the structure of Zr-based metallic glasses［J］．Scientific Reports，2024，14（1）：4911．

［5］王旭阳，黎明灿．非晶合金断口形貌演化机理的研究进展［J］．新疆大学学报（自然科学版）（中英文），2023，40（5）：591-599．
Wang X Y，Li M C．Advances in the evolution of the fracture morphologies of metallic glasses［J］．Journal of Xinjiang University（Natural Science Edition in Chinese and English），2023，40（5）：591-599．（in Chinese）

［6］Li Y T，Liu J H，Xie T Y，et al．Alloying and microstructure modulation strategies enable superior corrosion and oxidation resistances for thermoplastic manufacture of Fe-B-Nb-Y-Cr-Al bulk metallic glasses［J］．Journal of Alloys and Compounds，2025，1040：183700．

［7］Zhang S，Wei C，Yang L，et al．Formation ability，thermal stability，and mechanical properties of the $Zr_{50}Cu_{34}Al_8Ag_8$ amorphous alloys prepared by different mold materials［J］．Materials Science and Engineering：A，2022，840：142978．

［8］Zhang H R，Zhang S，et al．Corrosion behavior and mechanical properties of Vit1 metallic glasses prepared at different cooling rates［J］．Journal of Alloys and Compounds，2023，934：167848．

［9］Sharma P，Dhawan A，Sharma S K．Corrosion behavior of amorphous $Zr_{59}Nb_3Al_{10}Ni_8Cu_{20}$ alloy in aqueous HNO_3 media［J］．Anti-Corrosion Methods and Materials，2016，63（2）：97-104.

［10］Tian H F，Lan A D，Wang Y S，et al．Corrosion behavior of in situ dendrite-reinforced Zr-based metallic glass matrix composites in NaCl solutions of varied concentrations［J］．Materials Chemistry and Physics，2015，162：326-331．

［11］Tian H F，Qiao J W，Yang H J，et al．The corrosion behavior of in-situ Zr-based metallic glass matrix composites in different corrosive media［J］．Applied Surface Science，2016，363：37-43．

［12］Cao Q P，Peng S，Zhao X N，et al．Effect of Nb substitution for Cu on glass formation and corrosion behavior of Zr-Cu-Ag-Al-Be bulk metallic glass［J］．Journal of Alloys and Compounds，2016，683：22-31．

［13］柳林，孙民，谌祺，等．Zr-Cu-Ni-Al-Nb大块非晶合金的晶化行为、力学性能及电化学腐蚀行为的研究［J］．物理学报，2006，55（4）：1930-1935．
Liu L，Sun M，Chen Q，et al．Crystallization，mechanical and corrosion properties of Zr-Cu-Ni-Al-Nb bulk glassy alloys［J］．Acta Physica Sinica，2006，55（4）：1930-1935．（in Chinese）

［14］乐文凯，袁子洲，周子刚，等．Zr基非晶合金在含Cl^-介质中的腐蚀行为［J］．特种铸造及有色合金，2016，36（1）：77-79．
Le W K，Yuan Z Z，Zhou Z G，et al．Corrosion behavior of Zr-based amorphous alloy in chloride ion containing solution［J］．Special Casting & Nonferrous Alloys，2016，36（1）：77-79．（in Chinese）

［15］Scully J R，Gebert A，Payer J H．Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses［J］．Journal of Materials

Research,2007,22:302-313.
[16] Gebert A,Mudali U K, Eckert J,et al. Electrochemical reactivity of zirconium-based bulk metallic glasses[J]. MRS Online Proceedings Library,2003,806:30-40.
[17] Kawashima A,Ohmura K,Yokoyama Y,et al. The corrosion behaviour of Zr-based bulk metallic glasses in 0.5*M* NaCl solution[J]. Corrosion Science,2011,53(9):2778-2784.
[18] Li W H,Chan K C,Xia L. Thermodynamic,corrosion and mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses in relation to heterogeneous structures[J]. Materials Science and Engineering:A,2012,534:157-162.
[19] Lee S C,Lee C M,Lee J C,et al. Structural disordering process of an amorphous alloy driven by the elastostatic compression at room temperature[J]. Applied Physics Letters,2008,92(15):151906.
[20] 蒋敏强,高洋. 金属玻璃的结构年轻化及其对力学行为的影响[J]. 金属学报,2021,57(4):425-438.
Jiang M Q,Gao Y. Structural rejuvenation of metallic glasses and its effect on mechanical behaviors[J]. Acta Metallurgica Sinica,2021,57(4):425-438.(in Chinese)
[21] 潘杰,段峰辉. 非晶合金的回春行为[J]. 金属学报,2021,57(4):439-452.
Pan J,Duan F H. Rejuvenation behaviors in metallic glasses[J]. Acta Metallurgica Sinica,2021,57(4):439-452.(in Chinese)
[22] Zhou M,Hagos K,Huang H Z,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.
[23] Spaepen F. Homogeneous flow of metallic glasses:A free volume perspective[J]. Scripta Materialia,2006,54(3):363-367.
[24] Wang Z C,Seyeux A,Zanna S,et al. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation[J]. Electrochimica Acta,2020,329:135159.
[25] Liang D D,Tseng J C,Liu X D,et al. Investigation of the structural heterogeneity and corrosion performance of the annealed Fe-based metallic glasses[J]. Materials,2021,14(4):929.
[26] Shi T,Huang L P,Li S. Effects of annealing on enthalpy recovery and nanomechanical behaviors of a La-based bulk metallic glass[J]. Metals,2021,11(4):579.
[27] Ghodki N,Jha S,Alla S S,et al. Deformation behavior of thermally rejuvenated Zr-Cu-Al-(Ti) bulk metallic glass[J]. Scientific Reports,2024,14(1):20729.
[28] Gong P,Yin G,Jamili-Shirvan Z,et al. Influence of deep cryogenic cycling on the rejuvenation and plasticization of TiZrHfBeCu high-entropy bulk metallic glass[J]. Materials Science and Engineering:A,2020,797:140078.
[29] Jiang J,Sun H J,Zhou W H,et al. Effect of enthalpy relaxation rejuvenation on microstructure and corrosion resistance of a Zr-based bulk metallic glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2024,646:123259.
[30] 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.
[31] Zhang H,Zhu L,Jiang S S,et al. Recovering the bending ductility of the stress-relieved Fe-based amorphous alloy ribbons by cryogenic thermal cycling[J]. Journal of Alloys and Compounds,2019,790:529-535.

责任编辑:刘 敏