

文章编号: 1673-5196(2020)02-0007-06

Zr 原子分数对 Ti 基非晶复合材料腐蚀性能的影响

赵燕春^{1,2}, 蒋建龙¹, 毛瑞鹏¹, 孙浩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, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用磁悬浮熔炼水冷铜坩埚-负压铜模吸铸法制备了 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 非晶复合材料, 分析了各种合金试样的相组成, 测试了合金试样在人工海水和模拟人体的 PBS 溶液中的极化曲线, 观察了电化学反应后的腐蚀形貌, 分析电化学反应产物并进行表征. 结果表明: 几种合金的组织都是非晶基体与晶体相组成的复合材料, 晶体相为 B2-Ti(Ni, Cu) 奥氏体相和 B19'-Ti(Ni, Cu) 马氏体相. 与晶态 TC4 合金相比, 合金在两种溶液中均具有较好的耐蚀性, 且随着 Zr 元素原子分数的增加, 合金的腐蚀抗性也不断增强; 当 $x=0.06$ 时, 合金的耐腐蚀性能最为优异, 其自腐蚀电位高, 为 -0.218 V , 热力学倾向小不易腐蚀, 自腐蚀电流密度较低, 为 $0.912\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化电阻大, 为 $3.4\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀的动力学速率低, 且在 PBS 溶液中合金具有更优异的耐蚀性, 在腐蚀形貌中未发现明显的点蚀坑.

关键词: 非晶复合材料; 微观组织; 腐蚀性能

中图分类号: TG139.8 文献标志码: A

Influence of Zr atom fraction on corrosion resistance behavior of Ti-based amorphous composite

ZHAO Yan-chun^{1,2}, JIANG Jian-long¹, MAO Rui-peng¹, SUN Hao¹, KOU Sheng-zhong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Samples of $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ bulk metallic glass with $x=0, 0.02, 0.04$ and 0.06 were prepared with method of magneto-suspension melting plus absorptive casting in water-cooling crucible and negative-pressure copper mold. The phase-composition of the alloy samples was analyzed, and the polarization curves of the samples in artificial sea-water and simulated human PBS solution were tested. The morphology of electrochemical corrosion was observed and the electrochemical corrosion product was precipitated and characterized. The result show that the microstructure of the alloy would be composed of amorphous matrix plus crystal phase B2-Ti(Ni, Cu) austenite phase and B19'-Ti(Ni, Cu) martensite phase. It would be gotten that compared with the crystalline TC4 alloy, several alloys would have better corrosion resistance in both artificial sea-water solution and PBS solution, and the corrosion resistance of the alloy would increase with the Zr content. When $x=0.06$, the alloy would exhibit the most excellent corrosion resistance, its self-corrosion potential was so high as -0.218 V , thermodynamic tendency was so feeble that hard to be corroded, self-corrosion current density was lower as $0.912\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, polarization resistance was large as $3.4\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ and corrosion kinetic rate was low, and the alloy would have more excellent corrosion resistance in PBS solution and would be no obvious dotted corrosion pit to be found in the corrosion morphology.

Key words: amorphous composite; microstructure; corrosion behavior

收稿日期: 2019-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(51661017, 51551101, 51571105, 51661016), 甘肃省杰出青年基金(17JR5RA108)

作者简介: 赵燕春(1984-), 女, 山东菏泽人, 博士, 副教授.

非晶合金,作为近些年研究的热门材料,具有长程无序、短程有序原子排列方式,空间中呈现出拓扑无序分布排列的玻璃态,在 1.5 nm 的区域中,存在化学或者拓扑短程有序区,且不存在晶体中常见的晶界、位错等缺陷,具有高强度、高硬度和好的弹性模量等优点,应用于民用制造业、军事、航空器件、精密机械等领域^[1-4].其中,Ti 基非晶合金一方面具有非晶态的高强的结构特点,另一方面兼具 Ti 合金轻质、良好生物相容性等优异性能,以其较好的玻璃形成能力和综合力学性能引起了人们广泛关注.最近开发了具有临界直径为 32 mm 的五元 Ti 基金属玻璃^[5-6].Ti 基非晶合金也表现出良好的耐腐蚀性,Ti 元素有助于形成稳定的钝化膜,使得 Ti 基非晶合金具有成为耐蚀材料潜力.其中,2014 年,北京航空航天大学胡桥等^[7]开发了 Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 系生物非晶合金,在 37 °C 的 PBS 溶液中发生自钝化现象.Wang 等^[8]研究发现,Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si-Ag 非晶合金在氯化钠溶液、氯化氢溶液、氢氧化钠溶液和 PBS 溶液中比 Ti-6Al-4V 要更耐蚀.Liu 等^[9]研究发现,在 PBS 溶液中,Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Sc 非晶合金既具有很强的耐蚀性又表现出良好的生物相容性.同时,Zr 元素也因它的耐蚀性强,对非晶形成有促进作用也逐步受到重视,逐渐在一些对材料耐蚀性要求较为苛刻的场合得到应用^[10-12].

本文选择研究较为成熟的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 合金体系^[13].其中用 Zr 元素替换 Ni 元素,其他组分原子分数不变,调整元素比例,研究 Zr 原子分数变化对合金组织结构的影响,以及其对两种溶液中合金的耐蚀性表现的影响,通过分析研究其腐蚀产物并解释腐蚀的过程和机理.

1 实验材料与实验方法

实验选用成分为 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的合金,所用金属原料 Ti, Ni, Cu 和 Zr 纯度均大于 99.9%,配置的母合金为 60 g,利用原子分数计算各金属元素的质量,采用水冷铜坩埚磁悬浮熔炼,将每种合金在氩气保护环境下反复熔炼 3 次保证熔炼均匀,通过负压铜模吸铸法制备试样.利用 X 射线衍射仪(Cu 靶,40 kV、30 mA,扫描角度 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$)分析其相组成.使用 $\mu\text{AUTOLAB TYPE III}$ 型三电极体系电化学工作站检测合金的耐蚀性能,电化学实验的工作电极是试样,Ag|AgCl|Cl⁻ 和 Pt 片分别作为参比电极和辅助电极进行测试.测试的溶液是 37 °C 下的模拟人

体体液(即 PBS 溶液)和 25 °C 的海水(人工配制)^[14],将试样浸泡在两种溶液中 30 min,待开路电位稳定后,对试样在溶液中反应得到的极化曲线进行测量和记录,利用扫描电镜和 EDS 面扫描观察和分析腐蚀形貌及腐蚀产物.

2 结果与分析

2.1 Ti 基非晶复合材料的相组织结构分析

图 1 为直径 3 mm 铸态试样添加不同原子分数 Zr 元素的 XRD 谱.由图可知,添加 Zr 元素的合金试样在 $2\theta=35^\circ\sim 50^\circ$ 均存在非晶典型的馒头峰,并且有明锐的晶体峰叠加在上面,经 Jade 软件标定,晶体相为 B2-Ti(Ni,Cu) 奥氏体相和 B19'-Ti(Ni,Cu) 热诱发马氏体相.从图中对比可以看出,铸态试样中的 B19' 马氏体相组织随着 Zr 元素原子分数不断的提高,其原子分数不断增加.这是因为一方面 Zr 元素可以提高凝固过程中马氏体相转变的转变温度,这就使得凝固过程中能够有更多的奥氏体向马氏体转变,另一方面 Zr 原子分数的增加对 B19' 马氏体可以起到稳定作用.

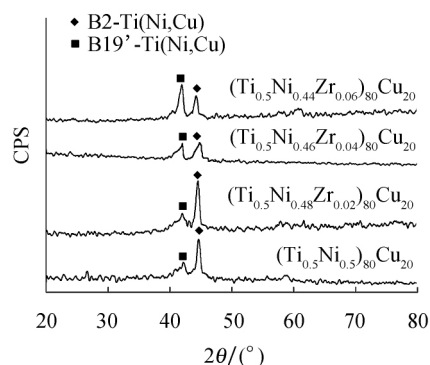


图 1 铸态 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金试样 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as cast samples of $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ alloys

2.2 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 合金的腐蚀行为分析

图 2 为 298 K 人工海水溶液中添加不同原子分数 Zr 元素合金体系的动电位极化曲线.由图可知,电位升高,回路电流逐渐增大,达到自腐蚀电位时,从阴极区间进入阳极区间.当达到钝化电位时,由于电流值较小变化,进入钝化区间,钝化膜在腐蚀介质中对合金起到的保护作用的大小及其稳定性的高低,一定程度上可以由钝化区间的大小来反映.由图可知人工海水溶液中五种合金都具有良好的自钝化行为.

根据 Tafel 直线外推法和 Stern-Geary 方程,得

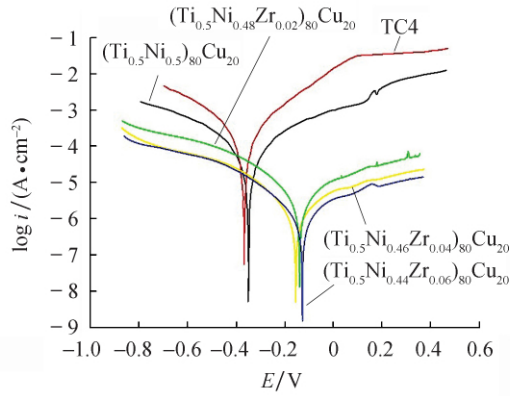


图 2 298 K 不同合金在人工海水中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of different alloys in artificial seawater at 298 K

出极化电阻 R_p 、腐蚀电流密度 I_{corr} 和腐蚀速率 V ^[15]. 腐蚀速率 V 与腐蚀电流密度 I_{corr} 成正比, 可用 I_{corr} 表示 V 的值^[16]. 极化电阻 R_p 所表示的是电极/溶液界面上进行的电荷传递过程, 即其单位面积上的等效电阻, 极化电阻越大, 腐蚀电流密度越小, 则腐蚀的速度就越慢^[17].

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

$$I_{corr} = I/S \quad (2)$$

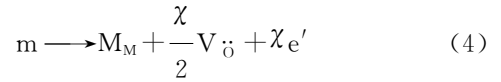
$$V = \frac{A}{nF} * I_{corr} \quad (3)$$

其中: β_a 和 β_c 分别为阳极和阴极极化的线性部分的斜率; S 为阳极面积; A 为金属的原子量; n 为金属的化合价; F 为法拉第常数.

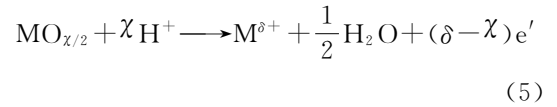
由图 2 可知, 合金钝化区间范围较大, 形成的钝化膜稳定, 同时, 5 种不同成分的合金在电化学反应过程中阳极极化曲线上都有不同程度的波动, 表明氧化反应生成了氧化膜, 其生成反应和溶解反应是同时进行的. 合金中 Ti, Ni, Cu, Zr 的标准电极电位分别为 -1.630、-0.257、-0.342、-1.450 V, Ti、Zr 元素较低, 与氧的亲合力大, 合金浸入溶液时, Ti、Zr 元素的最外层电子最先脱离, 与溶液发生反应, 生成 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} ^[18], 于是在合金的表面上形成了致密的 TiO_2 和 ZrO_2 的氧化膜, 从而使合金的耐腐蚀性能有了很大的提高, 且二者均属于 n 型半导体(二者电极电位较高), 电阻率较大, 即随电压变化而电流响应较弱. 另外合金最外层非晶组织呈无序密堆的结构排列, 活性较大, 从而能够促进钝化反应的进行, 加速钝化膜的形成, 保护合金, 提高了合金的耐蚀性^[19].

合金在溶液中的两种界面反应(对应膜的生成与溶解)如下:

金属/薄膜界面的反应:



薄膜/溶液界面的反应:



式中: m 表示金属原子, M_M 表示金属阳离子, $V_{\ddot{O}}$ 表示阴离子空位, O 为氧元素. 式(4)表示的是生成氧化膜 $\left[M_M + \frac{\chi}{2} V_{\ddot{O}} \right]$ 的反应, 式(5)则表示氧化膜 $MO_{\chi/2}$ 的溶解过程. 整个过程中不断有新膜生成, 也伴随着旧膜溶解, 当两种速率达到动态平衡时, 合金表面的反应就达到了一个趋于稳定的状态, 此时在合金表层形成稳定的氧化膜, 减缓甚至阻止了溶解反应的正向进行^[20].

表 1 为人工海水中 5 种合金的腐蚀参数, 由表可知, 随着 Zr 元素原子分数的不断增加, 自腐蚀电位不断增大, 自腐蚀电流密度逐渐降低, 极化电阻逐渐增大, 当 $x=0.06$ 时, 自腐蚀电位最大, 自腐蚀电流密度最小, 极化电阻最大, 分别为 $E_{corr} = -0.218$ V, $I_{corr} = 0.912 \mu A \cdot cm^{-2}$, $R_p = 3.4 M\Omega \cdot cm^2$. 极化曲线中自腐蚀电位越高, 在腐蚀介质中越不易失去电子, 热力学层面上来说腐蚀的倾向也就越小; I_{corr} 越小, R_p 越大, 腐蚀速率越小. 五种合金中 $x=0.06$ 的合金其耐蚀性最优. 由表可知, 相比于 TC4 合金, 四种非晶复合材料均表现出更好的抗腐蚀性.

表 1 298 K 不同成分合金在人工海水中的腐蚀参数

Tab.1 Corrosion parameters of alloys with different compositions in artificial seawater at 298 K

合金	E_{corr} /V	$R_p/(M\Omega \cdot cm^2)$	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
$(Ti_{0.5}Ni_{0.5})_{80}Cu_{20}$	-0.346	1.9	1.601
TC4	-0.490	0.15	2.530
$(Ti_{0.5}Ni_{0.48}Zr_{0.02})_{80}Cu_{20}$	-0.279	2.1	1.403
$(Ti_{0.5}Ni_{0.46}Zr_{0.04})_{80}Cu_{20}$	-0.246	2.7	1.246
$(Ti_{0.5}Ni_{0.44}Zr_{0.06})_{80}Cu_{20}$	-0.218	3.4	0.912

图 3 为 310 K 时不同合金在 PBS 溶液中的极化曲线, 表 2 为其对应的腐蚀参数. 由图可知, 五种合金的阳极极化曲线都没有出现明显波动, 并且相比于介质为人工海水溶液, 在 PBS 溶液中合金反应时间较长, 表明在 PBS 溶液中合金表面的钝化膜更为稳定, 也没有出现钝化膜的活性溶解以及再生成过程.

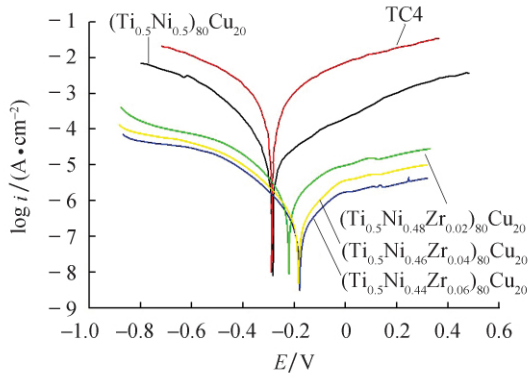


图 3 310 K 不同合金在 PBS 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of different alloys in PBS solution at 310 K

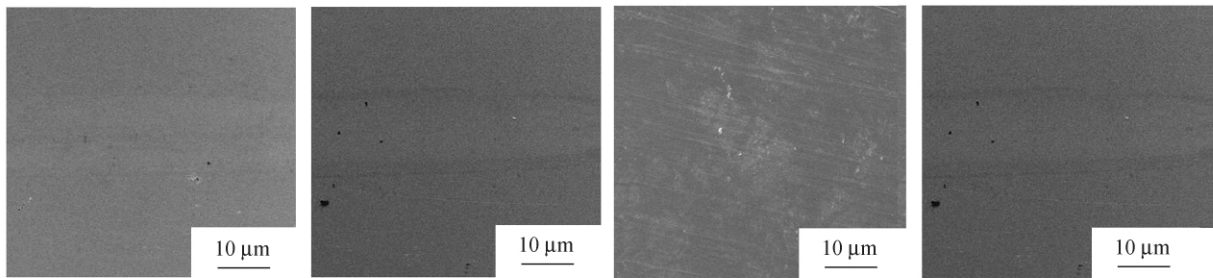
PBS 溶液中有 HPO_4^- 存在,且 Cl^- 浓度较低. Cl 元素会破坏合金表面钝化膜的稳定性,而在人工海水溶液中,同时存在 Cl^- 、 F^- 、 Br^- ,以及 HCO_3^- ,钝化膜会被卤族元素破坏,而溶液中 HCO_3^- 与 HPO_4^- 具有一定的减缓和抑制作用.PBS 溶液中的氯离子物质的量浓度仅为 0.14 mol/L,而人工海水中氯离子物质的量浓度为 0.747 mol/L,氟离子物质的量浓度为 0.8 mmol/L,溴离子物质的量浓度为 0.07 mmol/L,钝化膜较为薄弱的地方容易附着活性阴离子,这不仅促进活性阴离子在溶液中的移动,增大溶液的活性,使得 TiO_2 和 ZrO_2 溶解^[21].同时,还能够使其通过钝化膜薄弱部位进入到氧化

表 2 310 K 不同成分合金在 PBS 溶液中的腐蚀参数
Tab.2 Corrosion parameters of alloys with different compositions in PBS solution at 310 K

合金	E_{corr} /V	R_p /($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
$(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$	-0.287	3.2	0.343
TC4	-0.360 8	0.46	0.488
$(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.48}\text{Zr}_{0.02})_{80}\text{Cu}_{20}$	-0.199	5.9	0.263
$(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.46}\text{Zr}_{0.04})_{80}\text{Cu}_{20}$	-0.153	8.5	0.212
$(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$	-0.108	12	0.104

膜层,与标准电极电位较低的 Ti 和 Zr 发生反应^[22].

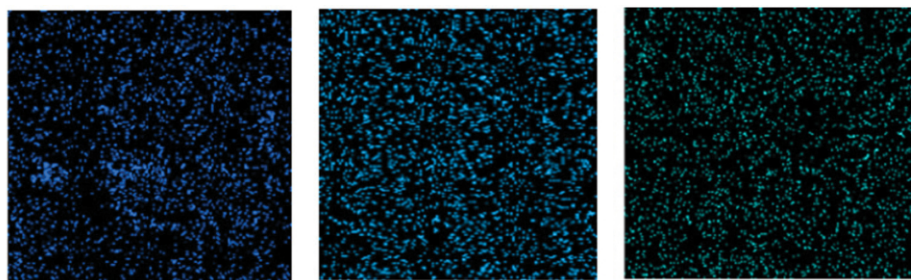
图 4 为 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金在人工海水和 PBS 溶液中的腐蚀表面形貌图.由图可知,在合金试样表面均未发现腐蚀坑等显著腐蚀形貌.图 5~7 为试样在人工海水和模拟人体 PBS 溶液中的 EDS 能谱面扫分析图,在 EDS 能谱面扫图中发现试样在人工海水和 PBS 溶液浸泡后边缘区域分布着 O 元素、Zr 元素以及 Ti 元素,表明反应过程中生成了二氧化钛和二氧化锆的氧化膜.同时,合金表层的非晶相由于其无序密堆结构使得形成的氧化膜更加致密.在心部区域,O、Zr、Ti 元素原子分数较低,形成的氧化膜与边缘区域相比较为稀疏,且 Zr、Ti 的富集出现在整个表面区域,表明 Zr 元素能够促进腐蚀介质中 Ti 元素在材料表面的富集,从而对合金的耐蚀性起到了显著的提高作用.



(a) 人工海水边缘区域 (b) 人工海水心部区域 (c) PBS边缘区域 (d) PBS心部区域

图 4 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金腐蚀表面形貌图

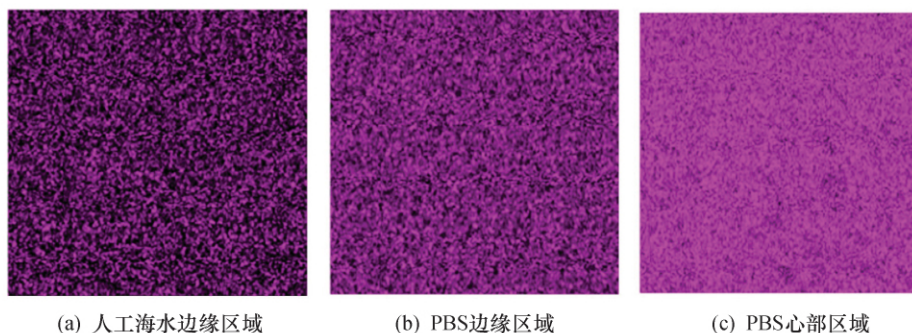
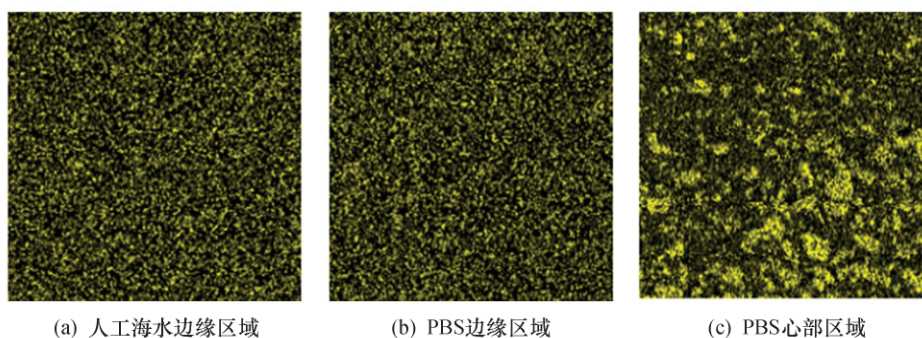
Fig.4 SEM image of eroded surface of $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ alloy after electrochemical corrosion



(a) 人工海水边缘区域 (b) PBS边缘区域 (c) PBS心部区域

图 5 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金腐蚀表面 O 元素面扫能谱图

Fig.5 Energy scanning spectrogram of O element on corroded surface of $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ alloy

图 6 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金腐蚀表面 Ti 元素面扫能谱图Fig.6 Surface scanning energy spectrum of Ti element on corroded surface of $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ alloy图 7 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金腐蚀表面 Zr 元素面扫能谱图Fig.7 Surface scanning energy spectrum of Zr element on corroded surface of $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.44}\text{Zr}_{0.06})_{80}\text{Cu}_{20}$ alloy

3 结论

1) $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$)合金体系, 几种合金的组织都是非晶基体与晶体相组成的复合材料, 晶体相为 B2-Ti(Ni, Cu)奥氏体相和 B19'-Ti(Ni, Cu)马氏体相。且铸态合金中 B19'马氏体相组织随 Zr 元素原子分数不断的提高而增多, 合金非晶形成能力也得到了增强。

2) 在人工海水中, $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zr}_x)_{80}\text{Cu}_{20}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$)合金体系均表现出良好的自钝化行为。合金的抗腐蚀能力随 Zr 元素原子分数增加而增强。对比 TC4 合金, 四种非晶复合材料试样的耐蚀性更优, 且当 $x=0.06$ 时, 合金的耐蚀性能最好, 其自腐蚀电位 E_{corr} 最大, 为 -0.218 V , 热力学层面上的腐蚀倾向小; 自腐蚀电流密度最小, 极化电阻最大, 分别为 $I_{\text{corr}}=0.912\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $R_p=3.4\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀动力学速率小。当金属与薄膜的界面反应与薄膜与溶液的界面反应达到动态平衡时, 形成了组织致密且较为均匀的氧化膜, 从而减缓了合金的溶解速度。

3) 在 PBS 溶液中, 相比于 TC4 合金, 四种合金体系的耐蚀性能明显更优, 且具有更宽的钝化区间

和更高的点蚀电位, 在人工海水溶液中的活性阴离子浓度却较 PBS 溶液更高, 合金表现出更加优异的抗蚀性。反应后也未观察到较为显著的点蚀坑及腐蚀产物, 相比于心部较为稀疏分布的氧化膜, 边缘区更致密均匀。Zr 元素能够促进腐蚀介质中 Ti 元素在材料表面的富集, 且其自身对于合金耐蚀性的强化对合金的耐蚀性能起到了综合提高作用。

参考文献:

- [1] YAO K F, RUAN F, YANG Y Q, *et al.* Superductile bulk metallic glass [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(12): 122106-122108.
- [2] INOUE AKIHISA. Bulk glassy alloys: historical development and current research [J]. Engineering, 2015, 1(2): 185-191.
- [3] INOUE AKIHISA, TAKEUCHI AKIRA. Recent development and application products of bulk glassy alloys [J]. Acta Materialia, 2011, 59(6): 2243-2267.
- [4] SCHROERS J, JOHNSON W L. Ductile bulk metallic glass [J]. Physical Review Letters, 2004, 93(25): 2555061-2555064.
- [5] WU Y, SONG W L, ZHOU J, *et al.* Ductilization of bulk metallic glassy material and its mechanism [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(17): 140-157.
- [6] WU Y, SONG W L, ZHANG Z Y, *et al.* Relationship between composite structures and compressive properties in CuZr-based bulk metallic glass system [J]. Science Bulletin, 2011, 56(36): 3960-3964.

- [7] 胡 侨,张 敏,李海飞,等. Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 块体非晶合金的形成及生物腐蚀行为和力学性能 [J]. 材料工程, 2014, 1(6):18-21,27.
- [8] WANG T, WU Y. D, SI J J, *et al.* Novel Ti-based bulk metallic glasses with superior plastic yielding strength and corrosion resistance [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 642(7):297-303.
- [9] LIU Y, WANG G, LI H F, *et al.* Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Sc bulk metallic glass with good mechanical properties for biomedical applications [J]. Journal of Alloys Compounds, 2016, 679(9):341-349.
- [10] QIAO J W, ZHANG Y, CHEN G. Synthesis of plastic Zr-based bulk metallic glass with crystal phase by directional solidification [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(4):410-414.
- [11] QIAO J W, ZHANG Y, LIAW P K. Tailoring microstructures and mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass matrix composites by the bridgman solidification [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(11):1039-1042.
- [12] 周 琦,冯基伟,李志洋,等. 纳米多孔 Ni-Co 电极的制备及其电催化析氢性能 [J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(6):1-5.
- [13] 赵燕春,毛瑞鹏,袁小鹏,等. Ti 基金属玻璃复合材料的腐蚀行为 [J]. 材料工程, 2018, 46(1):25-30.
- [14] CHEN J, WANG J Z, CHEN B B, *et al.* Tribocorrosion behaviors of Inconel 625 alloy sliding against 316 steel in seawater [J]. Tribol Trans, 2010, 54(4):514-522.
- [15] STERN M, GEARY A L. Electrochemical polarization, 1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1957, 104(1):56-63.
- [16] 曹楚南. 电化学腐蚀原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [17] 檀朝桂, 蒋文娟, 吴学庆, 等. Ti 对部分晶化 Ni 基非晶合金电化学腐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属, 2007, 31(4):462-466.
- [18] 海敏娜, 王快社, 王 文, 等. 纯锆 R60702 板材焊接接头的腐蚀性能研究 [J]. 稀有金属, 2015, 39(9):787-792.
- [19] 赵燕春, 寇生中, 袁小鹏, 等. 形状记忆晶相强韧化 Ti 基非晶复合材料的组织和力学性能 [J]. 稀有金属, 2015, 39(1):29-34.
- [20] 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 3.5 wt.% NaCl solutions [J]. Applied Surface Science, 2017, 423(11):90-99.
- [21] 虞文海, 杨尚磊, 张冬梅. 锆合金焊缝在酸性环境中的应力腐蚀损伤机制研究 [J]. 稀有金属, 2016, 40(1):26-31.
- [22] 杨志刚, 王铁军, 王高潮, 等. 大块锆基非晶合金电化学耐腐蚀行为的试验研究 [J]. 稀有金属, 2004, 28(1):25-28.