

微量添加 Y 对锆基非晶合金在盐酸溶液中耐腐蚀性的影响*

乐文凯,袁子洲,李断弦,周子刚,王 林

(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)

摘要: 采用真空单辊甩带法制备出成分为 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($X=0,2,4$) 的合金试样,利用 X 射线衍射(XRD)、电化学极化曲线和场发射扫描电镜(SEM)研究了 Y 对 Zr-Al-Co 非晶合金在 1 mol/L HCl 溶液中腐蚀行为的影响,采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法(PWP)和广义梯度近似(GGA)方法分析耐蚀性的影响机理。结果表明, $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($X=0,2,4$) 非晶合金的耐腐蚀性能优于不锈钢(1Cr18Ni9Ti),适量地添加稀土元素 Y 能提高非晶合金费米能级,促进钝化膜形成,从而显著提高了非晶合金的耐腐蚀性。

关键词: Zr 基非晶合金; Y 元素; 耐腐蚀性; 电子理论

中图分类号: TG174.2; TG139+.8

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2016.04.022

0 引言

与晶态材料不同,非晶合金由于不存在晶界、位错、滑移面,展现出许多独特的物理和化学性质。近年来,非晶合金在生物材料中的应用引起了越来越多学者的关注。高机械强度、低弹性模量、良好的抗腐蚀能力和抗磨损性能使其成为最有潜力应用于生物医学领域的功能材料^[1-3]。

在所有非晶体系中,Zr 基非晶是被研究最多的,同时具备高机械强度、耐磨性、高弹性应变极限、相对较低的弹性模量以及优异的生物耐腐蚀性使其在生物材料应用方面具有巨大潜力,如整形外科植入物^[4]。2002年,日本东北大学 Sendai 小组成功开发出以 Zr-Al-Co 和 Zr-Al-Fe 为代表的第三类 Zr 基非晶体系^[5]。Wada 等^[6]通过铜模铸造方法制备出具有良好的成形能力、高的拉伸断裂强度、低的弹性模量的 Zr-Al-Co 非晶合金,并研究发现 Zr-Al-Co 非晶合金具有良好的耐蚀性能和生物活性。王莉等^[7]研究发现 Fe 基非晶在 HCl 溶液中的耐腐蚀性优于不锈钢(1Cr18Ni9Ti)。刘兵等^[8]研究表明,Cu 基非晶合金在 HCl 溶液中的耐蚀性能远远优于不锈钢,且微量添加 Cr 能进一步提高其耐腐蚀性能。

本文选择 Zr 基非晶合金 $Zr_{56}Al_{16}Co_{28}$ 为基体,利用电化学法和第一性原理研究稀土元素 Y 添加对 Zr 基非晶合金在 HCl 溶液中的耐蚀性能的影响。

1 实验

按名义成分 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($X=0,2,4$),将高纯金属 Zr(99.99%)、Al(99.99%)、Co(99.99%)、Y(99.9%,质量分数)用砂纸打磨去氧化皮并清洗后放入电弧炉中,在高纯氩气保护下反复熔炼 4 次,制备合

金锭,用真空单辊甩带法制备非晶薄带。利用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行物相分析。

电化学实验采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),所有电位都是相对于 SCE 的,辅助电极极化曲线采用 CHI660C 电化学工作站。极化曲线测试的扫描速率为 1 mV/s。实验所用的 1 mol/L HCl 为分析纯试剂,溶液用一次蒸馏水配制,所有实验均在室温下进行,溶液未经除氧处理。应用 JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 非晶态结构的表征

从图 1 中可以看出,试样的 XRD 图谱为典型的非晶漫散峰,没有发现明显的晶体衍射峰,表明试样为完全非晶态^[9]。

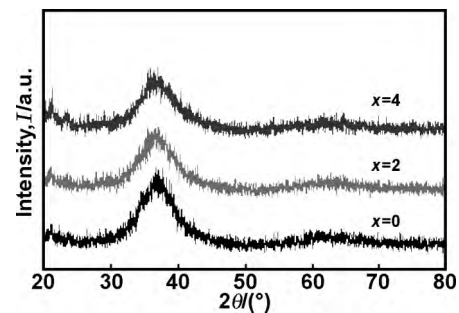


图 1 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($X=0,2,4$) 非晶合金的 X 射线衍射图

Fig 1 XRD patterns of $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($X=0,2,4$) amorphous alloy

2.2 极化曲线分析

由图 2 为 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($X=0,2,4$) 非晶合金的极化曲线可知,随着 Y 含量由 0 增加到 4% 时,

* 收到初稿日期:2015-05-28

收到修改稿日期:2015-08-12

通讯作者:袁子洲, E-mail: lwk_lut@126.com

作者简介:乐文凯 (1989-),男,江西临川人,在读硕士,师承袁子洲教授,从事非晶合金制备及性能研究。

合金的自腐蚀电位 E_c 由 -0.157 V 增加到 -0.108 V , 自腐蚀电位越正, 表明稀土元素 Y 的添加能增强非晶合金氧化态, 从而增强其耐腐蚀性能。

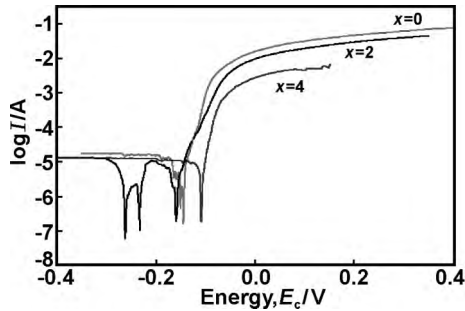


图2 $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$ ($X=0, 2, 4$) 非晶合金在 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线

Fig 2 Polarization curves for $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$ ($X=0, 2, 4$) amorphous alloy in 1 mol/L HCl solution

文献[7]中测得 Fe 基非晶 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 和不锈钢(1Cr18Ni9Ti)在 1 mol/L 盐酸溶液中的自腐蚀电位分别为 $-0.188, -0.403\text{ V}$, 比非晶试样的都低。不锈钢的自腐蚀电流为 $1.377 \times 10^{-5}\text{ A}$, 高于非晶合金 $1\sim 2$ 个数量级, 即非晶合金的自腐蚀速率远小于不锈钢, 不锈钢中含有 Ti 和 Cr 元素, 尽管 Ti 元素自

钝化能力很强, 但是对于 Cr 元素来说, 其含量必须大于 25% 才能更有效地抵抗一些含 Cl^- 和 F^- 的酸性氯化物的腐蚀。而与晶态材料不锈钢相比, 非晶合金的结构是单相无定形结构, 没有类似晶态合金那样的结构缺陷, 如层错、晶界、位错, 这些缺陷往往是最容易发生腐蚀的。非晶合金也没有晶态材料那样的析出物和成分起伏, 故结构更均匀[7]。此外, $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金的自腐蚀电位低于 $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$, 说明 Zr-Al-Co-Y 非晶的耐蚀性优于 Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y 非晶合金。综合可见, 在盐酸溶液中, Zr 基非晶试样的耐腐蚀性远远优于不锈钢, Zr 基非晶具有优于 Fe 基非晶的耐腐蚀性能。

2.3 腐蚀形貌的比较

由图 3(a)可知, 不含稀土元素 Y 时, 腐蚀特别严重, 合金大部分被腐蚀穿, 如图 3(b)随着 Y 含量由 0 增加到 2% 时, 合金腐蚀程度逐渐减轻, 腐蚀坑由大变小, 当 Y 含量为 4% 时, 同一放大倍数下(200 倍)图 3(c)中看不到腐蚀坑, 放大倍数增大到 500 倍(图 3(d))时, 才能观察到一些零散的极小腐蚀坑。观察结果表明, 在电解质为 1 mol/L HCl 溶液中, 随着 Y 含量增加, 合金的耐腐蚀性能增强。

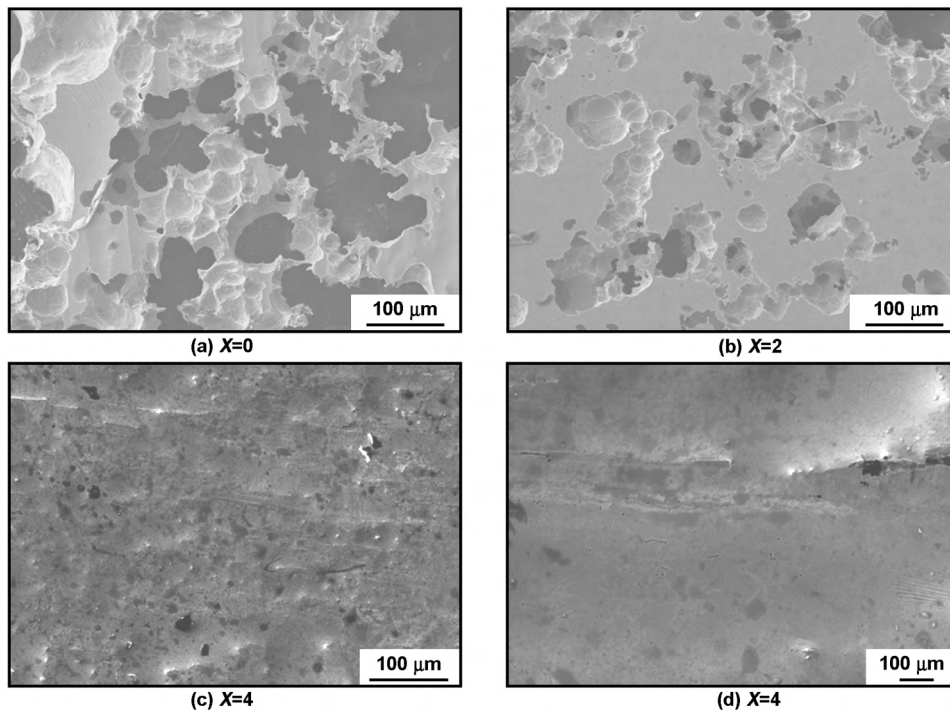


图3 $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$ ($X=0, 2, 4$) 试样在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig 3 Corroded morphologies of $(\text{Zr}_{56}\text{Al}_{16}\text{Co}_{28})_{100-x}\text{Y}_x$ ($X=0, 2, 4$) amorphous alloy in 1 mol/L HCl solution

2.4 耐蚀性分析

电极电位是影响材料耐腐蚀性能的关键因素。进行电极反应时, 电极相对于标准电极得失电子的能力能通过标准电极电位的正负反映。电极电位越正, 越容易得电子; 电极电位越负, 越容易失电子。元素的电极电位与他们的费米能级有关, 即随着费米能级的升高, 电极电位会逐渐变小^[10-11]。

根据非晶合金的“团簇+连接原子”模型, Zr-Co 二元非晶可由 Co_3Zr_8 基础团簇和连接原子(Co、Zr、 Co_2Zr)构成。因 Al 元素(原子半径 0.143 nm)的原子尺寸处于 Co(原子半径 0.125 nm)和 Zr(原子半径 0.160 nm)之间, 2Al 等同于一个 Co 和一个 Zr, 对于 Zr-Co-Al 三元非晶, 可通过引入 Al, 替代 Co_3Zr_8 团簇壳层上 Co 和 Zr。合金元素 Y 的 LDOS 形状与 Zr 的

LDOS 比较接近,因此 Y 元素在 Zr_2Co 相中易占据 Zr 的位置^[12-13]。故选择含基础团簇 Co_3Zr_8 的 Zr_2Co 相为模型,同时为了简化计算且尽可能增加精确度,本文提出通过用 Y 原子按不同比例杂化 Zr 原子得出其态密度分布图,从电子理论方面来分析 Y 对 Zr-Al-Co 腐蚀性能的影响。

如图 4 所示,随着 Y 原子杂化比例的增加,低能带趋向高能区移动,有利于钝化膜的形成。由图 4 还可知,不添加 Y 原子时,费米能级附近的导带区间是

$-7.0550 \sim 4.9389$ eV,随着 Y 原子杂化 Zr 原子比例增加到 2%,费米能级附近的导带区间为 $-4.4896 \sim 3.9880$ eV,当杂化比例变为 4% 时,费米能级附近的导带区间为 $-2.4541 \sim 3.9772$ eV,Y 原子的添加使得费米能级附近的导带区间变窄。导带区间变窄,即自由运动的电子所具有的能量范围变小,电化学腐蚀过程中,不利于电子的转移,抑制腐蚀反应的进一步进行^[13-14]。

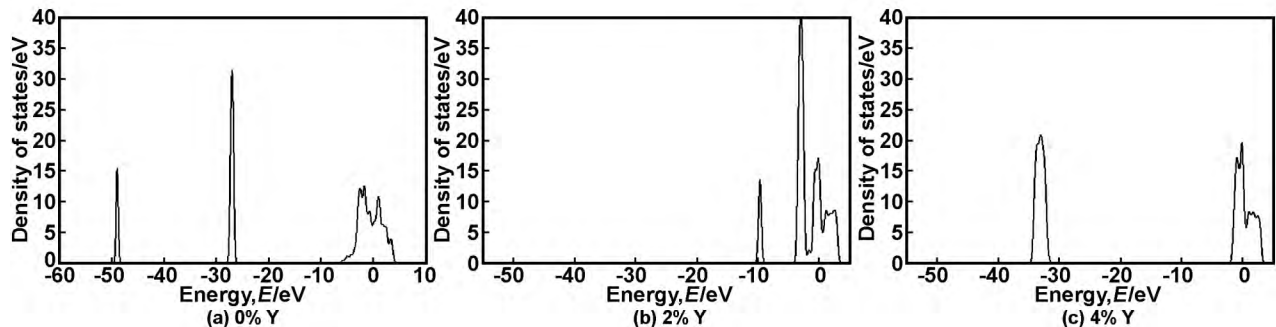


图 4 Zr_2Co 不同比例掺 Y 的态密度分布图

Fig 4 Density of states of Zr_2Co with different concentrations of Y

表 1 为 Zr_2Co 不同比例掺 Y 的费米能级。

表 1 Zr_2Co 不同比例掺 Y 的费米能级

Table 1 Fermi level of Zr_2Co with different concentrations of Y

| | 0% Y | 2% Y | 4% Y |
|----------|--------|---------|---------|
| E_f/eV | 6.3276 | 16.1490 | 19.0581 |

如表 1 所示,当不发生杂化时,费米能级为 6.3276 eV,Y 原子增加到 2% 时,费米能级发生升高到 16.1490 eV,当 Y 原子为 4% 时,费米能级为 19.0581 eV。费米能级是绝对零度下电子的最高能级,表示体系中电子的填充水平,费米能级越高,电子越容易失去,越容易与氧反应形成氧化物,即使非晶合金更容易钝化,从而提高耐腐蚀能力。Y 的添加能明显提高非晶合金的费米能级,Y 由 0 增加到 2% 和由 2% 增加到 4% 费米能级分别变化 9.8214 和 2.9091 eV,变化程度与实验测得极化曲线的电极电位程度变化相一致^[15-16]。

综上所述,溶液中发生电极反应时,具有更高费米能级、更低电极电位的 Y 原子取代 Zr 原子可使 Zr 基非晶更容易钝化,从而能提高 Zr 基非晶的耐蚀性。

3 结 论

(1) 非晶合金 $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-x}Y_x$ ($x=0, 2, 4$) 在 HCl 溶液中耐腐蚀性优于晶态材料不锈钢 (1Cr18Ni9Ti),表现自腐蚀电流密度比不锈钢低 1~2 个数量级。

(2) 稀土元素 Y 的添加能提高锆基非晶合金的费米能级,促进钝化膜的形成,从而提高锆基非晶的耐

腐蚀能力,且添加量少时变化更明显。

参考文献:

- [1] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48 (1): 279-306.
- [2] Pang S J, Zhang T, Asami K. Formation, corrosion behavior, and mechanical properties of bulk glassy Zr-Al-Co-Nb alloys [J]. *Materials Research Society*, 2003, 18 (7): 1652-1658.
- [3] Kawashima A, Wada T S, Ohmura K, et al. A Ni- and Cu-free Zr-based bulk metallic glass with excellent resistance to stress corrosion cracking in simulated body fluids [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 542: 140-146.
- [4] Hua N B, Huang L, Chen W Z, et al. Biocompatible Ni-free Zr-based bulk metallic glasses with high-Zr-content: Compositional optimization for potential biomedical applications [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2014, 44: 400-410.
- [5] Zhang T, Inoue A. New glassy Zr-Al-Fe and Zr-Al-Co alloys with a large supercooled liquid region [J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(2): 267-270.
- [6] Wada T, Qin F X, Wang X M, et al. Formation and bioactivation of Zr-Al-Co bulk metallic glasses [J]. *Materials Research Society*, 2009, 24(9): 2941-2948.
- [7] Wang Li, Fan Hongbo, Li Jing, et al. Corrosion behaviors of bulk amorphous $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ alloy in HCl solution [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(11): 1992-1996.

王 莉,范洪波,李 敬,等. $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ 块

- 体非晶合金在 HCl 溶液中的腐蚀行为[J].稀有金属材料与工程,2009,38(11):1992-1996.
- [8] Liu B, Liu L, Sun M, et al. Influence of Cr micro-addition on the glass forming ability and corrosion resistance of Cu-based bulk metallic glasses[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005,41(7):738-742.
- 刘兵,柳林,孙民,等.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.
- [9] Buchholz K, Gebert A, Mummert K. Investigations on the electrochemical behavior of Zr-Al-Cu-Ni bulk metallic glass[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1999, 554:161-166.
- [10] Harrison W A. Electronic structure and the properties of solids[M].Freeman: San Francisco,1980.
- [11] Miracle D B. A structural model for metallic glasses [J]. Nature Materials, 2004, 3(10):697-702.
- [12] Jian B Q, Xian Z D, Ying M W, et al. A Zr-Co-Al bulk metallic glass derived from the atomic-cluster-plus-glue-atom model and its mechanical properties [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2012,6(65):577-580.
- [13] Hoffmann R. Solids and surface; a chemist's view of bonding in extended structures[M].Beijing: Chemical Industry Press,1996.
- R.霍夫曼.固体与表面:一位化学家关于扩展结构中成键作用的见解[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [14] Dreizler R M, Gross E K U. Density functional theory [M]. Beijing: World Publishing Corporation,1990.
- [15] Zhang Hui, Zhang Guoying, Yang Shuang, et al. Effects of additional element on the glass forming ability and corrosion resistance of bulk Zr-based amorphous alloys [J]. Acta Physica Sinica,2008,57(12):7822-7826.
- 张辉,张国英,杨爽,等. Zr 基大块非晶中添加元素对非晶形成能力及耐蚀性的影响[J].物理学报,2008,57(12):7822-7826.
- [16] Pang S J, Zhang T, Asami K, et al. Formation, corrosion behavior and mechanical properties of bulk glassy Zr-Al-Co-Nb alloys[J]. Mater Res, 2003, 18(7): 1652-1658.

Influence of minor addition of Y on corrosion resistance of Zr-based metallic glasses in HCl solution

LE Wenkai, YUAN Zizhou, LI Duanxian, ZHOU Zigang, WANG Lin

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,

Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050, China)

Abstract: The $(Zr_{56}Al_{16}Co_{28})_{100-X}Y_X$ ($X=0, 2, 4$) alloy samples were prepared by single roller melt spinning in high vacuum. Effects of Y on corrosion behavior of samples in 1 mol/L HCl solution were investigated by X-ray diffraction(XRD), Electrochemical polarization curve, Scanning electron microscope(SEM). A first-principles plane-wave pseudo-potential method (PWP) and generalized gradient approximation (GGA) method based on the density functional theory(DFT) was used to investigate the Influence Mechanism of corrosion resistance. The results indicated: corrosion resistance of the Zr-Al-Co-Y alloy was better than 1Cr18Ni9Ti, and moderate of Y addition can increase fermi level, promote the formation of a passive film and improve the corrosion resistance of Zr-Al-Co-Y remarkably.

Key words: Zr-based amorphous; Y; corrosion resistance; electron theory