

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

Formation, Bio-corrosion Behavior and Mechanical Properties of Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si Bulk Metallic Glasses

胡 侨, 张 敏, 李海飞, 尹恩怀, 逢淑杰, 张 涛
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

HU Qiao, ZHANG Min, LI Hai-fei, YIN En-huai,
PANG Shu-jie, ZHANG Tao

(School of Materials Science and Engineering,
Beihang University, Beijing 100191, China)

摘要: 采用铜模铸造法制备了不含高生物毒性元素 Ni 和 Be 及贵金属元素的生物医用型 $\text{Ti}_{87-x}\text{Zr}_{7.5}\text{Cu}_x\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1$ ($x=39, 40, 42$, 原子分数/%) 块体非晶合金, 并对其非晶形成能力、热稳定性、生物腐蚀行为及力学性能进行了研究。结果表明: 该系非晶合金临界直径为 2~3mm, 并具有较高的热稳定性, 其过冷液体温度区间为 44~51K。Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 非晶合金在模拟人体体液环境中表现出高耐腐蚀性能, 在 37℃ 的磷酸盐缓冲溶液中进行自钝化, 钝化电流密度低, 且其开路电位和孔蚀电位随着 Ti 含量的增加而提高。该系非晶合金具有良好的力学性能, 压缩断裂强度达 2309MPa, 弹性模量为 92~100GPa。

关键词: Ti 基非晶合金; 生物腐蚀行为; 力学性能; 生物医用合金

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.06.004

中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)06-0018-04

Abstract: Novel $\text{Ti}_{87-x}\text{Zr}_{7.5}\text{Cu}_x\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1$ ($x=39, 40, 42$, atom fraction/%) bulk metallic glasses without highly toxic elements Ni and Be as well as noble elements were synthesized by copper mold casting, and their glass-forming ability, thermal stability, bio-corrosion behavior and mechanical properties were studied. The results show that the Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si metallic glasses possess high glass-forming ability and thermal stability, evidenced by the critical diameters of 2-3 mm and large supercooled liquid region of 44-51K. The Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si metallic glasses exhibit high bio-corrosion resistance in phosphate buffered saline (PBS) at 37℃. They are spontaneously passivated with wide passive region and low passive current density of about $3 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$. The corrosion resistance is enhanced with the increase in Ti content in the metallic glass. The Ti-based bulk metallic glasses possess high compressive fracture strength up to 2309MPa and low elastic modulus of 92-100GPa.

Key words: Ti-based metallic glass; bio-corrosion behavior; mechanical property; bio-medical alloy

Ti 基块体非晶合金由于具有高比强度、低弹性模量、耐腐蚀及良好的生物相容性等优异性能^[1-9], 作为一种新型材料在生物医用领域具有应用潜力。目前, 已开发的 Ti 基非晶合金多以 Ti-Cu-Ni 非晶合金系为基础, 例如 Ti-Zr-Cu-Ni ^[10], Ti-Zr-Hf-Cu-Ni-Si ^[11], $\text{Ti-Zr-Hf-Cu-Ni-Si-Sn}$ ^[12], Ti-Zr-Cu-Ni-Be ^[13], Ti-Zr-Cu-Ni-Sn-Si ^[14], $\text{Ti-Cu-Ni-Zr-Al-Si-B}$ ^[15] 等。这些 Ti 基非晶合金具有高的非晶形成能力及良好的力学性能, 但是由于含有高生物毒性元素 Ni 或者 Be, 显著降低了其生物相容性。近年来, Zhu 等报道了具有高非

晶形成能力及优异性能的无 Ni 型 Ti 基 Ti-Zr-Cu-Pd 和 Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 非晶合金^[16,17], 但是, 其较高的贵金属元素含量增加了原材料成本, 可能会限制其作为生物医用材料的广泛应用。众所周知, 具有高非晶形成能力的合金多为三组元以上的多元合金, 主要组成元素之间通常有大于 12% 的原子尺寸差别和较大的负混合热。本工作可以将这类元素称为相异元素。近年来的研究发现, 向主要由相异元素组成的非晶合金中添加与组成元素尺寸相近、化学性质相似的元素(相似元素)可以显著提高合金的非晶形成能

力^[14,18-20],例如,临界直径为 32mm 的 (La-Ce)-Al-(Co-Cu)块体非晶合金含有相似元素对 La-Ce 和 Co-Cu^[19]。基于相异相似元素共存的非晶合金成分设计思路,从 Ti-Zr-Cu-Co 块体非晶合金出发^[21],同时考虑到 Sn 和 Si 微合金化能提高 Ti 基合金的非晶形成能力^[11,14],本工作最近开发了具有较高 Ti 含量且不含高生物毒性元素 Ni 和 Be 及贵金属元素的新型 Ti 基 Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 块体非晶合金,其中含有相似元素对 Ti-Zr, Cu-Co 和 Sn-Si。本工作研究了该系 Ti 基非晶合金的非晶形成能力、热稳定性、生物腐蚀行为及力学性能,并探讨了合金成分变化对其性能的影响及机理。

1 实验

所制备的合金成分为 $\text{Ti}_{87-x}\text{Zr}_{7.5}\text{Cu}_x\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1$ ($x=39, 40, 42$, 原子分数/%,下同)。采用电弧炉在高纯氩气保护下将纯 Ti, Zr, Cu, Co, Sn 和 Si(纯度 >99.9%,质量分数)的混合物熔炼为母合金。为确保成分均匀性,母合金反复熔炼 4 次。以母合金为原料,在高纯氩气保护下,分别采用铜模铸造法和熔体旋淬法制备圆柱状块体试样和厚度约 30 μm 、宽约为 2mm 的薄带试样。采用 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶 K_α 射线)测定试样的结构,利用 NETZSCH 404 C 型差示扫描量热仪(DSC)在氩气保护下测定非晶合金的热性能,升温速率为 0.33K/s。采用 Princeton Applied Research Versa StatII 电化学工作站及三电极体系研究非晶合金在 37℃ 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中的生物腐蚀行为,以 Pt 作为对电极,饱和甘汞电极(SCE, $E_{\text{vs SCE}} = 0.242\text{V}$)为参比电极,试样为工作电极。腐蚀实验前,将非晶合金薄带用 1500~2000# 砂纸在环己烷中机械磨光,之后在丙酮和去离子水中清洗,在空气中晾干,并在空气中暴露约 24h。PBS 溶液保持在 37℃ 左右,并在电化学实验前 1h 开始以 50mL/min 的流速向溶液中通入 4%(体积分数) O_2/N_2 混合气。将试样浸入溶液中待开路电位稳定后,测定动电位极化曲线,电位扫描速率为 50mV/min。采用 SANS CMT5504 型万能试验机对块体非晶合金进行压缩力学试验,应变速率为 $2.1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$,试样尺寸为 $\phi 2\text{mm} \times 4\text{mm}$ 。

2 结果与讨论

采用铜模铸造法可以将 $\text{Ti}_{87-x}\text{Zr}_{7.5}\text{Cu}_x\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1$ ($x=39, 40, 42$) 合金制备成临界直径为 2~

3mm 的块体非晶合金,图 1 为其 XRD 图谱。由图 1 可见,这些合金的 XRD 图谱仅在 2θ 约为 41° 附近有一个对应于非晶结构的漫射峰,没有表现出晶体衍射峰,说明其不具备长程有序的晶体结构,而非晶态结构。本工作制备的 Ti 基合金中,Cu 含量为 40% 和 42% 的合金具有较高的非晶形成能力,其临界直径可达 3mm,而当 Ti 含量增加至 48% 时,其非晶形成能力有所降低,临界直径为 2mm。

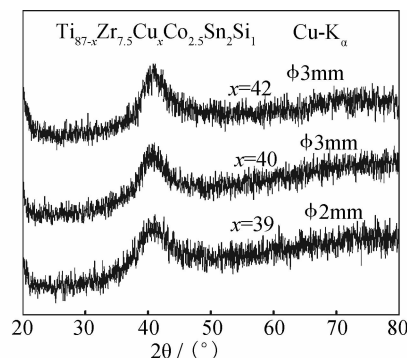


图 1 $\text{Ti}_{87-x}\text{Zr}_{7.5}\text{Cu}_x\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1$ ($x=39, 40, 42$) 临界尺寸块体非晶合金的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ti}_{87-x}\text{Zr}_{7.5}\text{Cu}_x\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1$ ($x=39, 40, 42$) bulk metallic glasses with their critical diameters

图 2 为 Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 块体非晶合金的 DSC 曲线, T_g 和 T_x 分别为玻璃化转变温度和晶化开始温度。随着温度的升高,这些合金表现出玻璃转变和较宽的过冷液体温度区间 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$)。比较这些块体非晶合金和所对应的相同成分的非晶薄带的 DSC 曲线,发现其 T_g , T_x , ΔT_x 及晶化焓基本一致,进一步验证了这些块体合金的非晶结构。表 1 中总结了 Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 非晶合金的 T_g , T_x 和 ΔT_x 值及临界直径。Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 系非晶合金的过冷液体温度区间为 44~51K,且随着 Cu 含量的增加而增大,热稳定性提高,并与其形成能力表现出相对应的变化趋势。Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 合金中 Ti, Zr, Cu, Co, Sn 和 Si 元素的原子半径分别为 0.147, 0.162, 0.128, 0.125, 0.141nm 和 0.117nm,具有显著的原子尺寸差异;同时,主要组元之间具有较大的负混合热,Ti-Co, Ti-Sn, Ti-Si 原子对的混合热分别为 -28, -21, -66kJ/mol,Zr-Cu, Zr-Co, Zr-Sn, Zr-Si 原子对的混合热分别为 -23, -41, -43, -84kJ/mol^[22]。因此,根据具有高的非晶形成能力和高的热稳定性的非晶合金成分经验准则^[1],Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 合金容易形成致密的无序堆积结构,使合金在过冷液态具有高的稳定性、原子难以进行长程扩散,从而抑制了晶化,使该系合金具有较高的非晶形成能力和热稳定性。另

外,该合金系中微量 Sn, Si 元素的存在也使其非晶形成能力高于Ti-Zr-Cu-Co非晶合金系^[21],这与已报道

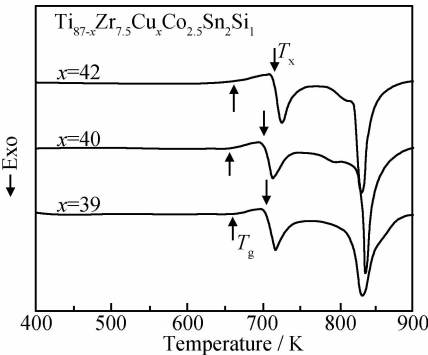


图 2 Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ ($x=39, 40, 42$) 临界尺寸块体非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ ($x=39, 40, 42$) bulk metallic glasses with their critical diameters

表 1 Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ ($x=39, 40, 42$) 非晶合金的热性能及临界直径

Table 1 Thermal properties and critical diameters of Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ ($x=39, 40, 42$) bulk metallic glasses

$x/\%$	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$	d_c/mm
39	662	706	44	2
40	655	702	47	3
42	663	714	51	3

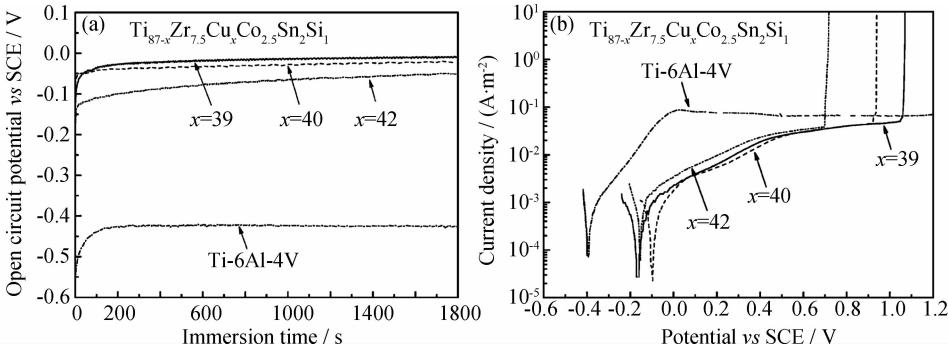


图 3 Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 非晶合金和 Ti-6Al-4V 合金在 37℃、通入 4% O₂/N₂ 的 PBS 溶液中的 开路电位随浸泡时间的变化(a)和动电位极化曲线(b)

Fig. 3 Changes in open-circuit potentials with immersion time (a) and polarization curves (b) for Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si metallic glasses and Ti-6Al-4V alloy in PBS solution at 37℃ with 4% O₂/ N₂

Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 块体非晶合金具有良好的力学性能,其压缩应力-应变曲线如图 4 所示,压缩屈服强度(σ_y)、断裂强度(σ_f)、弹性应变(ϵ_e)、塑性应变(ϵ_p)及弹性模量(E)值列于表 2 中。由表 2 可见,该系非晶合金表现出高达 2309MPa 的压缩断裂强度、约 2% 的大弹性应变和 0.5%~1.1% 的塑性应变,且合金的

的 Sn, Si 合金化提高其他 Ti 基非晶合金形成能力的结果^[11,14] 相同。

本工作通过在模拟人体体液环境中的电化学实验研究了 Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 非晶合金的生物腐蚀行为,并测定了 Ti-6Al-4V 合金的相应数据以进行对比。图 3(a)为 Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 非晶合金在 37℃、通入 4% O₂/N₂ 的 PBS 溶液中的开路电位随浸泡时间的变化。可以看出,这些非晶合金的开路电位在浸泡初始阶段随时间增加迅速升高,而后很快保持稳定值,说明合金在溶液中形成了具有更高稳定性的表面氧化膜;同时, Ti 基非晶合金的开路电位明显高于 Ti-6Al-4V 合金。由图 3(b)中的动电位极化曲线可见, Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 非晶合金在模拟人体体液环境中发生自钝化行为,随后在较高的电位下发生点蚀。这些 Ti 基非晶薄带的钝化电流密度约为 $3 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$,显著低于 Ti-6Al-4V 合金的钝化电流密度。上述实验结果表明, Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 非晶合金在模拟人体体液环境中具有高的耐腐蚀性能。图 3 的实验结果还表明,随着 Ti 含量的增加,该系非晶合金的开路电位和孔蚀电位提高,特别是孔蚀电位提高显著。这是因为合金表面钝化膜中 Ti 含量随着合金中 Ti 含量的增加而增加,从而提高了表面钝化膜的稳定性和保护性,使合金的耐腐蚀性能提高。同时,非晶合金的成分和结构均匀性也有助于其表现出高耐腐蚀性能^[7,23]。

强度、弹性应变和塑性应变随铜含量的增加而增大。该系非晶合金不仅具有高强度,其弹性模量(E)为 92~100GPa,低于 Ti-6Al-4V 合金(101~125GPa)、316L 不锈钢(193~210GPa)、CoCrMo 合金(210~255GPa)等传统生物医用金属材料^[24],使其在生物医用领域的应用具有优势。

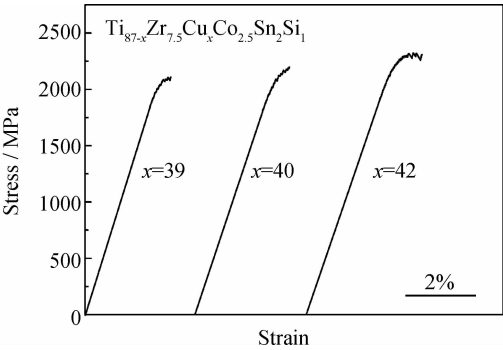


图4 Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ 块体非晶合金的压缩应力-应变曲线

Fig. 4 Compressive stress-strain curves of Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ bulk metallic glasses

表2 Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ 块体非晶合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ bulk metallic glasses

<i>x</i> /%	σ_y /MPa	σ_t /MPa	ϵ_e /%	ϵ_p /%	<i>E</i> /GPa
39	1910	2109	1.9	0.5	100
40	1962	2198	2.1	0.6	93
42	2016	2309	2.2	1.1	92

3 结论

(1)采用铜模铸造法成功制备了不含高生物毒性元素 Ni 和 Be 及贵金属元素的新型 Ti_{87-x}Zr_{7.5}Cu_xCo_{2.5}Sn₂Si₁ (*x*=39, 40, 42)块体非晶合金,其临界直径为 2~3mm,过冷液体温度区间为 44~51K,具有良好的热稳定性。

(2)Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 系非晶合金在 37℃ 的 PBS 溶液中发生自钝化,钝化电流密度约为 3×10⁻² A/m²,具有高耐腐蚀性能。随着合金中 Ti 含量的增加,开路电位和孔蚀电位提高,耐腐蚀性能增强。

(3)Ti-Zr-Cu-Co-Sn-Si 块体非晶合金具有良好的力学性能,其压缩断裂强度高达 2109~2309MPa,弹性模量为 92~100GPa。

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] 惠希东,陈国良. 块体非晶合金[M]. 北京:化学工业出版社, 2007. 155—236.
[3] MORRISON M L, BUCHANAN R A, PEKER A, et al. Electrochemical behavior of a Ti-based bulk metallic glass[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2007, 353(22—23): 2115—2124.
[4] ZHANG T, INOUE A. Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304—306: 771—774.

[5] KIM Y C, KIM W T, KIM D H. A development of Ti-based bulk metallic glass[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375—377: 127—135.
[6] OAK J J, LOUZGUINE-LUZGIN D V, INOUE A. Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants[J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29(1): 322—327.
[7] QIN F X, WANG X M, INOUE A, et al. Corrosion behavior of Ti-based metallic glasses[J]. Materials Transactions, 2006, 47(8): 1934—1937.
[8] QIN F X, WADA K, YANG X J, et al. Bioactivity of a Ni-free Ti-based metallic glass[J]. Materials Transactions, 2010, 51(3): 529—534
[9] OAK J J, HWANG G W, PARK Y H, et al. Characterization of surface properties, osteoblast cell culture in vitro and processing with flow-viscosity of Ni-free Ti-based bulk metallic glass for bio-materials[J]. Journal of Biomechanical Science and Engineering, 2009, 4(3): 384—391.
[10] MEN H, PANG S J, INOUE A, et al. New Ti-based bulk metallic glasses with significant plasticity[J]. Materials Transactions, 2005, 46(10): 2218—2220.
[11] MA C L, SOEJIMA H, ISHIHARA S, et al. New Ti-based bulk glassy alloys with high glass-forming ability and superior mechanical properties[J]. Materials Transactions, 2004, 45(11): 3223—3227.
[12] HUANG Y J, SHEN J, SUN J F, et al. A new Ti-Zr-Hf-Cu-Ni-Si-Sn bulk amorphous alloy with high glass-forming ability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007(1—2), 427: 171—175.
[13] GUO F Q, WANG H J, POON S J, et al. Ductile titanium-based glassy alloy ingots[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(9): 091907—1—091907—3.
[14] YIN E H, ZHANG M, PANG S J, et al. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni-Sn-Si bulk metallic glasses with good plasticity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504S: S10—S13.
[15] XIA M X, MA C L, ZHENG H M, et al. Preparation and crystallization of Ti53Cu42Ni12Zr3Al7Si3B1 bulk metallic glass with wide supercooled liquid region[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 390(1—2): 372—375.
[16] ZHU S L, WANG X M, QIN F X, et al. A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 459(1—2): 233—237.
[17] ZHU S L, WANG X M, INOUE A. Glass-forming ability and mechanical properties of Ti-based bulk glassy alloys with large diameters up to 1 cm[J]. Intermetallics, 2008, 16(8): 1031—1035.
[18] ZHANG T, LI R, PANG S J. Effect of similar elements on improving glass-forming ability of La-Ce-based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 483(1—2): 60—63.
[19] LI R, LIU F J, PANG S J, et al. The influence of similar element coexistence in (La-Ce)-Al-(Co-Cu) bulk metallic glasses[J]. Materials Transactions, 2007, 48(7): 1680—1683.

- [J]. Intermetallics, 2006, 14(10-11): 1114-1122.
- [2] 周媛,熊华平,毛唯,等. TiAl 合金与高温合金的扩散焊接头组织及性能[J]. 材料工程,2012, (8): 88-91.
ZHOU Y, XIONG H P, MAO W, et al. Microstructures and property of diffusion bonded joints between TiAl alloy and two kinds of superalloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (8): 88-91.
- [3] 刘志光,柴丽华,陈玉勇,等. 快速凝固 TiAl 化合物的研究进展[J]. 金属学报,2008, 44(5): 569-573.
LIU Z G, CHAI L H, CHEN Y Y, et al. Development of rapidly solidified titanium aluminide compounds[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(5): 569-573.
- [4] XIANG Z D, ROSE S R, BURNELL-GRAY J S, et al. Co-deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl by pack cementation process[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(1): 19-28.
- [5] NICHOLLS J R. Advances in coating design for high performance gas turbines[J]. MRS Bulletin, 2003, (9): 659-670.
- [6] TIAN X D, GUO X P. Structure and oxidation behavior of Si-Y co-deposition coatings on an Nb silicide based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation technique[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(3): 313-318.
- [7] MATHIEU S, CHAIA N, FLEM M L, et al. Multi-layered silicides coating for vanadium alloys for generation IV reactors[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(22): 4594-4600.
- [8] 张平,郭喜平. Al 对 Nb-Ti-Si 基金属表面 Si-Al-Y₂O₃ 共渗层的影响[J]. 金属学报, 2010, 46(7): 821-831.
ZHANG Ping, GUO Xi-ping. Effects of Al on Si-Al-Y₂O₃ co-deposition coatings on Nb-Ti-Si base ultrahigh temperature alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(7): 821-831.
- [9] 齐涛,郭喜平. 钽硅化物基超高温合金 Si-Y₂O₃ 共渗涂层的组织及其高温抗氧化性能[J]. 无机材料学报, 2009, 24(6): 1219-1225.
QI T, GUO X P. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Si-Y₂O₃ co-deposition coatings prepared on Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy by pack cementation process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(6): 1219-1225.
- [10] LIN N M, XIE F Q, ZHONG T, et al. Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation on P110 steel[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(2): 301-304.
- [11] YUAN B F, LU G W. Preparation of Al-Co codeposition coating on surface of Ni-based alloy[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2011, 37(1): 119-122.
- [12] GUAN Z Q, PFULLMANN M, OEHRING M, et al. Phase formation during ball milling and subsequent thermal decomposition of Ti-Al-Si powder blends[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 252: 245-251.
- [13] GUI X H, WANG S Q, JIANG Q C, et al. High-temperature wear mechanism of cast hot-forging die steel 4Cr3Mo2NiV[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(10): 1116-1120.
- [14] RAMOS A S, CARLOS A N, GILBERTO C C. On the peritectoid Ti₃Si formation in Ti-Si alloys[J]. Materials Characterization, 2006, 56(2): 107-111.
- [15] 潘生,全建民,田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998.
- [16] BEWLAY B P, JACKSON M R, LIPSITT H A. The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb and Ti rich alloys[J]. Journal of Phase Equilibria, 1997, 18(3): 264-278.

基金项目:陕西省自然科学基金研究计划重点项目(2014JZ012)

收稿日期:2013-04-11;修订日期:2013-11-20

作者简介:李涌泉(1985-),男,博士研究生,主要从事材料表面腐蚀与防护研究,联系地址:西北工业大学 112 信箱(710072),E-mail:8386595@163.com

通讯作者:谢发勤(1962-),男,博士,教授,主要从事材料表面腐蚀与防护研究,联系地址:西北工业大学 112 信箱(710072),E-mail:fxie@nwpu.edu.cn

(上接第 21 页)

- [20] ZHUO L C, PANG S J, WANG H, et al. Ductile bulk aluminum-based alloy with good glass-forming ability and high strength[J]. China Physics Letters, 2009, 26(6): 066402-1-066402-3.
- [21] 张丽冰. 新型钛基块体非晶态合金的形成及性能[D]. 北京:北京航空航天大学,2006. 27-42.
- [22] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [23] SCULLY J R, GEBERT A, PAYER J H. Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(2): 304-306.
- [24] MORROSION M L, BUCHANAN R A, LEON R V, et al.

The electrochemical evaluation of a Zr-based bulk metallic glass in a phosphate-buffered saline electrolyte[J]. Journal of Biomedical Materials Research A, 2005, 74(3): 430-438.

基金项目:国家自然科学基金(51161130526,51271008);北京市自然科学基金(2122033)

收稿日期:2012-10-17;修订日期:2013-01-05

作者简介:胡侨(1987-),女,硕士研究生,主要从事非晶合金的形成与腐蚀行为方面的研究,联系地址:北京市海淀区学院路 37 号北京航空航天大学材料科学与工程学院(100191),E-mail:huciao0603@126.com

通讯作者:谢淑杰(1970-),女,教授,博士生导师,主要从事非晶合金等非平衡金属材料的形成与性能方面的研究,联系地址:北京市海淀区学院路 37 号北京航空航天大学材料科学与工程学院(100191),E-mail:pangshujie@buaa.edu.cn