

Y、Gd、La 和 Ce 对 Zr(-Ti)-Cu-Ni-Al 非晶形成能力和力学性能的影响

李正坤^{1,2}, 秦鑫冬¹, 刘丁铭¹, 陆宏煜¹, 张海峰¹, 李扬德², 李卫荣²

(1. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 东莞宜安科技股份有限公司, 广东 东莞 523662)

摘要: 为了控制 Zr(-Ti)-Cu-Ni-Al 非晶合金中的 O 含量, 进而改善其玻璃形成能力和力学性能, 本研究基于稀土元素与 O 的强相互作用, 向合金中添加 Y、Gd、La 和 Ce 等元素。使用铜模浇铸制备非晶合金, 利用 DSC、XRD 和 TEM 对其非晶形成能力和微观结构进行分析, 通过压缩试验和 SEM 对其力学性能及断裂方式进行表征。结果表明: Y 的添加对合金的非晶形成能力具有较大的提升, 在相对较低真空的气氛下, 可制备出直径 10 mm 以上的块体非晶, 抗压断裂强度达 1950 MPa。

关键词: 非晶; 玻璃形成能力; 力学性能; Y

中图分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2755-06

近年来, 非晶合金由于众多优异的性能而得到广泛的研究, 其中 Zr 基合金体系由于良好的非晶形成能力、充型性和力学性能, 更是成为研究的重点, 被公认为是非常有应用前景的合金, 并在部分领域得到应用^[1,2], 其中 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 体系^[3,4]和 Zr-Cu-Ni-Al 体系^[5]是目前研究最多的两个体系。然而, 大尺寸非晶合金的制备往往需要较高的工艺条件, 如高真空、高纯氩气、高纯原材料及优异的密封装置等, 这使得非晶的可制作性降低, 在工业生产过程中控制困难, 成本升高, 且废品率高。这其中的一个关键因素是 O 含量的控制, 非晶合金对 O 含量非常敏感, 微量 O 元素的存在即会显著降低非晶的形成能力, 这也是不同研究人员对同样的非晶体系临界尺寸的测定存在较大偏差的重要原因。之前在关于 Zr-Cu-Ni-Al 体系的研究中也特别强调了低 O 含量的高纯度原材料对于提高非晶形成能力的重要作用^[6]。因此, 控制合金熔体中的 O 含量成为改善非晶形成能力的有效途径。

在工业生产中, 由于制备条件的限制, 如原材料表面存在氧化层, 夹杂氧化物, 合金熔炼炉体中 O 元素的残留, 保护气体中 O 的存在以及熔炼过程中的气体渗漏等, 均使得熔炼得到的合金中 O 含量浓度相对较高。因此若能通过后期处理降低合金中的 O 含量,

同样可以改善非晶的形成能力, 这对非晶的工业生产具有极大的促进作用。此外, 在非晶产品的生产过程中不可避免地会产生大量的废料, 在非晶使用过程中也会由于部件更新形成大量回收产品, 这造成极大的浪费的同时, 也导致一定的环境污染。将这些材料回收后通过后期处理降低其中 O 含量即可对其再利用, 这对于降低生产成本和环保均具有重要的意义。之前的研究表明^[7], 通过向合金中添加微量元素的方法可以一定程度上改善非晶的形成能力。在钢铁冶炼领域, 很早就开始添加脱氧剂以净化合金熔体, 在 Pd 基非晶合金体系中, 通过 B₂O₃ 包覆技术控制合金熔体中的 O 含量也早已获得成功^[8]。基于同样的思想, 很多研究尝试在 Zr 基非晶合金体系中添加微量元素, 如 Hf^[9]、Sc^[10]、Ti^[11]、Fe^[12]、Al^[13]、Er^[14]和 Y^[15-17]等, 发现均可有效改善非晶的形成能力, 其中添加稀土元素具有较为明显的效果。

稀土金属易于氧化, 与 O 作用可以生成稳定性很高的氧化物, 因此与熔体中的 O 具有较强的结合能力。其中, Y、Ce 和 La 是地壳中含量较大的 3 种稀土元素, Gd 也是目前使用较多的稀土元素之一, Ce 和 La 的化学性质较为接近, 而 Sc 的化学性质与其它稀土差别较大。因此本研究以不含有毒元素 Be 的 Zr(-Ti)-Cu-

收稿日期: 2017-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(51434008, U1435204, 51531005); 广东省省级科技计划项目(2015B090926001, 2015B010122001); 中国载人空间站工程(TGJZ800-2-RW024); 江苏省创新人才计划项目

作者简介: 李正坤, 男, 1987 年生, 博士, 助理研究员, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-83970248, E-mail: zkli@imr.ac.cn

Ni-Al 体系为实验对象, 研究微量 Y、Gd 和 CeLa 混合稀土的添加对多个非晶合金体系形成能力的影响, 并对分析各元素对非晶室温力学性能的作用, 以探索在工业生产中较为适合的稀土添加元素。

1 实验

根据合金的名义成分配置合金, 实验所采用 CeLa 混合稀土为 $Ce_{65.33}La_{34.67}$ 合金, 纯度 99.426% (质量分数), 其它单质组元纯度 99.9%。使用钢丝刷除去金属表面氧化层后用石油醚和乙醇清洗干净并晾干, 采用非自耗电弧熔炼的方法在高纯氩气保护气氛下制备母合金锭。在 1×10^{-2} Pa 的真空条件下, 采用翻转浇铸工艺制备直径 5 和 10 mm 的合金棒, 沿垂直于轴线方向切片, 使用 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 仪分析合金的结构和相组成, 所使用设备为 Rigaku D/max 2400 衍射仪, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。使用透射电子显微镜 (TEM) 对合金棒微观特征及析出相结构进行分析, 所使用设备为 FEI Tecnai F20。在同样的真空状态下, 采用铜模喷铸工艺制备直径 3 mm 的合金棒, 对其取样使用差示扫描量热仪 (DSC) 进行热力学特征分析, 所使用的设备为 Netzsch DSC 404 C, 升温速度为 20 K/min, 并取 $\Phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 试样进行室温压缩性能测试, 每个合金重复 5 次, 所使用设备为 Instron 5582 万能力学试验机, 应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。使用扫描电子显微镜 (SEM) 对其断裂后特征进行表征, 所使用设备为 ZEISS Supra 55。

2 结果与分析

2.1 Gd、CeLa 合金和 Y 对 $Zr_{51}Cu_{36}Ni_4Al_9$ 非晶形成能力和力学性能的影响

以合金 $Zr_{51}Cu_{36}Ni_4Al_9$ (记为合金 0) 为研究对象, 分别向其中添加 0.5 at% 的 Gd、CeLa 合金和 Y 元素, 制备合金 $(Zr_{51}Cu_{36}Ni_4Al_9)_{99.5}Gd_{0.5}$ 、 $(Zr_{51}Cu_{36}Ni_4Al_9)_{99.5}MM_{0.5}$ 和 $(Zr_{51}Cu_{36}Ni_4Al_9)_{99.5}Y_{0.5}$, 分别记为合金 1、合金 2 和合金 3, 其中 MM 为 CeLa 混合稀土。

图 1a 所示为合金 0 及添加稀土元素后的合金的 DSC 曲线。可见, 添加 Gd 和 Y 之后的合金热力学特征与初始合金变化不大, 而添加 CeLa 混合稀土后, 非晶的晶化过程明显不同, 出现 2 个较为明显的晶化峰。玻璃化转变温度 T_g 和晶化起始温度 T_x 标注如图中所示, 添加混合稀土之后, 过冷液相区宽度 ($T_x - T_g$) 明显变窄, 而 Gd 和 Y 的添加对过冷液相区特征温度影响并无明显差别, 过冷液相区宽度均约为 80 K。

从图 1b 所示的 XRD 图谱可见, 未添加稀土元素的合金 0 玻璃形成能力较低, 临界尺寸小于 5 mm, 添

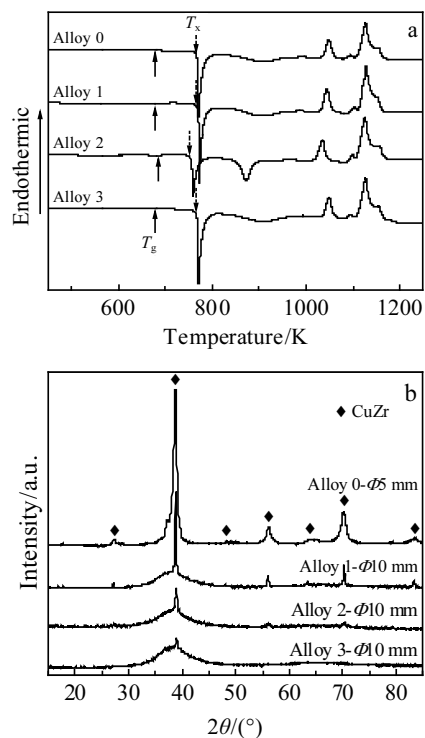


图 1 4 种合金 $\Phi 3 \text{ mm}$ 样品 DSC 曲线和不同直径样品 XRD 图谱
Fig.1 DSC curves of the four alloys with the diameter of 3 mm (a);
XRD patterns of the alloys with different diameters (b)

加稀土元素后, 非晶形成能力均明显提升。其中添加 Gd 之后, 非晶形成能力最低, 合金中析出较多的晶态相, 过冷液相区宽度较窄的合金 2 中同样析出少量的晶态相, 而添加 Y 元素之后合金的非晶形成能力最高, 只有少量晶态相析出。图 2a 所示为合金 3 中心区域 TEM 明场像, 插图所示晕环特征表明基体为非晶结构, 而析出相呈球形分布在基体中。EDS 分析表明, 晶态析出相成分与基体非常接近, 各元素含量差别不大于 1 at%。结合 XRD 特征可知, 析出相为 CuZr 固溶体相, 相应的选区电子衍射花样如图 2b, 2c 所示, CuZr 相固溶其它元素后, 晶格常数 $a=0.328 \text{ nm}$ 。由以上结果可知, Y 的添加可以有效改善非晶的玻璃形成能力, 其次是混合稀土, 而添加 Gd 对非晶形成能力改善作用相对较弱, 合金中易析出 CuZr 固溶体相。

之前有研究指出^[17], Y 对 Zr 基非晶形成能力的改善可归结于 Y 与 O 的优先作用, 实现熔体脱氧, 从而抑制熔体冷却过程中的异质形核, 这也得到很多后期研究^[14,18,19]的支持。另外, 在 CuZr 基非晶合金体系中, 也有研究指出^[20], Y 可以一定程度上降低合金液相线温度, 使其更接近共晶成分; 此外, 原子尺寸错配和 Y 与各组元之间负的混合热也有助于改善非晶形成能力。而在本研究体系中, Y 的微量添加并不足以明显

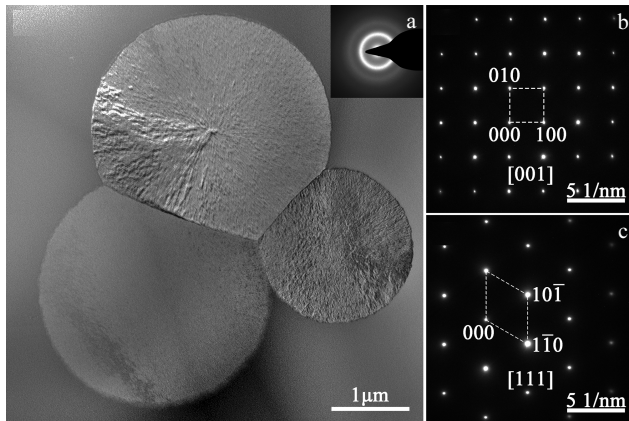


图2 直径 10 mm 的合金 3 芯部区域 TEM 明场像(插图所示为非晶基体电子衍射花样)及析出相分别沿[001]和[111]晶带轴的选区电子衍射花样

Fig.2 Bright field TEM image (a) for the center of alloy 3 with the diameter of 10 mm with the inset showing the selected area electron diffraction (SAED) pattern of the metallic glass matrix; (b,c) SAED patterns of the precipitations along [001] and [111] zone axes, respectively

改变合金的液相线温度,这在图 1a 所示的 DSC 曲线上也可看出;并且微量 Y 添加造成的原子错配和对体系混合热的影响也微乎其微。因此, Y 对本 Zr 基体系非晶形成能力的改善主要是其与 O 元素的强相互作用,以及由此导致的熔体净化效果。

未添加稀土元素的合金 0 抗压缩断裂强度约为 1800 MPa,断口呈典型的非晶脉纹状花样。对添加稀土元素后的 3 种合金进行准静态压缩性能测试,合金均呈脆性断裂,经过弹性阶段后瞬间破坏,为典型的非晶断裂特征。对每种合金 5 次重复压缩试验获得的抗压断裂强度统计如图 3 所示。添加混合稀土的合金抗压断裂强度最低,仅为约 1100 MPa;尽管添加 Gd 的合金非晶形成能力相对较低,但其断裂强度并未呈现明显下降;而非晶形成能力最好的合金 3 呈现最高的断裂强度,可达约 1950 MPa,并且添加 Y 之后合金抗压断裂强度波动性明显降低,高的稳定性对于工程应用具有重要意义。综上可见, Y 的添加对非晶形成能力和力学性能均有明显的改善效果, Gd 的添加对改善非晶形成能力不利,并轻微降低非晶的力学性能,而 CeLa 混合稀土虽然可以一定程度上改善非晶形成能力,但是对力学性能具有较不利的影响。

对合金压缩破坏特征进行观察,合金 1 和合金 3 与合金 0 断裂方式相似,均沿最大切应力方向剪切破坏,由一条主剪切带贯穿样品,而合金 2 破碎成大量

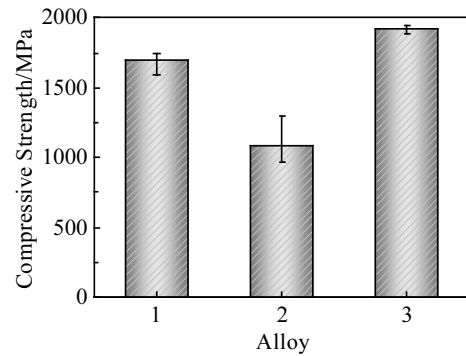


图3 3种合金抗压压缩断裂强度

Fig.3 Compressive strength of the three metallic glasses

不规则块状甚至粉末状。图 4 所示为各合金断口特征,可见合金 1 与合金 3 宏观上断面平滑,微观上均呈脉纹花样,同时出现大量的熔滴,以及合金软化后的涂覆现象,表现出韧性非晶断裂特征^[21]。而合金 2 断面上没有合金熔化迹象,并表现出脆性解理断裂特征^[22]。此外,合金 3 的断面除脉纹花样外比合金 1 断面更加光滑,这也从侧面反映添加 Y 比添加 Gd 更能提高非晶的形成能力。

2.2 CeLa 合金和 Y 对 $Zr_{52.3-x}Ti_xCu_{35.2}Ni_5Al_{7.5}$ ($x=0, 2$) 非晶形成能力和力学性能的影响

由于混合稀土对改善非晶形成能力具有一定的积极作用,故在含 Ti 的 Zr 基合金体系中添加 CeLa 合金,尝试改善其力学性能,同时与添加 Y 的合金进行对比。因此分别在 $Zr_{52.3-x}Ti_xCu_{35.2}Ni_5Al_{7.5}$ ($x=0, 2$) 合金中添加 0.5 at% 的 CeLa 混合稀土和 Y 元素,制备合金 $(Zr_{52.3}Cu_{35.2}Ni_5Al_{7.5})_{99.5}MM_{0.5}$ 、 $(Zr_{52.3}Cu_{35.2}Ni_5Al_{7.5})_{99.5}Y_{0.5}$, 以及含少量 Ti 的合金 $(Zr_{50.3}Ti_2Cu_{35.2}Ni_5Al_{7.5})_{99.5}MM_{0.5}$ 和 $(Zr_{50.3}Ti_2Cu_{35.2}Ni_5Al_{7.5})_{99.5}Y_{0.5}$, 并分别记为合金 4、合金 5、合金 6 和合金 7。

图 5a 所示为 4 种合金的 DSC 曲线,对比合金 4 与合金 6,以及合金 5 与合金 7 可见, Ti 部分替换 Zr 元素之后,合金的过冷液相区宽度均略有增大,同时合金的液相线温度明显降低,这对改善非晶形成能力有一定作用。对比合金 4 与合金 5,以及合金 6 与合金 7 均可发现,添加 Y 的合金过冷液相区宽度均大于添加混合稀土的合金,但两种添加元素对液相线的影响均不明显,这与上节所述混合稀土和 Y 对合金热力学特征的影响一致。此外,添加 Y 之后的合金热力学特征与未添加稀土元素的初始合金(未在文中显示)基本相同,上节的结果也表明,添加 Y 元素对合金热力学特征无明显影响。

对 4 种合金的 XRD 表征如图 5b 所示。未添加稀

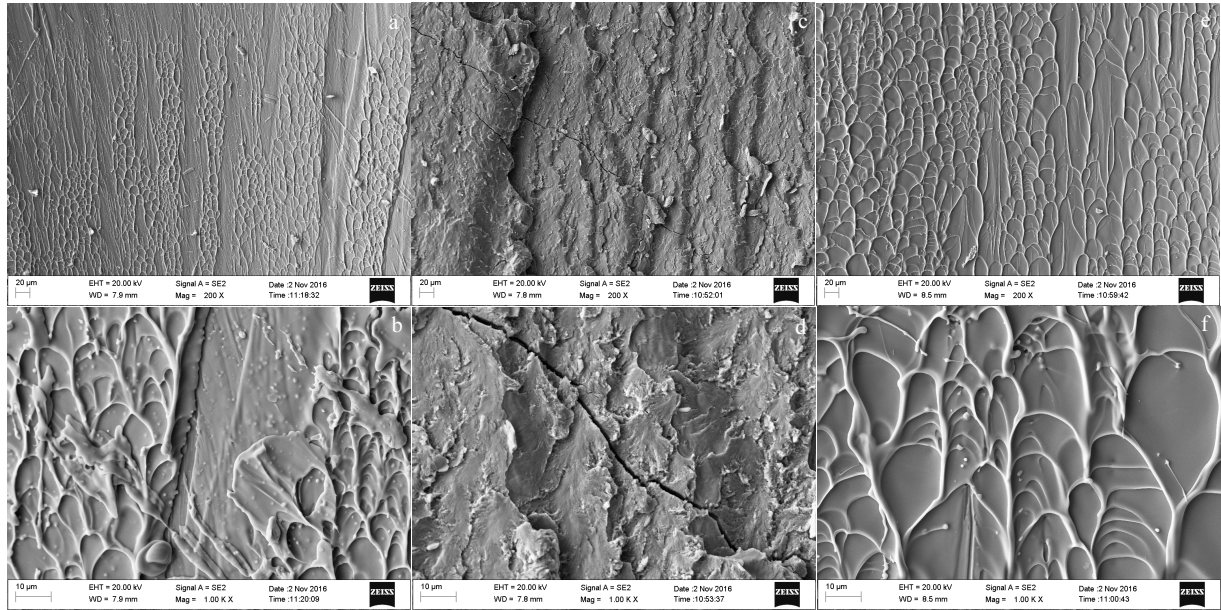


图 4 合金 1、合金 2 与合金 3 压缩破坏后断口特征及局部放大照片

Fig.4 Fracture surfaces and the enlarged views of alloy 1 (a, b), alloy 2 (c, d) and alloy 3 (e, f)

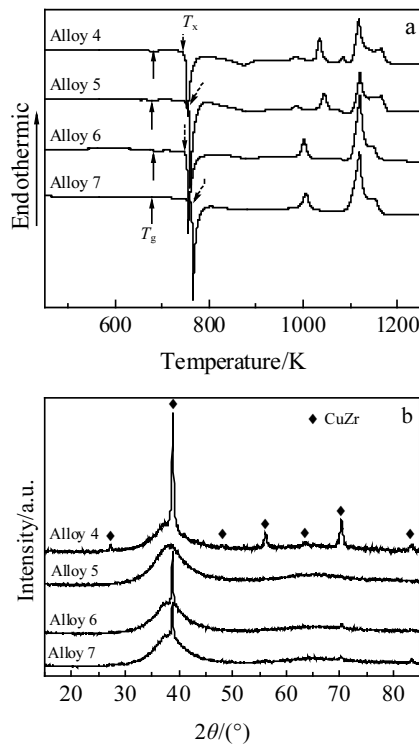


图 5 4 种合金 $\phi 3$ mm 样品 DSC 曲线和 $\phi 10$ mm 样品 XRD 图谱
Fig.5 DSC curves of the four alloys with the diameter of 3 mm (a);
XRD patterns of the alloys with the diameter of 10 mm (b)

土元素的初始合金临界玻璃形成能力小于 5 mm, 直径 10 mm 合金棒已完全晶化, 而添加稀土元素后, 合金

的非晶形成能力均明显提升。其中在 Ti 部分替换 Zr 元素之后, 添加混合稀土可有效改善合金的非晶形成能力, 如合金 4 和 6 所示, 合金中的 CuZr 相数量明显减少; 而添加 Y 元素之后, 合金的非晶形成能力反而下降, 如合金 5 和 7 所示, 合金中析出少量的 CuZr 相, 即在不含 Ti 的 Zr 基体系中, Y 比混合稀土更具有改善非晶形成能力的作用, 如合金 4 和 5 所示, 而在含 Ti 的 Zr 基体系中, 混合稀土对改善非晶形成能力的作用更加明显, 如合金 6 和 7 所示。之前在 Ti 基非晶中添加 Y 元素的研究表明^[18], 在使用高纯原料制备的合金中, Y 元素添加量应小于 0.4 at%, 过多的 Y 元素添加反而会降低其非晶形成能力。即在含 Ti 的体系中, 合金的非晶形成能力对 Y 添加量较为敏感,

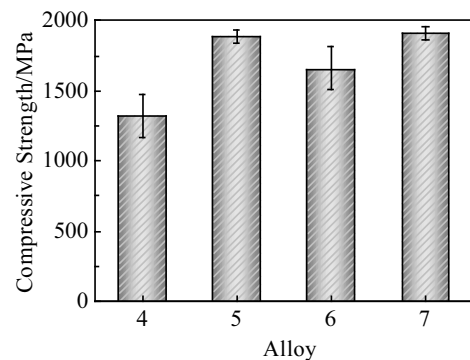


图 6 4 种合金抗压缩断裂强度

Fig.6 Compressive strengths of the four metallic glasses

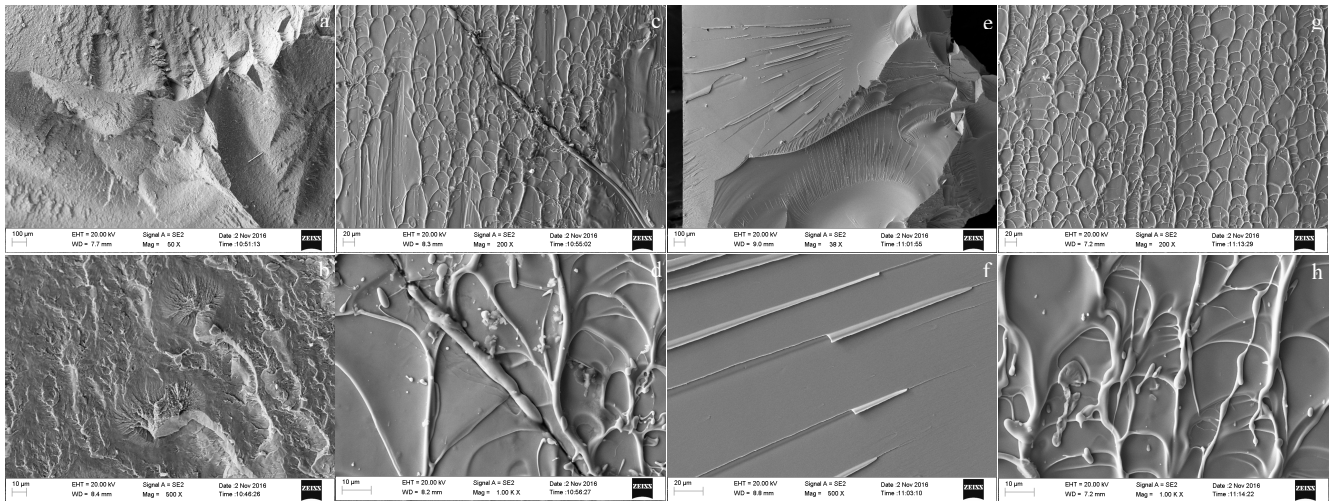


图 7 合金 4、合金 5、合金 6 与合金 7 压缩破坏后断口特征及局部放大像

Fig.7 Fracture surfaces and the enlarged views of alloy 4 (a, b), alloy 5 (c, d), alloy 6 (e, f) and alloy 7 (g, h)

而在不含 Ti 的 Zr 基合金体系中, Y 添加量在相对较大的范围内调整均可保证良好的合金非晶形成能力。

对添加稀土元素前后的样品进行室温压缩性能测试, 同样均呈现出典型的非晶脆性断裂特征, 无明显的塑性变形。未添加稀土元素的初始合金抗压缩断裂强度与合金 0 相近, 均约为 1800 MPa。对添加稀土元素后的合金进行 5 次重复实验, 获得的抗压缩断裂强度统计如图 6 所示。虽然 Ti 的部分替换可以较为有效地改善非晶的力学性能, 但混合稀土的添加仍然对非晶的力学性能产生较大的损害, 添加 Y 元素的合金力学性能整体上均高于添加混合稀土的合金, 可达约 1950 MPa, 并且抗断裂强度稳定性要明显优于添加混合稀土的合金。

此外, 添加 CeLa 混合稀土的合金 4 和合金 6 在压应力下同样破碎成块状或粉末状, 呈脆性破坏特征, 如图 7a 和 7e 所示, 而添加 Y 元素的合金 5 和合金 7 在单一主剪切带作用下呈剪切破坏, 断口平滑, 呈韧性断裂特征, 如图 7c 和 7g 所示。合金 4 断口微观特征如图 7b 所示, 与合金 2 非常相似。然而, Ti 元素部分替代 Zr 之后, 断裂表面在宏观上呈现明显的放射状形貌, 如图 7e 和 7f 所示, 放射区非常平滑, 这与之前报道的 La 基^[21]和 Mg 基^[23]等体系的断裂特征相似, 可见脆性破坏也存在多种断裂方式。在添加 Y 元素的合金中, Ti 元素部分替代 Zr 并没有引起断口形貌的明显改变, 断面均布满脉纹状花样, 且花样密度也较为接近, 如图 7c 和 7g 所示。从放大像中可明显观察到合金软化后的粘滞流动特征和熔化后的液滴, 从图 7d 可明显看出, 软化后的合金从剪切带中挤出。

3 结论

1) 在 Zr 基非晶合金体系中添加 Y 元素可明显改善非晶形成能力和力学性能; 添加 CeLa 混合稀土可以一定程度上改善非晶形成能力, 但是明显降低力学性能, 并使非晶呈脆性破坏; 添加 Gd 元素对非晶形成能力和力学性能的改善效果均不理想。

2) Y 元素对 Zr 基合金非晶形成能力的改善主要是由于其与 O 的强相互作用, 达到脱氧、净化熔体的效果, 但 Ti 元素的存在会影响 Y 的作用。

3) 在相对较低真空的气氛下, 各合金均可制备成块体非晶, 其中 $(\text{Zr}_{52.3}\text{Cu}_{35.2}\text{Ni}_5\text{Al}_{7.5})_{99.5}\text{Y}_{0.5}$ 临界直径大于 10 mm, 抗压缩断裂强度约 1950 MPa。

参考文献 References

- [1] Qiao J W, Jia H L, Liaw P K. *Materials Science & Engineering R-Reports*[J], 2016, 100: 1
- [2] Schroers J. *Physics Today*[J], 2013, 66(2): 32
- [3] Johnson W L, Peker A, *US Patent*, US5288344-A[P], 1994
- [4] Pekar A, Johnson W L. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(17): 2342
- [5] Inoue A, Zhang T. *Materials Transactions Jim*[J], 1996, 37(2): 185
- [6] Yokoyama Y, Mund E, Inoue A *et al. Materials Transactions*[J], 2007, 48(12): 3190
- [7] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2007, 52(4): 540
- [8] Kui H W, Greer A L, Turnbull D. *Applied Physics Letters*[J], 1984, 45(6): 615
- [9] Qiao D C, Pekar A. *Intermetallics*[J], 2012, 24: 115

- [10] Jiang F, Wang Z J, Zhang Z B *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 53(5): 487
- [11] Ma D, Cao H, Ding L *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(17): 171 914
- [12] Zhao D Q, Zhang Y, Pan M X *et al. Materials Transactions Jim*[J], 2000, 41(11): 1427
- [13] Heinrich J, Busch R, Muller F *et al. Applied Physics Letters* [J], 2012, 100(7): 071 909
- [14] Luo J, Duan H P, Ma C L *et al. Materials Transactions*[J], 2006, 47(2): 450
- [15] Yan M, Shen J, Zhang T *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2006, 352(28-29): 3109
- [16] Yan M, Zou J, Shen J. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(13): 3627
- [17] Zhang Y, Pan M X, Zhao D Q *et al. Materials Transactions Jim*[J], 2000, 41(11): 1410
- [18] Hao G J, Ren F, Zhang Y *et al. Rare Metals*[J], 2009, 28(1): 68
- [19] Zhao X, Ma C, Pang S *et al. Philosophical Magazine Letters* [J], 2009, 89(1): 11
- [20] Xu D H, Duan G, Johnson W L. *Physical Review Letters*[J], 2004, 92(24): 245 504
- [21] Madge S V, Louzguine-Luzgin D V, Lewandowski J J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(12): 4800
- [22] Sun B A, Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2015, 74: 211
- [23] Babilas R, Cesarz-Andraczke K, Nowosielski R *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(6): 2241

Effect of Y, Gd, La and Ce on the Glass Forming Ability and Mechanical Properties of Zr(-Ti)-Cu-Ni-Al Metallic Glasses

Li Zhengkun^{1,2}, Qin Xindong¹, Liu Dingming¹, Lu Hongyu¹, Zhang Haifeng¹, Li Yangde², Li Weirong²

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. DongGuan Eontec Co., Ltd, Dongguan 523662, China)

Abstract: Y, Gd, La and Ce were added into Zr(-Ti)-Cu-Ni-Al metallic glasses based on the mechanism of strong interaction between O and rare earth elements in order to control the O content and further to improve the glass forming ability and mechanical properties of the alloys. Metallic glasses were prepared by a copper mold casting method. The glass forming ability and microstructure of the alloys were studied by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray Diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), and the mechanical properties and corresponding fracture modes were investigated by quasi-static compressive tests and scanning electron microscope (SEM). The results show that the addition of Y improves the glass forming ability greatly. Bulk metallic glasses with the diameter over 10 mm can be prepared under relatively low vacuum. The compressive strength is up to 1950 MPa.

Key words: metallic glass; glass forming ability; mechanical properties; Y

Corresponding author: Zhang Haifeng, Ph. D., Professor, Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971783, E-mail: hfzhang@imr.ac.cn