● 工艺技术 Technology ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.02.010

稀土元素 Y、Gd 和 Sc 在铜锆基非晶合金中的应用

赵进北[1,2],范新会[1,2],李 炳[1],杨 珂[1]
(1.西安工业大学 材料与化工学院,陕西 西安 710021;2.商洛学院,陕西 商洛 726000)

摘 要:总结了近年来国内外铜锆基非晶合金的研究进展,以铜锆基非晶合金为研究对象,分析了稀土元素 Y、Gd 和 Sc 在铜锆基非晶合金中的作用,包括净化熔体、脱氧、提高玻璃形成能力、改善其力学性能等,阐述了稀土元素在铜锆基非晶合金体系中的作用机理及应用情况,通过分析稀土元素的物理化学特性,合理选择稀土元素以改善铜锆基非晶合金的性能。

关键词:稀土元素;铜锆基非晶合金;性能;应用

中图分类号:TG139 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2019)02-0176-03

Application of Rare Earth Elements Y, Gd and Sc in Copper Zirconium Based Amorphous Alloys

ZHAO Jinbei[1,2], FAN Xinhui[1,2], LI Bing[1], YANG Ke[1]
(1.College of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 2. Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: The research progress of Cu-Zr based amorphous alloys at home and abroad in recent years was summarized. The effects of rare earth elements Y, Gd and Sc on Cu-Zr based amorphous alloys were analyzed, including purifying melting, deoxidizing, improving glass forming ability and mechanical properties. The mechanism and application of rare earth elements in the system of Cu-Zr base amorphous alloy are expounded. By analyzing the physical and chemical characteristics of rare earth elements, the reasonable selection of rare earth elements can improve the performance of Cu-Zr base amorphous alloy.

Key words: rare earth element; Cu-Zr based amorphous alloy; properties; application

1 铜锆基非晶合金发展历程

随着材料科学的不断发展,从上世纪中期起一些人开始研制非晶材料,包括非晶离子导体、非晶超导体、非晶高分子聚合物[1]和非晶合金等,在 20 世纪末铜锆基非晶合金的发展非常迅速。铜基大块非晶合金的主要优点是价格更低,既具有高的非晶形成能力又具有优异的力学性能,比如硬度和强度高,以及耐蚀性较强等[2-6],在航天航空、体育器材、军工、电子仪表等领域中具有很好的应用前景[7],已经发展成为一种新兴材料[8]。因此,许多科研工作者致力于研究具有高的非晶形成能力的铜锆基大块非晶合金。

20 世纪 90 年代以来,日本东北大学的 Inoue[9] 小组开始系统研究一系列多组元合金的玻璃形成能力,他们通过水淬法和铜模铸造法制备出毫米级的 La-Al-Ni 非晶合金,随后 Zr-Al-Cu 和 Zr-Al-Ni-Cu 等合金体系也相继问世。在成功制备具有极强非晶形成能力的合金 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 后,美国加州理工学院的 Johnson[10]等在原有合金的基础上添加小尺寸的金属元素 Be 使获得非晶结构的临界冷却速率下降到 1~10 ℃/s,这一系列合金的冷却速率就和氧化物玻璃比较接近了。中科院物理所极端条件物理重点实验室汪卫华研究组[11]研究的高强度塑性 CuZr 金属玻璃得到巨大反响,随后浙江大学[12]通过铜模吸铸法得到直径为 5~10 mm 的 Cu-Zr-Al-Re 棒状非晶试样。周志兵[13]添加元素 Be 到 Zr-Cu-Al 系合金中,$(Zr_{43}Cu_{50}A_{l7})_{100-x}Be_x$ 具有较强的玻璃形成能力和力学性能。

中国拥有世界上储量第一的稀土资源,并且种类繁多,由于稀土元素及其化合物具有不少独特的磁学和电学等性能,因此稀土元素在非晶合金中有广泛的应用[14-16],非晶合金中的铜锆基非晶合金具有良好的高强度、高硬度的性能,根据近年来的研究状况,加入适量的稀土元素能显著提高非晶合金的玻璃生成能力和热稳定性等性能,并且可以降低生产

收稿日期:2018-10-19
作者简介:赵进北(1993-),河南商丘人,硕士生.研究方向:非晶合金.电话:13920718660,
E-mail:2238780804@qq.com

成本，因此如何使稀土元素在铜锆基非晶合金中发挥更大的作用成为目前的研究热点。

2　稀土元素的物理与化学特性

(1)稀土元素化学活性很强，能与合金中的杂质比如氧、硫等发生反应生成稳定的化合物，起到净化作用[17]。

(2)稀土元素能增大合金的原子尺寸比和固液界面能[18]，因此可以增大结晶的阻力，提高合金的玻璃形成能力。

(3)稀土元素的加入可以细化合金组织。

3　稀土元素在铜锆基非晶合金中的应用

3.1　稀土元素 Y 在铜锆基非晶合金中的应用

Zr 和 Cu 具有亲氧的能力[19]，而稀土元素 Y 与 Cu 和 Zr 相比具有较强的亲氧的能力，Y 的氧化物的生成热焓值大约是 1 903.6 kJ/mol，Cu 和 Zr 的氧化物的生成热焓值大约是 157.3 kJ/mol 和 1 102.3 kJ/mol [20]，Y 的氧化物的生成热焓值比 Cu 和 Zr 的氧化物的大，因此稀土元素 Y 更容易和氧反应，因而 Y 可以有效消除实验过程和合金基体中的氧，并且在金属熔体表面上的 Y 的氧化物也不影响基体合金，因此可以起到净化合金的作用，并且可以减小异质形核对玻璃形成能力的不利影响，所以稀土元素 Y 可以提高合金的非晶形成能力。稀土元素 Y 的加入还有改善组织结构、提高力学性能和提高耐腐蚀性[21]的作用。

稀土元素 Y 加入铜锆基非晶合金体系中对非晶形成能力及力学性能的影响的研究有很多，山圣峰 [22] 等发现稀土元素 Y 元素含量为 1.0%(原子分数)时，合金是非晶态；Y 元素含量为 1.5%(原子分数)时，诱发了纳米晶化，并且合金抗压强度达到 1 990 MPa；加入 Y 后合金断口处剪切带数量变多，剪切带间的交错阻碍了不均匀形变，使合金的塑性和强度得到提高。孙博[23]发现加入稀土元素 Y 使其非晶形成能力先增加后减小，适量 Y 的添加能提高 $Cu_{47}Zr_{47}Al_6$ 合金系的非晶形成能力。

3.2　稀土元素 Gd 对铜锆基非晶合金性能的影响

在铜锆基非晶合金中加入适量的稀土元素 Gd，能使组元间小原子和大原子之间的作用加大，这就使铜锆基非晶合金的原子间距变大，改变了它的近程有序区与原子排列，合金中原子的排布密度增大，使长程扩散不容易进行，合金在结晶过程中晶粒的生长均是由扩散控制的三维生长[24]，因此稀土元素的加入对非晶合金的热稳定性，玻璃形成能力和原子排布结构具有显著地影响，并且也能改变非晶合金的显微硬度[25]。

稀土元素 Gd 加入铜锆基非晶合金体系中对玻璃形成能力及力学性能的影响的研究也有很多。如孙亚娟[26]等发现把稀土元素 Gd 适量加 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ 合金中，可以除氧的作用从而使非晶的尺寸略有增大，并且可增大过冷熔体的稳定性，降低了自由能之差，因此可以使非晶合金的玻璃形成能力得到提高。梁顺星[27]等用分析了稀土元素 Gd 对铜锆基非晶合金的结构变化、形成能力、热稳定性的影响，结果表明，加入 Gd 增大了非晶合金的平均原子间距，改变其原子排列。张永章[28]发现合金试样的显微硬度随添加稀土元素和含量的变化而变化，添加稀土金属 Gd 时，非晶合金试样的显微硬度较大，并且稀土金属 Gd 的添加量的变化对合金的显微硬度影响不大。

3.3　稀土元素 Sc 在铜锆基非晶合金中的应用

在合金熔体中，氧是以 ZrO_2 的形核核心或团簇形式存在[29]，在非晶合金中加入稀土元素 Sc 后，氧就会以更稳定的 Sc_2O_3 存在，Sc_2O_3 也不会成为非晶合金异质形核的核心。通过加入稀土元素钪，使非晶合金在过冷液相区的稳定性得到提高，并且使其向晶体转变的可能性降低，因此非晶合金的玻璃形成能力得到提高，并且加入适量的稀土元素 Sc 可以显著提高非晶合金的最大非晶形成尺寸，但是会降低非晶合金的耐腐蚀性[30]。贺林[31]等发现稀土元素 Sc 可以增大 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金的最大非晶形成尺寸，但是对其热稳定性的影响比较小。并且还发现加入 Sc 可以降低合金的晶化激活能，但是增大了晶化孕育期时间常数和减小了晶化频率因子，这两者共同作用延长了合金晶化孕育期，过冷倾向增大，非晶形成能力提高。李洋[32]等在研究中发现稀土元素 Sc 的加入可以改变 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金在非晶态-晶态过渡区中先析相的相结构及组织形态，显著提高其玻璃形成能力。

4　结语

稀土元素 Y、Gd、Sc 都具有较强的亲氧能力，并且都可以起到净化合金熔体、减小异质形核的不利影响和提高其热稳定性的作用，因此可以提高铜锆基非晶合金的非晶形成能力。稀土元素 Gd 的添加会提高非晶合金的显微硬度，但是是 Gd 的添加量的变化却对显微硬度影响很小，而且稀土元素 Y 的加入会使非晶合金的显微硬度略有下降。稀土元素 Sc 的添加会导致铜锆基非晶合金的耐腐蚀性的降

低,而添加稀土元素 Y 却会增强铜锆基非晶合金的耐腐蚀性。因此合理选择和搭配稀土元素,才能更好地提高铜锆基非晶合金的性能。

参考文献:

[1] 阎志杰. 大块非晶合金[M].北京:兵器工业出版社,2005.
[2] 胡壮麒, 宋启洪, 张海峰. 亚稳金属材料[M]. 北京:科学出版社, 2006.
[3] 汪卫华. 金属玻璃研究简史[J]. 物理, 2011,40 (11) :701-709.
[4] 胡壮麒,张海峰.块状非晶合金及其复合材料研究进展[J]. 金属学报, 2010,46 (11) :1391-1421.
[5] 孙亚娟, 翟延慧. Zr Cu Ni Al 块体非晶合金的低温压缩变形行为[J]. 金属热处理, 2016,41 (10) :25-28.
[6] 李淑琴, 李文, 付华萌. 温度和应变速率对 Mg61Cu20.3Ag8.7Er10 非晶合金力学行为的影响 [J]. 金属热处理, 2012, 37 (3) :24-27.
[7] 王庆,夏雷,肖学山,李维火, 等. 大块非晶合金的研究进展[J]. 自然杂志,2001 (3):145-148.
[8] Johnson W L. Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys [J]. Material Science Forum. 1996,225-227:35-50.
[9] Inoue A. High-strength bulk amorphous-alloys with low critical cooling rates[J]. Maten Trans, JIM, 1995, 36:866-875.
[10] Peker A, Johonson W L. A highly processable metallic-glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63: 2342-2344.
[11] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Amorphous Metallic Plastic. Physical Review[J], 2005, 94(20):1-4.
[12] X Xu, L Y Chen, G Q Zhang. Formation of bulk metallic glasses in $Cu_{45}Zr_{48-x}Al_7Re_x$ (Re=La,Ce,Nd,Gd and 0<x<5 at.%). Intermetallics[J], 2007, 15:1066-1070.
[13] 周志兵. 添加铍对 ZrCuAl 合金非晶形成能力及力学性能的影响[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2012:45-52
[14] 李洁,张哲夫. 稀土功能材料现状与分析[J]. 稀有金属与硬质合金. 2002,30 (1):42-45.
[15] 李国栋. 1998～1999 年金属磁性功能材料新进展 [J]. 金属功能材料. 2000, 7 (3):1-4.
[16] 石春山. 稀土功能材料[J]. 化学通报. 1989 (11):24-27, F003.
[17] 关蒙恩. 稀土元素在金属材料中的一些物理化学作用 [J]. 黑龙江科技信息, 2015 (33):71.
[18] 陈义明,甘章华,王锦林. 稀土元素在非晶合金中的应用[J]. 材料导报,2010,24 (Z2):495-498.
[19] Paul Bouyer. 锆基大块非晶合金的氧化行为[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
[20] 范新会,艾兴余,李炳, 等. 添加微量稀土钇对铜基合金非晶形成能力的影响[J]. 西安工业大学学报,2013,33 (4):324-328.
[21] 乐文凯,袁子洲,李断弦, 等. Y 对 Zr 基非晶合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀行为的影响[J]. 热加工工艺,2017,46 (4):117-119.
[22] 山圣峰,田晓生,于涛, 等. Y 添加 $Ti_{40}Zr_{25}Cu_9Ni_8Be_{18}$ 非晶合金的纳米晶化及力学性能[J]. 材料工程,2018,46 (7):88-93.
[23] 孙博. CuZr 基块体非晶复合材料的制备及其组织结构与性能的研究[D]. 南昌:南昌大学,2015.
[24] 徐旋旋. Cu-Zr-Al 基非晶合金的超塑性及晶化动力学研究[D]. 西安:西安工业大学,2018.
[25] 司颐,唐首春,索忠源, 等. 稀土元素对 Cu 基非晶合金形成能力和力学性能的影响[J]. 辽宁工学院学报,2007 (2):101-104,110.
[26] 孙亚娟,魏先顺,黄永江, 等. 稀土 Gd 掺杂对锆基块体非晶合金玻璃形成能力及力学性能的影响 [J]. 金属学报,2009,45(2): 243-248.
[27] 梁顺星,宗海涛,宋爱君, 等. 稀土元素 Gd 对 Zr 基块体非晶合金形成能力的影响 [J]. 特种铸造及有色合金,2008,28(Z1): 277-279.
[28] 张永章. 稀土元素对 CuZrAl 系块体非晶合金形成能力的影响及力学性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2006.
[29] 王建东,马志军,李全平, 等. 氧含量对锆基非晶塑性性能的影响[J]. 科技视界,2018 (13):111-113.
[30] 吴迪,张辉,张国英,等. 添加 Nb,Ta,V,Y,Sc 对 Cu 基大块非晶形成能力及耐蚀性的影响[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2009,27(1):41-45.
[31] 贺林,孙军,李洋. Sc 对 Zr 基块体非晶合金晶化动力学的影响[J]. 中国有色金属学报,2006,16 (1):35-40.
[32] 李洋,贺林,孙军, 等. Sc 提高锆基块体非晶合金玻璃形成能力的机理[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35 (11):1740-1743.

(上接第 175 页)

4 结论

(1)采用 10%硝酸酒精溶液对细磨后的退火 T12 钢金相试样进行 150 s 的腐蚀,再配以 3%双氧水和纯酒精的清洗,可以直接显示其内部的金相组织。

(2)上述方法可以免去抛光步骤对退火 T12 钢试样进行制备和显示,降低成本,提高效率,具有现实的应用意义,可在其它钢种上进行借鉴和试验研究,值得推广应用。

参考文献:

[1] 马孝娟, 钢铁材料金相样品研磨过程中的缺陷分析与控制[J]. 新疆钢铁,2014,131(3):20-23.
[2] 燕样样,李红莉. 金相试样制备技术与技巧[J]. 理化检验-物理分册,2013,49(3):162-165.
[3] 李满. 金相试样的制备[J]. 天津市经理学院学报. 2014,6(3):94.
[4] 汪守朴. 金相分析基础[M]. 北京:机械工业出版社,2000.
[5] 李明,魏子海,张楷,等. 现场金相无损检测技术[J]. 工业 A, 2016(22):263-264.
[6] 刘新佳,肖继德,许鹤群. 金相试样电解机械复合抛光工艺[J]. 新技术新工艺,1997(4):43-44.