

元素 Ce 对 Y 基合金非晶形成能力和热稳定性的影响

何世文, 陈 滨

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用铜模吸铸法成功制备出直径为 3 mm 的 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 和直径为 5 mm 的 $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 大块非晶合金, 用 X 射线衍射法和差示扫描量热法对其非晶形成能力及热稳定性进行了分析。结果表明: $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 大块非晶合金存在明显的玻璃转变温度 T_g , 其过冷液相区温度宽度 $\Delta T_x = 63$ K, 约化玻璃转变温度 $T_{rg} = 0.70$ K。这说明稀土元素 Ce 可以改善 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 合金的非晶形成能力及热稳定性。

关键词: 大块非晶合金; 稀土; 非晶形成能力; 热稳定性

中图分类号: TG139+.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)03-0013-04

Effect of Element Ce on Glass-Forming Ability and Thermal Stability of Y-Based Amorphous Alloys

He Shiwen, Chen Bin

(College of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ and $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ alloy can be fabricated into bulk glassy form of 3 and 5mm in diameter respectively by copper mold casting methods. The formation and thermal stability of yttrium-based amorphous alloys are investigated by means of X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Bulk $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ amorphous alloys exhibit a distinct glass transition temperature, a wide supercooled liquid region ΔT_x and a high reduced glass transition temperature T_{rg} of which are 63K and 0.70 K, respectively. The results show that the addition of Ce in $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ alloy may improve the glass forming ability and the thermal stability.

Keywords: bulk amorphous alloy; rare earth; glass-forming ability; thermal stability

0 引言

非晶合金具有原子排列长程无序、短程有序的结构特点及独特的物理、化学性能, 其作为功能和结构材料, 在电子、机械、航空航天、精密加工等领域具有重要的应用前景^[1]。因此, 开发和探索具有较高非晶形成能力的合金成分一直是该领域研究的重点。多组元大块非晶合金还具有热稳定性高、过冷液相区

宽等特点, 因而在基础研究方面具有重要意义。

1989年, A. Inoue 等人报道制备出了 Ln-Al-TM (其中 Ln 为镧系元素, TM 为包括 Co, Ni, Cu 等过渡金属元素) 系大块金属玻璃^[2]; 1996—1997年, A. Inoue 等人又报道了具有硬磁性的 Nd-Fe-Al 和 Pr-Fe-Al 三元大块金属玻璃^[3-4]。近几年, 科研工作者对其他稀土基大块金属玻璃形成能力的研究不断展开^[5-8], 结果表明: 这些合金体系具有较强的玻璃形

收稿日期: 2010-03-16

基金项目: 国家“863”高技术计划基金资助项目(2003AA302520)

作者简介: 何世文(1975-), 男, 江西萍乡人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事粉末冶金和非晶合金方面的研究,

E-mail: hswcsu@126.com

成能力。理论研究表明：如果非晶合金中基体元素具有高的体积弹性模量，则其具有高的热稳定性^[9]。元素 Y 具有较高的体积弹性模量（41 GPa），同时具有相对较低的密度（4.47 g/cm³），故 Y 基非晶合金应具有高的热稳定性和优异的力学性能。Guo 等人用稀土元素 Sc 替代部分 Y 后提高了 Y₅₆Al₂₄Co₂₀ 合金的非晶形成能力^[10]，但 Sc 价格昂贵。因此，本文以 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 作为研究对象，希望用相对廉价的 Ce 替代部分 Y 来改善合金的非晶形成能力和热稳定性。

1 实验

将纯度大于 99.9% 的金属 Y, Ce, Al, Ni 按所需原子质量百分比（Y₃₆Ce₂₀Al₂₄Ni₂₀ 和 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀）精确配好后放在电弧炉中熔炼，为防止氧化，将电弧炉抽真空至 2×10^{-3} Pa 后充入高纯氩气，多次清洗，然后用氩气作为保护气氛，并用熔融的钛吸氧。经多次熔炼使之均匀混合，然后用铜模吸铸法获得棒状大块样品。

利用 D/max-2500 型高功率 X 射线衍射仪（日本理学株式会社生产，CuK α 辐射）对制得的样品进行 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）分析，以确定其非晶结构。利用 SDT Q600 DSC-TGA 热分析仪（美国 TA 仪器公司生产）对样品进行 DSC（differential scanning calorimetry, 即差示扫描量热法）热分析，在流量为 100 mL/min 的高纯氩气中，升温速率为 20 K/min 的条件下进行。实验前，用高纯度的铜和锌对仪器进行不同升温速率下的校准。

2 结果与讨论

图 1 为铜模吸铸法所得不同直径的 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 和 Y₃₆Ce₂₀Al₂₄Ni₂₀ 样品截面的 XRD 谱图。

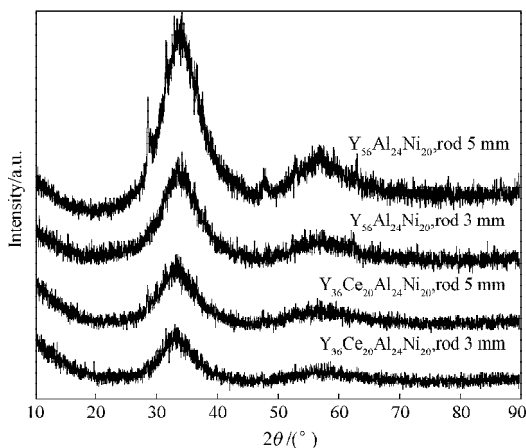


图 1 不同直径样品截面的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for alloys with different diameters

从图 1 可看出，直径为 3 mm 的 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 合金有 2 个明显的弥散峰，而未观察到任何对应于特定晶相的衍射峰，证明它是非晶结构。但直径为 5 mm 的 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 合金存在尖锐峰，表明该样品并非完全非晶，存在晶化相。对于 Y₃₆Ce₂₀Al₂₄Ni₂₀ 合金而言，直径为 3 mm 的棒状样品为完全非晶，直径为 5 mm 的样品也呈非晶结构。可见 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 合金形成非晶的临界尺寸 $R_c < 5$ mm，而 Y₃₆Ce₂₀Al₂₄Ni₂₀ 合金形成非晶的临界尺寸 $R_c > 5$ mm。通过 XRD 谱图分析可知，Y-Al-Ni 体系可形成大块 Y 基非晶合金，且 Y₃₆Ce₂₀Al₂₄Ni₂₀ 合金的非晶形成能力（glass-forming ability, GFA）强于 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 合金的非晶形成能力。

图 2 为直径 3 mm 的大块 Y₃₆Ce₂₀Al₂₄Ni₂₀ 和 Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 非晶合金的 DSC 曲线，升温速率为 20 K/min。

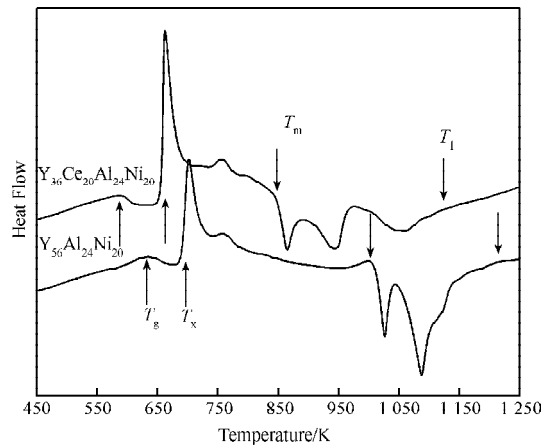


图 2 大块非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of bulk amorphous alloys

从图 2 可观察到，2 种合金都具有明显的玻璃转变过程（晶化反应前的吸热过程），这与其他稀土 RE（如 Nd, Pr）-TM-Al 大块非晶的 DSC 结果不同^[3-4]。同时从图 2 可见，Y₅₆Al₂₄Ni₂₀ 和 Y₃₆Ce₂₀Al₂₄Ni₂₀ 非晶合金在从非晶态向晶态转变的过程中，出现连续 2 个放热峰，说明其晶化反应是分步进行的。

研究人员分析认为，稀土 Y 基合金高的非晶形成能力（GFA）源自主要组元间大的负混合热 ΔH_{mix} 和大的原子半径差。众所周知，在多元合金体系中，形成块体非晶要满足 A. Inoue 提出的 3 个经验准则：1）至少含有 3 个以上的组元；2）主要组元间的原子尺寸差大于 12%；3）组元间具有负的混合热^[11]。在 Y-Al-Ni 合金体系中，Y, Al 和 Ni 的原子半径分别为 0.18, 0.143 和 0.125 nm^[12]，原子半径差 $R_{\text{Al/Y}}=0.794$ ， $R_{\text{Ni/Y}}=0.694$ 和 $R_{\text{Ni/Al}}=0.874$ 。Y-Al, Y-Ni 和 Al-Ni 的混合热 ΔH_{mix} 分别为 -38, -22 和 -22 kJ/mol^[13]。

部分 Ce 替代 Y 同样可能得到非晶形成能力很强的大块 Y 基非晶合金，这可从合金结构和热力学两

方面来分析。在结构上, Ce原子半径 ($R=0.182$ nm) 与Y原子半径 ($R=0.180$ nm) 接近, 微结构分析表明, 多元非晶合金具有比二元非晶合金更紧密的密堆结构。这种微观结构正是由于多组元之间存在一定的原子尺寸差造成的, 紧密的密堆结构抑制了合金中的长程扩散, 使合金在过冷液相具有很大的黏滞性, 晶态相的形核和长大因而受到抑制。此外, Ce掺杂使 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 合金的原子种类从三元增加到四元, 增加了合金的“混乱度”^[14], 因此, 合金的原子排列更加无序, 也增强了合金的玻璃形成能力。同时, Ce与 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 合金中各组成元素之间有较大的负混合热, 其中 Ce-Al 和 Ce-Ni 的混合热 ΔH_{mix} 分别为 -38 和 -28 kJ/mol^[13]。

据图2可确定 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 和 $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 非晶合金的玻璃转变温度 T_g , 晶化温度 T_x , 熔化温度 T_m , 液相线温度 T_l 和过冷液相区 (supercooled liquid regions, SLR) 的温度宽度 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), 2种合金的热力学参数都列于表1中 (另2种合金的热力学参数出自文献[13])。

表1 大块非晶合金的热力学参数

Table 1 Thermal properties of bulk amorphous alloys

大块 非晶合金	温度 /K					T_g	γ
	T_g	T_x	T_m	T_l	ΔT_x		
$Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$	642	691	1 013	1 223	49	0.634	0.434
$Y_{56}Al_{24}Co_{20}$	636	690	1 035	—	54	0.610	—
$Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$	595	658	849	1 123	63	0.700	0.455
$Y_{36}Sc_{20}Al_{24}Co_{20}$	645	760	976	—	115	0.660	—

从表1可知, 三元 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 非晶合金的 T_g , T_x 和 T_m 分别为 642, 691 和 1 013 K, 过冷液相区温度宽度 ΔT_x 为 49 K。文献[10]中 $Y_{56}Al_{24}Co_{20}$ 非晶合金的过冷液相区温度宽度 ΔT_x 为 54 K。可见对于 Y-Al-Co(Ni) 体系而言, 加入元素 Co 比加入元素 Ni 时过冷液相区温度宽度 ΔT_x 稍大。当以原子数分数 20% 的 Ce 替代 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 中的部分 Y 时, $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 的玻璃转变温度 T_g 下降到 595 K, 晶化温度 T_x 下降到 658 K。导致其 T_g 和 T_x 降低的原因是: 添加的稀土元素 Ce 的体弹性模量 (22 GPa) 和熔点 (1 068 K) 低于元素 Y 的体弹性模量 (41 GPa) 和熔点 (1 799 K)。但此时 $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 非晶合金的过冷液相区温度宽度 ΔT_x 增加到 63 K。非晶合金的热稳定性通常用过冷液相区温度宽度 ΔT_x 来判断, ΔT_x 值越大, 非晶合金的热稳定性越好。这表明 $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 非晶合金的热稳定性高于 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 非晶合金的热稳定性。

约化玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_m$) 被认为是表征金属玻璃形成能力的重要参数^[15], $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 的约化玻璃转变温度 T_{rg} 为 0.70, 而 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 的约化玻璃转变温度 T_{rg} 为 0.634, 这说明前者的非晶形成能力 (GFA) 强于后者。为了便于比较, 表1同时列出了 $Y_{56}Al_{24}Co_{20}$ 和 $Y_{36}Sc_{20}Al_{24}Co_{20}$ 的相关热力学参数。虽然 $Y_{56}Al_{24}Co_{20}$ 非晶合金的 ΔT_x (54 K) 稍大于 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 的 ΔT_x (49 K), $Y_{36}Sc_{20}Al_{24}Co_{20}$ 的 ΔT_x (115 K) 大于 $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 的 ΔT_x (63 K), 但 ΔT_x 并不能直接反应合金的非晶形成能力。从表1可知, $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 的约化玻璃转变温度 T_{rg} (0.70) 大于 $Y_{36}Sc_{20}Al_{24}Co_{20}$ 的 T_{rg} (0.66), 这说明 $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 的非晶形成能力强于 $Y_{36}Sc_{20}Al_{24}Co_{20}$ 的非晶形成能力。可见, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 能更好地表征金属的玻璃形成能力。理论上, 电子效应也对非晶合金的形成和稳定具有重要的影响^[16]。虽然稀土元素 Ce 和 Y 具有相似的物理性质, 如原子半径、热导率和电负性等, 但由于 Ce ($4f^5d^16s^2$) 的电子结构不同于 Y ($4d^15s^2$) 的电子结构, 可能增加了 (Y-Ce) $_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 合金的化学无序度, 稳定了凝固过程中从液态到固态形成的非晶相, 这样就明显地提高了其非晶形成能力。实验结果暗示了制备大块非晶合金时, 可通过添加电子结构不同于合金组成元素、但原子半径与合金组成元素相近的元素, 以提高其非晶形成能力。

此外, 表征非晶形成能力的参数 γ 亦列于表1中, 其中 $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ ^[17]。一般而言, γ 值越大, 则其合金的非晶形成能力越强。通过计算可得 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 和 $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 的 γ 值分别为 0.434 和 0.455, 可见, $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 合金的非晶形成能力 (GFA) 比 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 合金强。从表1可知, 使用较便宜的稀土元素 Ce 替代昂贵的 Sc, 同样可制备具有较好非晶形成能力和热稳定性的大块 Y 基非晶合金。

3 结语

采用铜模吸铸法制备了大块 Y 基非晶合金, 对样品进行了 X 射线衍射分析和 DSC 热分析。实验结果表明: $Y_{36}Ce_{20}Al_{24}Ni_{20}$ 非晶合金具有明显的玻璃转变温度 T_g , 其过冷液相区温度宽度 ΔT_x 达 63 K, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 为 0.70, 表征参数 γ 达 0.455, 这 3 个参数值均大于 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 合金对应的值。这一结论说明利用元素 Ce 替代部分 Y 可改善 $Y_{56}Al_{24}Ni_{20}$ 合金的非晶形成能力和热稳定性。

参考文献:

- [1] 张婧, 张涛. Zr-Al-(Ni-Cu)合金的非晶形成能力及热学性能[J]. 北京航空航天大学学报, 2010, 36(10): 1213-1216.
Zhang Jing, Zhang Tao. Glass Forming Ability and Thermal Stability of Zr-Al-(Ni-Cu) Alloys[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2010, 36(10): 1213-1216.
- [2] Inoue A, Kita K, Zhang T, et al. An Amorphous $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ Alloy Prepared by Water Quenching[J]. Materials Transactions, JIM, 1989, 30(9): 722-725.
- [3] Inoue A, Zhang T, Zhang W, et al. Bulk Nd-Fe-Al Amorphous Alloys with Hard Magnetic Properties[J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(2): 99-108.
- [4] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. Preparation of Bulk Pr-Fe-Al Amorphous Alloys and Characterization of Their Hard Magnetic Properties[J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(12): 1731-1740.
- [5] Guo J, Bian X F, Meng Q G, et al. Ternary Sm-Al-Co Bulk Metallic Glass with High Glass-Forming Ability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 431(1/2): 167-170.
- [6] 赵昆, 罗强, 汪卫华. 稀土基块体金属玻璃[J]. 中国科学: G辑, 2008, 38(4): 337-348.
Zhao Kun, Luo Qiang, Wang Weihua. Rare Earth-Based Bulk Metallic Glass[J]. Science in China: Series G, 2008, 38(4): 337-348.
- [7] Zhao Z F, Wen P, Wang R J, et al. Formation and Properties of Pr-Based Bulk Metallic Glasses[J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(2): 369-374.
- [8] 唐成颖, 周沁, 姚青荣, 等. Ce-Al-Ni非晶合金制备及非晶形成能力研究[J]. 桂林电子科技大学学报, 2010, 30(5): 488-492.
Tang Chengying, Zhou Qin, Yao Qingrong, et al. Preparation and the Glass Forming Ability of the Ce-Al-Ni Amorphous Alloys[J]. Journal of Guilin University of Electronic Technology, 2010, 30(5): 488-492.
- [9] Egami T. Universal Criterion for Metallic Glass Formation [J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 226/227/228: 261-267.
- [10] Guo F Q, Poon S T, Shiflet G J. Metallic Glass Ingots Based on Yttrium[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(13): 2575-2577.
- [11] Inoue A. Bulk Amorphous Alloys with Soft and Hard Magnetic Properties[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 226/227/228: 357-363.
- [12] Miracle D B, Sanders W S, Senkiv O N. The Influence of Efficient Atomic Packing on the Constitution of Metallic Glasses[J]. Philosophical Magazine, 2003, 83(20): 2409-2428.
- [13] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, et al. Cohesion in Metals[M]. Amsterdam: North-Holland, 1998: 338-384.
- [14] Greer A L. Confusion by Design[J]. Nature: International Weekly Journal of Science, 1993, 366(6453): 303-304.
- [15] Lu Z P, Bei H, Liu C T. Recent Progress in Quantifying Glass-Forming Ability of Bulk Metallic Glasses[J]. Intermetallics, 2007, 15(5/6): 618-624.
- [16] Li R, Pang S J, Men H, et al. Formation and Mechanical Properties of (Ce-La-Pr-Nd)-Co-Al Bulk Glassy Alloys with Superior Glass-Forming Ability[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(6): 1123-1126.
- [17] Lu Z P, Liu C T. A New Approach to Understanding and Measuring Glass Formation in Bulk Amorphous Materials [J]. Intermetallics, 2004, 12(10/11): 1035-1043.

(责任编辑 李玉珍)