

微合金化对 U-Co 金属玻璃形成能力的影响

黄火根¹, 柯海波¹, 刘天伟¹, 张鹏国¹, 唐县娥¹, 王英敏²

(1. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621907)

(2. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: U-Co 系具有较宽非晶成分区间, 但其玻璃形成能力 (GFA) 较差。针对该体系的 $U_{69.2}Co_{30.8}$ 合金, 选择不同类型的元素 M ($M=Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr$) 进行微合金化, 采用铜辊甩带方法制备 $U_{69}Co_{30}M_1$ 非晶合金条带样品, 结合 X 射线衍射与差示扫描量热技术研究了微合金化对合金 GFA 的影响。结果表明, Sn 添加对 U-Co 合金的 GFA 具有明显改善作用, Si 次之, Be、Cu 影响不大, Pd、Y、Zr 起到恶化效果。结合合金熔化行为的改变和 GFA 与 M 元素的熔点、电负性、原子尺寸及 $M-C$ 混合焓等参数的关联性分析, 初步揭示出微合金化对 U-Co 合金 GFA 的影响机制, 其本质应该与改变合金液体稳定性和晶化驱动力有关。

关键词: 金属玻璃; 玻璃形成能力; 微合金化; 铀合金

中图分类号: TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0990-05

微合金化^[1]是通过有目的地添加少量合金元素来控制材料的形成、制备和性能的基本方法。这种改性方法不仅可用于冶金领域, 也被广泛用在半导体、纳米材料、食品等领域。

在金属玻璃材料领域, 基于微合金化方法, 多个体系的玻璃形成、结构、热稳定性与性能均得到改善或调控^[1-6]。以提高玻璃形成能力 (GFA) 为例, 往 Pd-Ni-P 合金中添加少量 Cu, 可得到高 GFA 的 Pd-Ni-Cu-P 金属玻璃; 往 Ti 基或 Cu 基合金中可添加适量 Sn; 往 Mg 基合金中可添加 Li、Ag 或 Cd^[7]; 往 Ni-Nb-Zr 合金中可添加 Y 和 Er^[8]。微合金化对 GFA 的主要作用机制有几个方面^[1]: 影响非晶合金液体的行为特性, 比如改变非晶合金液体的脆度; 调节合金的微观结构, 如调制合金中原子的局域堆垛结构和抑制与非晶相竞争的晶体相的形核; 提升非晶合金液体的稳定性, 如降低合金的熔点; 去除合金熔体中的杂质, 如降低合金中的氧杂质。

作为金属玻璃的一个分支, 铀基玻璃^[9-14]早在 20 世纪 70 年代就有报道, 但迄今为止被关注较少。这类合金的 GFA 较低, 因为它们基本都属于二元体系, 合金组元复杂性不够, 难以满足局域结构的高密堆性与强化学稳定性等要求。为了提高铀合金体系的 GFA, 必须尝试多元合金化, 而微合金化是选择合金化元素的有效途径。

前期, 黄火根^[15]较系统地研究了 U-Co 系的非晶形

成规律, 未能获得完全非晶化的 U-Co 合金。为此, 本研究针对该体系开展不同类型元素的微合金化研究, 明确了不同元素对 U-Co 合金 GFA 的影响效果, 并对其作用机制进行了分析。

1 实验

常规金属玻璃体系的微合金化元素^[1]可从不同角度进行分类。从原子尺寸角度可分为大原子和小原子元素, 如 Sn、Zr 可作为前者代表, 而 Be、C 作为后者代表。从化学性质角度可分为金属和非金属, 如 Zr、Sn、Cu 金属与 Si、C、B 非金属。金属元素作为这类玻璃的主体, 从电子结构角度可分为简单族金属和过渡族金属, 如 Al 可用作前者代表, 而 Ti、Co 用作后者代表; 基于熔点可分为高熔点金属和低熔点金属, 如 Zr 与 Sn; 稀土和贵金属元素还可看作 2 类独特金属, 如 Y 与 Ag。

基于以上考虑, 本实验选择 Sn、Si、Be、Cu、Pd、Y 与 Zr 等 7 种元素作为 U-Co 非晶系的微合金化组元。其中, Y 具有大原子、稀土元素特性; Zr 具有大原子、高熔点、过渡族金属特性; Sn 代表大原子、低熔点、简单金属特性; Pd 代表贵金属特性; Si 代表小原子、类金属特性; Cu 代表小原子、过渡族金属特性; Be 代表小原子、简单金属特性。这些元素的原子半径、熔点、电负性等相关物理参数见表 1^[16,17]。

收稿日期: 2017-03-19

基金项目: 国防基础预研项目(B1520133007); 中国工程物理研究院科技发展基金 (2013A0301015)

作者简介: 黄火根, 男, 1980 年生, 博士, 副研究员, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621907, 电话: 0816-3626743, E-mail: hhgeng2002@sina.com

表 1 不同微合金化元素的物理性质参数

Table 1 Physical parameters of different minor-alloying elements

Element	Atomic radius/nm ^[16]	Melting temperature/K	Electro-negativity ^[17]
U	0.156	1405	1.4
Co	0.125	1768	1.9
Y	0.180	1799	1.2
Zr	0.160	2125	1.4
Sn	0.155	505	1.8
Pd	0.138	1828	2.2
Si	0.132	1687	1.8
Cu	0.128	1358	1.9
Be	0.113	1551	1.5

$U_{69.2}Co_{30.8}$ (原子比, 下同) 是 U-Co 系具有较高 GFA 但仍难以完全非晶化的合金。本实验针对其进行微合金化, 得到 $U_{69}Co_{30}M_1$ ($M=Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr$) 系列合金。实验采用的金属原料纯度如下: U 为低碳贫铀, 纯度约 99.5%, 主要含铀碳化物杂质; 其它原料都是购置的商用料, 纯度 >99.9%。图 1 给出铀原料在抛光态下的金相照片。可以看出重熔前铀原料中分布了较多灰黑色的四边形夹杂物(碳化物), 其粒度约 5 μm (图 1a 与图 1b); 重熔后的夹杂物在低倍数下几乎看不出来, 但可在高倍下观察到, 粒度约 0.15 μm , 且分布更加弥散 (图 1c 与图 1d)。

按照相应成分配料后, 采用电弧熔炼方法制备合金母锭, 工作电流 250~400 A, 熔炼时间 2~4 min, 熔炼过程采用 99.999% 以上的高纯氩气保护, 为保证成分均匀性, 母锭反复熔炼 4 次。切取适量的母合金采用急冷甩带法制备非晶样品, 铜辊线速度为 50 m/s, 铜辊水冷流速约 150 mL/s, 顶吹气体压差约 0.05 MPa, 采用高纯氩气保护。

采用 PANalytical 公司的 EMPYREAN 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu $K\alpha$) 分析合金薄带样品的相组成, 衍射角扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim 100^\circ$ 。采用耐驰公司的 STA-409CD 示差扫描量热仪 (DSC) 测试样品的热稳

定性, 加热速率为 20 K/min。

2 实验结果

2.1 相组成

图 2 对比给出了 $U_{69.2}Co_{30.8}$ 微合金化前后的 XRD 图谱。急冷条件下该合金除了形成非晶主相外, 在 $2\theta \approx 28^\circ$ 处存在 1 个宽化的 $bbc-UCo$ 相^[15] 衍射峰。1% Sn 微合金化使得合金中的晶体衍射峰消失, 基本得到了完全非晶相, 呈现显著的改善作用。其它元素微合金化后, 该晶体峰没有消失。为了便于进一步评价不同元素微合金化的效果, 参照文献^[15] 计算了合金中晶体相与非晶相的相对含量, 计算结果分别为: $U_{69}Co_{30}Si_1$ 4.5%; $U_{69}Co_{30}Be_1$ 10.6%; $U_{69}Co_{30}Cu_1$ 11.5%; $U_{69}Co_{30}Pd_1$ 15.8%; $U_{69}Co_{30}Y_1$ 16.0%; $U_{69}Co_{30}Zr_1$ 20.8%。 $U_{69.2}Co_{30.8}$ 合金中的晶体相含量为 14.5%^[15]。可见, Si 微合金化也具有较显著的改善效果, Be 与 Cu 的影响效果不大, 但 Pd、Y 与 Zr 起到恶化效果。

2.2 热稳定性

图 3 给出了 $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金条带的 DSC 曲线。对于晶化行为, 除 Cu 微合金化形成了单一的放热晶化峰外, 其它元素保留了基础合金 $U_{69.2}Co_{30.8}$ 所具有的双放热峰特征^[15], 不过 Pd、Y 合金化的第二峰较弱。对于熔化行为, 所有合金都呈现双吸热峰 (主峰加小的右肩峰) 特征, 其中含 Sn、Si 的合金的双峰效果较明显。 $U_{69.2}Co_{30.8}$ 合金具有单峰熔化模式^[15], 可见尽管每种 M 元素都仅添加 1%, 但都导致合金熔化行为发生了变化。

表 2 列出了 $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金的初始晶化温度 (T_x)、熔化温度 (T_m)、液相线温度 (T_L) 与晶化焓变 ΔH_c 数据。它们的 T_x 位于 548~552 K, T_m 位于 997~1013 K, T_L 位于 1051~1061 K, 且 ΔH_c 位于 7.09~10.88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。对于 $U_{69.2}Co_{30.8}$ 非晶合金, 其 T_x 、 T_m 与 T_L 分别为 543、1010 与 1026 K^[15], ΔH_c 为 7.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。另外, 文献报道 $U_{60}Co_{40}\sim U_{80}Co_{20}$ 范围内非晶合金的

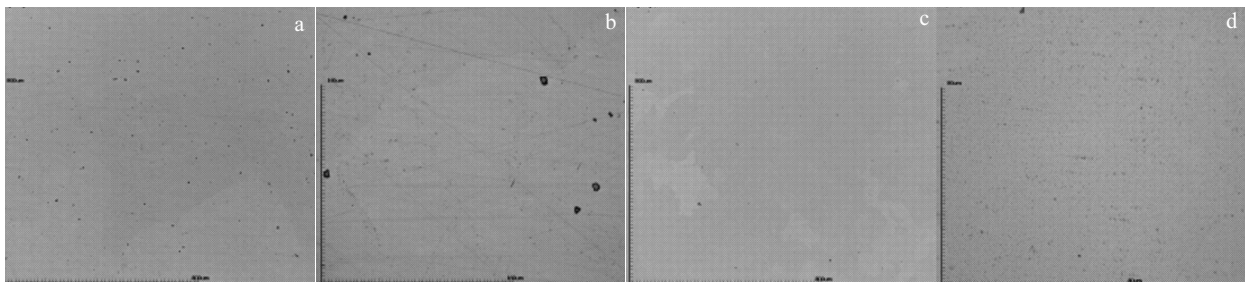


图 1 抛光态铀原料的金相照片

Fig.1 Low and high magnification OM images of polished raw uranium metal before remelting (a, b) and after remelting (c, d)

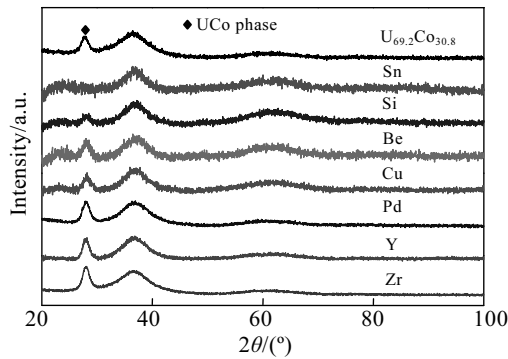


图 2 $U_{69}Co_{30}M_1$ ($M=Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y$ 与 Zr) 合金条带的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $U_{69}Co_{30}M_1$ ($M=Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr$) alloy ribbons

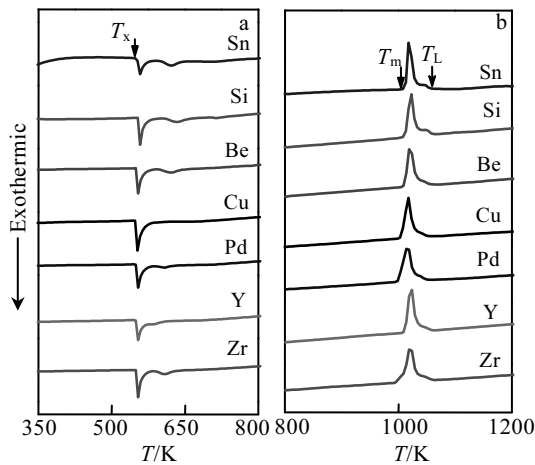


图 3 $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金条带的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves $U_{69}Co_{30}M_1$ alloy ribbons: (a) crystallization and (b) melting

ΔH_c 也仅位于 $4\sim 9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间^[14]。由此可见, 不同元素的微合金化对 T_m 基本上没有改变, 但使得 T_x 、 T_L 与 ΔH_c 都有比较明显的提高。 T_x 与 ΔH_c 从不同角度反映出非晶结构的热稳定性, 而 T_L 代表晶化产物的熔化终了温度, 也在一定程度上反映出晶化产物的变化。由表 2 结果表明, 在 U-Co 微合金化后, 与非晶竞争的晶体相应该有所变化。此外, 从表 2 可以看出, Sn 与 Si 微合金化引起 T_x 与 ΔH_c 提高最显著, 这反映出这 2 种元素的加入削弱了晶体竞争相的稳定性, 从而有利于形成非晶相, 这与图 2 结果相符。

2.3 玻璃形成能力

玻璃化转变温度 (T_g) 是非合金的重要参数, 一定程度上能反映出合金的玻璃形成能力 (GFA) 的强弱。由图 3a 观察不到 T_g 特征, 这说明 $U_{69}Co_{30}M_1$

表 2 $U_{69}Co_{30}M_1$ 非晶合金的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of $U_{69}Co_{30}M_1$ glassy alloys

M element	T_x/K	T_m/K	T_L/K	T_x/T_L	$\Delta H_c/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sn	552	1013	1055	0.523	8.97
Si	552	1012	1057	0.522	10.88
Be	551	1011	1058	0.521	7.32
Cu	548	1005	1051	0.521	7.87
Pd	548	1000	1055	0.520	7.52
Y	549	1012	1059	0.518	7.09
Zr	550	997	1061	0.518	7.20

系列合金的 GFA 都不高。早期的铀基非晶合金也都没有 T_g 特征, 为了评价不同合金的 GFA, 研究人员通常采用 $T_{rx}=T_x/T_L$ 判据。在此, 同样采用 T_{rx} 作为 GFA 判据。如表 2 所示, $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金的 T_{rx} 位于 $0.518\sim 0.523$ 之间, 显著低于常规块体非晶合金的 T_{rx} (一般超过 0.6), 进一步反映出它们的 GFA 不高。尽管这些合金的 T_{rx} 相差不多, 但从总体来看, Sn、Si 微合金化的 T_{rx} 较高, Be、Cu、Pd 居中, 而 Y、Zr 较低, 与图 2 显示的相组成变化趋势一致。

对于不同 M 元素所引起的 GFA 变化, 除了它与前面提到的晶体竞争相的结构变化有关外, 还可从以下几方面给予解释:

(1) 如图 4 所示, $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金 GFA 与 M 元素熔点之间呈现近似线性依赖关系, GFA 随着 M 熔点降低呈现升高的趋势, 对于 Sn 元素尤为突出。这可能与加入低熔点元素有利于降低合金 T_m 或 T_L , 从而减小合金熔体在急冷过程中的晶化驱动力有关。

(2) 研究表明^[18]合金化组元的电负性, 尤其不同组元之间的电负性差 Δx , 与非晶合金的 GFA 存在一定关联。其中 Δx 通过公式 (1) 与 (2) 计算, 这里 \bar{x} 指平均电负性, i 指组元序号, n 指总组元数, c_i 指第 i 组元的原子分数, x_i 指第 i 组元的电负性。

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n c_i x_i \tag{1}$$

$$\Delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (x_i - \bar{x})^2} \tag{2}$$

图 5 给出了 $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金 GFA 与 M 元素电负性及 Δx 之间的分布关系图。U 与 Co 的电负性分别为 1.9 和 1.4, 当 M 电负性位于 $1.4\sim 1.9$ 之间时合金 GFA 较高, 而当偏离这一范围时 GFA 较低, 由图 5a 所示。而由图 5b 可以看出, GFA 随着 Δx 增加呈现先升高后降低的趋势, 且在 $\Delta x=0.230$ 时 GFA 具有极大值, 这

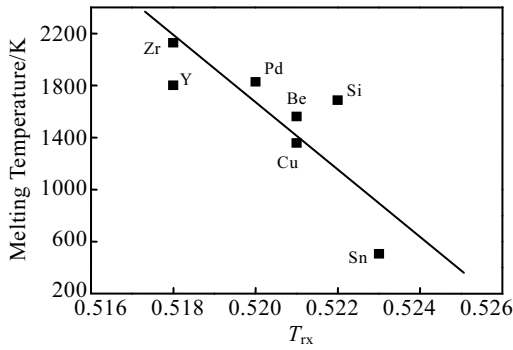


图4 M元素熔点与 U₆₉Co₃₀M₁ 非晶合金 T_{rx} 的相关性

Fig.4 Relationship between the melting temperatures of M elements and T_{rx} values of U₆₉Co₃₀M₁ glassy alloys

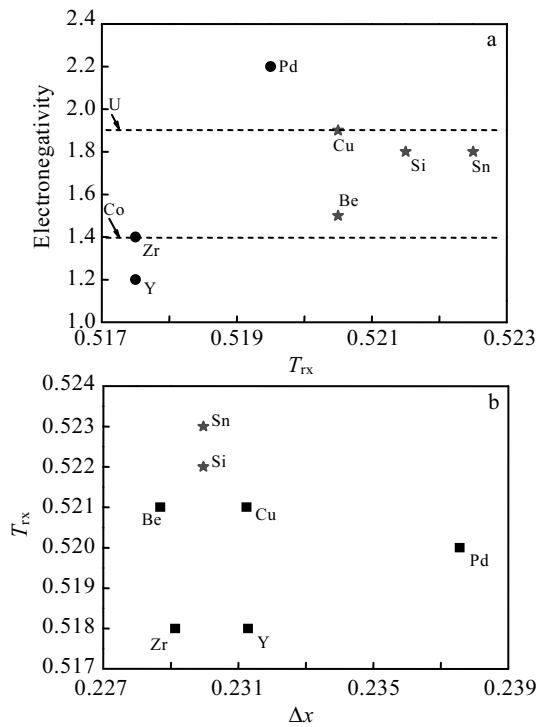


图5 U₆₉Co₃₀M₁ 非晶合金 T_{rx} 与 M 元素的电负性及电负性差 Δx 的相关性

Fig.5 Relationship of T_{rx} values of U₆₉Co₃₀M₁ glassy alloys with the electronegativities (a) and the electronegativity differences Δx (b) of M elements

与 Al 基^[19]与 Mg 基^[20]非晶合金体系的现象一致。可见，U 基金属玻璃形成需要满足特定的组元电负性匹配，因为当不同元素之间的电负性差很小时，它们易形成固溶体；电负性差很大时，易于形成具有化学计量比的化合物；当电负性差适当时，才有利于形成非晶相。Sn、Si 2 种元素的微合金化对 GFA 的改善效果应该与其电负性适宜有关，这有可能因为提高了合金液体的化学稳定性。

(3) 合金中夹杂物对其 GFA 存在影响。图 6 给出

了 U₆₉Co₃₀M₁ 合金的 GFA 与 M-C 混合焓的分布图。可见，当该混合焓高于 U-C 混合焓 (-15 kJ·mol⁻¹) 时 GFA 较大，反之 GFA 较小，这可能与铀原料中碳化物夹杂严重(见图 1)有关。一方面，往 U-Co 合金中加入与 C 混合焓更低的组元 Zr(-41 kJ·mol⁻¹)、Y(-26 kJ·mol⁻¹)，有利于 C 原子被 Zr 或 Y 夺取形成碳化物，从而增加碳化物的种类与数量；另一方面，Zr 和 Y 的碳化物的稳定性高于铀碳化物(UC₂ 标准摩尔生成焓为 -181.7 kJ/mol^[21]，而 ZrC 与 ZrC₄ 的标准摩尔生成焓分别为 -196.6 kJ/mol 与 -962.3 kJ/mol^[22]，且文献[23]中指出某些未知化学计量比的 Y 碳化物的热力学稳定性高于铀碳化物)，更容易在合金中稳定存在。这些类型的高稳定性碳化物极易诱发合金熔体的非均质形核，从而降低合金的 GFA。

(4) 结合表 1 与表 2 来看，M 元素的原子尺寸对合金 GFA 可能也存在影响。比如，Si 能够提升合金 GFA 可能与其原子半径适中有关，因为 Si 原子添加到 U-Co 合金中后将得到大、中、小 3 种原子，有利于提高合金熔体中原子密堆性，增强液体的结构稳定性，从而提升 GFA。反之，加入 Y 与 Zr 2 种大原子，不利于合金的原子密堆，降低液体的稳定性，从而降低合金的 GFA。

总之，不同 M 元素的添加对 U_{69.2}Co_{30.8} 合金玻璃形成能力的影响可概括为两点：改变合金液体的化学或几何结构稳定性；改变合金液体的结晶驱动力。

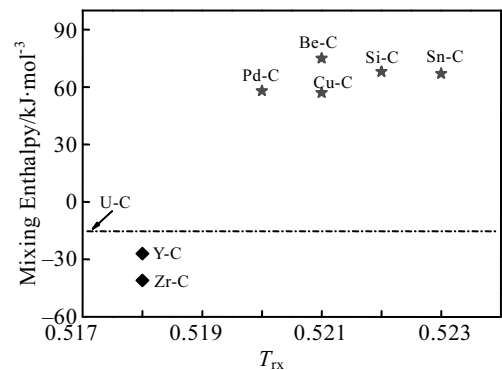


图6 U₆₉Co₃₀M₁ 非晶合金 T_{rx} 与 M-C 混合焓的相关性

Fig.6 Relationship between the T_{rx} values of U₆₉Co₃₀M₁ glassy alloys and the mixing enthalpies of M-C

3 结论

1) 通过 Sn、Si、Be、Cu、Pd、Y 与 Zr 等不同类型的元素在 U_{69.2}Co_{30.8} 中的微合金化，发现 Sn 对该合金的 GFA 具有明显改善效果，Si 次之，Be、Cu 影响不大，而 Pd、Y、Zr 有恶化作用。

2) 结合微合金化后合金的熔化行为变化，以及

GFA 与 M 元素的熔点、电负性、原子尺寸、 M -C 混合焓之间的相关性分析, 初步揭示系列 M 元素的微合金化作用主要体现在改变 U-Co 合金熔体的稳定性和结晶驱动力两方面。

致谢: 感谢对本工作提供帮助的中国工程物理研究院材料研究所的陈向林、王勤国等同志和大连理工大学董闯教授、羌建兵老师。

参考文献 References

- [1] Wang Weihua. *Progress in Materials Science*[J], 2007, 52: 540
- [2] Zhang Laichang(张来昌), Shen Zhiqi(深智奇), Xu Jian(徐坚). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(4): 981
- [3] Liu Bing(刘兵), Liu Lin(柳林), Chen Zhenyu(陈振宇). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(1): 82
- [4] Xu Min(徐民), Yi Jun(易军), Quan Mingxiu(全明秀) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(1): 91
- [5] Wu Zeyu(吴泽宇), Guo Shengfeng(郭胜峰), Li Ning(李宁) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(2): 249
- [6] Sun Yajuan(孙亚娟), Wei Xianshun(魏先顺), Huang Yongjiang(黄永江) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(2): 243
- [7] Sun Y D, Chen Q R, Li G Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 584: 273
- [8] Deo L P, de Oliveira M F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 644: 729
- [9] Ray R, Musso E. *US Patent*, 3981722[P], 1976
- [10] Giessen B C, Elliott R O. *Proceedings of the 3rd International Conference on Rapid Quenching*[C]. Brighton: The Metals Society, 1978
- [11] Elliott R O, Koss D A, Giessen B C. *Scripta Metallurgica*[J], 1980, 14: 1061
- [12] Elliott R O, Smith J L, Finocchiaro R S *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 1981, 49: 65
- [13] Elliott R O, Giessen B C. *Acta Metallurgica*[J], 1982, 30: 785
- [14] Drehman A J, Poon S J. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1985, 76(2-3): 321
- [15] Huang Huogen(黄火根), Wang Yingmin(王英敏), Chen Liang(陈亮) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(5): 623
- [16] Pearson W B. *Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*[M]. New York: Wiley, 1972
- [17] Hou Zengshou(侯增寿), Lu Guangxi(卢光熙). *Metallography Principle*(金属学原理)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1990: 28
- [18] Botta W J, Pereira F S, Bolfarini C *et al.* *Philosophical Magazine Letters*[J], 2008, 88(11): 785
- [19] Ma C S, Zhang J, Chang X C *et al.* *Philosophical Magazine Letters*[J], 2008, 88(12): 917
- [20] Fang S S, Xiao X S, Xia L *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2003, 321: 120
- [21] Li Guanxing(李冠兴), Wu Sheng(武胜). *Science and Technology of Nuclear Materials*(核材料科学与工程)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 387
- [22] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Practical Handbook of Thermodynamic Data for Inorganics(2nd version)* (实用无机物热力学数据手册(第2版)) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 1204
- [23] Powell G L, Holcombe C E, Knoxville J. *US Patent*, 3985551 [P]. 1976

Effect of Minor Alloying on the Glass Forming Ability of U-Co Alloy

Huang Huogen¹, Ke Haibo¹, Liu Tianwei¹, Zhang Pengguo¹, Tang Xiane¹, Wang Yingmin²

(1. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguo 621907, China)

(2. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams (Ministry of Education), Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Minor alloying is a useful approach for promoting glass forming ability (GFA) of metallic glasses. U-Co metallic glasses can be achieved in a wide amorphous composition range, but their GFAs are very poor. This study is aimed to increase the GFA in U-Co system by minor alloying. Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y and Zr were selected as different-typed minor alloying elements in $U_{69.2}Co_{30.8}$ alloy. The glassy $U_{69}Co_{30}M_1$ ($M=Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr$) ribbon samples were prepared by melt-spinning with a copper roller, and their phase formation and thermodynamics were investigated by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The results indicate that Sn element significantly improves the GFA of U-Co alloy, Si displays the second improvement, Be and Cu are slightly effective while Pd, Y and Zr deteriorate the GFA. Based on the combination of the melting behavior change reflected by the DSC result, and the relationship between the GFA and the melting temperatures, electro-negativities, atomic sizes of M elements as well as mixing-enthalpies of M -C, the effect of the minor alloying on the GFA in U-Co system should be attributed to the variation of both metallic liquid stability and the crystallization driving force.

Key words: metallic glass; glass forming ability; minor alloying; uranium alloy

Corresponding author: Huang Huogen, Ph. D., Associate Researcher, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguo 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3620285, E-mail: hhgeng2002@sina.com