

# Y 掺杂对 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$ 合金非晶形成能力及摩擦学性能的影响

王 远<sup>1</sup>, 李朝岚<sup>1</sup>, 郑 进<sup>1</sup>, 刘学渊<sup>1</sup>, 于晓华<sup>2</sup>, 王 泉<sup>2</sup>, 张 玲<sup>3</sup>

(1. 西南林业大学 机械与交通学院, 云南 昆明 650224)

(2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

(3. 云南中烟工业有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650024)

**摘 要:** 为开发远离  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  共晶点的新型非晶合金, 探索生物质燃油新能源汽车活塞新材料, 采用单辊旋转法制备了  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  ( $x=0, 1, 3, 5, 7, 9, \text{at}\%$ ) 试样, 表征了试样物相、热力学参数、纳米硬度, 测试了试样在乙醇汽油稀释机油润滑下的摩擦学性能。结果表明:  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  试样为完全非晶结构。随着 Y 含量从 1at% 增至 9at%,  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样的  $\Delta T_x$  和  $T_{rg}$  分别从 61 K 降至 51 K 和从 0.670 降至 0.658, 但高于  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  非晶试样的 49 K 和 0.644, 即 Y 掺杂有效地增强了  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ -基合金的非晶形成能力(glass forming ability, GFA)和热稳定性。随着 Y 含量从 1at% 增至 9at%,  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样纳米硬度从 8.83 GPa 降至 7.33 GPa (但仍高于  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  的 6.82 GPa), 在 10 和 20 N 2 种载荷下的摩擦系数和磨损率随之增加 (但仍低于  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ ), 即 Y 掺杂明显地提升了  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ -基合金的力学和摩擦学性能, 且掺杂 1at%Y 的试样具有最强的 GFA 和热稳定性, 同时展现出最优的减摩抗磨性能。相同实验条件下,  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样的摩擦系数和磨损率均低于 ZL109 铝合金, 2 种载荷下磨损率最高降幅分别高达 98.62% 和 97.79%, 即  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶合金在乙醇汽油稀释机油下比 ZL109 铝合金展现出更优异减摩抗磨性能, 这也为生物质燃油新能源汽车活塞材料的研发提供了一定的理论与实验参考。

**关键词:** Cu-Zr 基非晶合金; Y 掺杂; GFA; 纳米硬度; 摩擦学性能

中图分类号: TG139<sup>+</sup>.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2584-08

非晶合金因无晶粒、位错、晶界等晶格缺陷, 因而其显示出高强度、高硬度、抗多种介质腐蚀等优秀性能<sup>[1-3]</sup>。在众多非晶合金中, Cu-Zr 基非晶合金的 GFA 强, 热稳定性和力学性能好, 热膨胀系数低<sup>[4,5]</sup>, 已在工业中得以应用。Cu-Zr 为典型共晶型合金, 人们常采用共晶准则来设计其成分, 如三元共晶点  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{30}\text{Ni}_{20}$  在所有成分比合金中, 其 GFA 最强<sup>[6]</sup>; 四元共晶点  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{11}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8$  的约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  达 0.6, 形成非晶的临界冷却速率  $R_c$  低至 50 K/s<sup>[7]</sup>; 五元共晶点附近  $\text{Zr}_{46.75}\text{Cu}_{7.5}\text{Ti}_{8.25}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$  和  $\text{Zr}_{41.2}\text{Cu}_{12.5}\text{Ti}_{13.8}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  的临界冷却速率分别低至 10 和 1 K/s<sup>[8]</sup>。可见, 处在共晶点附近的非晶合金系都具有较强 GFA 和热稳定性, 但若只围绕共晶点附近研发新型非晶合金, 必然导致其成分相当, 性能相近, 这将在一定程度上阻碍了新型非晶合金系的开发, 难以探索出更优性能的非晶合金系。

稀土元素 Y 与 Cu、Zr 之间的原子半径相差较大, Y-Cu 之间的混合焓低至  $-22 \text{ kJ/mol}$ <sup>[9]</sup>, 因而 Y 掺杂使 Cu、Zr 二元体系的原子错配提升和热稳定性增强, 有利于非晶形成。同时, Y 对氧有极强亲和力, 可有效消除非晶形成过程中氧对 Cu、Zr 元素的不利影响<sup>[10]</sup>, 也可阻止初始相和 Laves 相形成, 从而大大地提高了体系 GFA<sup>[11,12]</sup>。 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  为 Cu-Zr 二元共晶点, 对应团簇为  $\text{Cu}_6\text{Zr}_5$ , 这种团簇易于形成非晶<sup>[13]</sup>。

摩擦学性能是力学性能的重要体现, 影响着材料在特殊环境下的工作性能与服役寿命<sup>[14,15]</sup>。目前, 材料学者主要集中于研究 Fe 基、Zr 基非晶合金干摩擦下的摩擦学性能, 如爆炸喷涂、等离子喷涂和超音速火焰喷涂制备 Fe 基涂层<sup>[16,17]</sup>、NiAl 包覆 Fe 基非晶涂层<sup>[18]</sup>, Zr 基大块非晶<sup>[19]</sup>或含原位  $\beta$ -Zr 相 Zr 基非晶<sup>[20]</sup>, 在干摩擦下均表现出较好减摩抗磨性能。但是, 绝大多数机械运动部件均需要润滑。同时, 随着石化资源

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 云南省农业基础研究联合专项基金 (2018FG001-062); 国家自然科学基金 (51301144); 云南省教育厅科学研究基金研究生项目 (2020Y0379)

作者简介: 王 远, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 西南林业大学机械与交通学院, 云南 昆明 650224, 电话: 0871-63862648, E-mail: wyuan88@126.com

不断开采引起的能源短缺和全球环保意识增强, 生物质燃油应运而生。生物质燃油燃烧不充分, 易混入发动机润滑系统, 稀释与污染润滑油, 加速发动机摩擦部件的磨损。且现常用活塞材料 ZL109 铝合金在生物质燃油发动机中表现出的耐蚀抗磨性能不佳<sup>[21-23]</sup>, 易引起发动机活塞的早期磨损失效<sup>[24]</sup>。最后, 有关 Cu-Zr 基非晶合金在生物质燃油稀释润滑油下的摩擦学性能鲜有研究与报道, 相关理论仍较欠缺。

综上, 本实验拟把 Y 掺杂到 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub> 基础组元中, 使 Cu-Zr 二元偏离共晶点, 以开发远离共晶点成分的非晶合金系。同时研究 Y 掺杂对(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>(x=0, 1, 3, 5, 7, 9, at%)合金 GFA 及在生物质燃油稀释机油润滑下摩擦学性能的影响。以期为远离共晶点成分的非晶合金系和生物质燃油发动机材料开发提供一定的理论借鉴与实验参考。

## 1 实验

实验选用纯度大于 99.9% 的 Cu 和 Zr、Y 小颗粒作为制样原料。将高纯原料在丙酮中超声清洗 2 次, 每次清洗 20 min, 后吹干以备用。把(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>(x=0, 1, 3, 5, 7, 9, at%)合金的原子分数比换算为质量分数比, 按每个试样总质量 8 g 来计算 Cu、Zr、Y 的质量, 用精度 0.0001 g 的分析天平称量各单质颗粒, 进行成分配方。

在中国科学院研制的 DHL-500II 型真空单辊旋转机上制样。把配方后的颗粒装入底部带 6 mm×0.8 mm 喷射窄槽的石英管内, 摇动石英管以使颗粒在管内混合均匀, 随后装于旋转室内。关闭旋转室, 抽室内真空至 1×10<sup>-3</sup> Pa 以上, 打开高压气源, 调节喷射压差为 0.05 MPa。开启铜辊(直径 250 mm), 待转速达 2000 r/min 时, 开启熔炼电源感应加热熔化颗粒 2 次, 以使熔融合金液混合均匀。再次熔化后, 按下喷铸按钮, 熔融合金液便喷射到高速旋转铜辊表面, 形成宽 6~8 mm, 厚 0.5~0.8 mm 的薄带试样。

室温下, 使用 MRTR 多功能摩擦磨损试验机在 E85 乙醇汽油稀释 Helix-HX7-5W-40 机油环境下进行球-盘往复摩擦学性能实验, 乙醇汽油与机油质量比为 1:15。对磨副为直径 5 mm、72~74 HRC 的 ZrO<sub>2</sub> 球。球-盘实验参数为: 往复频率 2 Hz, 往复距离 4 mm, 加载负荷为 10 和 20 N, 持续 30 min, 总滑行里程 28.8 m。摩擦过程中, 润滑液始终浸没 ZrO<sub>2</sub> 球 1/3 以上的体积。

实验前, 依次用 400#、800#和 1200#碳化硅砂纸抛光试样, 抛光试样用强力胶黏贴于专用夹具后装于 MRTR 试验机上, 随后用乙醇反复擦洗试样表面, 吹干并除尘, 随后进行摩擦学性能实验。实验后, 用丙

酮、乙醇清洗试样, 去除试样表面粘胶, 吹干并除尘, 以备称重。实验前后, 用精度 0.0001 g 的分析电子秤称量试样质量, 用排水法测量试样密度, 以计算相对磨损率  $\beta$ (mm<sup>3</sup>/N·m), 计算公式如下:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\rho L F} \quad (1)$$

式中:  $\Delta M$  为材料失重(g);  $\rho$  为材料密度(g mm<sup>-3</sup>);  $F$  为摩擦载荷(N),  $L$  为滑行距离(m)。同一试样在相同参数下重复 3 次实验, 每次实验均使用新对磨球和新试样, 最后取 3 次实验的平均值来评定试样的摩擦学性能。

在相同条件下, 对 T6 态 ZL109 铝合金进行了摩擦学性能实验, 以比较本实验制备试样与活塞采用材料 ZL109 铝合金的摩擦学性能。

采用带 Cu 靶的 D/max-3B 型 X 射线衍射仪分析试样物相。取 5 mg 试样, 氩气保护下, 在 Netzsch STA 409PCLuxx 型量热分析仪上以 10 K/min 升温速率从室温加热至 1200 K 对试样进行 DSC 分析。选取每个试样不同位置的 5 点, 用 Tribo-Indenter 型纳米压痕仪测量纳米硬度, 后取 5 点的平均值。采用 JSM5600-LV 扫描电镜观察试样磨痕形貌以分析磨损机制。

## 2 实验结果

### 2.1 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 合金的物相分析

从图 1 所示(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 合金的 XRD 图谱可见, 不同成分配比合金的 XRD 图谱都只在 35°~45°衍射角内呈现出 1 个强度较弱的宽泛弥散峰, 其余衍射角上未呈现出任何尖锐、高强度的晶体衍射峰, 即所制备 0at%~9at%Y 掺杂合金试样均由非晶组织构成。

### 2.2 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 非晶合金的热力学分析

图 2a 所示(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 非晶试样的 DSC 曲线呈现出相似特征, 即在升温过程中, 不同 Y 含量试样先缓慢放热发生玻璃转变, 随后发生晶化转变而放热,

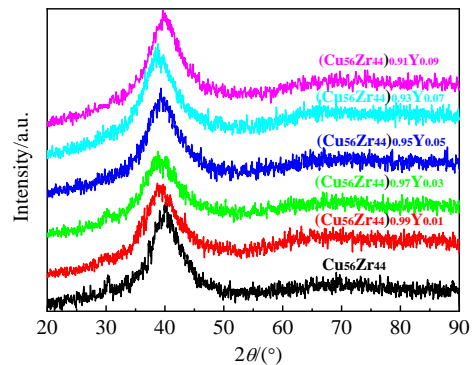


图 1 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> alloys

最后产生熔化吸热反应。温度升至 689~756 K 时，非晶合金发生晶化而放热，对应 DSC 曲线上高高凸起放热峰，晶化转变后热流变化逐渐趋于平缓。温度继续升至 970~1098 K 时，DSC 曲线突然陡降，非晶合金发生熔化而吸热。其中，共晶点成分  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  非晶合金的 DSC 变化最为剧烈，9at% Y 非晶合金的 DSC 曲线变化最为平缓。这可能是因为共晶点成分  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  中加入第 3 组元 Y 引起成分远离共晶点，非晶原子间作用力减弱，升温相变中所需克服的热阻力减小所致。为了更加准确地展示出升温中的非晶合金的玻璃转变，对 DSC 的玻璃转变段进行局部放大处理，采用切线法查找玻璃转变温度  $T_g$ ，如图 2b 所示。随着 Y 含量从 1at% 增至 9at%， $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样的  $T_g$  从 662 K 降至 638 K，即 Y 添加引起组元成分远离共晶点  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  后，玻璃转变时所需能量降低。

由  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样 DSC 曲线测定的玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化转变起始温度  $T_x$ 、熔化温度  $T_m$ 、过冷液相区  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) 和约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  ( $T_{rg} = T_g / T_m$ ) 等热力学参数列于表 1 中。据表可见，随着 Y 含量增加从 0at% 增至 9at%，非晶试样的  $T_g$ 、 $T_x$

和  $T_m$  均呈现出不同程度的降低。但是，表征合金 GFA 的  $T_{rg}$  和热稳定性的  $\Delta T_x$ ，0at% Y 非晶试样的最小，1at% Y 非晶试样的最大，随后随着 Y 含量增加，其值减小。即 Y 掺杂能提升  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ -基合金的 GFA 和热稳定性，且掺杂 1at% Y 非晶试样的  $T_{rg}$  大于 2/3 ( $T_{rg} = 0.670$ )，掺杂 3at%~9at% Y 非晶试样的  $T_{rg}$  都接近于 2/3。表明它们都具有较强的 GFA<sup>[25]</sup>，可是随着 Y 掺杂量增加，合金 GFA 和热稳定性又减弱。

### 2.3 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$ 非晶合金的纳米硬度

$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样纳米压痕实验中的纳米硬度随压头压入深度的关系曲线如图 3 所示。由图可见，在压入深度小于 150 nm 内，试样表面粗糙度使测试结果产生较大波动。当压入深度大于 150 nm 后，表面效应消失，纳米硬度不再随压入深度产生明显波动，近似为水平线。这表明非晶合金内不存在第二相粒子、缩孔、裂纹等会引起硬度曲线突变的缺陷，即基体致密、均匀。0at% Y 和 9at% Y 非晶试样的纳米硬度曲线在稳态阶段呈现出轻微下降趋势，而 1at%、3at%、5at% 和 7at% Y 非晶合金的则呈现出平缓变化。这是由于 0at% Y 和 9at% Y 非晶试样的 GFA 比 1at%~7at% Y

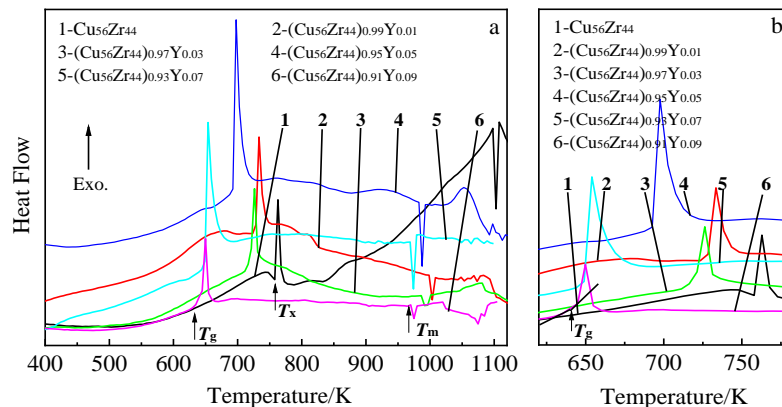


图 2  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶合金的全域和局部 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous alloys: (a) global and (b) partial

表 1  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶合金的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous alloys

Parameter	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.03$	$x=0.05$	$x=0.07$	$x=0.09$
$T_g/\text{K}$	707	662	657	650	644	638
$T_x/\text{K}$	756	723	716	706	698	689
$T_m/\text{K}$	1098	998	991	983	974	970
$\Delta T_x/\text{K}$	49	61	59	56	54	51
$T_{rg}$	0.644	0.670	0.663	0.661	0.661	0.658

非晶试样的弱, 急冷中试样心部非晶化程度相对较低, 又因为同成分晶态固体的硬度比非晶态固体的硬度低, 故而其硬度略微降低所致。

由图 3 所示纳米硬度曲线获取稳态阶段的纳米硬度列于表 2 内。可见, 随着 Y 含量从 1at% 增至 9at%,  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样的纳米硬度从 8.83 GPa 降至 7.33 GPa, 但都高于 0at% Y 非晶试样的 6.82 GPa, 即 Y 掺杂提升了非晶合金的硬度。

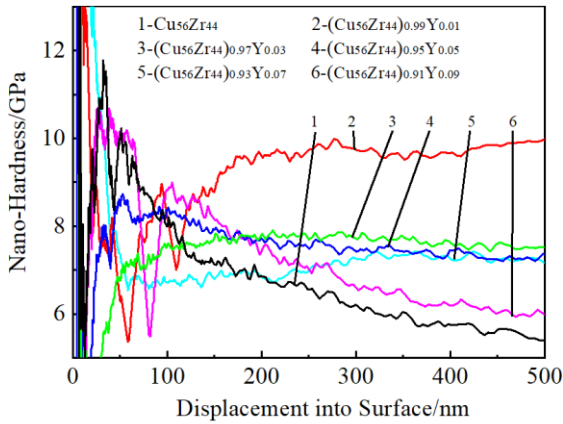


图 3  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶合金的纳米硬度曲线

Fig.3 Nano-hardness curves of the  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous alloys

表 2  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶合金的纳米硬度

Table 2 Nano-hardness of the  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous alloys (GPa)

$x=0$	$x=0.01$	$x=0.03$	$x=0.05$	$x=0.07$	$x=0.09$
6.82	8.83	8.26	7.97	7.64	7.33

## 2.4 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$ 非晶合金的摩擦学行为

$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶试样在 10 和 20 N 法向载荷下摩擦系数随滑行时间的变化曲线分别如图 4a 和 4b 所示。实验前半段, 摩擦系数随滑行时间延长的波动较大, 实验后半段摩擦系数的波动幅度明显减小。这是由于摩擦初期对磨面间的微凸起多, 表面粗糙度大, 致使摩擦系数波动大。但随着摩擦时间延长, 对磨面间的微凸起被逐渐磨平或脱落<sup>[26]</sup>, 表面变得平整光滑, 摩擦系数波动幅度随之减小。同时, 由 Smeeth 的富集分析模型可知<sup>[27]</sup>, 磨损初期, 对磨面间未完全形成高粘度吸附润滑膜, 摩擦处于不稳定的边界润滑状态, 因而摩擦系数波动大。随着摩擦时间延长, 对磨面间形成稳定润滑膜而使摩擦系统处于稳定的薄膜润滑状态, 因而摩擦系数波动随之减小。

由实验测定的稳态摩擦系数和相对磨损率列于表 3 内。Y 掺杂后, 非晶试样在 2 种载荷下的摩擦系数和磨损率都比未掺杂 Y 非晶试样的小, 但随着 Y 含量增加, 摩擦系数和磨损率又随之增大。载荷 10 N 时, 随着 Y 含量从 1at% 增至 9at%, 试样的摩擦系数和磨损率分别从 0.066 增至 0.074 和从  $1.04 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N m}$  增至  $1.35 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N m}$ , 9at% Y 试样的摩擦系数和磨损率仍低于 0at% Y 试样的, 减幅分别约为 9.76% 和 16.67%。载荷 20 N 时, 随着 Y 含量从 1at% 增至 9at%, 试样的摩擦系数和磨损率分别从 0.063 增至 0.073 和从  $2.18 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N m}$  增至  $2.83 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N m}$ , 9at% Y 试样的摩擦系数和磨损率仍低于 0at% Y 试样的, 减幅分别约为 2.74% 和 14.5%, 即在 2 种摩擦载荷下, 试样的减摩擦抗磨性能受 Y 含量的影响相同。随着载荷增大, 试样的摩擦系数降低, 磨损率增高。一方面对磨面在法向载荷下处于弹塑性接触状态, 对磨接触面积与载荷非线性增大关系导致摩擦系数随载荷增大而降

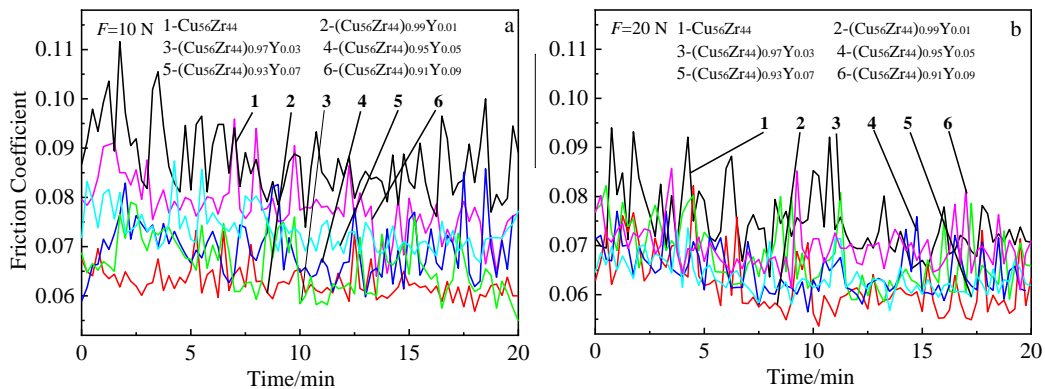


图 4  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  非晶合金在不同法向载荷下的摩擦系数随滑行时间的变化曲线

Fig.4 Change curves of friction coefficient with slipping time for  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous alloys under load of 10 N (a) and 20 N (b)

表 3 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 非晶合金的摩擦系数( $\mu$ )和磨损率( $\beta$ )

Table 3 Friction coefficient ( $\mu$ ) and wear rate ( $\beta/\times 10^{-5} \text{mm}^3(\text{N m})^{-1}$ ) of (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> amorphous alloys

Load/N	Parameter	x=0	x=0.01	x=0.03	x=0.05	x=0.07	x=0.09	ZL109
10	$\mu$	0.082	0.066	0.071	0.072	0.072	0.074	0.095
	$\beta$	1.62	1.04	1.16	1.19	1.28	1.35	75.47
20	$\mu$	0.075	0.063	0.067	0.069	0.070	0.073	0.086
	$\beta$	3.31	2.18	2.47	2.56	2.64	2.83	98.68

低，但载荷增大使摩擦阻力增大，摩擦面增大，磨损加剧；另一方面载荷增大使对磨面间温度升高，材料表面塑变抗力降低，微凸峰间的阻碍作用减弱，摩擦系数减小，但摩擦副的塑性变形严重，磨损加剧<sup>[28]</sup>。

相同实验条件下，(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 试样的摩擦系数和磨损率都低于 T6 态 ZL109 铝合金的。载荷为 10 和 20 N 时，摩擦系数最低降幅分别约为 13.68% 和 10.71%，磨损率最低降幅分别约为 97.85% 和 96.64% (对比于 0at% Y 试样)；摩擦系数最高降幅分别达 30.53% 和 26.74%，磨损率最高降幅分别达 98.62% 和 97.79% (对比于 1at% Y 试样)。即，(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 试样在乙醇汽油稀释机油润滑下比 ZL109 铝合金表现出更好的减摩抗磨性能，这是由于 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 试样硬度明显高于 ZL109 铝合金的，在对磨中产生的弹塑性变形小，减小了发生粘着摩擦磨损的可能。

(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>0.97</sub>Y<sub>0.03</sub> 试样磨痕不同放大倍数的显微形貌如图 5 所示。从图 5a 和 5b 可见，磨痕中存在明显犁沟，犁沟边缘存在微裂纹，即在摩擦中发生了粘着磨损和疲劳磨损。从图 5c 可见，犁沟边缘产生微细裂纹后，裂纹进一步扩展形成脱落磨粒，压嵌在犁沟

间，图 5a 所示磨痕表面也存在颗粒状的磨粒，即在摩擦中还伴随着磨粒磨损。

### 3 分析与讨论

在 Cu、Zr 二元中，加入第 3 组元 Y，合金系组元增多，体系负混合焓降低，原子错配增大，高温熔融合金液在单辊旋淬急冷时，原子易于形成随机堆垛紧密结构，体系热稳定性增加，原子的扩散、迁移更加困难，致使熔融合金液在急冷时有极大驱动力来形成非晶结构。因而，Y 掺杂使 Cu-Zr 二元合金的热稳定性和 GFA 都增强。已有研究表明<sup>[29,30]</sup>，合金元素掺杂量小于 5at% 时，一般能提高体系的 GFA，大于 5at% 后，有些可以增强体系 GFA，有些却又降低体系 GFA，影响规律不尽相同。这与本实验结果较吻合，Y 掺杂虽说使体系热稳定性和 GFA 增强，但体系热稳定性和 GFA 却随着 Y 含量的增加而减弱。并且，在 Cu-Zr-Y 三组元中，Y 原子半径 0.182 nm，与基础组元 Cu (0.128 nm)、Zr (0.160 nm) 原子半径差约 29.67% 与 12.09%，且 Cu-Y 间混合焓低至 -22 kJ/mol<sup>[9]</sup>，满足 Inoue A 形成非晶结构三原则中的“体系组元原子半径差大于 12%，组元

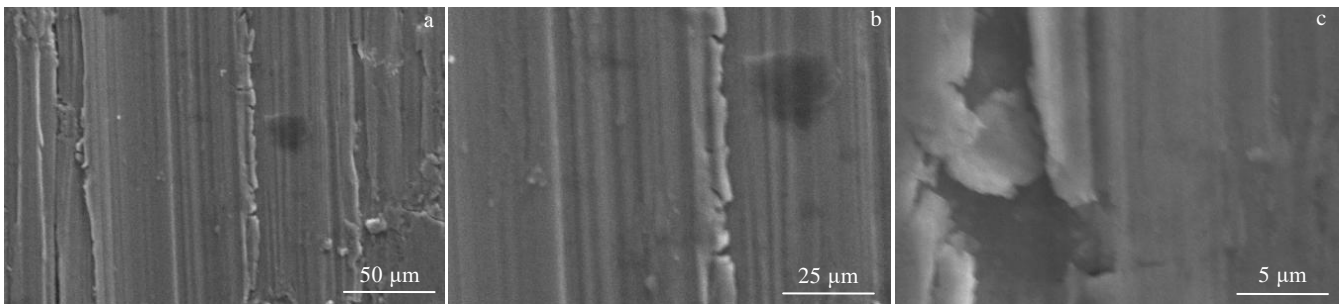


图 5 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>0.97</sub>Y<sub>0.03</sub> 非晶合金在 20 N 下的磨痕形貌

Fig.5 Wear scar morphologies of (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>0.97</sub>Y<sub>0.03</sub> amorphous alloys at under load of 20 N



间具有负混合焓”条件,所以 Y 掺杂从原子错配和热力学两方面增强了体系的 GFA。从 10 K/min 升温速率下的热分析得, (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 试样具有较宽  $\Delta T_x$  (51~61 K)和较高  $T_{rg}$  (0.658~0.670),比 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub> 试样的  $\Delta T_x$  (49 K)和  $T_{rg}$  (0.644)大,表明 Y 掺杂增强了体系的热稳定性和 GFA<sup>[31]</sup>。

Y 掺杂量增加,体系 GFA 不同程度地降低,依据规则熔体的 Miedema 半经验理论模型,非晶形成焓由化学混合焓与拓扑混合焓两大部分组成,可用公式(2)表达<sup>[32]</sup>:

$$\Delta H^{\text{form}} = \Delta H^{\text{topo}} + \Delta H^{\text{chem}} \quad (2)$$

对于三组元系,化学混合焓可用公式(3)表示,拓扑混合焓则由组成体系的原子错配度确定。

$$\Delta H^{\text{chem}} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^3 K_{mn} C_m C_n \quad (3)$$

式中,  $C_m$  和  $C_n$  为第  $m$ 、 $n$  组元在三组元系内的原子分数。 $K_{mn}$  为第  $m$ 、 $n$  组元在三组元系规则熔体中的相互作用参数,依据二元合金熔体的 Miedema 半经验模型,  $K_{mn}$  可近似为  $4 \times \Delta H_{AB}$ ,  $\Delta H_{AB}$  为组元 A 与 B 之间的混合焓。据此,可得(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 化学混合焓计算式(4):

$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{chem}} &= \Delta H_{\text{Cu-Zr}}^{\text{chem}} + \Delta H_{\text{Cu-Y}}^{\text{chem}} + \Delta H_{\text{Zr-Y}}^{\text{chem}} \approx \\ &0.986(1-x)^2 \Delta H_{\text{Cu-Zr}} + 2.24x(1-x) \Delta H_{\text{Cu-Y}} \\ &+ 1.76x(1-x) \Delta H_{\text{Zr-Y}} \end{aligned} \quad (4)$$

把  $\Delta H_{\text{Cu-Zr}} = -23$  kJ/mol,  $\Delta H_{\text{Cu-Y}} = -22$  kJ/mol,  $\Delta H_{\text{Zr-Y}} = +9$  kJ/mol<sup>[9]</sup>代入公式(4),可得体系化学混合焓计算式(5):

$$\Delta H^{\text{chem}} = 10.762x^2 + 11.916x - 22.679 \text{ (kJ/mol)} \quad (5)$$

由式(5)计算的(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 化学混合焓列于表 4。可见,随着 Y 含量增加,体系负混合焓减小,不利于熔融合金液急冷形成非晶组织。因为负混合焓越低,体系中的原子对间的化学交互作用越强,过冷熔体中各相间的竞争越剧烈,形核就必须更大的能量与成分起伏,这不利于晶核形成,因而过冷熔体更易于形成非晶态。热力学上,凡能使体系负混合焓增大的因素,都能促进合金的 GFA,但是随着 Y 含量的增加,体系负混合焓降低,故其 GFA 下降<sup>[33]</sup>。

表 4 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 合金的混合焓

Table 4 Mixing enthalpy of (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> alloys (kJ mol<sup>-1</sup>)

x=0	x=0.01	x=0.03	x=0.05	x=0.07	x=0.09
-23	-22.56	-22.31	-22.06	-21.79	-21.52

(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 体系的平均原子半径  $R_{av}$  可表达为各组元原子半径  $R_{ai}$  与其所占原子分数  $c_i$  的乘积,即:

$$\begin{aligned} R_{av} &= R_{ai} \times \sum c_i = (1.28 \times 56\% + 1.62 \times 44\%) \times (1-x\%) \\ &+ 1.82x\% \approx 1.43 + 0.0039x \end{aligned} \quad (6)$$

由式(6)可见, Y 掺杂量增加,体系平均原子半径增大,过冷合金熔体粘度减小,有利于合金熔体中原子的跃迁<sup>[34]</sup>,这有利于过冷熔体形核和晶核长大,不利于合金熔体在急冷中形成非晶组织。所以,从原子尺寸判据来看, Y 含量增加, (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 体系热稳定性和 GFA 减弱。

Y 掺杂量增加, (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 体系 GFA 减弱,其纳米硬度不同程度地降低。合金 GFA 越强,所形成非晶合金内的缺陷越少,基体越致密均匀,相应的力学性能就越好<sup>[35]</sup>。(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 试样都具有较高硬度,这是因为在非晶合金基体内,通常不存在位错、第二相粒子、晶界等缺陷,且基体组织致密均匀。

(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 试样硬度比 ZL109 铝合金硬度 (1.196 GPa<sup>[36]</sup>)高,相同摩擦载荷下, ZrO<sub>2</sub> 对磨球在摩擦中更难以嵌入对磨面,难以产生摩擦副间的粘着。其次,高硬度非晶试样比低硬度铝合金与对磨球的接触面小,相互接触的微凸峰少,相互阻碍作用弱。最后,高硬度非晶试样比低硬度铝合金在对磨中的弹塑性变形小。所以,在乙醇汽油稀释机油润滑下, (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 试样比 ZL109 铝合金展现出更好的减摩抗磨性能。

## 4 结 论

1) Y 掺杂增强了 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>-基合金的 GFA 和热稳定性,且掺杂 Y 试样的  $T_{rg}$  大于或更接近 2/3,表明它们具有较强 GFA。

2) Y 掺杂量从 1at% 增至 9at%, (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 体系负混合焓降低,平均原子半径增大,导致体系 GFA 和热稳定性随着 Y 含量增加而减弱,且 1at% Y 试样具有最强的 GFA 和最好的热稳定性。

3) Y 掺杂量从 1at% 增至 9at%, (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 体系的纳米硬度降低,摩擦系数和磨损率增大,但 Y 掺杂试样的摩擦系数和磨损率仍低于未掺杂试样的,即 Y 掺杂有效地提升了 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>-基合金的减摩抗磨性能,且 1at% Y 试样表现出最优的减摩抗磨性能。

4) (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> 非晶合金的抗磨性能明显优于活塞常用材料 ZL109 铝合金的,这为生物质燃油新能源汽车活塞材料的研发提供了一定的理论与实验参考。

## 参考文献 References

[1] Bokas G B, Lekka C E, Papageorgiou D G *et al.* Polyhedron[J],

- 2017, 133:1
- [2] Tao Pingjun(陶平均), Yang Yuanzheng(杨元政), Mao Jie(毛杰) *et al. Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2010, 31(8): 977
- [3] Jiang Q K, Liu P, Ma Y *et al. Scientific Reports*[J], 2012, 2(11): 852
- [4] Lu B F, Kong L T, Laws K J *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 141: 41
- [5] Zhao J T, Zhang J Y, Yuan H Z *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 152: 146
- [6] Gita N H, Tzu-Ting H, Chih-Ming C *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 481: 612
- [7] Lin X H, Johnson W L. *Journal of Applied Physics*[J], 1995, 78: 6514
- [8] Busch R, Masuhr A, Johnson W L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304-306: 97
- [9] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [10] Gebert A, Eckert J, Sculzt L. *Acta Materialia*[J], 1998, 46: 5475
- [11] Wang W H, Bian Z, Wen P *et al. Intermetallics*[J], 2002, 10: 1249
- [12] Xu H W, Du Y L, Deng Y. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(4): 842
- [13] Wang Qing(王清). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005
- [14] Zhang G Q, Li X J, Shao M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 475: 124
- [15] Fleury E, Lee S M, Ahn H S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375: 276
- [16] Xie Lu(解路), Xiong Xiang(熊翔), Wang Yueming(王跃明). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2019, 24(3): 212
- [17] Wang Min. *Journal of Aeronautical Materials*[J], 2016, 36(2): 14
- [18] Jiang Chaoping, Yin Yangfan, Liu Wangqiang *et al. Materials Protection*[J], 2020, 53(1): 1
- [19] Chen Weirong(陈伟荣), Wang Yingmin(王英敏), Qiang Jianbing(羌建兵) *et al. Tribology(摩擦学学报)*[J], 2003, 23(1): 14
- [20] Wu Xiaofeng(武晓峰), Zhang Guang'an(张广安), Wu Fufa(伍复发). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(4): 1086
- [21] Costa H L, Spikes H A. *Tribology International*[J], 2016, 93: 364
- [22] Wu Jiang(吴江), Chen Boshui(陈波水), Fang Jianhua(方建华) *et al. Petroleum Processing and Petrochemicals(石油炼制与化工)*[J], 2013, 44(10): 13
- [23] Ajayi O, Lorenzo M C, Fenske G *et al. Journal of Tribology*[J], 2016, 138(2): 216 031
- [24] Song G L, Liu M H. *Corrosion Science*[J], 2013, 72(7): 73
- [25] Sang J K, Kim J, Park E S. *JOM*[J], 2018, 70: 988
- [26] He Tiantian, Shao Ruonan, Liu Jian *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2020, 41(7): 105
- [27] Smeeth M, Spikes H A, Gunsel S. *Trib Trans*[J], 1996, 39(3): 720
- [28] Dang Xingwu(党兴武), Huang Jianlong(黄建龙), Chen Shengsheng(陈生圣). *Tribology(摩擦学学报)*[J], 2015, 35(1): 8
- [29] Wang Weihua. *Progress in Materials Science*[J], 2007, 52: 540
- [30] Yu P, Bai H Y, Tang M B. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2005, 351: 1328
- [31] Bakker H. *Enthalpies in Alloys-Miedema's Semi-Empirical Model Materials Science Foundations*[M]. Zurich: Transactions Technology Publications Ltd, 1998: 30
- [32] Xu Zuyao(徐祖耀), Li Lin(李麟). *Material Thermodynamics(材料热力学)*[M]. Beijing: Science Press, 2004
- [33] Jiang D B, Pan Q L, Huang Z Q *et al. Journal of Central South University*[J], 2018, 3: 122
- [34] Amand S R, Giessen B C. *Scripta Materialia*[J], 1978, 12: 1021
- [35] Wang Yuan(王远), Yu Xiaohua(于晓华), Liu Zhong(刘忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(1): 140
- [36] Xie Changzhao(谢长钊), Wang Zhengsheng(王振生), Peng Zhen(彭真) *et al. Journal of Hunan University of Science & Technology, Natural Science Edition(湖南科技大学学报, 自然科学版)*[J], 2017, 32(2): 35

## Effect of Y-doping on Glass Forming Ability and Tribological Properties of $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$ Alloys

Wang Yuan<sup>1</sup>, Li Chaolan<sup>1</sup>, Zheng Jin<sup>1</sup>, Liu Xueyuan<sup>1</sup>, Yu Xiaohua<sup>2</sup>, Wang Xiao<sup>2</sup>, Zhang Ling<sup>3</sup>

(1. School of Machinery and Transaction, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(3. R&D Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd, Kunming 650024, China)

**Abstract:** In order to develop a new type of amorphous alloy whose composition is far away from the eutectic point of  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  and explore a new piston material used in biomass fuel new energy vehicle,  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  ( $x=0, 1, 3, 5, 7, 9$ , at%) samples were prepared by the single-roller rapid quenching. The phases, thermodynamic parameters and nano-hardness of the samples were characterized, as well as the tribological properties of the samples under ethanol-gasoline diluted engine oil lubrication were measured. The results show that  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  samples are completely composed of amorphous structure. With increasing Y content from 1 at% to 9 at%, the  $\Delta T_x$  and  $T_{fg}$  of the  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous sample decrease from 61 K to 51 K and 0.670 to 0.658, respectively, but are still higher than 49 K and 0.644 of  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  amorphous sample, i.e., the glass forming ability (GFA) and thermal stability of  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ -based alloy are enhanced by Y doping. With increasing Y content from 1 at% to 9 at%, the nano-hardness of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous sample decreases from 8.83 GPa to 7.33 GPa (higher than 6.82 GPa of  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ ). The friction coefficient and wear rate at 10 and 20 N loads increase (lower than the ones of  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ ), i.e., the mechanical and tribological properties of  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ -based alloy are significantly improved by Y doping, furthermore, the 1 at% Y sample has the strongest GFA and thermal stability, also shows the best anti-friction and wear-resistance performance. At the same experimental conditions, the friction coefficient and wear rate of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous samples are lower than those of ZL109 Al alloy. The highest reduction of wear rates are as high as 98.62% and 97.79% at the two loads, namely  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Y}_x$  amorphous alloy possesses more excellent anti-friction and wear-resistance performance than ZL109 Al alloy under ethanol-gasoline dilution engine oil lubrication, which also provides a certain theoretical and experimental guidance for the research and development of a new piston material used in biomass fuel-fueled new energy automobile.

**Key words:** Cu-Zr based amorphous alloy; Y doping; GFA; nano-hardness; tribological properties

---

Corresponding author: Wang Yuan, Ph. D., Associate Professor, School of Machinery and Transaction, Southwest Forestry University, Kunming 650224, P. R. China, Tel: 0086-871-63862648, E-mail: wyuan88@126.com