# 稀土元素对 Al-Ni-Gd-Y 合金晶化行为的影响

宋洪海 段辉平 马朝利 张 涛

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191)

**摘 要**：利用差示扫描量热仪(DSC)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)研究了稀土元素(RE)对 Al-Ni-Gd-Y 非晶合金晶化行为的影响. Al-Ni-Gd-Y 非晶合金的初始晶化温度随着稀土元素含量的增加而升高. 在 $Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$($x=1,2,3,4$)系中，随着 Y 含量的增加，初始晶化产物由面心立方 Al(fcc-Al)变成为 fcc-Al＋$Al_3Gd$/$Al_3Y$＋未知相. 研究了热处理工艺对 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金力学性能的影响，其中，当 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 在 568 K 下保温 10 min 时，其显微硬度及韧性较高，析出尺寸为 1～3 nm 的 fcc-Al 纳米晶颗粒.

**关 键 词**：稀土元素；非晶合金；晶化；力学性能

**中图分类号**：TG 13

**文献标识码**：A **文 章 编 号**：1001-5965(2009)05-0540-04

## Effects of rare-earth (RE) elements on crystallization behavior of Al-Ni-Gd-Y amorphous alloy

Song Honghai Duan Huiping Ma Chaoli Zhang Tao

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

**Abstract**: The effects of rare-earth (RE) elements on the crystallization behavior of Al-Ni-Gd-Y amorphous alloy were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The first crystallization temperature of Al-Ni-Gd-Y amorphous alloy increases with RE content. In the alloy $Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$ ($x=1,2,3,4$), the crystallization phase changes from fcc-Al to fcc-Al＋$Al_3Gd$/$Al_3Y$＋unknown phase when the Y content increasing. The effect of heat-treatment on the mechanical property of Al-Ni-Gd-Y alloy was also investigated. The $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ alloy was of high microhardness and good ductility after heat-treatment at 568 K for 10 min and fine precipitation of fcc Al with size of 1～3 nm was found in the alloy.

**Key words**: rare-earth elements (RE); amorphous alloy; crystallization; mechanical properties

1960 年，文献[1](美国)用快速凝固技术制备出 Au-Si 非晶态合金后，非晶态合金引起人们的广泛关注，非晶态合金的理论、制备技术及应用得到了飞速的发展. 1988 年文献[2](日本)首次利用单辊旋淬法制备了铝基非晶合金，突破了铝合金难于形成非晶态的障碍. 由于铝基非晶具有高比强度而引起了广大的关注，其强度约为 1 000 MPa[3]，是传统铝合金的 2～5 倍[4]，其密度约为 3.2～3.7 g/cm$^3$[4-6]. 通过对这些合金进行部分晶化，形成非晶/纳米晶的复合材料，部分合金的强度可以提高到 1 400 MPa[5-8]. 在 Al 基非晶合金中，Al-Y-Ni[9] 和 Al-Ni-Gd[3,9] 系受到了广泛的关注.

近来，有大量关于 Al-RE-TM 非晶合金晶化行为的报道. 文献[10]研究了 $Al_{85}Y_xNi_{15-x}$($x=5,7,8,10$)合金，发现当 $x=5,7,8$ 时非晶合金的初始晶化产物为面心立方 Al (fcc-Al)，当 Y 含量为 10 时初始晶化产物变为晶格参数 $a=1.542$

**收稿日期**：2008-08-10

**基金项目**：国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613900)；国家自然科学基金资助项目(50631010，50771006)；长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0512)

**作者简介**：宋洪海(1983－)，男，广西柳州人，硕士生，couloursea@126.com.

nm 的面心立方金属间化合物. 在 Al-RE-TM 合金系中,Y 含量由原子百分比 5% 增加至 10% 时,非晶合金的初始晶化温度由 508K 升至 565K.

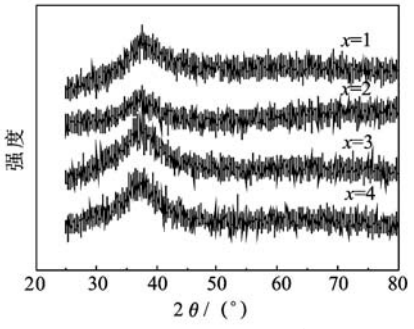
本文研究稀土元素对 Al-Ni-Gd-Y 非晶合金晶化行为的影响,即不同稀土含量对初始晶化温度及晶化产物的影响,同时通过热处理研究析出晶粒的种类及大小对 Al-Ni-Gd-Y 合金显微硬度及韧性的影响.

## 1　实验方法

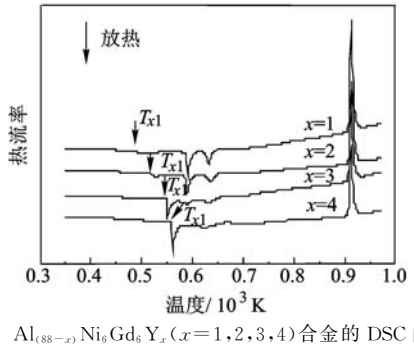
利用真空熔炼炉在高纯氩气保护下制备母合金,反复熔炼 4～5 次,保证熔炼均匀. 经单辊铜轮甩带制成宽为 3～5 mm、厚为 50 μm 的非晶条带. 利用 NETZSCH DSC 404 C 差示扫描量热仪(DSC)研究非晶合金的热性能,即在高纯氩气保护下对非晶条带进行热处理,升温速率为 10 K/min. 使用 HXZ-1000 显微硬度测试仪测试样品的显微硬度,测量 10 次取平均值,其中载荷为 100 g,保压时间为 10 s. 采用 Bruker AXS D8 X 射线衍射仪(CuKα)及透射电镜(JEM-2100F)对试样的组织结构进行研究. 透镜样品的制备采用双喷电解减薄方法,电解液为 20%(体积分数)高氯酸和 80%乙醇的混合溶液,电压为 20～30 V,温度为－30 ℃.

## 2　结果与讨论

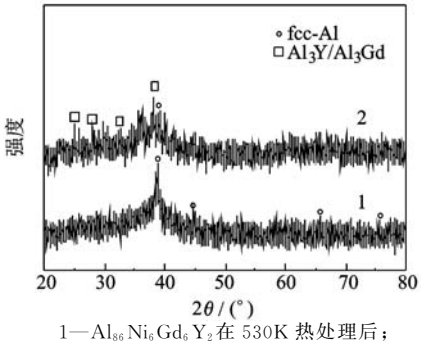
图 1 为试样的 XRD 图谱及 DSC 曲线. 从图 1a 可知,对于 $Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$($x$=1,2,3,4)合金,采用单辊铜轮快速凝固制成的条带试样具有非晶特有的漫散射峰,说明条带具有完全非晶结构. 由图 1b 可以发现,$Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$($x$=1,2,3,4)非晶合金的 DSC 曲线均具有 3 个放热峰,主要研究初始晶化峰,可以发现随着 Y 含量由原子百分数 1%增加到 4%,合金的初始晶化温度 $T_{x1}$ 由 490 K 升高到560 K,而相应的约化玻璃转变温度 $T_{rg}$($T_{rg}=T_g/T_m$)升高,合金的非晶形成能力提高. 当 $x$=1,2 时,其初始晶化的放热峰比较平缓,当 $x$=3,4 时,初始晶化峰变得非常尖锐,并且放热峰的面积也远比前者大,说明合金的晶化过程发生了变化. 通过进一步实验发现,当 Y 含量由原子百分比 2 %增加到 3%时,其初始晶化产物不同. 将 $Al_{86}Ni_6Gd_6Y_2$ 和 $Al_{84}Ni_6Gd_6Y_4$ 合金分别在 530 K,570 K 进行恒温热处理,由图 1c 可以发现,$Al_{86}Ni_6Gd_6Y_2$ 的初始晶化产物为单一的 fcc-Al,而 $Al_{84}Ni_6Gd_6Y_4$ 的初始晶化产物为多相混合物,包括 fcc-Al,$Al_3Y/Al_3Gd$ 及未知相.




a　$Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$($x$=1,2,3,4)合金的 XRD 图谱




b　$Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$($x$=1,2,3,4)合金的 DSC 曲线



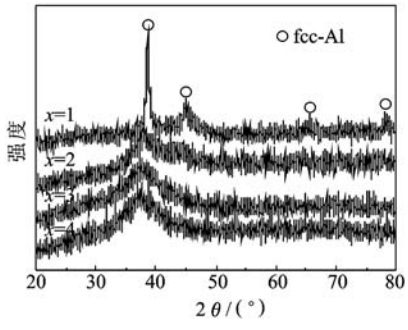

1—$Al_{86}Ni_6Gd_6Y_2$ 在 530K 热处理后;
2—$Al_{84}Ni_6Gd_6Y_4$ 在 570K 热处理后.

c　XRD 图谱

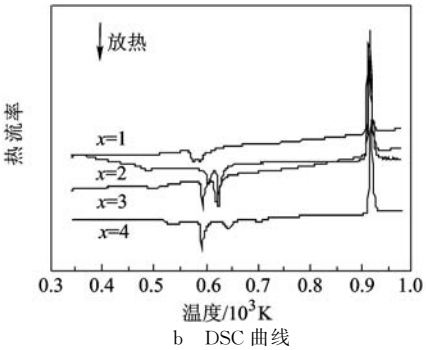
图 1　铝基非晶合金的 XRD 图谱及 DSC 曲线

图 2 为 $Al_{86}Ni_{14-2x}Gd_xY_x$($x$=1,2,3,4)合金的 XRD 图谱和 DSC 曲线. 由图 2a 的 XRD 图谱可见,$Al_{86}Ni_{10}Gd_2Y_2$,$Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 和 $Al_{86}Ni_6Gd_4Y_4$ 均为非晶态,$Al_{86}Ni_{12}Gd_1Y_1$ 则为纳米晶/非晶的复合态. 由图 2b 的 DSC 曲线,可以发现,随着 Gd、Y 含量的提高,初始晶化温度也随之提高. 随着稀土元素含量的增加,$Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$ 和$Al_{86}Ni_{14-2x}Gd_xY_x$($x$=1,2,3,4)的约化玻璃转变温度 $T_{rg}$($T_{rg}=T_g/T_m$)升高. 由于 Al-Ni,Al-Gd,Al-Y 的混合热分别为－22 kJ/mol,－39 kJ/mol,－38 kJ/mol,即 Al 与稀土元素具有更低的混合热,所以随着稀土元素的增加,非晶合金的形成能力得到提高. 对于 $Al_{86}Ni_{14-2x}Gd_xY_x$($x$=1,2,3,4),虽然 Y 含量由原子百分比 1%增加到 4%,其

对应的初始晶化产物并没有发生变化，均为fcc-Al.可见在 $Al_{(88-x)}Ni_6Gd_6Y_x$ ($x=1,2,3,4$)中，并不仅仅是Y含量对晶化过程有显著的影响，而是由稀土元素(Gd、Y)共同作用的结果.随着稀土元素含量的增加，其初始晶化温度升高，当稀土元素的含量达到一定值时，其初始晶化产物由fcc-Al转变为 fcc-Al+$Al_3Y$/$Al_3Gd$+未知相.




a XRD图谱




b DSC曲线

图2 $Al_{86}Ni_{14-2x}Gd_xY_x$ ($x=1,2,3,4$)合金的XRD图谱和DSC曲线

对 $Al_{86}Ni_{14-2x}Gd_xY_x$ ($x=2,3,4$)系中的 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 进行恒温热处理并进行显微硬度测试，热处理温度为568 K，结果如图3所示.制备态的 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金的显微硬度仅为HV265.8；经过568 K恒温10 min热处理后，显微硬度有显著提高，达到HV527.5；经过568 K恒温处理30 min后，显微硬度达到最大值HV543；当恒温时间为50 min时，其显微硬度明显下降，为HV399.可以发现，通过热处理，$Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金的显微硬度先增加后降低，通过XRD和TEM对该合金进行表征，将在后文中解释热处理对其显微硬度的影响.

图4所示为 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金的Vickers压痕形貌.制备态非晶条带和在568 K下恒温10 min后压痕边缘具有剪切带，合金的韧性较好；而在568 K下恒温20 min，30 min和50 min后合金试样的凹痕边缘无剪切带，合金表现为脆性特征.

图5为 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金568 K下热处理前后XRD图谱.从中可见，热处理前 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 具有非晶态的漫散射峰，在568 K下恒温10 min后，有fcc-Al纳米颗粒，恒温时间为30 min时，fcc-Al对应的衍射峰更加尖锐，并且有新相 $Al_4NiY$ 析出.当恒温时间达到50 min后，fcc-Al衍射峰变化不大，新析出的 $Al_4NiY$ 的峰形更加尖锐，说明其晶粒长大.

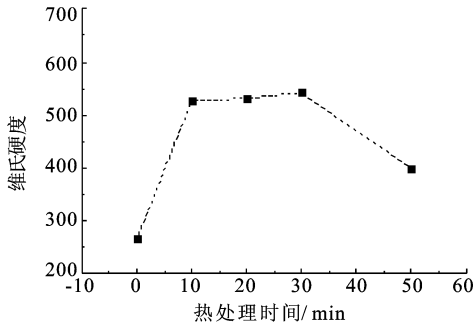
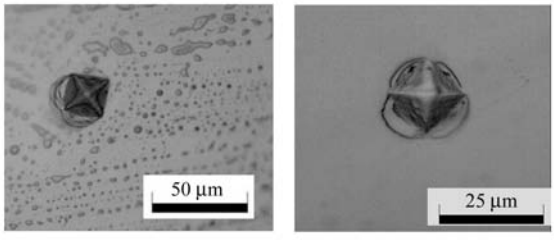
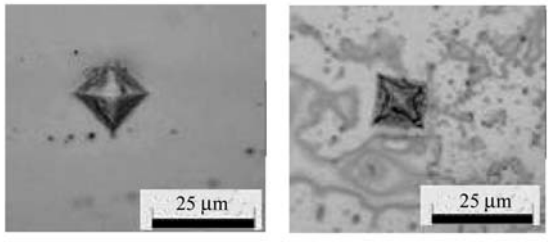


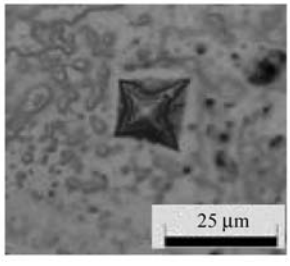

图3 在568 K下热处理保温时间对 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金显微硬度的影响




a 热处理前 b 568 K下恒温10 min




c 568 K下恒温20 min d 568 K下恒温30 min




e 568 K下恒温50 min

图4 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 热处理前后Vickers压痕光学照片

图6a为 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金的高分辨照片，从中可以看出 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 热处理前为完全非晶.在568 K下恒温10 min后，合金中析出Al纳米晶，其尺寸为1～3 nm，如图中的黑色颗粒所示.此时析出的纳米晶具有细晶强化的作用，提高了合金的强度，并具有良好的塑性.当恒温时间为

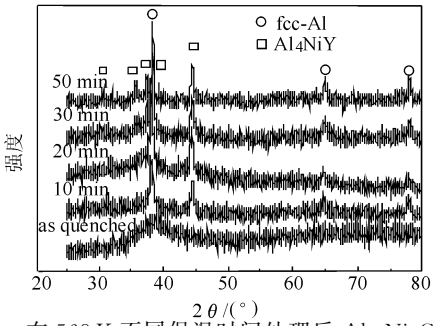
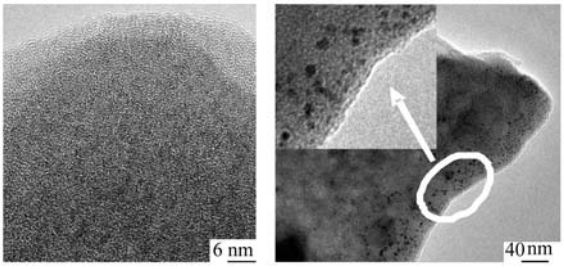
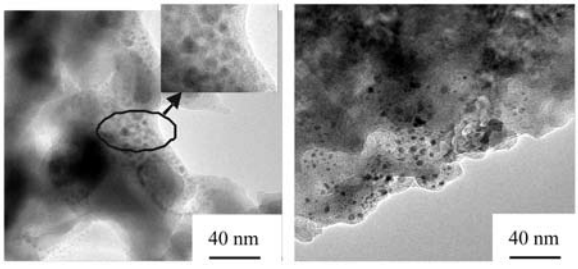



图 5　在 568 K 不同保温时间处理后 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金的 XRD 图谱

30 min 时，颗粒尺寸进一步长大，达到 5～8 nm，此时合金的强度进一步提高，相应的显微硬度增加，但塑性降低. 当恒温时间由 30～50 min 的过程中，析出的纳米颗粒尺寸几乎不变，仍然为 5～8 nm，由于无法从 TEM 图像中区分出 fcc-Al 颗粒和 $Al_4NiY$ 颗粒，通过对图 5 中的 XRD 图谱中发现，$Al_4NiY$ 对应的峰变得尖锐，由此认为此过程中，fcc-Al 颗粒没有长大，$Al_4NiY$ 颗粒长大，其尺寸不大于 5～8 nm，从而导致了合金的强度和塑性都降低. 因此 $Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 非晶合金在 568 K 下保温 10 min 后，析出尺寸为 1～3 nm 大小的纳米晶铝颗粒，体积分数为 10%～20%，此时强度和韧性均较好，为最佳热处理时间.




a　热处理前高分辨图像　　b　568 K 下恒温 10 min




c　568 K 下恒温 30 min　　d　568 K 下恒温 50 min

图 6　$Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 热处理前后的透射照片

## 3　结　论

1) 在 Al-Ni-Gd-Y 非晶合金中，随着稀土元素含量的增加，初始晶化温度升高，合金的非晶形成能力提高，当稀土元素的含量增加到一定值时，初始晶化产物由 fcc-Al 变为 fcc-Al＋$Al_3Gd$/$Al_3Y$＋未知相.

2) 通过热处理，非晶合金发生晶化，形成纳米晶/非晶复合材料，显微硬度增加. 在 568 K 恒温处理 10 min 后，$Al_{86}Ni_8Gd_3Y_3$ 合金中析出尺寸为 1～3 nm 的 Al 纳米颗粒，其显微硬度得到大幅提高，且合金仍具有韧性. 恒温处理 30 min 后，Al 纳米颗粒尺寸为 5～8 nm，并有新相 $Al_4NiY$ 析出，此时显微硬度为最大，但合金的韧性降低. 当恒温处理 50 min 后，Al 颗粒尺寸基本不变，伴随新相 $Al_4NiY$ 晶粒的长大，显微硬度降低且韧性差.

### 参考文献（References）

[1] Klement W, Willens R, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold- silicon alloy [J]. Nature, 1960, 187: 869

[2] Inoue A, Yamamoto M, Kimura H M, et al. Ductile aluminum-base amorphous alloys with two separate phases[J]. J Mater Sci Lett, 1987, 6(1): 194－196

[3] He Y, Poon S, Shiflet G. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum [J]. Science, 1988, 241: 1640－1642

[4] He Y, Dougher G. Strength in Al-Ni-Fe-Gd alloys[J]. Acta Metall Mater, 1993, 41(2): 337－343

[5] Greer A L, Materials science- confusion by design[J]. Nature, 1993, 366: 303－304

[6] Kawamura Y, Mano H, Inoue A. Nanocrystalline aluminum bulk alloys with a high strength of 1420MPa produced by the consolidation of amorphous powders [J]. Scripta Mater, 2001, 44(8－9): 1599－1604

[7] Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems[J]. Prog Mater Sci, 1998, 43(5): 365－520

[8] Chen H, He Y, Shiflet G, et al. Mechanical properties of partially crystallized aluminum based metallic glasses [J]. Scripta Metall Mater, 1991, 25(6): 1421－1424

[9] Inoue A, Ohtera K, Tsai A P, et al. Glass transition behavior of Al-Y-Ni and Al-Ce-Ni amorphous alloys[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27(3): 280－282

[10] Saini S, Zaluska A, Altounian Z. Effect of glass short-range order on crystallization onset in Al-Y-Ni glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1999, 250-252: 714－718