

铀基非晶合金的发展现状

柯海波 蒲朕 张培 张鹏国 徐宏扬 黄火根 刘天伟 王英敏

Research progress in U-based amorphous alloys

Ke Hai-Bo Pu Zhen Zhang Pei Zhang Peng-Guo Xu Hong-Yang Huang Huo-Gen Liu Tian-Wei Wang Ying-Min

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), **66**, 176104 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶态合金与氢相互作用的研究进展

[Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen](#)

物理学报.2017, 66(17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶合金的高通量制备与表征

[Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses](#)

物理学报.2017, 66(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176106>

小角 X 射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀

[Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering](#)

物理学报.2017, 66(17): 176109 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

基于分数阶微分流变模型的非晶合金黏弹性行为及流变本构参数研究

[Research on viscoelastic behavior and rheological constitutive parameters of metallic glasses based on fractional-differential rheological model](#)

物理学报.2016, 65(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046101>

基于分数阶流变模型的铁基块体非晶合金黏弹性行为研究

[Investigation on the viscoelastic behavior of an Fe-base bulk amorphous alloys based on the fractional order rheological model](#)

物理学报.2015, 64(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136101>

专辑: 非晶物理研究进展

铈基非晶合金的发展现状*

柯海波¹⁾ 蒲朕¹⁾ 张培¹⁾ 张鹏国¹⁾ 徐宏扬¹⁾ 黄火根^{1)†}
刘天伟¹⁾ 王英敏^{2)‡}

1)(中国工程物理研究院材料研究所, 绵阳 621900)

2)(大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2017年5月31日收到; 2017年6月26日收到修改稿)

铈基非晶合金是非晶家族中的特殊成员, 受限于铈元素的高活性与放射性特点, 目前这类非晶材料的研究极不充分. 本文结合非晶合金的最新发展动态简要介绍了铈基非晶发展历史, 较系统地总结了本团队的最初铈基非晶研究工作: 首先较详细地介绍了新型铈基非晶的制备技术、成分体系、形成规律与晶化行为, 澄清了其形成机制与热稳定性; 结合高分辨电镜分析展示了其微观结构特点; 采用纳米压痕技术揭示了这类非晶的微纳力学性能; 利用电化学测试方法评估了其耐腐蚀性能. 这些结果丰富了非晶材料的内涵, 有助于深化对非晶物理基础科学问题的理解, 并推动新型铈合金材料的发展, 为这种材料的潜在工程应用奠定了基础.

关键词: 非晶合金, 铈合金, 非晶形成能力, 晶化

PACS: 61.43.Dq, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.66.176104

1 引言

非晶合金自从 Duwez 等^[1]报道以来已经有半个世纪的研究历史. 总体而言, 这类材料经历了两个重要发展阶段: 第一阶段是快淬非晶(临界冷却速率一般在 10^6 K/s 量级), 起源于 20 世纪 60 年代, 主要采用熔体快淬的方法获取粉、丝、薄带等形态的非晶样品; 第二阶段是大块非晶, 诞生于 20 世纪 80 年代末期, 主要采用铜模吸铸与浇铸、溶剂包敷等方法制备出多种不同体系的块体非晶合金样品^[2-4]. 经过这两个阶段的发展, 科学家们已经发现了上百个合金系、数百种不同成分的非晶合金, 如 Zr-Ti-Ni-Cu-Be(Vit 系列), Pd-Ni-P, La-Al-Ni-Ag 非晶合金等^[2,3,5]. 非晶合金材料具有独特的结构特性, 因而展示出一些常规金属材料难以媲美的优异性能^[5-7], 如 Co 基非晶合金的断裂强度高达

6.0 GPa, 非晶合金高达 2% 的弹性变形区等. 非晶合金还具有遗传、记忆、软磁、大磁熵等特性, 优异的穿甲性能, 精密净成型加工以及优异的耐腐蚀性. 基于以上性能特点, 非晶合金目前被认为是在军事武器、航空航天、生物医药、电子设备和体育等行业具有重要应用前景的新一代金属材料^[2,3,5,6].

作为一个小分支, 铈基非晶合金材料受到的关注较少, 研究工作基本都是国外开展^[8-14], 国内几乎没有. 这方面研究始于 20 世纪 50 年代左右, 80 和 90 年代处于高潮阶段, 近二十年内报道很少. 总体上看, 这类非晶研究可分为三个阶段: 第一个阶段始于 20 世纪 50 年代, 当时为了考察辐照对陶瓷型铈基核燃料结构的影响, 结果通过辐照实验获得了 U-Si 非晶^[10]; 第二个阶段是采用熔体急冷方法制备铈基非晶, 研究机构主要是美国阿贡国家实验室与洛斯阿拉莫斯国家实验室, 他们重点研究了铈基非晶的形成规律和热稳定性^[11-14]; 第三个阶段

* 国防基础科学研究项目(批准号: B1520133007)、国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 51501169)、基础科研科学挑战计划(批准号: TZ2016004)和中国工程物理研究院规划项目(批准号: TCGH071601)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hhgeng2002@sina.com

‡ 通信作者. E-mail: apwangym@dlut.edu.cn

是20世纪90年代之后采用气相沉积方法制备这种材料,主要研究机构是美国的华特森研究中心与日本的东北大学,他们旨在探究铀基非晶合金的电磁学性能^[15–20].早期研究仅发现了十多个铀基非晶合金体系(如表1所列),并初步认识了它们的相关基础物理特性,如形成规律、热稳定性、光电磁性

能、输运行为、超导行为等.然而,这些非晶合金基本都属于二元体系,其形成能力与稳定性都非常有限,难以获得高质量的非晶样品,这大大限制了铀基非晶材料研究的深度与广度,比如难以开展这种材料的机械性能、弛豫行为与耐蚀性能研究工作.

表1 早期报道的铀基非晶合金体系
Table 1. U-based amorphous alloys reported in the early works.

合金体系	成分范围/原子比	制备方法	参考文献
U-Si	U ₃ Si, U ₃ Si ₂	辐照	[10]
U-Mn	Mn 含量 ≤20% 或 >35%	熔体急冷	[11,13]
U-Co	Co 含量 10%—58%	熔体急冷	[11,13]
U-Ni	Ni 含量 ≈14%, 24% 或 >30%	熔体急冷	[11,13]
U-Cr	Cr 含量 16%—40%	熔体急冷	[11,13]
U-Pd	Pd 含量 30%—40%	熔体急冷	[11,13]
U-Os	U ₇₀ Os ₃₀	熔体急冷	[11,13]
U-Ir	U ₇₀ Ir ₃₀	熔体急冷	[11,13]
U-Fe	Fe 含量 ≤14% 或 >30%	熔体急冷、气相沉积	[11]
U-Sb	Sb 含量 35%—55%	气相沉积	[17,18]
U-(P, As, Bi, Se, Te, Po)	U 含量 15%—85%	气相沉积	[17,18]

为寻找新型的铀合金材料体系,拓展铀合金在核工业领域的应用,近些年本文作者的单位间进行合作,在国内较系统地开展了铀基非晶合金的设计与制备、结构表征与性能测试等方面的研究工作^[21–26].本文着重对这些研究进展进行介绍,并对铀基非晶的应用前景进行展望.

2 新型铀基非晶的形成与热稳定性

2.1 制备方法

铀基非晶合金的制备方法包括熔体快冷^[14]、气相沉积^[20]和辐照^[10]三种.前两种属于通过高临界冷却速度抑制形核和长大过程从而冻结得到无序结构,后一种属于通过能量改变结构获取无序结构.为了便于开展实验,本团队采用熔体快冷方法制备新型铀基非晶合金.

在整个研究过程中,为了探索新型合金体系的非晶形成能力,首先采用铜辊甩带方法开展实验工作,在此基础上获得多个铀基非晶体系;然后,对于高非晶形成能力的合金体系,采取铜模吸铸法制备

块体非晶样品.由于国内铀金属原料的纯度普遍较低,为了优化块体非晶样品的制备技术,还探索了助熔剂熔炼方法的可行性.值得注意的一点是,铀金属与其他金属不同,具有放射性与化学毒性,因而上述实验过程中涉及的合金熔炼设备必须具备特排管道(用于放射性气溶胶、蒸汽等物质的排放与回收),以确保实验室环境与实验工作人员的安全健康,而且实验人员必须佩戴相应的放射性防护用具.

总体的样品制备过程包括以下几个步骤^[27,28]:首先,根据设计的铀合金的名义成分,采用纯度约99.5%的低碳贫铀(其中杂质主要为铀碳化物)和纯度>99.9%的其他合金元素配置合金,每个合金重量控制在4—10 g范围,每种组元的成分偏差控制在±0.5 mg;然后,采用NMS-II型合金熔体快淬炉进行合金熔炼,采用纯度99.999%以上的高纯Ar气进行保护,为保证合金的成分均匀性,反复熔炼合金4次以上,获得合金母锭;之后,将母锭破碎成小块,取适量置于石英玻璃管内,采用电磁感应加热方法在高纯Ar气保护下熔化合金锭,在一

定的气压差下将熔体喷至高速旋转的Cu辊(线速度为40—75 m/s)上进行急冷甩带, 获得厚度20—40 μm、宽度0.5—2.0 mm的条带样品; 最后, 对于非晶形成能力较高的合金, 采取电弧加热方式熔化其母锭, 在一定的气压差下将合金熔体吸入水冷铜模中, 获取直径大于1 mm的块体样品。

图1(a)对比了U(铀)基与Zr基非晶合金母锭、

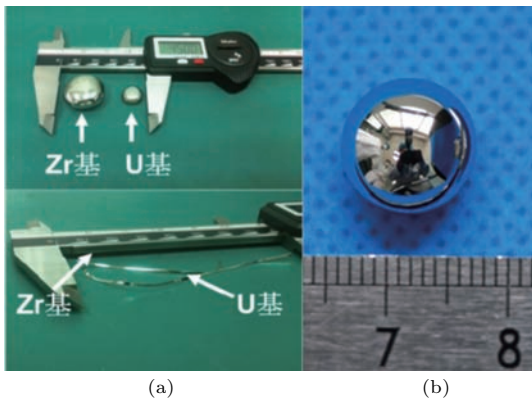


图1 铀基与Zr基合金母锭及非晶条带样品对照
Fig. 1. Contrast of U- and Zr-based master alloys and amorphous ribbons.

条带样品照片, 可看出它们在样品形态上并无差异. 图1(b)展示了铀基多元非晶合金的母锭形态, 可看到明亮的镜面效果, 显示出合金良好的流动形态, 表明铀基非晶与常规非晶在制备方法上具有继承与相通性。

2.2 成分体系

在获取合金样品后, 为了确认是否形成非晶相, 采用X射线衍射仪(XRD, Cu Kα)进行测试. 图2(a)给出了几种二元和三元体系中典型合金的XRD结果, 图2(b)给出了UCo进行微合金化形成U_{69.2}Co_{30.8}M₁(其中M = Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr)三元体系的XRD结果. 对于二元体系, 深化了对U-Co, U-Fe, U-Cr几个已有体系的非晶形成规律的认识; 对于三元体系, 发展出多个新型合金体系, 包括首次报道铀基非晶的玻璃化转变现象的U-Co-Al体系; 对于多元体系, 开发出了更高非晶形成能力的合金, 包括过冷液相区超过100 K的U-Pd-Ni-Si合金体系. 这些不同体系的部分合金成分列于表2.

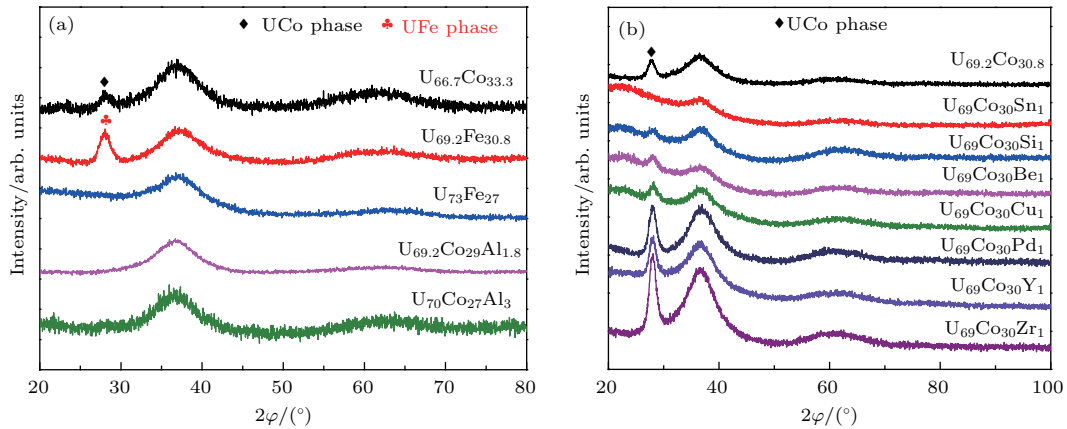


图2 铀基非晶合金的XRD结果 (a) 典型二元与三元合金; (b) 微合金化获取的U₆₉Co₃₀M₁合金
Fig. 2. XRD patterns of U-based amorphous alloys: (a) Typical binary and ternary alloys; (b) micro-alloyed U₆₉Co₃₀M₁ alloys.

表2 铀基非晶合金的成分及其热力学参数

Table 2. The compositions and thermal parameters of U-based amorphous alloys.

合金成分	T _g /K	T _x /K	T _m /K	T _L /K	T _x /T _L	H _c /J·g ⁻¹	H _m /J·g ⁻¹	参考文献
U ₆₀ Fe ₄₀		564	993	1009	0.559	2.7	9.3	[22]
U ₆₆ Fe ₃₄		563	991	1007	0.559	3.7	11.4	[22]
U _{69.2} Fe _{30.8}		563	992	1011	0.557	3.9	12.9	[22]
U ₇₃ Fe ₂₇		558	992	1017	0.549	3.9	13.9	[22]
U ₇₅ Fe ₂₅		556	992	1063	0.523	4.2	11.8	[22]
U ₇₈ Fe ₂₂		553	992	1075	0.514	4.7	13.1	[22]

表2 铀基非晶合金的成分及其热力学参数 (续)
Table 2. The compositions and thermal parameters of U-based amorphous alloys (continued).

合金成分	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_L/K	T_x/T_L	$H_c/J \cdot g^{-1}$	$H_m/J \cdot g^{-1}$	参考文献
U ₈₀ Fe ₂₀		549	991	1082	0.507	5.0	13.2	[22]
U _{83.3} Fe _{16.7}		533	991	1092	0.488	5.3	12.6	[22]
U _{62.5} Co _{37.5}		544	1010	1057	0.515	7.9	—	[27]
U ₆₅ Co ₃₅		545	1010	1026	0.531	7.6	—	[27]
U _{66.7} Co _{33.3}		550	1013	1028	0.535	8.5	—	[27]
U _{69.2} Co _{30.8}		543	1010	1026	0.529	7.0	—	[27]
U ₇₂ Co ₂₈		541	1010	1068	0.507	6.2	—	[27]
U ₇₈ Co ₂₂		534	1010	1099	0.486	4.8	—	[27]
U ₆₇ Cr ₃₃		686	1140	1154	0.594	—	—	[28]
U _{69.2} Cr _{30.8}		699	1140	1154	0.606	—	—	[28]
U ₇₃ Cr ₂₇		690	1141	1152	0.599	—	—	[28]
U ₇₅ Cr ₂₅		680	1141	1154	0.589	—	—	[28]
U ₈₁ Cr ₁₉		649	1141	1156	0.561	—	—	[28]
U _{68.2} Fe _{30.8} Sn ₁		564	989	1004	0.562	3.9	12.6	[22]
U _{66.2} Fe _{30.8} Sn ₃		568	989	1006	0.565	3.5	12.1	[22]
U _{64.2} Fe _{30.8} Sn ₅	548	573	988	1005	0.570	3.9	9.9	[22]
U ₇₂ Fe ₂₇ Sn ₁		559	990	1045	0.535	3.8	12.4	[22]
U ₇₀ Fe ₂₇ Sn ₃		563	989	1037	0.543	3.7	12.4	[22]
U ₆₈ Fe ₂₇ Sn ₅	544	568	988	1040	0.546	4.1	12.0	[22]
U _{82.3} Fe _{16.7} Sn ₁		541	988	1088	0.497	4.2	11.7	[22]
U _{80.3} Fe _{16.7} Sn ₃		555	1031	1087	0.511	4.9	12.6	[22]
U _{78.3} Fe _{16.7} Sn ₅		562	1025	1081	0.520	4.6	11.1	[22]
U ₆₉ Co ₃₀ Sn ₁		552	1013	1055	0.523	8.97	—	[24]
U ₆₉ Co ₃₀ Si ₁		552	1012	1057	0.522	10.88	—	[24]
U ₆₉ Co ₃₀ Be ₁		551	1011	1058	0.521	7.32	—	[24]
U ₆₉ Co ₃₀ Cu ₁		548	1005	1051	0.521	7.87	—	[24]
U ₆₉ Co ₃₀ Pd ₁		548	1000	1055	0.520	7.52	—	[24]
U ₆₉ Co ₃₀ Y ₁		549	1012	1059	0.518	7.09	—	[24]
U ₆₉ Co ₃₀ Zr ₁		550	997	1061	0.518	7.20	—	[24]
U _{67.8} Co _{30.2} Al ₂		563	1007	1058	0.532	4.76	—	[23]
U _{65.7} Co _{29.3} Al ₅		587	1006	1080	0.544	5.48	—	[23]
U ₆₄ Co _{28.5} Al _{7.5}	617	638	1056	1087	0.587	3.58	—	[23]
U _{60.5} Co ₂₇ Al _{12.5}		640	1056	1095	0.584	3.58	—	[23]
U _{58.8} Co _{26.2} Al ₁₅	625	641	1057	1096	0.585	3.64	—	[23]
U _{69.2} Co ₂₉ Al _{1.8}	595	639	1055	1107	0.577	4.47	—	[23]
U _{69.2} Co _{25.8} Al ₅		577	1008	1089	0.530	4.62	—	[23]
U _{69.2} Co _{20.8} Al ₁₀		643	1055	1115	0.577	3.56	—	[23]
U _{69.2} Co _{18.3} Al _{12.5}	614	649	1105	1119	0.580	3.04	—	[23]
U _{62.5} Co ₃₅ Al _{2.5}		584	1007	1086	0.537	4.98	—	[23]
U _{62.5} Co ₃₀ Al _{7.5}		581	1008	1074	0.541	4.63	—	[23]
U _{62.5} Co ₂₅ Al _{12.5}		593	1005	1081	0.549	4.77	—	[23]
U _{62.5} Co ₂₀ Al _{17.5}	622	649	1105	1119	0.580	3.59	—	[23]
U ₆₄ Co ₃₄ Al ₂		557	1005	1020	0.546	6.55	—	[23]
U ₆₀ Pd ₁₅ Ni ₁₅ Si ₁₀	656	718	1023	1199	—	—	—	[26]

2.2.1 二元体系: U-Co, U-Fe, U-Cr

对于U-Co体系^[27], 相图上的深共晶点为 $U_{62.5}Co_{37.5}$, 共晶相分别为UCo和 U_6Co . 围绕该共晶点进行合金成分设计与样品制备, 发现了U-Co非晶的形成规律: 在U含量 $\geq 83.3\%$ (指原子百分比, 下同)时超饱和 α -U相是非晶竞争相, 在低U含量(50%—55%)成分处UCo相为竞争相, 这两个成分区间内样品的相组成基本为单相; 在U含量为62.5%—78%范围内, 非晶竞争相为UCo和 U_6Co 两相, 由于这2相的成分偏离合金名义成分较大, 它们的形核和长大都需要组元原子的长程扩散, 合金的晶化动力学相对困难, 从而有利于形成非晶, 实验结果表明最优的非晶成分点为 $U_{66.7}Co_{33.3}$. 对比UCo和 U_6Co 这2种竞争相, 尽管后者形核的成分条件更有利, 但该相的晶体结构非常复杂, 在形核和长大过程中原子重排动力学相对缓慢. 另一方面, 由于合金的成分靠近 U_6Co 一侧, 合金中容易形成与该相相关的密堆原子团簇, 排出更多过剩体积, 从而反过来将可能有利于结构较简单、密堆度较低的UCo相形核.

对于U-Fe体系^[22], 二元相图与U-Co系类似, 深共晶点为 $U_{66}Fe_{34}$, 两侧的共晶合金相分别为 Fe_2U 和 U_6Fe . 在U含量为60%—83.3%范围内设计系列合金成分, 结果表明易于形成非晶的成分区间位于共晶点的富U端, 其中 $U_{66}Fe_{34}$ 与 $U_{69.2}Fe_{30.8}$ 两个合金更强, 与U-Co系一致, 这可能与Fe与Co在元素周期表中近邻, 具有相同的原子尺寸、非常相近的电子结构有关. 对 U_6Fe 与 Fe_2U 两个共晶相进行结构剖析, 发现在 U_6Fe 相存在以Fe原子为中心、配位数为10的 U_8Fe_3 团簇, 而在 Fe_2U 中存在以U原子为中心、配位数为12的 U_7Fe_6 二十面体团簇. 可以看出, U-Fe体系非晶的较佳形成区域靠近 Fe_2U 一侧, 即 U_7Fe_6 团簇一侧. 这可能与二十面体团簇的存在更利于形成非晶有关.

对于U-Cr体系^[28], 共晶成分为 $U_{81}Cr_{19}$, 与U-Co, U-Fe体系存在着较大差异. 我们在靠近Cr一侧设计了5个U-Cr合金, 结果表明: 当铀含量位于69.2%—75%之间时, 合金得到了完全非晶相; $U_{67}Cr_{33}$ 合金除了形成非晶相外, 在衍射角 $2\varphi \approx 52^\circ$ 和 $2\varphi = 56^\circ$ 处出现了2个未知的弱峰, 说明还有少量的晶体相存在; $U_{81}Cr_{19}$ 合金在 $2\varphi \approx 37^\circ$ 处的主衍射峰的峰形较差, 具有宽化特征, 但比较尖锐, 意味着该合金形成了纳米晶结构.

在同样的制备条件下, 典型体系U-Co, U-Fe都没有得到单一的非晶相, 而U-Cr体系却实现了单一非晶相的形成, 说明后者具有更强的非晶形成能力, 但与其基于热力学、动力学和结构条件的预测结果不一致, 呈现反常的非晶形成趋势.

2.2.2 三元体系: U-Co-M, U-Fe-Sn

为了提高二元体系的非晶形成能力, 通过微合金化实验确定合金化添加元素. 为此, 针对U-Co体系添加不同的 M ($M = Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr$)元素进行微合金化研究. 系列 $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金的XRD结果见图2(b). 可以看出, 除了Sn微合金化使得UCo相消失外, 其他都还有UCo相生成. 相比来看, 添加Si, Be, Cu三种组元UCo相衍射峰没有增强的趋势, 但是添加Pd, Y, Zr后则该相更加显著. 通过计算可得到UCo相在 $U_{69}Co_{30}M_1$ 合金中的相对含量, 分别为: 0% ($U_{69}Co_{30}Sn_1$), 4.5% ($U_{69}Co_{30}Si_1$), 10.6% ($U_{69}Co_{30}Be_1$), 11.5% ($U_{69}Co_{30}Cu_1$), 15.8% ($U_{69}Co_{30}Pd_1$), 16.0% ($U_{69}Co_{30}Y_1$), 20.8% ($U_{69}Co_{30}Zr_1$). 由于 $U_{69.2}Co_{30.8}$ 合金中的UCo相含量约为14.5%, 由此可见Pd, Y与Zr的加入促使UCo相的形成, 不利于非晶形成, 而其他组元加入都有一定的改善作用, 尤其是Sn.

参考Zr-Co-Al, Ce-Co-Al等非晶体系, 我们还研究了U-Co-Al体系的非晶形成^[23]. 沿着 $U_{69.2}Co_{30.8}Al$, $U_{69.2}Co_{30.8}U_{69.2}Al_{30.8}$, $U_{62.5}Co_{37.5}U_{62.5}Al_{37.5}$ 三条成分线设计了13个合金成分. 对于同一条线上的合金, 提高Al含量(最大至17.5%)可逐渐提升合金的非晶形成能力, 最终获取了5个具有完全非晶相的合金成分, 分别为 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$, $U_{60.5}Co_{27}Al_{12.5}$, $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$, $U_{69.2}Co_{29}Al_{1.8}$ 与 $U_{62.5}Co_{20}Al_{17.5}$. 在同样的制备条件下, $U_{69.2}Co_{30.8}$ 与 $U_{62.5}Co_{37.5}$ 合金分别形成非晶+UCo与非晶+UCo+ U_6Co , 将其相组成与 $U_{69.2}Co_{29}Al_{1.8}$, $U_{62.5}Co_{20}Al_{17.5}$ 合金相比, 可看出Al的添加能够促进U-Co非晶合金形成.

对于U-Fe-Sn合金体系^[22], 往铀含量为60%—83.3%范围内的合金少量添加Sn(0—5%)进行了合金化尝试, 发现均能形成非晶相. 不过 $U_{82.3}Fe_{16.7}Sn_1$ 合金样品中的非晶相较少, 主要生成了底心正交结构的 α -U同型相, 意味着添加1 at.%的Sn即可急剧抑制晶体相的形成. 当提高

Sn 含量至 3 at.% 时, 晶体相的含量进一步降低, 在 $U_{66.2}Fe_{30.8}Sn_3$ 与 $U_{70}Fe_{27}Sn_3$ 合金中未知晶体峰略有残余, 而在 $U_{80.3}Fe_{16.7}Sn_3$ 合金中仍然残余了少量 α -U 和未知峰. 继续提高 Sn 含量至 5 at.% 时, $U_{64.2}Fe_{30.8}Sn_5$ 与 $U_{68}Fe_{27}Sn_5$ 基本完全形成了非晶相, 得到纯非晶合金.

2.2.3 多元体系: U-Pd-Ni-Si, U-Ni-Al-Cu 等

基于二元和三元铀基非晶的实验结果和科学认识, 进一步开展了多种多元合金体系的开发. 在 U-Ni, U-Pd 基础上进行多元合金设计, 结果发现多元化能进一步提升铀基非晶合金的形成能力, 获取了大量具有单一非晶相的合金成分. 由于多元合金化过程中引入了更多相的竞争关系, 合金的形核难度更高, 从而促进了非晶形成能力的提升, 这与非晶形成的“井上三原则”^[2]是一致的.

2.3 形成规律

为了解不同合金体系的形成能力与规律, 采用差热分析方法 (DSC) 测试了多个合金成分的晶化与熔化曲线, 其中玻璃转变与晶化行为采用 DSC-8000 型热分析仪测试, 熔化行为用 STA-409CD 型量热仪测试. 为保证实验的准确性, 实验前采用标样 In 和 Zn 在高纯氮气流保护下分别进行了温度

和热流校准. 在 20 K/min 的加热速率进行测试, 获得系列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) 与晶化焓 (H_c), 熔化焓 (H_m) 等参数, 结果均列于表 2 中.

对于二元体系而言, 可看出在相应的成分范围内 (U 含量为 60%—80%), 随着第二组元含量的增加, T_x 一般呈现减少趋势, T_m 基本无变化, 而 T_L 升高. 以约化晶化温度 (T_x/T_L) 判据来衡量非晶形成能力, 含 65%—70% U 的合金具有更好的非晶形成能力, 如 $U_{66}Fe_{34}$, $U_{69.2}Cr_{30.8}$, $U_{66.7}Co_{33.3}$, 它们的成分比较接近. Miracle 的原子密排原则指出最佳非晶形成能力的合金应该具有密排结构, 因此 U-Fe, U-Co, U-Cr 三个体系中最强非晶形成能力的成分点接近应该归功于 Fe, Co, Cr 三种原子具有相似的原子尺寸.

对于三元体系 U-Co-Al 体系的研究结果表明, 适当含量的 Al 可大幅提升该体系的非晶形成能力, 其系列成分的晶化行为与熔化行为曲线见图 3 (a) 和图 3 (b), 可看出几种合金成分具有玻璃转变行为特征. 在 U-Fe 体系中, 分别以 1%, 3% 和 5% 的 Sn 替代 U 获取了三组合金成分, 发现随着第三组元 Sn 的加入, 替代适当比例的 U 使得非晶形成能力得到显著提升, 也得到了具有玻璃转变温度的合金成分 (见图 3 (c)).

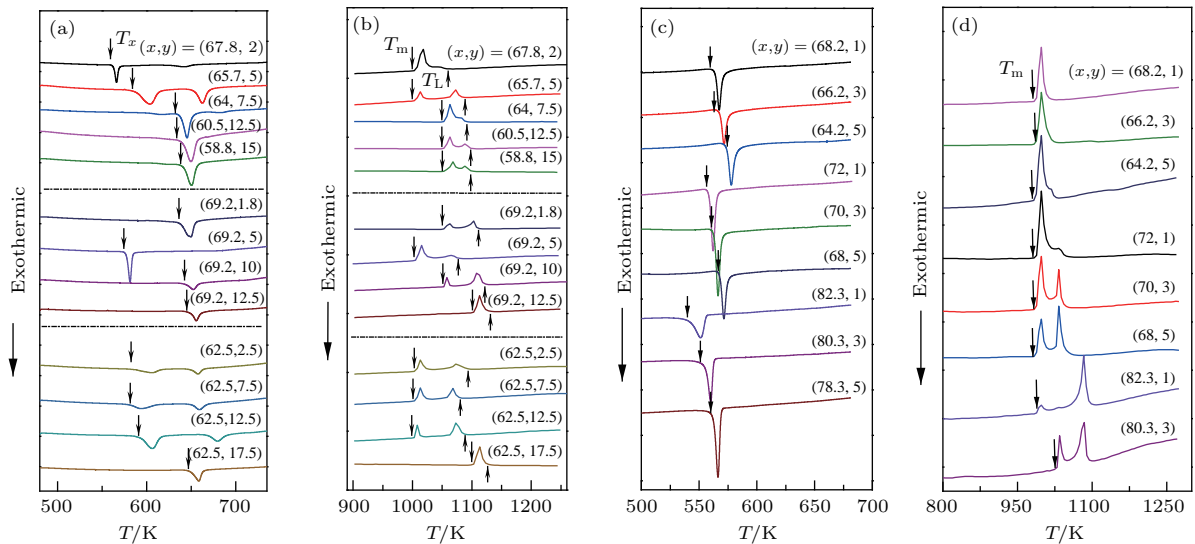


图 3 U-Co-Al (a), (b) 与 U-Fe-Sn(c), (d) 体系非晶合金的晶化 ((a), (c)) 和 ((b), (d)) 熔化行为的 DSC 曲线 x 指代 U 的原子百分数, y 指代 Al 或 Sn 的原子百分数

Fig. 3. The DSC curves of the amorphous alloys in U-Co-Al (a), (b) and U-Fe-Sn (c), (d) systems: (a) and (c) the crystallization curves; (b) and (d) the melting curves. x stands for the atomic percentage of U and y for those of Al or Sn.

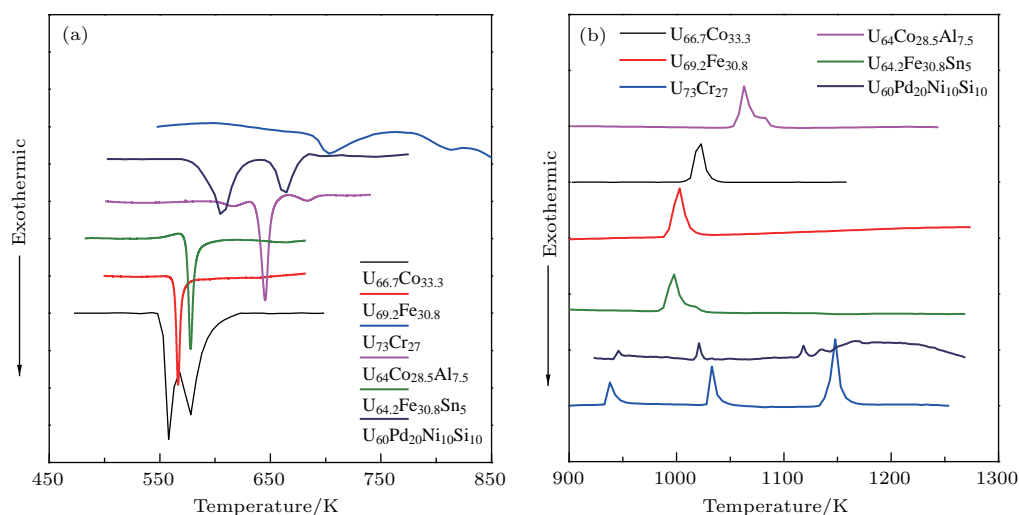


图4 不同体系典型铀基非晶合金的DSC结果 (a) 玻璃转变与晶化曲线; (b) 熔化曲线

Fig. 4. The DSC curves of the typical U-based amorphous alloys in different systems: (a) The curves of glass transition and crystallization; (b) the curves of melting.

图4对比了多种铀基非晶合金的晶化与熔化曲线。可以看出,随着合金成分由二元向三元及多元拓展,合金的晶化温度向高温移动,但熔化温度向低温移动,根据 T_x/T_L 判据可知多元化能够有效提升铀基非晶合金的形成能力。值得注意的是,如表2所列,Sn的加入对UFe系非晶的晶化温度提高仅几K或十几K,但是Al的加入对UCo系非晶的晶化温度提高可达近百K,这说明Al在铀基非晶合金中的合金化效果更佳,这种现象在常规非晶体系中也存在,如CuZr体系中加入Al可大幅提升非晶形成能力。另外,从熔化曲线中可以看出,大部分合金的多元化会降低熔体的熔点,但是Al的添加使得UCo合金的熔点增加,这可能与Al的类共价键效应相关。

2.4 晶化特性

非晶合金是亚稳态材料,当其加热至一定温度会变得很不稳定并向稳定的晶态转变,使得结构与性能均会发生很大的变化[5,6,29-32]。作为一类特殊的玻璃形成体系,铀基非晶的晶化转变行为研究极少,主要是因为早期合金的非晶形成能力和热稳定性都较差。在上述的多个新型铀基非晶合金体系中,部分铀基非晶的形成能力得到了大幅提高,并获得了多个具有玻璃转变特征的合金,这为研究和理解这类非晶材料的晶化特性提供了可能。为此,我们针对典型合金 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ 采用非等温晶化测试方法[33]进行研究,升温速率采用10, 20, 40,

80和160 K/min。

图5(a)为该非晶合金在不同升温速率下的DSC曲线。可看出,随着升温速率的增加, T_g , T_x 和晶化峰值温度(T_p)均向高温区移动,其中玻璃转变点随升温速率的增加也愈加显著。该现象意味着铀基非晶合金与常规非晶合金体系一样,其玻璃转变和晶化过程具有明显的动力学特征。对这种动力学行为,可以采取Kissinger方程进行描述[34],即

$$\ln\left(\frac{T^2}{\theta}\right) = \frac{E_c}{RT} + \ln\left(\frac{E_c}{k_0 R}\right), \quad (1)$$

其中 θ 为升温速率, E_c 为激活能, R 为气体常数(8.31 kJ/mol), k_0 为描述特定过程中原子运动能力的频率因子。根据方程(1),获取合金在不同升温速率下的玻璃转变温度、晶化温度,就可计算获得这两种过程发生所需的激活能。图5(b)为该合金三个不同特征温度 T_g , T_x 和 T_p 的 $\ln(T^2/\theta)$ 与 $1000/T$ 之间的关系图,采用(1)式进行拟合可以获得它们对应的激活能 E_g 约为338 kJ/mol, E_x 约为234 kJ/mol和 E_p 约为228 kJ/mol。该合金的 E_g 值比常规体系,如 $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ (228 kJ/mol)[35]和 $Cu_{46}Zr_{45}Al_7Y_2$ (304 kJ/mol)[36]都要高,意味着在过冷液相区中铀基非晶合金的原子重排和扩散行为所需的激活能更高。该合金的 k_0 值为 T_g 点对应 1.52×10^{27} /s, T_x 点对应 3.38×10^{17} /s, T_p 点对应 5.75×10^{16} /s。对比常规Co基、Cu基和Ti基非晶合金,铀基非晶合金的 k_0 值更小,反映出其具有更加惰性的原子运动能力,这可能与铀元素较大的原

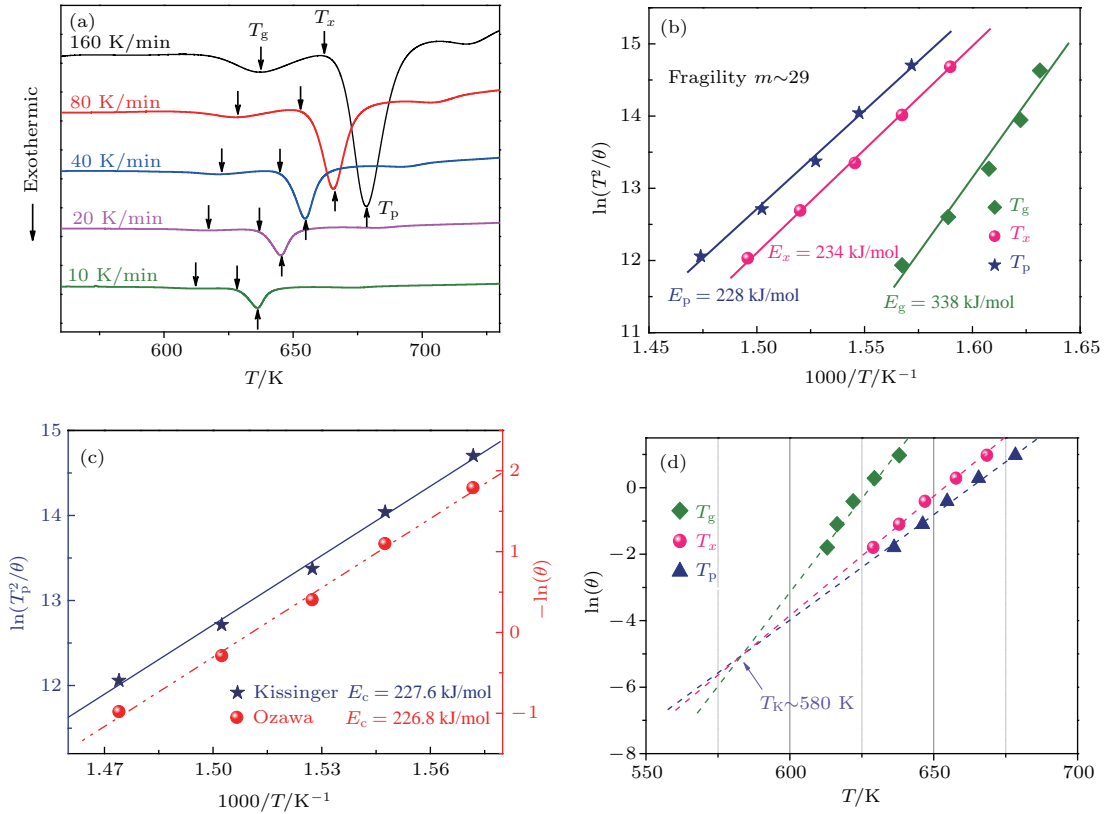


图5 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ 非晶合金的热力学和动力学参数 (a) 不同升温速率的DSC曲线图; (b) 采用Kissinger方法计算玻璃转变和晶化过程的激活能; (c) Kissinger和Ozawa方法计算晶化激活能对比; (d) 外延法确定Kauzmann温度
 Fig. 5. Thermodynamic and kinetic characteristic parameters of $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ amorphous alloy: (a) DSC curves of $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ amorphous alloy at different heating rate, the arrows indicate the glass transition temperature T_g , crystallization temperature T_x and peak of crystallization temperature T_p ; (b) Kissinger plots to calculate the activation energies relative to T_g , T_x and T_p , respectively, the fragility m can be deduced from these values; (c) comparison of the Kissinger and Ozawa plot to calculate the activation energies of crystallization peak; (d) extrapolation of T_g , T_x and T_p at different heating rate to obtain Kauzmann temperature T_K .

子尺寸与原子质量相关. 为了进一步确认激活能结果, 采用另一种广泛应用的Ozawa方法进行分析^[37], 其方程式如下:

$$\ln(\theta) = -1.0516 \frac{E_c}{RT} + C, \quad (2)$$

其中 C 为常数. 如图5(c)所示, 根据Ozawa方法获取的 E_p 值为 226.8 kJ/mol, 与Kissinger方法获取的 227.6 kJ/mol 基本一致, 这也意味着两种方法处理玻璃转变与晶化的动力学行为都是可靠的.

根据Angell的观点^[38,39], 非晶或者玻璃材料可以分为两大类, 分别为强玻璃和脆玻璃体系, 主要的依据是其提出的玻璃的“脆度”概念. 脆度的定义如下:

$$m = \left. \frac{d \log \eta(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T = T_g}, \quad (3)$$

其中 $\eta(T)$ 为黏度, 表示为

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_c}{k_B T}\right), \quad (4)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, 从而推导出

$$m = \frac{E_g}{\ln(10RT_g)}. \quad (5)$$

由获取的激活能和玻璃转变温度数据进一步采用(5)式可以获取该合金的脆度值 $m = 28$, 该值比常规体系Ce基非晶合金的 m 值稍低^[40]. 根据Angell的理论, m 值越小, 该玻璃形成液体越强, m 值越大, 该玻璃形成液体越弱. 一般而言, 高分子材料具有较大的 m 值而氧化物玻璃具有较小的 m 值, 而非晶合金介于两者之间(一般在 25—80)^[41]. 对于具有明显 T_g 的UCoAl合金, 根据得到的玻璃转变激活能以及玻璃转变温度, 可以计算获得其脆度 $m = 29$. 由此可见, U基非晶在非晶合金中属于较

强的玻璃形成液体. 根据之前的研究发现, 由于镧系元素中的 5f 电子相互作用, 镧系元素在液相区具有相对高的黏度, 因此随着温度的降低, 黏度对温度的依赖性没有常规体系敏感, 从而导致具有较小的 m 值, 这与具有 4f 电子的 Ce 基强玻璃体系的缘由一致.

通过不同升温速率下合金的玻璃转变温度与晶化温度外延, 在更低温度下会产生一个交点, 一般称之为 Kauzmann 温度 (T_K), 该温度表示在非常慢的降温速率下如果过冷液体能够保持不发生玻璃转变, 此时的熵会与对应温度下晶体的熵一样, 显然这个行为是不可能发生的. 该温度也被称之为理想玻璃转变温度, 对于 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ 合金而言, 由图 5(d) 可得到其 $T_K = 580$ K, 比相应的 T_g 值低 50 K 左右. 对于常规体系而言, T_K 值会比 T_g 值低 100 K 甚至更多, 铀基非晶合金的这种现象可能与铀原子的扩散惰性导致其熵变更快有关.

为了能够更加清晰地认识晶化的演化行为, 需要进一步分析该过程中热力学与动力学参数随晶化体积分数的变化. 图 6(a) 为不同升温速率下整个晶化过程的晶化曲线, 由此可以计算得到该合金的晶化体积分数 x 随温度的变化关系 [31,36]:

$$x = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} = \frac{H(T)}{H_\infty}, \quad (6)$$

公式中 T_0 和 T_∞ 分别为晶化起始和结束温度, dH_c/dT 为比热容, $H(T)$ 和 H_∞ 即 DSC 曲线下面所包围的面积. 从图 6(b) 中可看出, 不同升温速率下晶化体积分数随温度的变化均呈现类正弦函数的一致行为特性, 这与常规非晶体系中相同. 一般情况下, E_c 代表非晶在整个晶化过程中的平均激活能. 为了进一步揭示晶化过程中的形核与生长行为, 需要了解不同晶化体积分数 x 条件下局域晶化激活能的演化过程. 因此, 采取以上两种方法即 Kissinger 和 Ozawa 方法分别进行了计算, 对应的方程式如下:

$$\ln \left(\frac{T(x)^2}{\theta} \right) = \frac{E_c(x)}{RT(x)} + \ln \left(\frac{E_c(x)}{k_0 R} \right), \quad (7)$$

$$\ln(\theta) = -1.0516 \frac{E_c(x)}{RT(x)} + C, \quad (8)$$

其中 $T(x)$ 和 $E_c(x)$ 分别为晶化体积分数 x 时对应

的温度与激活能. 图 6(c) 是 x 的间隔为 0.1 时 Ozawa 方程中 $\ln(\theta)-1000/T$ 的关系图, $E_c(x)$ 的值可以由图中对应的斜率计算, 由此可以计算获取 x 从 0 到 1 整个过程中 $E_c(x)$ 的演化(图 6(d)). 从图 6(d) 中可看出, Kissinger 和 Ozawa 方法计算获得的演化趋势基本一致, 当 $x < 0.1$ 时, 局域晶化激活能由 245 kJ/mol 快速降低至 228 kJ/mol, 当 $0.1 < x < 0.6$ 时, 其由 228 kJ/mol 缓慢减少至 218 kJ/mol, 当 $x > 0.6$ 时, 再次由 218 较快地降至最终的 200 kJ/mol.

为了进一步说明该非晶合金晶化过程中形核与生长之间的关系, 通常利用形核生长模型即 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogoror 方程对其进行分析 [42], 该方程将晶化体积分数 x 与时间 t 之间建立如下关联:

$$x(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n], \quad (9)$$

其中 n 为 Avrami 指数, 可描述形核与生长之间的竞争关系; K 为晶化速率, 满足下式:

$$K = K_0 \exp[-E_c/(RT)], \quad (10)$$

其中 K_0 为常数. 由于 n 值会随着晶化的发生不断变化, 为了能够更加精确地描述整个晶化过程的形核与生长之间的竞争关系, 研究者提出了类似局域激活能的另一个参数, 即局域 Avrami 指数 [43], 定义如下:

$$n(x) = -\frac{R}{E_c} \frac{\partial \ln[-\ln(1-x)]}{\partial(1/T)}. \quad (11)$$

对于铀基非晶合金, 图 6(e) 为 $\ln(-\ln(1-x))-1000/T$ 关系图, 由此利用以上公式可计算局域 Avrami 指数 $n(x)$, 进一步可以获得 $n(x)$ 随晶化体积分数的演化关系如图 6(f) 所示. 可看出, 随着晶化的不断进行, n 值不断减少. 根据扩散主导的生长理论, n 值根据大小可以分为以下几种类型: $n = 1.5$ 意味着只有晶核生长过程; $1.5 < n < 2.5$ 意味着晶化以减小的形核率生长; $n = 2.5$ 意味着晶化以恒定的形核率生长; $n > 2.5$ 意味着以增大的形核率生长. 由此可见, 铀基非晶的初始晶化过程以形核为主, 只有当 $x > 0.8$ 之后形核率才开始降低, 在 x 接近 1, 即晶化将要完成时形核率才趋于 0, 这也表明铀基非晶合金的晶化过程基本上是形核主导的.

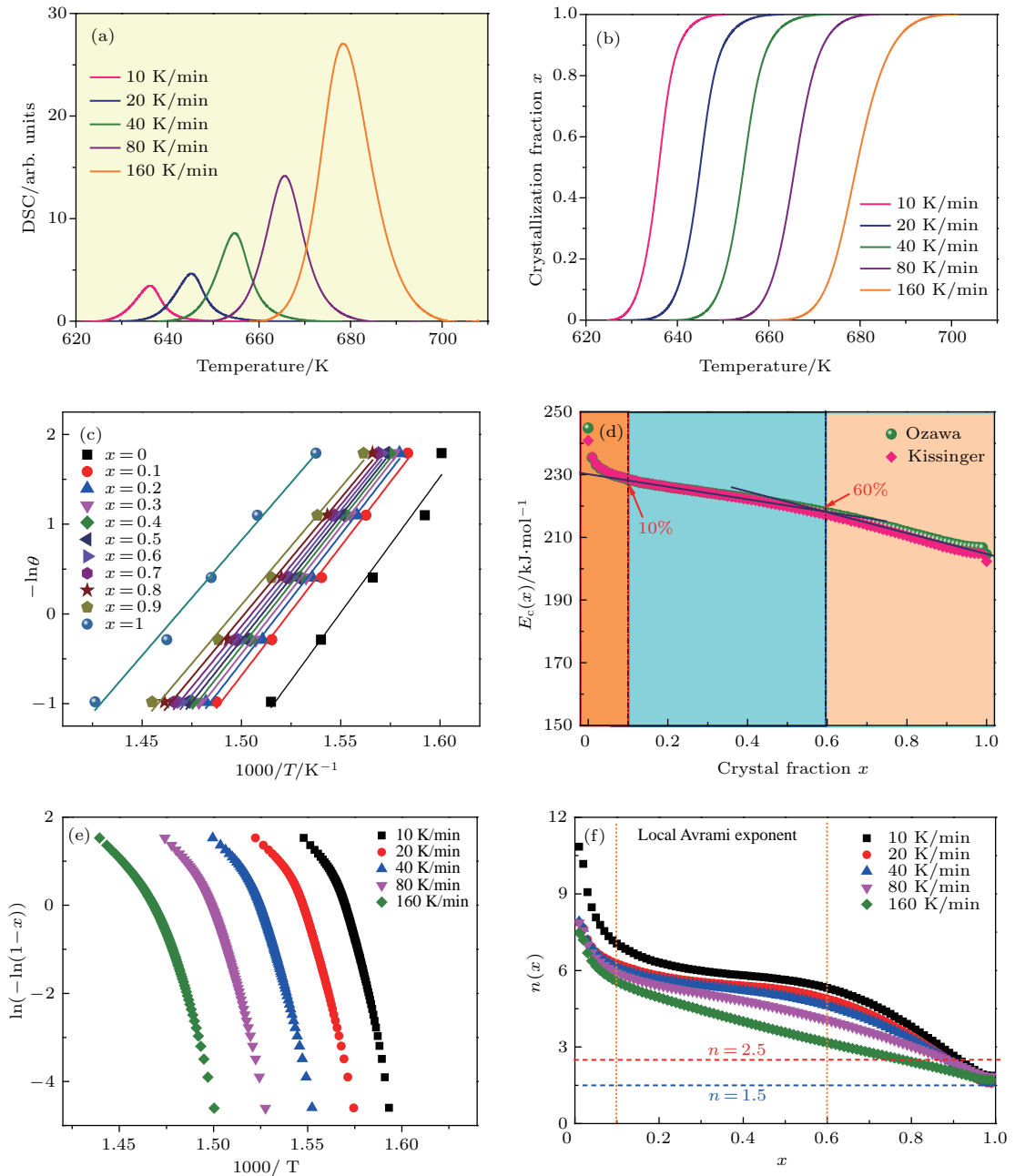


图6 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ 非晶合金的晶化演化过程 (a) 不同升温速率晶化过程的DSC曲线图; (b) 不同升温速率下晶化体积分数随温度的变化; (c) 用于计算局域晶化激活能的 $-\ln\theta-1000/T$ 关系图; (d) 晶化激活能随晶化体积分数的演化图; (e) 用于计算局域 Avrami 指数的 $\ln(-\ln(1-x))-1000/T$ 关系图; (f) 局域 Avrami 指数随晶化体积分数的演化图
 Fig. 6. Evolution of crystallization process in $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ amorphous alloy: (a) DSC curves of the wholly crystallization process at different heating rate; (b) the relation between crystallization fraction x and temperature T ; (c) the plots of $\ln(\theta)$ versus $1000/T$ at x ranging from 0 to 1 at the interval of 0.1; (d) the evolution of crystallization activation energy with x from the Ozawa and Kissinger calculations; (e) plots of $\ln(-\ln(1-x))$ against $1000/T$; (f) the dependence of $n(x)$ on x .

3 新型铀基非晶的结构与性能

3.1 微观结构

为了进一步确认非晶结构, 利用球差矫正透射电镜对U基非晶进行观测, 图7给出了相应的原子

高分辨像, 可看出其原子结构整体呈现出无序排列的典型非晶结构特征, 其中插图的衍射谱呈现弥散光晕的非晶结构特征, 这些结构特性与常规非晶合金体系也是一致的. 根据插图中的光晕半径可推算出该体系的原子平均间距(d), 得到的结果为 $d = 2.7 \text{ \AA}$. 按照体系中各类原子的半径分别为

$r_0(\text{U}) = 1.56 \text{ \AA}$, $r_0(\text{Fe}) = 1.27 \text{ \AA}$, $r_0(\text{Al}) = 1.24 \text{ \AA}$, 根据成分的加权平均可估算体系中的平均原子半径在 2.8 \AA 左右, 与 X 射线衍射谱计算结果基本一致。

现有的研究表明非晶合金中具有短程序特征, 而且已经从实验上证实了其中存在着有序度较高的团簇结构, 这些团簇结构被认为是非晶冻结过程中通过继承或遗传高温熔体中的局域结构获取的。对于二元合金体系而言, 一般其非晶形成区间位于相图中的共晶点附近, 通常在该共晶点两侧会存在两个竞争相。因此, 为了认识铀基非晶合金的结构遗传性, 对 U-Co/Fe 二元合金开展了不同冷却速率的甩带实验, 用于判断竞争相中的初生相, 从而明确其结构遗传性的起源。根据近期的实验结果表明, 不断降低合金的冷速, U-Co/Fe 均从初始的非晶结构逐步向晶体结构转变, 通过标定发现初生的晶体结构为 $\text{U}_6\text{Co}/\text{U}_6\text{Fe}$ 相。通过团簇结构解析得知该团簇具有更好的密堆性与孤立性, 这与已有研究中的团簇成分设计^[44]的思想一致, 目前有关团簇结构与形成能力之间关联的研究工作尚在进一步开展中。

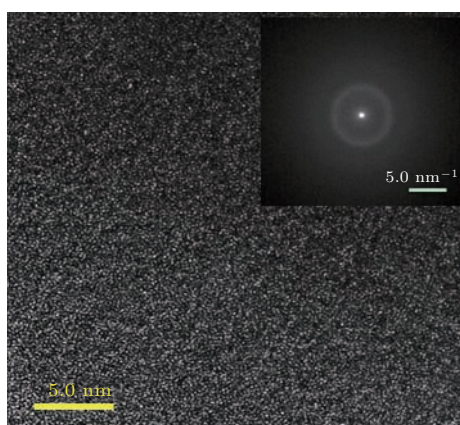


图7 典型铀基非晶合金的原子高分辨图及衍射晕(插图), 其均匀无序结构及弥散的衍射晕证实了该合金的非晶本质
Fig. 7. High resolution transition electron microscopy image and selected area electron diffraction pattern (the inset) taken from a typical U-based alloy. The maze-like pattern and the diffused diffraction ring corroborate the amorphous nature of the alloy.

3.2 纳米力学

对于铀基非晶合金, 早期研究极少关注其力学性能, 所以目前对这类材料的力学性能基本不了解。我们获得的铀基非晶合金为认识这方面的性能提供了可能, 不过我们的样品基本都是条带, 不利

于宏观力学测试, 因而采用纳米压痕仪器对铀基非晶的微纳米力学特点进行了研究^[23]。

用于实验的合金体系为稳定的 U-Co-Al 三元体系, 样品的标准尺寸为宽 2 mm 、厚 $20\text{--}40 \text{ }\mu\text{m}$, 纳米压痕测试时采用自由流动面, 即熔体甩带时未直接与铜辊接触的表面, 由于其在冷却过程中未受铜棍表面形态的影响, 具有更好的表面平整度和均匀度。在实验进行之前先将样品黏于平整洁净的金属样品台面上, 而后使用丙酮对表面进行清洁处理, 最后置于纳米压痕仪的样品台上。实验采用的是纳米压痕 Hysitron TI 950 系统, 该仪器具有超快的数据获取速率 $30000/\text{s}$, 超高的位移和载荷分辨率分别为 1 nm 和 $1 \text{ }\mu\text{N}$ 。采取常规纳米压痕加载函数测试模量硬度, 即加载-保载-卸载 (5-5-5 s) 模式, 每次测试完成后由卸载段曲线根据 Hertzian 理论可以获取相应的模量和硬度值。采取循环加载函数测试模量和硬度随压入深度的变化, 每个卸载阶段只卸除 50% 的加载段载荷, 根据每个卸载段曲线可以获得该压入深度下样品的模量和硬度值。对同一样品采取多次测量以求平均值, 保证测试结果的可靠性; 常规加载最大载荷为 2000 mN , 循环模式的最大载荷为 3000 mN , 循环次数为 15 次。

图 8(a) 是 $\text{U}_{60.5}\text{Co}_{27}\text{Al}_{12.5}$ 同一样品在不同位置进行三次测试的载荷-深度 (P - h) 曲线, 内部插图为加载过程的载荷-时间示意图, 可看出三次测试的结果具有较好的重复性, 根据卸载曲线可获取模量为 $(88.5 \pm 1.5) \text{ GPa}$ 、硬度为 $(5.1 \pm 0.2) \text{ GPa}$, 误差分别为 1.7% 和 3.9%。基于此方法, 可以测试获得所有其他成分的模量和硬度值。图 8(b) 是 U 含量不变、Al 含量改变的两个合金系列, 分别为 U-62.5 和 U-69.2 系列, 从中可看出随着 Al 含量的增加, 两个系列的模量均明显升高, 而 U 含量较多的 U-69.2 系列模量整体低于 U-62.5 系列, 即对于 U-Co-Al 体系而言, U 和 Al 含量对于非晶合金的模量有趋势性的调制作用。图 8(c) 为 $\text{U}_{58.8}\text{Co}_{26.2}\text{Al}_{15}$ 在循环加载 15 次下获得的载荷-深度曲线, 可看出在循环加载的条件下, 合金形变过程连续稳定, 数据获取可靠, 内部插图为该过程的载荷-时间示意图。图 8(d) 是根据循环加载曲线计算获取的不同压入深度下合金的模量和硬度的变化曲线, 可看出存在两个区间。当压入深度小于 20 nm 时, 合金的模量和硬度呈现上升趋势, 即存在明显的表面尺寸

效应; 而当压入深度大于 20 nm 时, 模量和硬度趋于稳定值, 分别在 87 GPa 和 4.9 GPa 附近小幅波动. 这种现象在其他材料中也有出现, 主要原因是当压入深度较浅时, 纳米压痕压头的尺寸效应引起. 基于以上结果, 可知对于 U-Co-Al 三元非晶合金体系而言, 其力学性能参数模量和硬度值分别在 85 GPa 和 5 GPa 左右. 对比常规晶态铀合金, 如

U-6 wt.% Nb (模量为 51 GPa, 硬度为 2 GPa) 和 U-10 wt.% Mo (硬度为 3 GPa), 铀基非晶合金能够实现更大的硬度和模量.

对于常规非晶合金体系, 现有的研究表明其杨氏模量 (E) 和强度 (σ_f) 以及维氏硬度 (H_V) 均有很好的线性关系: $E/\sigma_f = 50$, $H_V = E/20$. 根据本研究的结果, 对于三元 U-Co-Al 非晶合金而言, E 约

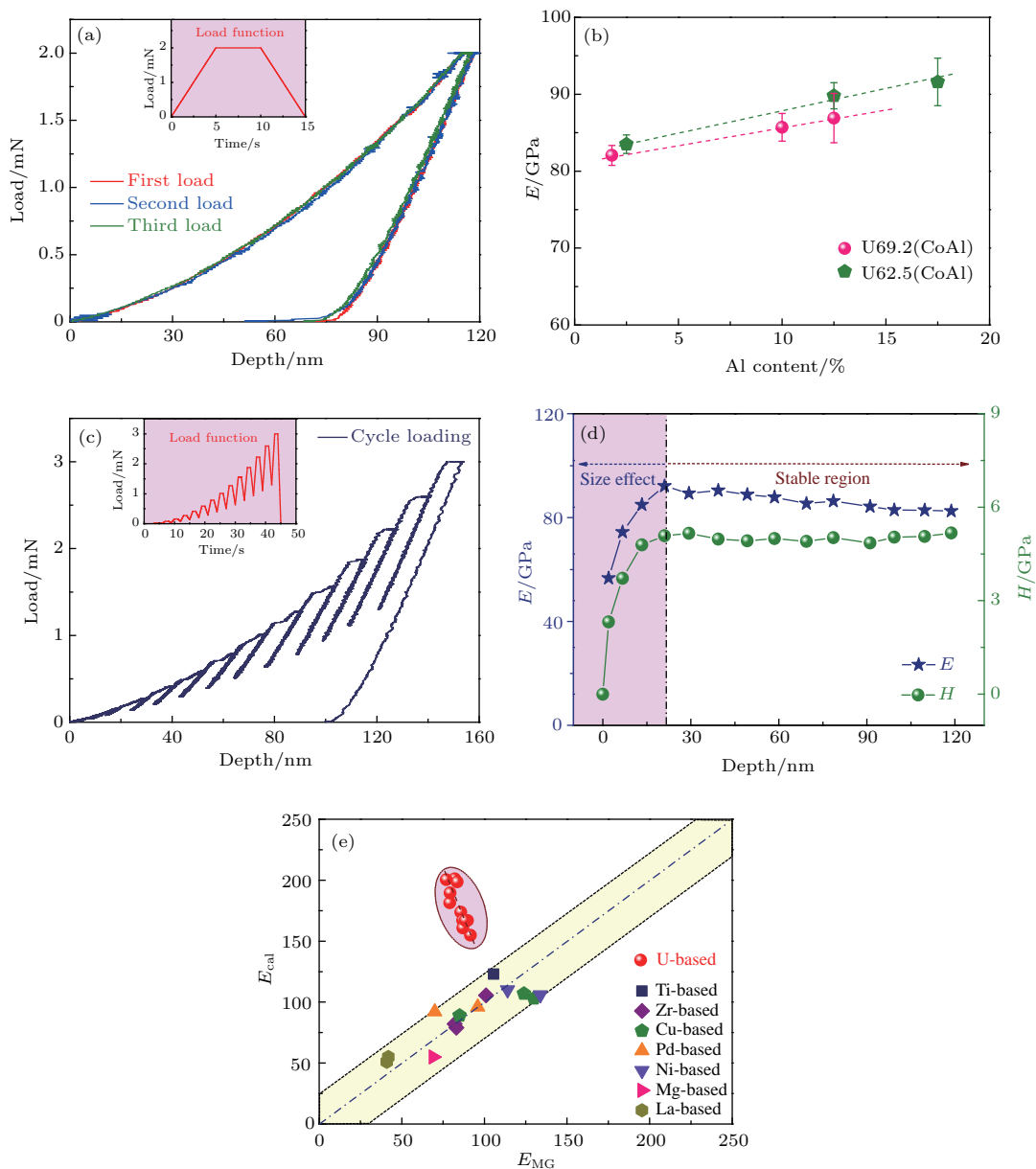


图 8 铀基非晶合金的纳米力学性能 (a) 常规加载条件下的载荷 - 深度曲线 (插图为载荷 - 时间曲线); (b) $U_{69.2}$ 和 $U_{62.5}$ 体系中模量和硬度随 Al 含量的变化; (c) 循环加载条件下的载荷 - 深度曲线 (插图为载荷 - 时间曲线); (d) $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$ 非晶合金的模量和硬度随压入深度的变化; (e) 常规非晶合金体系和铀基非晶合金的实验模量和计算模量之间的对比图

Fig. 8. Mechanical properties of U-based amorphous alloys from nanoindentation testing: (a) Three load-depth curves of typical nanoindentation testing for the $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$ glass; (b) the dependence of reduced Young's modulus (E_r) on Al content for $U_{69.2}$ - and $U_{62.5}$ -series glasses; (c) the load-depth curve of 15 cycles loading for $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$ glass; (d) E_r and hardness (H) as a function of penetration depth for the same glass; (e) comparison between the calculated (E_{cal}) and experimental elastic modulus (E_{MG}) of various types of metallic glasses.

为 85 GPa, H_V 约为 5 GPa, E/H_V 约为 17 基本符合以前研究成果^[45]. 由此可估算出 U-Co-Al 非晶合金的强度为 1.7 GPa. 由此可见, 铀基非晶合金相较于传统晶态合金而言, 具有更加优异的力学性能^[46]. 在常规非晶合金体系中, 其模量一般符合“混合原则”^[45], 即非晶的模量可由组元元素的模量加权计算获得, 常用的计算公式如下:

$$M^{-1} = \sum (f_i/M_i), \quad (12)$$

其中 f_i 为组元的原子百分比含量, M_i 为组元元素的模量值. 对于常规非晶而言, 大部分体系都能够较好地符合该关系, 为得到预期模量的非晶合金, 在进行成分设计时都是利用该关系进行初步评估. 对于 U-Co-Al 三元非晶合金体系而言, 使用组元元素的标准模量 U 约 208 GPa, Co 约 209 GPa, Al 约 70 GP, 采取关系式(12)进行理论计算时, 发现理论值与实验值之间存在非常大的偏离; 同时, 当 Al 含量增加时, 理论计算得到的体系模量会降低, 而在实际测量时, Al 含量的增加会引起体系模量的升高, 这与常规非晶合金的模量法则之间存在明显的偏离现象. 这种偏离行为的原因可能是: 一方面从原子半径来看, U 约 1.56 Å, Co 约 1.25 Å, Al 约 1.43 Å, 其中 Al 原子的半径介于 U 和 Co 之间, Al 原子的增加有利于非晶形成过程中原子的重排, 以使得系统中原子排列更为致密; 另外一方面从混合焓来看, U-Al, Co-Al 和 U-Co 分别为 -30, -19 和 -23 kJ/mol, 可见 U-Al 更容易结合, 体系中 U-Al 总含量的增加也更有利于体系的稳定. 从这两方面来看 Al 含量的增大均对体系模量和硬度的增加有所贡献.

近期的研究表明, 非晶合金能够继承溶剂原子的弹性性质^[47,48], 而弹性性质本质上取决于其中的电子结构. 由此可见, 铀原子的 5f 电子在决定铀基非晶合金的弹性模量上有着非常关键的作用. 一旦体系中铀原子的 5f 电子与铝和钴元素的 p, d 电子之间产生杂化效应, 会使得铀原子的电子更加去局域化, 由此引起铀原子之间的相互作用被弱化^[12]. 另一方面, 已有研究表明, 原子质量的差异会引起体系中轻原子更快的扩散行为^[49], 这种扩散会引起体系中更大的局域非均匀性, 使得基体中具有更多的类液区, 弱化了原子之间的相互作用. 因此可以推测, 铀基非晶的模量偏离常规“混合原则”的行为可能由铀原子之间弱化的原子相互作用以及体系中较多的类液区共同造成^[50].

3.3 电化学性能

图 9(a) 对比了 $U_{69.2}Co_{30.8}$, $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$, $U_{64}Co_{34}Al_2$, U-Pd-Ni-Si 等非晶合金与 U-Pd-Ni-Si, U-5.5 wt%Nb、贫 U 等晶态材料在 NaCl 溶液中的电极化曲线. 测试获取的腐蚀电位 (E_{corr}) 与电流密度 (i_{corr}) 见表 3. 可见, 铀基非晶合金具有比 U-Nb 合金与纯 U 更高的腐蚀电位. 它们的 i_{corr} 值分别为 71.7, 20.5, 49.9, 77, 7877, 141.1 和 415.5 nA/cm², 可见铀基非晶的腐蚀电流密度较贫铀金属降低了一个数量级. 由图 9(b) 可看出, 除 U-Pd-Ni-Si 晶态合金外, 其他合金的 E_{corr} 和 i_{corr} 之间基本为反比关系, 根据 Stern-Geary 方程可以计算获得材料的极化电阻^[51]

$$R_p = b_a \cdot b_c / [2.3(b_a + b_c)i_{corr}], \quad (13)$$

表 3 铀及其晶态与非晶态合金的电化学腐蚀数据

Table 3. Electrochemical data for uranium and its crystalline and amorphous alloys.

Structure	Composition	E_{corr}/mV	$i_{corr}/nA \cdot cm^{-2}$	$R_p/k\Omega \cdot cm^{-2}$
Crystalline	Pure uranium	-562	415.5	13.2
	U-5.5 wt.%Nb	-430	141.1	30.6
	$U_{60}Pd_{15}Ni_{15}Si_{10}$	-520	7877	0.457
Amorphous	$U_{69.2}Co_{30.8}$	-52	71.7	136.9
	$U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$	-147	20.5	167.6
	$U_{64}Co_{34}Al_2$	-90	49.9	76.8
	$U_{60}Pd_{15}Ni_{15}Si_{10}$	-142	77	190

其中 R_p 为极化电阻, b_a 和 b_c 为阳极和阴极 Tafel 线的斜率. 显然, 由该图可以看出, 铀基非晶合金分别为: $136.9 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ($\text{U}_{69.2}\text{Co}_{30.8}$), $167.6 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ($\text{U}_{64}\text{Co}_{28.5}\text{Al}_{7.5}$), $76.8 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ($\text{U}_{64}\text{Co}_{34}\text{Al}_2$), $190 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ (U-Pd-Ni-Si), 远高于 U-Nb 合金 ($30.6 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ 与纯 U 金属 ($13.2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$) 的数值. 综合来看, 铀基非晶合金在室温条件下具有远优于晶态铀合金材料的耐蚀性能.

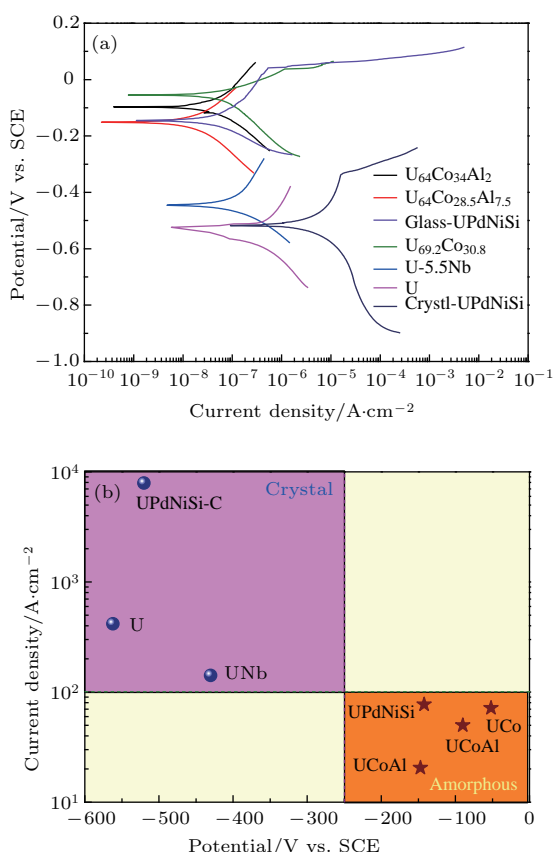


图9 几种非晶态与晶态铀合金的耐蚀性对比 (a) 极化曲线; (b) 腐蚀电流密度与极化电位

Fig. 9. (a) The potentiodynamic polarization curves and (b) the current density (i_{corr}) versus polarization potential (E_{corr}) plot of the several U-based amorphous alloys and crystalline uranium alloys.

铀基非晶材料优异的耐腐蚀性能主要得益于其热力学与动力学优势^[52,53]. 在热力学方面, 为了提高铀基非晶合金的形成能力, 添加了其他高电位金属元素, 如 Co, Ni, Al 等, 这些高电位金属的加入提高了合金整体的腐蚀电位, 同时, 非晶合金的结构和成分表现出的各向同性, 使得腐蚀更加均匀、表面的钝化层更加均匀致密, 从而表现出更高的腐蚀电位. 在动力学方面, 铀及铀合金中有较多的夹杂, 形成非晶后, 大块的夹杂固溶到合金中, 减

少了腐蚀形核点和优先腐蚀区域, 从而大大降低了腐蚀电流密度, 提高了极化电阻, 同时表面形成的均匀钝化层减缓了腐蚀速率, 起到了同样的效果.

4 结论与展望

作为特殊非晶材料, 铀基非晶合金至今已得到一定的发展, 但研究深度和广度还非常有限. 通过对近年来的研究进展进行分析总结, 得到以下结论:

- 1) 基于共晶法则、结构密堆模型等设计方法, 建立了多个新型铀基非晶合金体系, 其中的代表性合金显现出较高的非晶形成能力, 部分合金的约化玻璃化温度接近常规的大块非晶;
- 2) 通过研究二元 (U-Fe/U-Co/U-Cr)、三元 (U-Co-Al/U-Fe-Sn) 及多元合金体系的非晶形成规律, 揭示出铀基合金的非晶形成能力与其局域团簇结构、电子浓度、混合焓、合金组元的电负性与原子尺寸等物理参数之间的关联;
- 3) 铀基非晶合金属于一类强玻璃形成体系, 这意味着此类非晶的临界尺寸有进一步提升的空间, 有望制备出块体非晶样品, 这类非晶的晶化激活能较高, 晶化过程主要受形核主导;
- 4) 铀基非晶材料显示出优良的力学性能和耐腐蚀特性, 强度和硬度指标大大超过常规的晶态铀合金, 耐蚀性能也显著优于后者, 这归功于其无序的非晶结构特性.

以上研究工作具有一定的基础科学意义, 也为铀基非晶合金在核工业领域内的未来应用奠定了基础.

首先, 新型铀基非晶合金的出现增加了非晶家族的成员, 使得非晶合金真正涵盖整个元素周期表中所有类型的金属元素. 铀作为典型的锕系元素, 具有 5f 电子与重原子特性, 因而通过铀基非晶材料研究, 可进一步探索非晶形成过程中的电子结构作用与元素效应, 深化对非晶形成机制与非晶转变等基础物理科学问题的认识, 丰富非晶材料的物理内涵.

其次, 现有的研究中已发现铀基非晶合金的一些独特性质, 如低的脆性系数、反常的模量. 这些结果对于未来进一步理解非晶材料的脆性起源、脆性系数与非晶形成能力之间的关联以及锕系元素在高温条件下的物理性质提供了线索.

再次, 铀具有高的化学活性特点, 这导致核工业领域应用的晶态铀合金材料不可避免地存在易于腐蚀的缺点. 若将铀基非晶合金取代部分实际使用的铀合金材料, 则能够大大改善核工业领域中铀材料的耐蚀性能, 从而提升核产品的使用寿命, 提高产品的经济性.

最后, 随着核能技术的不断发展, 我国面临的一个严峻挑战是大量核废料的处理问题. 由于非晶材料的耐辐照与高的结构稳定性特点, 美国核工业界已采用玻璃对高放核废料进行固化处理^[54]. 鉴于此, 对于国内的含铀废料, 通过合金化方法形成含铀非晶合金, 有望提高这种核废料的固化效果, 减少它们对环境的污染危害. 因此, 非晶化技术为铀废料固化提供了新的技术方向, 有助于推动核废料大规模固化的应用发展.

参考文献

- [1] Klement W, Willens R, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [2] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [3] Johnson W L 1999 *MAS Bull.* **24** 42
- [4] Kui H W, Greer A L, Turnbull D 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 716
- [5] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [6] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
- [7] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [8] C G B, O E R 1978 *Proceedings of the 3rd International Conference on Rapid Quenching. Sussex Brighton England* p406
- [9] Elliott R O, Koss D A, Giessen B C 1980 *Scripta. Metall.* **10** 1061
- [10] Bethune B 1969 *J. Nucl. Mater.* **31** 197
- [11] Giessen B C, Elliott R O 1978 *Proceedings of the 3rd International Conference on Rapid Quenching Sussex, Brighton, England, 1978* p9
- [12] Elliot R O, Smith J L, Finocchiaro R S 1981 *Mater. Sci. Eng.* **49** 65
- [13] Elliot R O, Giessen B C 1982 *Acta Metall.* **30** 785
- [14] Drehman A J, Poon S J 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **76** 321
- [15] Wong K M, Poon S J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7371
- [16] McElfresh M W, Plaskett T S, Gambino R J 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 730
- [17] Plaskett T S, McGuire T R, Fumagalli P 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 5855
- [18] Fumagalli P, Plaskett T S, McGuire T R 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6187
- [19] Homma Y, Shiokawa Y, Suzuki K 1995 *Physica B* **206-207** 467
- [20] Homma Y, Takakuwa Y, Shiokawa Y 1998 *J. Alloys Compd.* **271-273** 459
- [21] Ke H B, Xu H Y, Huang H G, Liu T W, Zhang P, Wu M, Zhang P G, Wang Y M 2017 *J. Alloys Compd.* **691** 436
- [22] Huang H G, Ke H B, Zhang P, Wang Y M, Wu M, Liu T W 2016 *J. Alloys Compd.* **688** 599
- [23] Huang H G, Ke H B, Wang Y M, Pu Z, Zhang P, Zhang P G, Liu T W 2016 *J. Alloys Compd.* **684** 75
- [24] Huang H G, Ke H B, Zhang P G, Liu T W 2017 *Rare Metal. Mat. Eng.* (in press) (in Chinese) [黄火根, 柯海波, 张鹏国, 刘天伟 2017 稀有金属材料与工程 录用]
- [25] Huang H G, Wang Y M, Liu T W, Chen L, Zhang P G 2016 *China Patent* ZL201408142848 (in Chinese) [黄火根, 王英敏, 刘天伟, 陈亮, 张鹏国 2016 中国专利 ZL201408142848]
- [26] Huang H G, Liu T W, Wu X C, Wang Y M 2015 *China Patent* ZL2013103745149 (in Chinese) [黄火根, 刘天伟, 巫祥超, 王英敏 2015 中国专利 ZL2013103745149]
- [27] Huang H G, Wang Y M, Chen L, Pu Z, Zhang P G, Liu T W 2015 *Acta Metal. Sin.* **51** 623 (in Chinese) [黄火根, 王英敏, 陈亮, 蒲朕, 张鹏国, 刘天伟 2015 金属学报 **51** 623]
- [28] Huang H G, Xu H Y, Zhang P G, Wang Y M, Ke H B, Zhang P, Liu T W 2016 *Acta Metal. Sin.* **53** 233 (in Chinese) [黄火根, 徐宏扬, 张鹏国, 王英敏, 柯海波, 张培, 刘天伟 2016 金属学报 **53** 233]
- [29] Kim J J, Choi Y, Suresh S, Argon A S 2002 *Science* **295** 654
- [30] Johnson W L, Kaltenboeck G, Demetriou M D, Schramm J P, Liu X, Samwer K, Kim C P, Hofmann D C 2011 *Science* **332** 828
- [31] Hu L, Ye F 2013 *J. Alloys Compd.* **557** 160
- [32] Joshi S S, Gkriniari A V, Katakam S, Dahotre N B 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 495501
- [33] Vázquez J, Wagner C, Villares P, Jiménez-Garay R 1996 *Acta Mater.* **44** 4807
- [34] Kissinger H E 1957 *Anal. Chem.* **29** 1702
- [35] Zhao L, Jia H L, Xie S H, Zeng X R, Zhang T, Ma C L 2010 *J. Alloys Compd.* **504** S219
- [36] Qiao J C, Pelletier J M 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 2590
- [37] Ozawa T 1965 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** 1881
- [38] Bohmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
- [39] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
- [40] Wang T, Yang Y Q, Li J B, Rao G H 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 4569
- [41] Dalla Fontana G, Battezzati L 2013 *Acta Mater.* **61** 2260
- [42] Malek J 1995 *Therm. Acta* **267** 61
- [43] Lu W, Yan B, Huang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 3320
- [44] Wang Z R, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong D D, Dong C 2016 *Acta Mater.* **111** 366
- [45] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [46] Lopes D A, Guisard Restivo T A, Padilha A F 2013 *J. Nucl. Mater.* **440** 304

- [47] Ma D, Stoica A D, Wang X L, Lu Z P, Clausen B, Brown D W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 085501
- [48] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
- [49] Wang Y M, Li Y F, Qiang J B, Geng Y X, Wang Q, Dong C, Mi S B 2014 *J. Mater. Sci.* **49** 6007
- [50] Ke H B, Liu C T, Yang Y Q 2015 *Sci. China: Tech. Sci.* **58** 47
- [51] Matthews D B 1975 *Aust. J. Chem.* **28** 243
- [52] El-Moneim A A, Gebert A, Uhlemann M, Gutfleisch O, Shultz L 2002 *Corr. Sci.* **44** 1857
- [53] Chen T J 2012 in: Chen W Z, Dai P, Chen Y L, Wang Q T, Jiang Z (Eds.) *Advanced Mechanical Design*, Pts 1–3, vol. 479–481 (Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd.) pp1795
- [54] Pegg I L 2015 *Phys. Today* **68** 33

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Research progress in U-based amorphous alloys*

Ke Hai-Bo¹⁾ Pu Zhen¹⁾ Zhang Pei¹⁾ Zhang Peng-Guo¹⁾ Xu Hong-Yang¹⁾
Huang Huo-Gen^{1)†} Liu Tian-Wei¹⁾ Wang Ying-Min^{2)‡}1) (*Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)2) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 31 May 2017; revised manuscript received 26 June 2017)

Abstract

Uranium-based amorphous alloys are a unique family of amorphous materials, which have so far been less studied due to the high chemical activity and radioactivity of uranium metal. In this paper, we review the compositions, preparations and thermal stability characteristics of U-based amorphous alloys obtained in the early experimental studies, and summarizes our recent results of the preparations and material properties of stable U-based amorphous alloys. The latest progress in our study of U-based amorphous alloys is presented in the three aspects. Firstly, the preparation methods, alloy systems and compositions, formation and crystallization behaviors of the new U-based amorphous alloys, along with the preliminary mechanisms for their formation and structure stabilization are reviewed. A number of new uranium-based amorphous alloy systems have been established based on eutectic law and structural packing model. These alloys show high ability to form glass, and the reduction of glass transition temperatures of some alloys to those of conventional amorphous alloys. The formation rules of binary (U-Fe/U-Co/U-Cr), ternary (U-Co-Al/U-Fe-Sn) and multicomponent alloy system have been investigated. It was found that the ability to form glass is strongly related to some physical parameters such as the local cluster structure, the electron concentration, the enthalpy of mixing, the electronegativity of the alloy component as well as the atomic size. The fragilities of U-based amorphous alloys indicate that they belong to a class of strong glass forming system, which means that the critical dimensions of such amorphous alloys can be further enhanced, and bulk amorphous samples are expected to be prepared. The crystallization activation of this kind of amorphous alloy is higher, and the crystallization process is dominated by nucleation. Then, the microstructures especially the first high-resolution electron microscopic results of the unique amorphous materials are reviewed. Finally, the micro-mechanical and anti-corrosion properties are reported in great detail. It is found that U-based amorphous materials show excellent mechanical properties and corrosion resistance, and the strength and hardness are much higher than those of conventional crystalline uranium alloys, and the corrosion resistance is also superior to the latter, which may be caused by its disorderly amorphous structural characteristics. Amorphous alloys have been the subject of intense fundamental and application research in recent years. Stable U-based amorphous alloys appear to cover all physical phenomena displayed by amorphous alloys. The discovery of outstanding properties in these new alloys therefore would stimulate both the fundamental studies including structure, electronic, glass transition, crystallization, etc., and the application-orientated studies of the thermal stability, mechanical and corrosion properties.

Keywords: amorphous alloy, uranium alloy, glass forming ability, crystallization**PACS:** 61.43.Dq, 68.60.Dv**DOI:** 10.7498/aps.66.176104

* Project supported by the National Defense Basic Scientific Research Program of China (Grant No. B1520133007), the Young Scientist Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51501169), the Science Challenge Program, China (Grant No. TZ2016004), and the Planning Program of China Academy of Engineering Physics (Grant No. TCGH071601).

† Corresponding author. E-mail: hhgeng2002@sina.com

‡ Corresponding author. E-mail: apwangym@dlut.edu.cn