

# Gd 掺杂强化 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$ 合金 非晶形成能力及摩擦学性能

李朝岚<sup>1</sup>, 陈敬昶<sup>1</sup>, 王远<sup>1</sup>, 王泉<sup>2</sup>, 于晓华<sup>2</sup>

(1.西南林业大学 机械与交通学院, 昆明 650224;  
2.昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** **目的** 通过稀土元素掺杂 Cu-Zr 非晶合金, 开发远离典型共晶型合金 Cu-Zr 共晶点的新型非晶合金, 探索性能优异的生物质燃油新能源汽车新型活塞材料。**方法** 采用单辊旋转法制备了 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  ( $x=0, 0.01, 0.05, 0.09$ ) 试样, 通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对试样的物相结构和形貌进行分析, 通过量热分析仪和纳米压痕仪对试样的热力学性能以及力学性能进行研究, 在乙醇汽油稀释机油润滑下检测试样的摩擦学性能。**结果** 通过单辊旋转法制备的 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  试样为完全非晶组织, 当钆 (Gd) 掺杂量从 1% (原子数分数) 增至 9% 时,  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶试样的约化玻璃转变温度  $T_{\text{rg}}$  从 0.668 降至 0.653, 纳米硬度从 8.73 GPa 降至 7.18 GPa, 但均优于 0%Gd 非晶试样的 0.644 和 6.82 GPa。在相同摩擦实验条件下, 当 Gd 掺杂量从 1% 增加到 9% 时,  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶试样的摩擦因数和磨损率分别从 0.068 和  $1.07 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  降低到 0.076 和  $1.42 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 但是都优于 0%Gd 非晶试样的 0.082 和  $1.62 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 更是远低于 ZL109 铝合金的 0.095 和  $75.47 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** Gd 掺杂能有效地增强体系的非晶形成能力 (GFA, Glass forming ability) 和力学性能, 极大地改善体系的摩擦学性能, 且在掺杂 1% Gd 时, 性能达到最佳。 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶合金的减摩抗磨性能也远优于活塞常用材料 ZL109 铝合金。

**关键词:** Cu-Zr 基非晶合金; Gd 掺杂; GFA; 力学性能; 摩擦学性能

**中图分类号:** TG115; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0254-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.026

## Strengthen the Glass Forming Ability and Tribological Properties of $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$ Alloys by Gd-doping

LI Chao-lan<sup>1</sup>, CHEN Jing-chang<sup>1</sup>, WANG Yuan<sup>1</sup>, WANG Xiao<sup>2</sup>, YU Xiao-hua<sup>2</sup>

(1.School of Machinery and Transportation, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

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

收稿日期: 2020-12-07; 修订日期: 2021-03-01

Received: 2020-12-07; Revised: 2021-03-01

基金项目: 云南省农业基础研究联合专项基金 (2018FG001-062); 云南省教育厅科学研究基金研究生项目 (2021Y222)

Fund: Joint Special Fund for Basic Agricultural Research in Yunnan Province (2018FG001-062); Postgraduate Project of Scientific Research Fund of Yunnan Education Department (2021Y222)

作者简介: 李朝岚 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为非晶合金。

Biography: LI Chao-lan (1996—), Male, Master, Research focus: amorphous alloy.

通讯作者: 王远 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为非晶合金。

Corresponding author: WANG Yuan (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: amorphous alloy.

引文格式: 李朝岚, 陈敬昶, 王远, 等. Gd 掺杂强化 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  合金非晶形成能力及摩擦学性能[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 254-260.

LI Chao-lan, CHEN Jing-chang, WANG Yuan, et al. Strengthen the Glass Forming Ability and Tribological Properties of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  Alloys by Gd-doping[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 254-260.

**ABSTRACT:** Cu-Zr amorphous alloy doped with rare earth elements in order to develop a novel type of amorphous alloy whose composition is far away from the eutectic point of the typical eutectic alloy Cu-Zr and explore a novel and excellent performance piston material used biomass fuel new energy vehicle. The  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  ( $x=0, 0.01, 0.05, 0.09$ ) samples were prepared by the single-roller rapid quenching and the phases, the phase structure and morphology of the sample were analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope, and the thermodynamic and mechanical properties of the sample were studied by calorimetric analyzer and nanoindentation. Meanwhile, the tribological properties of the samples under ethanol-gasoline diluted engine oil were measured. The  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  samples prepared by the single-roll spin quenching method is completely amorphous. When Gd content increases from 1at.% to 9at.%, the reduced glass transition temperature  $T_{\text{rg}}$  of the  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  amorphous samples decrease from 0.668 to 0.653 and their nano-hardness decreased from 8.73 GPa to 7.18 GPa, but both are better than 0.644 and 6.82 GPa of 0at.%Gd amorphous sample. When the Gd doping content increases from 1at.% to 9at.%, under the same friction experiment conditions, the friction factor and wear rate of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  amorphous samples decrease from 0.068 and  $1.07 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , respectively to 0.076 and  $1.42 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , but both are better than 0.082 and  $1.62 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  of 0at.%Gd amorphous sample, and are far lower than 0.095 and  $75.47 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  of ZL109 aluminum alloy. Gd doping can effectively enhance the glass forming ability (GFA) and mechanical properties of the system, greatly improve the tribological properties of the system, and achieve the best performance when doped with 1at.%Gd. The  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  amorphous alloy anti-friction and anti-wear performance are also much better than that of ZL109 aluminum alloy, which is commonly used in pistons.

**KEY WORDS:** Cu-Zr amorphous alloy; Gd-doping; GFA; mechanical properties; tribological properties

在众多非晶合金中, Cu-Zr 基合金具有较强的非晶形成能力 (Glass forming ability, GFA), 较好的热稳定性, 优异的力学性能, 较低的热膨胀系数等<sup>[1-2]</sup>, 已在工业上得到应用。一般地, 处于 Cu-Zr 共晶点  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  及附近的合金系均具有较强的 GFA, 易于形成非晶组织。但若只围绕共晶点附近开发新型非晶合金, 必然导致其成分相当, 性能相近, 难以探索出更优性能的非晶合金系<sup>[3]</sup>。稀土元素 Gd 对氧有极强的亲和力, 可有效消除制样中氧的不利影响<sup>[4-5]</sup>, 阻止初始相和 Laves 相的形成, 增大原子随机堆垛排列的几率, 极大增强合金的 GFA, 因而其常被作为增强 GFA 的微量添加元素<sup>[6-8]</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>[9-10]</sup>。已有研究表明, Fe 基非晶涂层<sup>[11-13]</sup>、Cu-Zr 基大块非晶及涂层在干摩擦下均表现出较好的减摩抗磨性能<sup>[14-15]</sup>。但绝大多数机械运动部件均需要润滑, 又随着石化能源短缺和人们环保意识的增强, 生物燃油应运而生。生物燃油酸值大, 燃烧中产生更多的碳烟, 易混入发动机润滑系统, 污染润滑油, 加速发动机磨损<sup>[16-17]</sup>。活塞作为发动机的一个重要零件, 其摩擦学性能直接决定了发动机的工作质量, 活塞常用材料 ZL109 铝合金在生物燃油发动机中表现出的耐蚀抗磨性能欠佳, 易引起活塞的早期磨损失效<sup>[18-20]</sup>。因此, 探索 Cu-Zr 基非晶合金在特殊润滑环境下的摩擦学性能尤为必要, 同时也可为该领域的研究提供一些理论借鉴与实验参考。

综上所述, 本文拟把 Gd 掺杂到  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  基础组元中, 以开发偏离共晶点  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  的新型非晶系

$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  ( $x=0, 0.01, 0.05, 0.09$ ) 合金, 并研究 Gd 掺杂量对  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  合金在乙醇汽油稀释机油润滑下摩擦学性能的影响机制。

## 1 实验

### 1.1 原料与试样制备

将纯度大于 99.9% 的 Cu、Zr、Gd 小颗粒在丙酮中超声清洗 2 次, 每次 20 min, 吹干后作为制样原料。把  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  合金的原子成分比折算成质量分数, 按每个试样总质量 8 g 来计算 Cu、Zr、Gd 质量, 用 0.0001 g 精度的分析天平称量各单质。

把称量后的原料颗粒装入底部带 6 mm×0.8 mm 喷射窄槽的石英管内, 混合均匀, 随后装于中国科学院研制的 DHL-500 II 型真空单辊旋淬机的旋淬室内。关闭旋淬室, 抽室内真空至  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以上, 打开高压气源调节喷射压差为 0.05 MPa。开启铜辊 (直径为 250 mm), 待转速达 2000 r/min 时, 打开熔炼电源, 感应加热熔化颗粒 2 次, 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, 制得宽 6~8 mm、厚 0.5~0.8 mm 的薄带试样。

### 1.2 摩擦学性能实验

使用 MRTR 多功能摩擦磨损实验机在 E85 乙醇汽油稀释 Helix-HX7-5W-40 机油环境及室温下, 进行球-盘直线往复摩擦学性能实验, 乙醇汽油与机油的质量比为 1:15。对磨副为直径为 5 mm、硬度为 72~74HRC 的  $\text{ZrO}_2$  球。球-盘实验参数: 往复频率为

2 Hz, 往复距离为 4 mm, 加载负荷为 10 N, 持续时间为 30 min, 总滑行里程为 28.8 m。摩擦过程中, 始终保持润滑液浸没  $\text{ZrO}_2$  球 1/3 以上的体积。

实验前, 依次用 400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>和 1200<sup>#</sup>碳化硅砂纸抛光试样, 抛光试样用强力胶粘贴于专用夹具后, 装在 MRTR 实验机上。随后用酒精反复擦洗试样表面, 吹干并除尘, 然后进行摩擦学性能实验。实验后, 拆下装有试样的专用夹具, 用酒精反复擦洗, 以去除磨屑、润滑剂等杂质, 吹干并除尘。实验前后, 用精度为 0.0001 g 的分析电子秤称量带专用夹具的试样质量, 用排水法测量试样密度, 计算相对磨损率  $\beta$  ( $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ), 见式(1)。

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

式中:  $\Delta m$  为材料的质量损失, g;  $F$  为摩擦载荷, N;  $\rho$  为材料密度,  $\text{g}/\text{mm}^3$ ;  $L$  为滑行距离, m。同一试样重复 3 次实验, 每次实验均使用新试样和新对磨副, 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, 以比较本文制备试样与常规活塞材料 ZL109 铝合金的摩擦学性能。

### 1.3 检测表征

采用带 Cu 靶的 D/max-3B 型 X 射线衍射仪分析试样物相。氩气保护下, 取 5 mg 试样, 在 Netzsch STA 409PCLuxx 型量热分析仪上, 以 10 K/min 的速率从室温加热至 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, 取平均值。采用 JSM5600-LV 扫描电镜观察试样磨痕形貌。

## 2 结果及分析

### 2.1 物相分析

从  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  合金的 XRD 分析图谱 (图 1) 可见, 不同成分比合金的 XRD 分析图谱都只在  $35^\circ \sim$

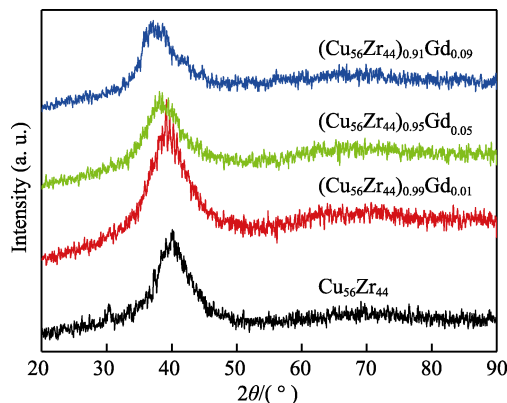


图 1  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  合金的 XRD 分析图谱  
Fig.1 XRD patterns of the  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  alloys

$45^\circ$  衍射角内呈现出一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, 即所制备的 0%~9% (原子数分数) Gd 掺杂合金试样完全为非晶态。

### 2.2 热力学分析

$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶试样在 10 K/min 升温速率下的 DSC 曲线如图 2 所示。由图 2 可见, 升温过程中, 所有非晶试样的 DSC 曲线呈现出相似的变化规律, 曲线上存在明显的玻璃转变、晶化转变放热和熔化吸热等典型特征。加热温度升高至 688~756 K 时, DSC 曲线上出现高凸的放热峰, 即  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶试样发生晶化转变而放热。继续加热, 曲线变化平缓。当加热温度升至 956~1098 K 时, DSC 曲线突然陡降, 即非晶试样发生熔化转变而吸热。其中, 处在共晶点  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  的非晶试样晶化后, 热流继续上升, 后熔化放热; 1%Gd、5%Gd、9%Gd 非晶试样晶化后, 热流平缓, 后熔化放热。掺杂第三组元 Gd, 使体系组分偏离共晶点, 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。

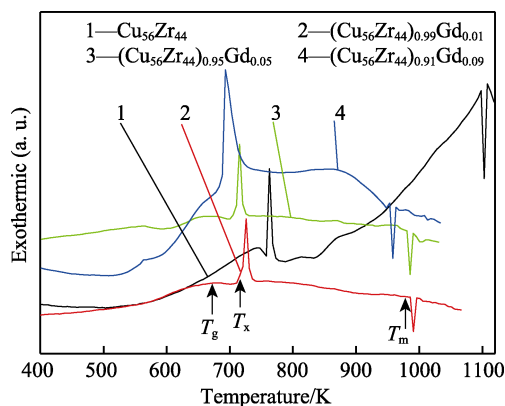


图 2  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶合金的 DSC 曲线  
Fig.2 DSC traces of the  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  amorphous alloys

由  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶试样 DSC 曲线标定的玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化转变起始温度  $T_x$ 、熔化温度  $T_m$ 、计算所得过冷液相区  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) 和约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  ( $T_{rg} = T_g/T_m$ ) 等热力学参数见表 1。据表 1 可见, 随着 Gd 掺杂量从 1% 升至 9%, 表征合金 GFA

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

Tab.1 Thermodynamic parameters of the  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  amorphous alloys

Parameters	$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$			
	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.05$	$x=0.09$
$T_g/\text{K}$	707	660	649	624
$T_x/\text{K}$	756	721	713	688
$T_m/\text{K}$	1098	988	981	956
$\Delta T_x/\text{K}$	49	61	64	64
$T_{rg}$	0.644	0.668	0.661	0.653

的  $T_{rg}$  从 0.668 降至 0.653，表征合金热稳定性的  $\Delta T_x$  处于 61~64 K，均大于 0%Gd 掺杂量试样 ( $T_{rg}$ =0.644,  $\Delta T_x$ =49 K)，即 Gd 掺杂有效地增强了体系的 GFA 和热稳定性。1%Gd 试样的  $T_{rg}$  大于 2/3 ( $T_{rg}$ =0.668)，5%Gd 和 9% Gd 试样的  $T_{rg}$  接近于 2/3，表明它们都具有较强 GFA。

2.3 纳米硬度

从(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>非晶试样纳米硬度与测头压入深度的关系曲线（见图 3）可知，在测头压入的初始 100 nm 范围内，受试样表面打磨影响，纳米曲线波动较大。随着压入深度进一步增大，纳米硬度曲线近似为水平线，曲线波动幅度极小，表明所制备非晶试样内不存在可能引起硬度曲线突变的缩孔、微粒等缺陷。

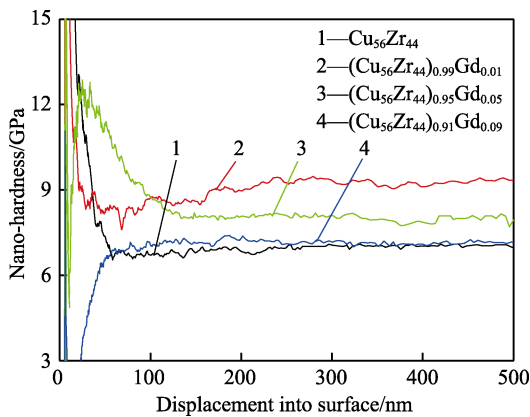


图 3 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> 非晶合金的纳米硬度曲线  
Fig.3 Curves on nano-hardness of the (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> amorphous alloys

由纳米硬度曲线稳态阶段获取各非晶试样的纳米硬度，见表 2。据表 2 可见，Gd 掺杂有效地提升了 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>-基非晶试样的硬度，1% Gd 非晶试样的硬度达 8.73 GPa，为未掺杂 Gd 非晶试样的 1.28 倍；9% Gd 非晶试样的硬度为 7.18 GPa，为未掺杂 Gd 非晶试样的 1.05 倍。这表明随着 Gd 掺杂量从 1%增至 9%，其对基体组分非晶试样硬度的强化作用逐渐减弱。

表 2 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> 薄带非晶合金的纳米硬度  
Tab.2 Nano-hardness of the (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> amorphous alloys

	GPa			
	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.05$	$x=0.09$
Hardness	6.82	8.73	8.02	7.18

2.4 摩擦学性能

载荷 10 N 下，(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> 非晶试样的摩擦因数随滑行时间的变化曲线如图 4 所示。实验初期约 4 min 内，试样表面存在抛光留下的微刀痕，表面粗

糙度相对较大，摩擦因数曲线波动较大。经历初期磨损后，试样表面变得光滑平整，对磨面间接触面积增大，有利于形成润滑油膜，摩擦因数波动幅度减小。纵观不同 Gd 掺杂量非晶试样的摩擦因数曲线，Gd 掺杂有效地缩减了摩擦因数的波动幅度，Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub> 非晶试样摩擦因数的波动幅度最大，但随着 Gd 掺杂量从 1%增至 9%，摩擦因数的波动幅度又随之增大。这是因为各非晶试样的硬度不同，低硬度试样在摩擦中易于脱落，形成粗糙表面，引起摩擦因数波动幅度增大。同时，低硬度试样易发生不稳定的粘着摩擦，致使摩擦因数大幅度地波动。

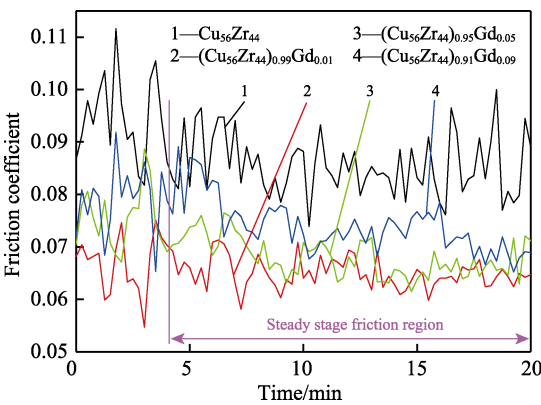


图 4 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> 非晶合金的摩擦因数曲线  
Fig.4 Friction coefficient curves of the (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> amorphous alloys

由实验测定(Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>非晶试样和 ZL109 铝合金的稳态摩擦因数和相对磨损率见表 3。据表 3 可知，Gd 掺杂显著地提升了 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>-基非晶试样的减摩抗磨性能，但随着 Gd 掺杂量从 1%增至 9%，其提升作用又逐渐减弱。1%Gd 非晶试样在实验中具有最优的摩擦学性能，其摩擦因数和磨损率分别为 0.068 和 1.07×10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)，分别为 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub> 非晶试样的 82.93%和 66.05%；相对于 1%Gd、5%Gd 非晶试样，9%Gd 非晶试样的摩擦学性能较差，其摩擦因数和磨损率分别达到 0.076 和 1.42×10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)，但仍比 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub> 非晶试样分别降低了 7.32%和 12.35%。从表 3 中还可得知，所制备非晶试样的摩擦因数和磨损率都优于 ZL109 铝合金，最优值为掺杂 1%Gd 时，其降幅分别高达 28.42%和 98.58%，最差值出现在 0%Gd 时，其降幅也分别达到了 13.68%和 97.85%。可见，在乙醇汽油稀释机油润滑下，Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> 非晶试样比 ZL109 铝合金展现出极优的减摩抗磨性能，这为生物质燃油发动机活塞材料或掺杂物的潜在选择提供了一些实验参考。

1%Gd 和 9%Gd 非晶试样经摩擦实验后的磨痕显微形貌如图 5 所示。磨痕中明显地存在着沿滑动方向的犁沟，犁沟边缘存在微裂纹，表明试样在对磨过程中发生了粘着磨损和疲劳磨损。从图 5b 和图 5c 还可



见,犁沟边缘不平整,存在材料脱落后形成的锯齿边和细微磨屑。材料周期性地受到对磨副的作用载荷,先形成微裂纹,微裂纹在应力的反复作用下扩展、脱

落,形成磨粒,即试样在对磨中还发生了磨粒磨损。从材料表面脱落的磨粒又压嵌在对磨副间,进一步产生磨损中的犁沟效应。

表3  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  非晶合金的摩擦因数  $\mu$  和磨损率  $\beta$  ( $F=10\text{ N}$ )  
Tab.3 Friction coefficient  $\mu$  and wear rate  $\beta$  of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  amorphous alloy ( $F=10\text{ N}$ )

Parameters	$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$				ZL109
	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.05$	$x=0.09$	
$\mu$	0.082	0.068	0.071	0.076	0.095
$\beta/(\times 10^{-5}\text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	1.62	1.07	1.19	1.42	75.47

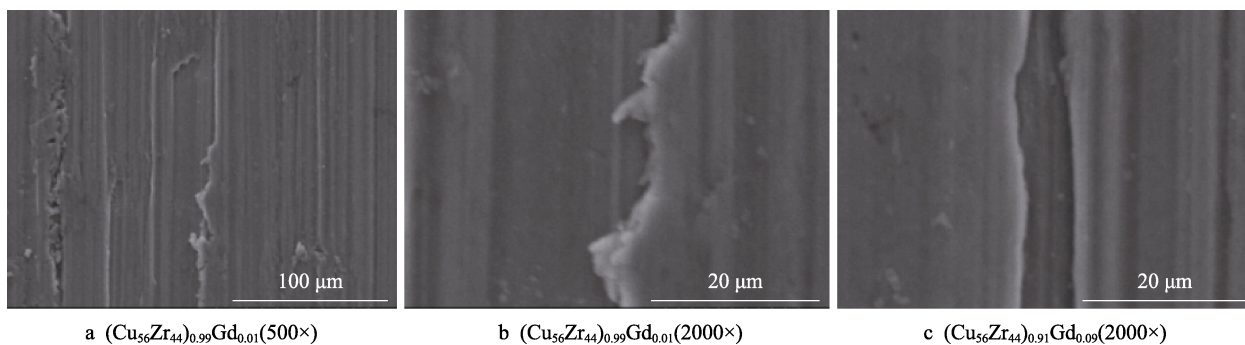


图5 非晶试样的磨痕形貌

Fig.5 Wear scar morphologies of the amorphous alloys

### 3 讨论

在  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  基础组分中掺杂第三组分 Gd,一方面体系组元增多,紊乱度增大,原子间相互竞争作用增强,热稳定性变好,原子迁移、扩散更加困难,熔融合金液在急冷下易于形成非晶组织<sup>[21]</sup>。另一方面, Gd (0.178 nm) 的原子半径大,与 Cu (0.128 nm)、Zr (0.160 nm) 原子半径差分别达到 28.09% 和 10.11%,符合 Inoue A 形成非晶组织中“体系组元原子半径差大于或接近 12% 的原则”<sup>[22-23]</sup>。因此, Gd 掺杂从体系紊乱和原子错配两方面提升了  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  的热稳定性和 GFA。经实验测得的  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  ( $x=1\%$ , 5%, 9%) 非晶试样具有较宽的  $\Delta T_x$  (61~64 K) 和较高的  $T_{\text{rg}}$  (0.653~0.668), 比未掺杂 Gd 的  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  非晶试样的  $\Delta T_x$  (49 K) 和  $T_{\text{rg}}$  (0.644) 大,即 Gd 掺杂增强了体系的热稳定性和 GFA,与理论预期结果吻合。

由规则熔体 Miedems 半经验理论模型可知,非晶形成焓由化学混合焓和拓扑混合焓构成<sup>[24]</sup>,拓扑混合焓由体系原子错配度确定,在  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  中近似相同。对于三组元体系,化学焓可用式(2)表示。

$$\Delta H^{\text{chem}} = \sum_{\substack{M=1 \\ M \neq N}}^3 K_{MN} C_M C_N = 4 \sum_{\substack{M=1 \\ M \neq N}}^3 \Delta H_{MN} C_M C_N \quad (2)$$

式中:  $\Delta H_{MN}$  为组元 M 与 N 间的混合焓;  $K_{MN}$  为第 M、N 组元在三组元系规则熔体中的作用参数,可近似为  $4 \times \Delta H_{MN}$ ;  $C_M$  和  $C_N$  为对应组元的原子数分数。

从而可得  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  化学焓计算式,并把  $\Delta H_{\text{Cu-Zr}} = -23\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{Cu-Gd}} = -22\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{Zr-Gd}} = +9\text{ kJ/mol}$ <sup>[25]</sup> 代入式(2),得式(3)。

$$\Delta H^{\text{chem}} = \Delta H_{\text{Cu-Zr}}^{\text{chem}} + \Delta H_{\text{Cu-Gd}}^{\text{chem}} + \Delta H_{\text{Zr-Gd}}^{\text{chem}} \approx 10.76x^2 + 11.92x - 22.68\text{ kJ/mol} \quad (3)$$

体系平均原子半径  $R_{\text{av}}$  为各组元原子半径  $R_{\text{ai}}$  与其所占原子数分数  $C_i$  之积,由此可得:

$$R_{\text{av}} = \sum C_i \times R_{\text{ai}} \approx 1.43 + 0.35x \quad (4)$$

由式(3)和式(4)计算得  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  的混合焓及平均原子半径,见表4。可见, Gd 掺杂量增加,一方面使  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  体系负混合焓降低,原子间化学交互作用和过冷熔体中各相间竞争减弱,形核不需过大的成分和能量起伏,易于形成晶核,而不利形成非晶组织。热力学上,凡能使体系负混合焓增大的因素,都能促进体系的热稳定性和 GFA<sup>[26]</sup>, Gd 掺杂量增加,体系负混合焓降低,故其 GFA 下降。Gd 掺杂量增加,另一方面使体系平均原子半径增大,过冷熔体黏度降低,熔体中原子跃迁加剧。这有利于过冷熔体形核和晶核长大,不利于非晶组织的形成,故 Gd 掺杂量增加,体系 GFA 减弱。

表4  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  合金的混合焓及平均原子半径  
Tab.4 Mixing enthalpy and average radius of  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$  alloys

	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.05$	$x=0.09$
Enthalpy/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	-23	-22.56	-22.06	-21.52
Radius/nm	0.1430	0.1433	0.1448	0.1462

一般地,合金的 GFA 越强,所形成非晶组织越致密,非晶内部缺陷也越小,对应的力学性能就越好。同时,体系平均原子半径越小,原子堆垛越紧密,结合力越好,抗压能力增强。Gd 掺杂量增加,体系 GFA 减弱和平均原子半径增大,故非晶试样纳米硬度都呈现不同程度的下降。硬度下降,非晶试样的减摩抗磨性减弱。ZL109 铝合金硬度 (119.6 HB)<sup>[27]</sup>又远低于 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$ 非晶试样硬度 (6.82~8.73 GPa),故其在摩擦学实验中的减摩抗磨性能表现不佳。摩擦载荷相同时,ZrO<sub>2</sub>球难以嵌入高硬度对磨面,摩擦副间难以产生粘着。其次,高硬度试样与 ZrO<sub>2</sub>球的接触面小,相互接触的微凸峰少,相互阻碍作用弱。最后,高硬度试样在对磨中的弹塑性变形小,滑移阻碍作用弱。因此,Gd 掺杂量增加, $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$ 非晶试样的抗磨性下降,却远优于 ZL109 铝合金。

## 4 结论

1) Gd 掺杂有效地提升了 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$ 的热稳定性和 GFA,但随着 Gd 掺杂量的增加,体系平均原子半径增大和负混合焓降低,又使体系的热稳定性和 GFA 下降,1%Gd 试样的热稳定性和 GFA 最好。

2) Gd 掺杂使 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$ 纳米硬度提高,减摩抗磨性能变优,但随着 Gd 掺杂量的增加,体系的减摩抗磨性能减弱,1%Gd 试样表现出的减摩抗磨性能最好。

3)  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Gd}_x$ 非晶试样的减摩抗磨性能远优于常用活塞材料 ZL109 铝合金,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参考。

## 参考文献:

- [1] LU B F, KONG L T, LAWS K J, et al. EXAFS and molecular dynamics simulation studies of Cu-Zr metallic glass: Short-to-medium range order and glass forming ability[J]. Materials characterization, 2018, 141: 41-48.
- [2] ZHAO J T, ZHANG J Y, YUAN H Z, et al. Alloying effects on ductility of nanostructured Cu-X (X = Zr and W) thin films[J]. Scripta materialia, 2018, 152: 146-149.
- [3] JIANG Hao-ran, WEI Xian-shun, LU Wen-fei, et al. Design of Cu-Zr-Al and Cu-Zr-Al-Sn bulk amorphous alloys with high glass-forming ability[J]. Journal of non-crystalline solids, 2019, 521: 119531.
- [4] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [5] 孙亚娟, 魏先顺, 黄永江, 等. 稀土 Gd 掺杂对锆基块体非晶合金玻璃形成能力及力学性能的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(2): 243-248.
- [6] SUN Ya-juan, WEI Xian-shun, HUANG Yong-jiang, et al. Effect of Gd addition on the glass forming ability and mechanical properties in a Zr-based bulk amorphous alloy [J]. Acta metallurgica sinica, 2009, 45(2): 243-248.
- [7] GEBERT A, ECKERT J, SCHULTZ L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$  metallic glass[J]. Acta materialia, 1998, 46(15): 5475-5482.
- [8] WANG Wei hua, BIAN P W, ZHANG Yong, et al. Role of addition in formation and properties of Zr-based bulk metallic glasses[J]. Intermetallics, 2002, 10(11-12): 1249-1257.
- [9] 李正坤, 秦鑫冬, 刘丁铭, 等. Y、Gd、La 和 Ce 对 Zr(-Ti)-Cu-Ni-Al 非晶形成能力和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(9): 2755-2760.
- [10] LI Zheng-kun, QIN Xin-dong, LIU Ding-ming, et al. Effect of Y, Gd, La and Ce on the glass forming ability and mechanical properties of Zr(-Ti)-Cu-Ni-Al metallic glasses[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(9): 2755-2760.
- [11] ZHANG G Q, LI X J, SHAO M, et al. Wear behavior of a series of Zr-based bulk metallic glasses[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 475(1-2): 124-127.
- [12] FLEURY E, LEE S M, AHN H S, et al. Tribological properties of bulk metallic glasses[J]. Materials science and engineering: A, 2004, 375-377: 276-279.
- [13] 高涵, 魏先顺, 梁丹丹, 等. 超音速火焰喷涂 Fe 基非晶合金涂层材料的摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 55-63.
- [14] GAO Han, WEI Xian-shun, LIANG Dan-dan, et al. Friction and wear properties of HVAF sprayed Fe-based amorphous alloy coatings[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 55-63.
- [15] 王敏. FeAlCrBSiNb 非晶涂层形成机理和摩擦磨损行为[J]. 航空材料学报, 2016, 36(2): 14-20.
- [16] WANG Min. Forming mechanisms and tribological properties of FeAlCrBSiNb amorphous coating deposited by high velocity arc spaying[J]. Journal of aeronautical materials, 2016, 36(2): 14-20.
- [17] 刘奇, 程江波, 冯源, 等. 不同环境下 AlSiFeMm 非晶纳米晶涂层摩擦磨损行为研究[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 75-83.
- [18] LIU Qi, CHENG Jiang-bo, FENG Yuan, et al. Wear behaviors of as-sprayed AlSiFeMm amorphous/nanocrystalline coating in different environments[J]. Surface technology, 2019, 48(4): 75-83.
- [19] 陈伟荣, 王英敏, 关建兵, 等. Zr 基大块非晶合金的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(1): 14-17.
- [20] CHEN Wei-rong, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing, et al. Friction and wear characteristics of Zr-based bulk metallic glasses[J]. Tribology, 2003, 23(1): 14-17.
- [21] 武晓峰, 张广安, 伍复发. 原位  $\beta$ -Zr 相/Zr 非晶基复合材料的干摩擦滑动磨损行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(4): 1086-1091.
- [22] WU Xiao-feng, ZHANG Guan-gan, WU Fu-fa. Dry sliding wear behavior of *in situ*  $\beta$ -Zr/Zr-based metallic glass matrix composites[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(4): 1086-1091.
- [23] 苏国庆, 郭灵燕, 王晓波, 等. 燃油稀释对柴油机油性能影响规律研究[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(6): 730-736.
- [24] SU Guo-qing, GUO Ling-yan, WANG Xiao-bo, et al. In-

- fluence of fuel dilution on the performance of diesel engine oil[J]. Tribology, 2019, 39(6): 730-736.
- [17] 刘天霞, 胡恩柱, 金涛, 等. 生物质燃油碳烟的组成和结构以及摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(4): 379-386.
- LIU Tian-xia, HU En-zhu, JIN Tao, et al. Composition and structure as well as tribological performance of bio-fuel soot[J]. Tribology, 2014, 34(4): 379-386.
- [18] COSTA H L, SPIKES H A. Impact of ethanol on the formation of antiwear tribofilms from engine lubricants[J]. Tribology international, 2016, 93: 364-376.
- [19] AJAYI O O, LORENZO-MARTIN C, FENSKE G, et al. Bioderived fuel blend dilution of marine engine oil and impact on friction and wear behavior[J]. Journal of tribology, 2016, 138(2): 021603.
- [20] SONG Guang-ling, LIU Ming-hong. Corrosion and electrochemical evaluation of an Al-Si-Cu aluminum alloy in ethanol solutions[J]. Corrosion science, 2013, 72: 73-81.
- [21] 王远, 于晓华, 刘忠, 等. Gd 含量对  $Zr_{48-x}Cu_{45}Al_7Gd_x$  非晶形成能力与力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 140-144.
- WANG Yuan, YU Xiao-hua, LIU Zhong, et al. Effect of gadolinium content on the glass-forming ability and mechanical properties of  $Zr_{48-x}Cu_{45}Al_7Gd_x$  bulk metallic glasses[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(1): 140-144.
- [22] INOUE A, ZHANG Tao, MASUMOTO T. Glass-forming ability of alloys[J]. Journal of non-crystalline solids, 1993, 156-158: 473-480.
- [23] GANGOPADHYAY A K, KELTON K F. Effect of rare-earth atomic radius on the devitrification of Al88RE8Ni4 amorphous alloys[J]. Philosophical magazine A, 2000, 80(5): 1193-1206.
- [24] 徐祖耀, 李麟. 材料热力学[M]. 第 3 版. 北京: 科学出版社, 2005.
- XU Zu-yao, LI Lin. Material thermodynamics[M]. 3rd edition. Beijing: Science Press, 2005.
- [25] WANG W H. Bulk metallic glasses with functional physical properties[J]. Advanced materials, 2009, 21(45): 4524-4544.
- [26] JIANG Ding-bang, PAN Qing-lin, HUANG Zhi-qi, et al. Microstructural evolution of 2026 aluminum alloy during homogenization[J]. Journal of central south university, 2018, 25(3): 490-498.
- [27] 谢长钊, 王振生, 彭真, 等. 活塞用 Cu 和 Ni 增强型铝合金的组织与性能[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2017, 32(2): 35-39.
- XIE Chang-zhao, WANG Zhen-sheng, PENG Zhen, et al. Microstructure and properties of Cu and Ni reinforced aluminum alloys for piston[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (natural science edition), 2017, 32(2): 35-39.

(上接第 253 页)

- [19] 陈傲, 王书文, 蒋春燕. 激光表面织构对铸铁摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(9): 163-169.
- CHEN Ao, WANG Shu-wen, JIANG Chun-yan. Effect of laser surface texturing on frictional and wear performance of cast iron[J]. Surface technology, 2016, 45(9): 163-169.
- [20] DING H H, SU C R, WANG W J, et al. Investigation on the rolling wear and damage properties of laser discrete quenched rail material with different quenching shapes and patterns[J]. Surface and coatings technology, 2019, 378: 124991.
- [21] 苏超然, 吕长乐, 师陆冰, 等. 激光离散淬火对球墨铸铁磨损与损伤性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 85-90.
- SU Chao-ran, LYU Chang-le, SHI Lu-bing, et al. Effect of laser dispersed quenching on wear and damage property of ductile iron[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 85-90.
- [22] 华希俊, 郝静文, 王蓉, 等. 泥浆泵高铬铸铁材料激光淬火技术及其摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 215-220.
- HUA Xi-jun, HAO Jing-wen, WANG Rong, et al. Laser quenching technology and friction & wear properties of mud pump high chromium iron material[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 215-220.
- [23] 郭火明, 王文健, 刘腾飞, 等. 激光相变硬化处理对轮轨钢磨损性能影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(5): 165-170.
- GUO Huo-ming, WANG Wen-jian, LIU Teng-fei, et al. Effect of laser transformation hardening treatment on wear properties of wheel/rail steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(5): 165-170.
- [24] 何成刚. 车轮材料摩擦疲劳损伤机理及微观组织演变行为研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- HE Cheng-gang. Study on tribo-fatigue damage mechanical and microstructure evolution behaviors of wheel materials[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [25] ZHENG Yin-lan, HU Qian-wu, ZENG Xiao-yan. Study on the friction and wear behavior of laser surface strengthened railway steel[C]//International congress on applications of lasers & electro-optics. Miami, Florida: Laser Institute of America, 2013.
- [26] 刘吉华, 周桂源, 陈水友, 等. 车轮显微组织对车轮摩擦学性能的影响[J]. 润滑与密封, 2016, 41(12): 31-36.
- LIU Ji-hua, ZHOU Gui-yuan, CHEN Shui-you, et al. Effect of wheel material microstructure on its tribological behaviors[J]. Lubrication engineering, 2016, 41(12): 31-36.
- [27] 孙传喜. 轮轨型面匹配分析及机车车轮剥离的试验研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2018.
- SUN Chuan-xi. Analysis on wheel/rail profiles matching and experimental research of locomotives' wheels spalling[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2018.
- [28] ZHOU Qing, HAN Wei-chao, DU Yin, et al. Enhancing fatigue wear resistance of a bulk metallic glass via introducing phase separation: A micro-impact test analysis[J]. Wear, 2019, 436-437: 203037.
- [29] 孙珊珊. 激光相变硬化对亚共析钢接触疲劳的影响[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- SUN Shan-shan. The influence of laser hardening on contact fatigue of hypoeutectoid steel[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016.