



三元Cu-Zr-Ce合金的快速凝固组织调控与高温氧化机理研究

谭力, 胡亮, 糜晓磊, 武博文, 魏炳波*

西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072

* E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2025-01-03; 接受日期: 2025-02-21; 网络版发表日期: 2025-04-15

国家重点研发计划(编号: 2021YFA0716301)、国家自然科学基金(批准号: 52088101, 52171047)和陕西省重点研发计划(编号: 2023JCJQ30)资助项目

摘要 采用自由落体和单辊急冷技术研究了液态 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 合金的亚稳相分离和非晶形成规律. 自由落体条件下, 当冷却速率低于 $6.8 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ 时, 液滴凝固组织由 Cu_2Ce 和 CuZr 相组成. 一旦冷却速率超过该临界值, 合金熔体将发生亚稳液相分离, 其凝固组织由球状 Cu_2Ce 相和 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{37}\text{Ce}_7$ 非晶相组成. 单辊急冷条件下, 冷却速率随着辊速的升高由 $8.7 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$ 增加至 $2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$, 液相分离形成的 Cu_2Ce 相尺寸由 $0.75 \mu\text{m}$ 减小至 $0.14 \mu\text{m}$, 当冷却速率达到 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时实现完全非晶凝固. 在高温氧化过程中 Cu_2Ce 相使合金条带表面形成完整且致密的富Cu氧化物, 阻碍了O元素向内部扩散, 有利于合金抗氧化性能的提高.

关键词 快速凝固, 非晶合金, 组织调控, 氧化机理

1 引言

Cu-Zr基非晶合金具备材料成本低、屈服强度高和断裂韧性高等优点, 在航空航天和新能源等领域具有广阔应用前景^[1-6]. 但二元Cu-Zr合金难以形成大体积的非晶, 通常需要添加第三组元(如Al, Ti, Si和稀土元素等)以增强其非晶形成能力^[7-10]. 稀土元素特殊的电子结构使其表现出独特的物理化学性质. 一方面, 在合金中添加稀土可以净化合金熔体, 减少异质形核^[11,12]. 另一方面, 稀土可以增大原子尺寸差, 使得原子长程重排更加困难, 抑制晶体生长^[13-16]. 研究发现, 在低纯度 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金中加入如Y, Sc, Lu等稀土元

素可以与氧成立方倍半氧化物^[17], 从而实现合金熔体脱氧净化, 使含氧量较高的 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 非晶合金的临界尺寸从3 mm提升至8 mm. 此外, 稀土元素的添加可以提高 $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{45}\text{Al}_8$ 合金过冷液体的稳定性, 过冷液相区宽度 ΔT 增大了20 K, 约化玻璃转变温度(T_{rg})和 γ 值显著增加, 塑性应变提高了4.6%^[18]. 然而, 在实际应用中, 稀土与氧的强亲和力导致非晶合金的抗氧化性能降低, 研究表明, 纳米尺度晶体结构引入大量晶界, 增加合金内部的结构边界, 有助于Al或Cr元素向外扩散, 促进合金表面连续氧化层的形成^[19], 利用液-液相分离过程, 基于稳态或亚稳态液-液相分离合金, 可以原位生成晶态相以球晶粒子弥散分布的非晶合金复合材

引用格式: 谭力, 胡亮, 糜晓磊, 等. 三元Cu-Zr-Ce合金的快速凝固组织调控与高温氧化机理研究. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 849–861
Tan L., Hu L., Mi X L., et al. Rapid solidification microstructure modulation and high temperature oxidation mechanism of ternary Cu-Zr-Ce alloy (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 849–861, doi: [10.1360/SST-2025-0002](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0002)

料. 纳米尺度晶体的引入被认为是改善非晶合金抗氧化性能的有效途径.

本文选取 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 合金为研究对象, 采用自由落体^[20,21]和单辊急冷快速凝固技术研究了不同冷却速率条件下合金凝固组织的演变规律, 揭示了微观结构与抗氧化性能之间的联系.

2 实验方法

三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 合金由高纯Cu(99.99 wt%), Zr(99.99 wt%)和Ce(99.95 wt%)在超高真空电弧炉内熔炼而成, 每个样品质量约为2 g. 自由落体实验中, 将质量约为2 g的母合金置于底部开有 ϕ 0.5 mm小孔的 ϕ 15 mm $\times$ 140 mm石英试管中. 再将试管置于仪器顶部, 抽真空至 3×10^{-4} Pa后充入高纯He(99.999%)和高纯Ar(99.999%)气. 采用高频感应加热设备将母合金加热至熔点以上约150 K, 然后向试管中吹入高压Ar气, 使合金熔体从试管底部小孔内喷出, 分散为不同直径的液滴, 在自由落体过程中快速凝固.

在单辊急冷快速凝固实验中, 将母合金放入底部开有 ϕ 1.5 mm小孔的 ϕ 15 mm $\times$ 140 mm石英管中, 将试管固定在铜辊上方, 调节样品高度使样品处于电磁感应线圈的中部. 将仪器腔体真空度抽至 3×10^{-4} Pa后, 反充高纯Ar气. 通过高频感应线圈将母合金加热熔化, 保持150 K过热温度3 s后, 使用高压惰性气体将熔体喷射至高速旋转的铜辊表面, 铜辊表面线速度为10, 20, 30和40 m s^{-1} . 采用热重(TG)和差示扫描量热(DSC)

复合的Netzsch STA 449F5同步热分析仪研究合金条带的氧化过程, 实验的气氛为 O_2/N_2 混合气, 体积比为21:79, 气体流速为 $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 加热速率为 20 K min^{-1} .

实验结束后, 采用FEI Verios G4扫描电子显微镜和Oxford INCA Energy 3000型能谱仪研究合金的微观组织形态和微区溶质分布. 选用布鲁克D8 DISCOVER A25 X射线衍射仪进行相组成分析, 扫描范围为 $30^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 3° min^{-1} . 使用Netzsch DSC 404C差示扫描量热仪在 10 K min^{-1} 的加热速率下测量合金的玻璃化转变温度和液相线温度等特征参量.

3 结果分析与讨论

3.1 落管中合金液滴快速凝固

图1(a)为Zr-Ce相图^[22], 三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 合金中Zr与Ce元素的比例处于二元液态不混溶区域内. 图1(b)为合金各组元间的混合焓, Zr与Ce元素的混合焓为正^[23], 在凝固过程中, Zr和Ce原子相互排斥.

图2(a)是三元Cu-Zr-Ce合金计算相图中富Cu角液相面投影, 该相图是基于Pandata软件的计算结果. $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 合金的成分点位于图中红色标记位置. 采用DSC对近平衡凝固条件下的母合金进行热分析, 加热和冷却速率均为 20 K min^{-1} , 热分析曲线如图2(b)所示. 可以看出, 三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 合金的液相线温度为1195 K. 图2(c)为该合金平衡凝固组织, 主要由三个晶体相构成. 图2(d)为合金凝固组织的X射线衍射图谱, 这三个晶体相分别为 Cu_2Ce , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和

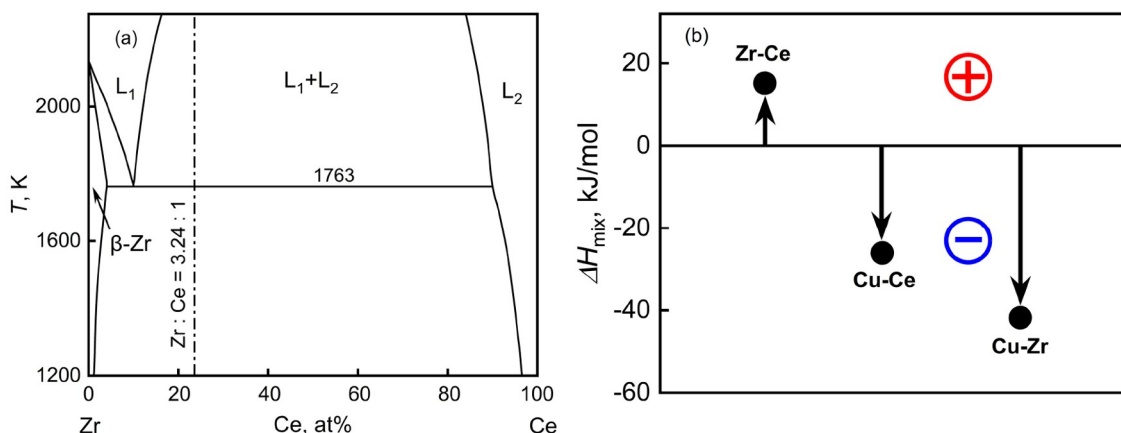


图1 (网络版彩图)三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ 合金的热力学性质. (a) Zr-Ce二元相图^[23]; (b) 三组元之间的混合焓

Figure 1 (Color online) Thermodynamic properties of ternary $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ alloy. (a) Ce-Zr phase diagram ^[23]; (b) mixing enthalpy between elements.

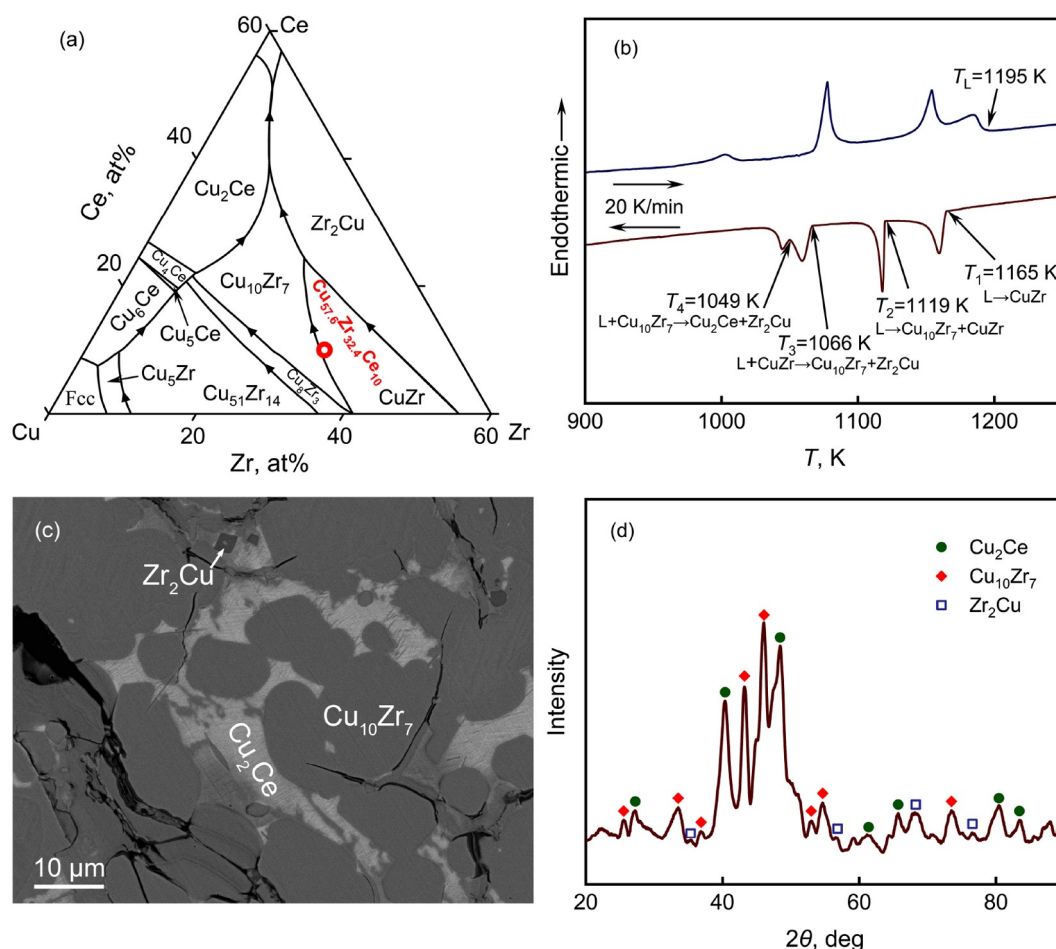


图2 (网络版彩图)平衡凝固条件下 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ 合金的相变特征与相组成。(a) 成分点在相图中的位置; (b) DSC曲线; (c) 合金微观组织; (d) XRD图谱

Figure 2 (Color online) Phase transition and constitution feature of $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ alloy under equilibrium condition. (a) Alloy composition located in ternary phase diagram; (b) DSC analysis; (c) microstructural morphology of alloy; (d) XRD pattern.

Zr_2Cu 相。合金熔体在冷却过程中存在4个放热峰, 1165 K时初生相 CuZr 从液相中析出, 1119 K处的放热峰对应 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和 CuZr 两相共晶的形成。随后, 1066 K时合金熔体发生包共晶反应形成 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和 Zr_2Cu 相, 1049 K时剩余液相凝固成 Cu_2Ce 和 Zr_2Cu 相。

图3是自由落体条件下三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ (at%)合金的快速凝固组织。合金凝固组织由灰色 Cu_2Ce 相和黑色 CuZr 相组成。如图3(a)所示, 当合金液滴的直径为1066 μm 时, CuZr 相率先在过冷熔体中生长, Cu_2Ce 相分布在 CuZr 相之间。当液滴直径减小到705 μm 时, 凝固组织没有明显变化, 但 Cu_2Ce 相尺寸增大。当液滴直径为143 μm , 冷却速率达到 $6.8 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ 时, 过冷熔体发生亚稳液相分离, Cu_2Ce 相保持着液相分离时的状

态直到凝固, 周围形成成分为 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{37}\text{Ce}_7$ 的非晶相。在近平衡凝固条件下, 初生 CuZr 相会反应成为其他相, 而在快速凝固条件下, 初生 CuZr 相最终会保留下来。

在自由落体实验中, 熔融状态的合金被分散成直径为90~1066 μm 的液滴, 由于其冷却时间较短, 直接测量冷却速率非常困难。因此, 采用牛顿冷却模型^[24-26]计算合金液滴的冷却速率 R_c 。而过冷度 ΔT 可以通过Lee和Ahn^[27]提出的模型计算, 使用的物理参数列于表1。随着液滴直径 D 的减小, 合金液滴冷却速率不断增大。如图4(a)所示, 液滴的初始冷却速率 R_c 与液滴直径 D 的关系可以表示为

$$R_c = 4.0 \times 10^5 D^{-0.86}. \quad (1)$$

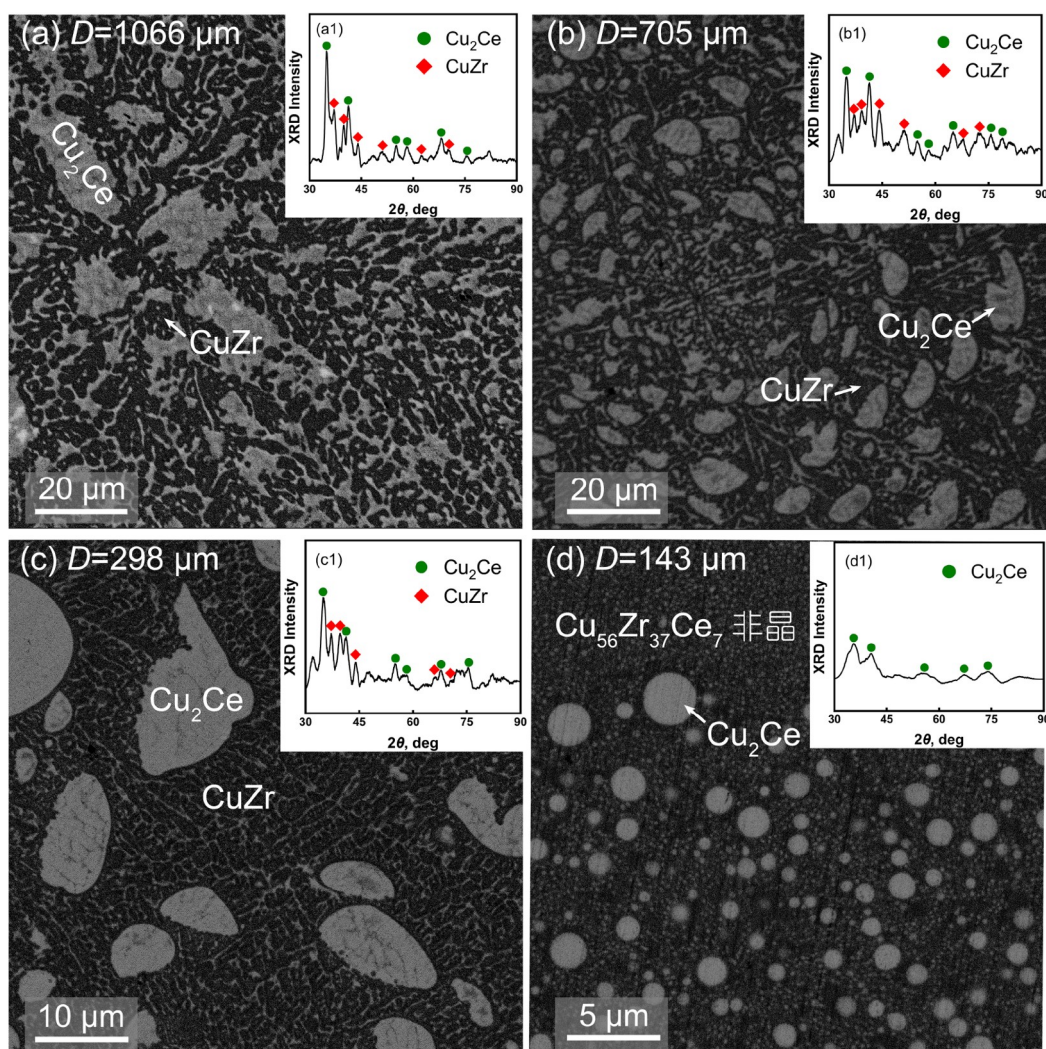


图3 (网络版彩图)不同直径 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ 合金液滴的快速凝固组织和XRD图谱. (a) $D = 1066 \mu\text{m}$; (b) $D = 705 \mu\text{m}$; (c) $D = 298 \mu\text{m}$; (d) $D = 143 \mu\text{m}$

Figure 3 (Color online). Solidified microstructures and XRD pattern of $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ alloy with different droplet diameters. (a) $D = 1066 \mu\text{m}$; (b) $D = 705 \mu\text{m}$; (c) $D = 298 \mu\text{m}$; (d) $D = 143 \mu\text{m}$.

液滴直径的减小可以减少异质形核, 提高合金液滴在凝固过程中的过冷度. 如图4(b)所示, 液滴的过冷度 ΔT 和液滴直径 D 的关系满足

$$\Delta T = 6.2 \times 10^3 D^{-0.67}. \quad (2)$$

当液滴直径由 $1066 \mu\text{m}$ 减小至 $90 \mu\text{m}$ 时, 合金的冷却速率由 $9.0 \times 10^2 \text{ K s}^{-1}$ 增加到 $7.9 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$, 过冷度从 46 K 提高到 286 K .

通过图像处理软件ImagePro对不同直径液滴的快速凝固组织进行统计, 结果如图5(a)所示. Cu_2Ce 相的

体积分数 $f_{\text{Cu}_2\text{Ce}}$ 随液滴直径的减小而逐渐降低. 液滴直径为 $1066 \mu\text{m}$ 时, Cu_2Ce 相的组织非常细密, Cu_2Ce 相的体积分数最大为 45.3% ; 随着直径的减小, 大块的 Cu_2Ce 相开始出现, 体积分数降低; 当直径为 $143 \mu\text{m}$ 时, 合金熔体在冷却过程中发生亚稳液相分离, 形成成分为 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{37}\text{Ce}_7$ 的非晶相, 由于元素守恒, Cu_2Ce 相的体积分数相应减小. 对不同直径合金液滴中的 Cu_2Ce 相进行能谱分析, 结果如图5(b)所示, 随着冷速增加, Cu_2Ce 相晶粒尺寸逐渐减小, Zr元素的含量不断增加, Ce元素含量不断减小, 当液滴直径小于 $143 \mu\text{m}$

表 1 理论计算所用热物性参数

Table 1 Physical parameters used for calculations

物理量	数值
熔体的热导率 λ_L ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	23.43
固体的热导率 λ_s ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	28.36
熔体比热 C_L ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	429.03
固体比热 C_S ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	338.52
表面辐射系数 e_h	0.39
辊轮导热率 λ_w ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	397
辊轮密度 ρ_w (kg m^{-3})	8.96×10^3
辊轮比热 C_w ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	22.7
辊轮半径 r (m)	0.11

时, Ce元素含量急剧降低. 由于 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{37}\text{Ce}_7$ 非晶相的形成, Cu_2Ce 相中Ce的含量也会减小.

3.2 急冷条件下液相分离与非晶形成

图6(a)为 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 非晶合金的DSC加热曲线, 通过曲线可以获得非晶合金的特征温度, 包括玻璃化转变温度 T_g , 晶化温度 T_x 和液相线温度 T_L . 合金在642 K时发生玻璃化转变, 升温至698 K时开始晶化, 其过冷液相区 ΔT 为56 K. 而二元 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶合金的过冷液相区仅为47 K^[28], 这表明Ce的加入使其具有更强的热稳定性. 根据熔化曲线可知, 合金的液相线温度为1195 K. 通过以上特征温度可以获得表征合金非晶形

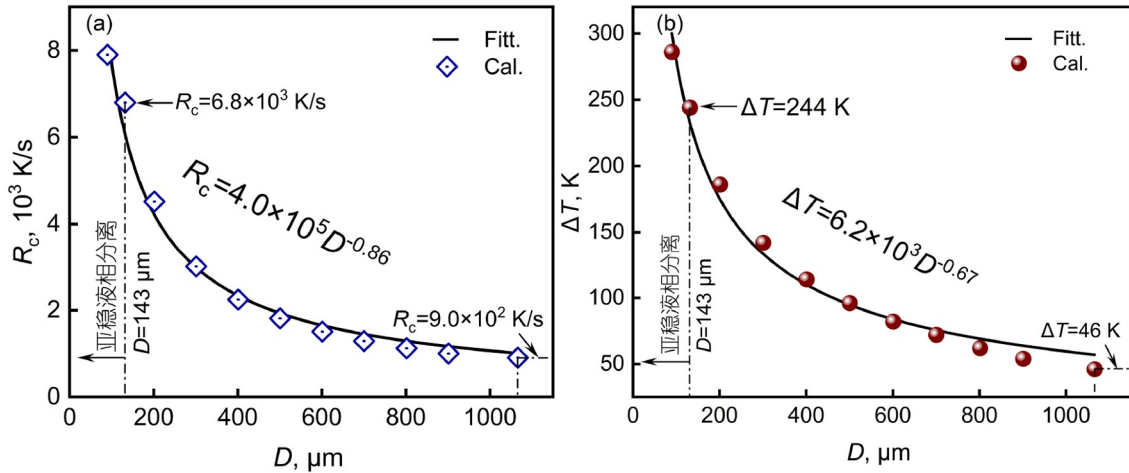
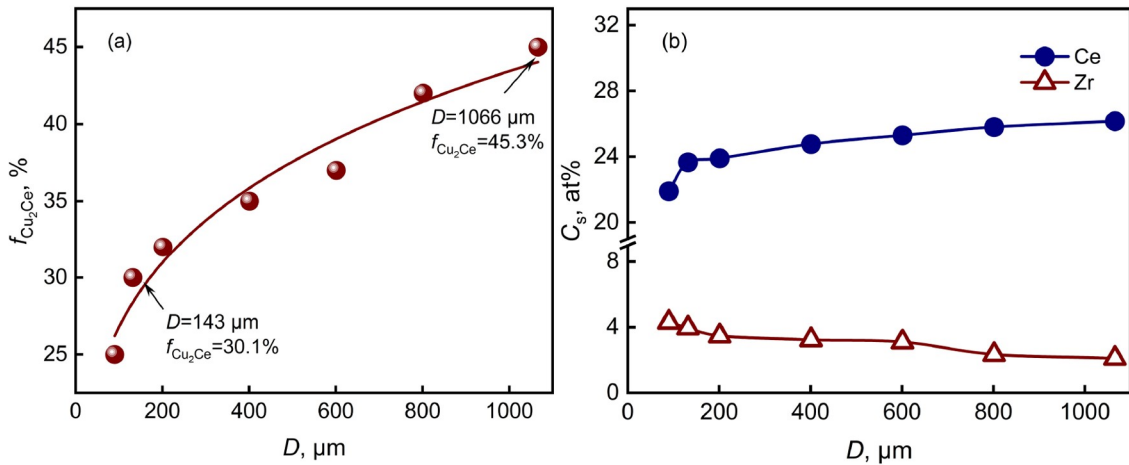


图 4 (网络版彩图)落管中合金液滴温度随直径的变化规律. (a) 冷却速率; (b) 过冷度

Figure 4 (Color online) Calculated temperature variation of liquid alloy versus droplet diameter. (a) Cooling rate; (b) liquid undercooling.

图 5 (网络版彩图)落管合金液滴中 Cu_2Ce 相组织特征随直径的变化规律. (a) 体积分数; (b) 溶质含量Figure 5 (Color online) Cu_2Ce phase feature versus droplet diameter. (a) Volume fraction; (b) solute content.

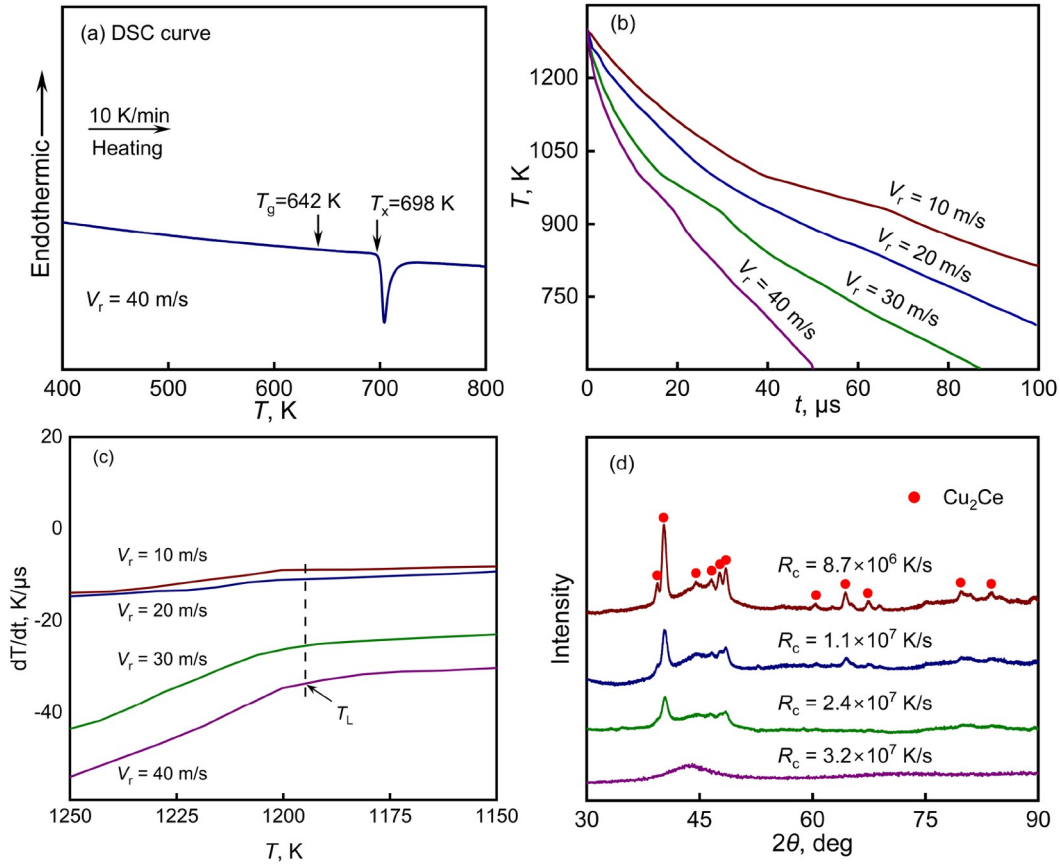


图6 (网络版彩图)三元Cu_{57.6}Zr_{32.4}Ce₁₀合金条带的传热特征与相组成. (a) DSC加热曲线; (b) 冷却曲线; (c) 冷却速率; (d) XRD图谱

Figure 6 (Color online) Heat transfer characteristics and phase constitutions of Cu_{57.6}Zr_{32.4}Ce₁₀ alloy ribbons. (a) DSC heating curve; (b) cooling curves; (c) cooling rates; (d) XRD patterns.

成能力的 γ 参数($\gamma = T_x/(T_g + T_L)$), 其值为0.36, 说明合金具备较好的非晶形成能力.

液态合金在高冷速和深过冷条件下发生非平衡凝固, 材料的结构和微观组织形貌相较于平衡凝固会产生显著差异. 因而, 研究合金熔体凝固过程中的传热规律对于深入分析凝固组织演变有重要意义. 在急冷快速凝固过程中, 合金熔体的流动满足Navier-Stokes方程:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = \eta(T) \nabla^2 V, \quad (3)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \eta(T) \nabla^2 U, \quad (4)$$

式中, $\eta(T)$ 为合金熔体的动力学黏度, U 和 V 分别为 y 和 x 方向上的分速度, g 为重力加速度. 根据质量守恒, 合金

熔体满足连续性方程:

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (5)$$

同时, 熔体和固体热传导满足

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (7)$$

根据式(3)~(7)计算了不同辊速下合金条带的温度 T 随时间 t 的变化关系, 计算过程采用表观热容法计入合金的结晶潜热对传热过程的影响, 涉及的热物性参数列于表1, 结果如图6(b)所示. 由于铜辊快速吸热, 合金熔体的温度急剧下降并发生快速凝固. 为了更直观分析合金的降温过程, 将温度曲线作一阶微分处理,

得到图6(c)所示的合金冷却速率. 随着辊速的增加, 合金条带的冷却速率不断增大. 当辊速为 10 m s^{-1} 时, 合金条带厚度为 $96 \mu\text{m}$, 其冷却速率为 $8.7 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$. 当辊速增加至 40 m s^{-1} 时, 条带厚度减小至 $14 \mu\text{m}$, 对应的冷却速率显著提升至 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$. 不同冷却速率下合金条带的相组成如图6(d)所示. 当冷却速率大于 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, 液态合金直接形成了非晶. 随着冷却速率减小, 凝固组织中开始出现 Cu_2Ce 晶体相, 且冷却速率越小, 晶体峰越明显.

图7为不同冷却速率下合金熔体的快速凝固微观组织形貌. 急冷快速凝固条件下, 熔体冷却主要是通过辊面和自由面快速导热, 导致条带两侧形成非晶组织, 而中间区域冷却速率较小, 形成了少量的晶体相. 当冷却速率 R_c 小于 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, 合金条带自由面和辊面两侧均为非晶组织, 中间区域由弥散分布的灰白色 Cu_2Ce 相和深灰色非晶基体组成, 且越靠近中心位置, Cu_2Ce 相晶粒尺寸越大. 随着冷却速率的增大, 晶体相体积分数减小. 当冷却速率 R_c 达到 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, 样品具有完全非晶组织.

通过建立二维有限元传热模型, 利用COMSOL多物理场模拟软件对熔体急冷过程进行模拟. 图8(a)为有限元法模拟合金熔体内部的温度分布. 在熔体接触铜辊的 $0.06 \mu\text{s}$ 时刻, $96 \mu\text{m}$ 厚度条带的中心区域温度相对较高, 急冷面和自由面侧的温度较低. 图8(b)为 $0.06 \mu\text{s}$ 时刻合金条带纵向的温度分布, 中心区域最高温度为 1014 K , 而急冷面的温度为 505 K , 远低于合金的固相线温度. 图8(c)为合金条带在 $0.06 \mu\text{s}$ 时距辊面 $20, 48$ 和 $76 \mu\text{m}$ 处熔体的温度曲线, 中心区域的温度下降最慢, 维持液相的时间最长, 而急冷面的温度下降最快, 最先凝固. 在 Cu-Zr-Ce 体系中, Zr 和 Ce 两个组元间的混合热为正值, Zr 和 Ce 原子相互排斥, 合金熔体在冷却过程中会发生亚稳液相分离, 形成含有 Cu 元素的富 Zr 与富 Ce 液相. 其中含量较少的 Ce-Cu 液相首先凝固形成球状晶体相. 合金熔体中心区域维持液相的时间最长, Ce-Cu 液相有充分时间进行碰撞凝并, 因而形成的晶体相直径较大, 而急冷面与自由面的凝固时间较短, 冷却速率大, 形成的 Cu_2Ce 晶体相直径较小. 图8(d)为不同冷却速率下不同厚度合金条带中心点的冷却曲

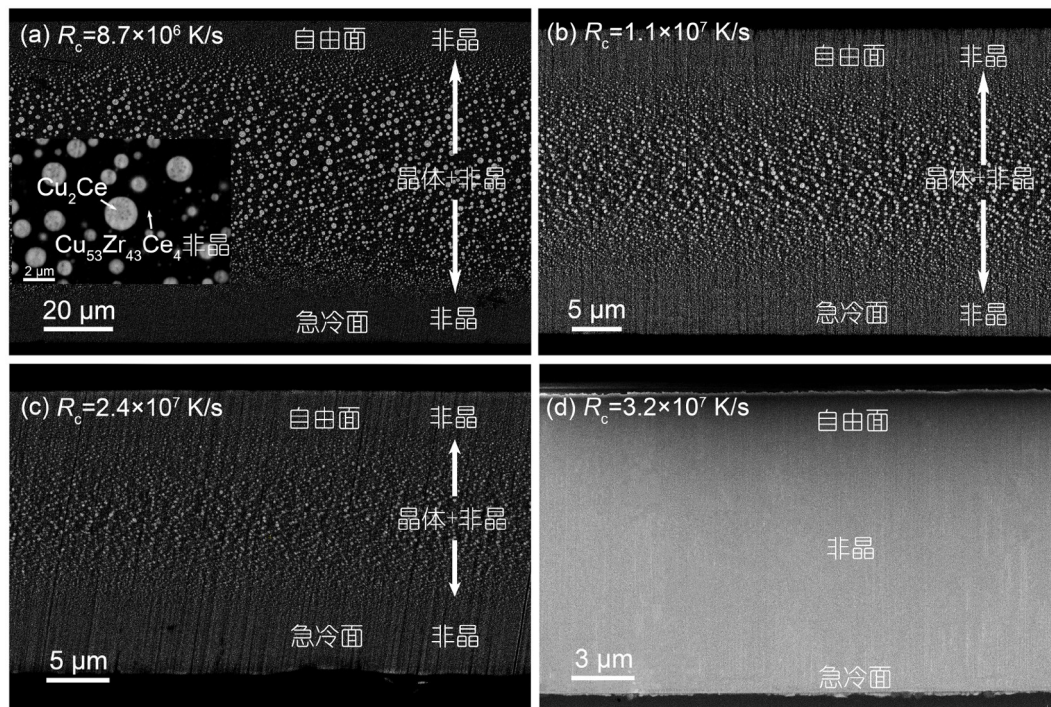


图7 三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ 合金快速凝固组织随冷速变化特征. (a) $R_c = 8.7 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$; (b) $R_c = 1.1 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (c) $R_c = 2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (d) $R_c = 3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$.

Figure 7 Rapid solidification microstructures of ternary $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ alloy versus cooling rate. (a) $R_c = 8.7 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$; (b) $R_c = 1.1 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (c) $R_c = 2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (d) $R_c = 3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$.

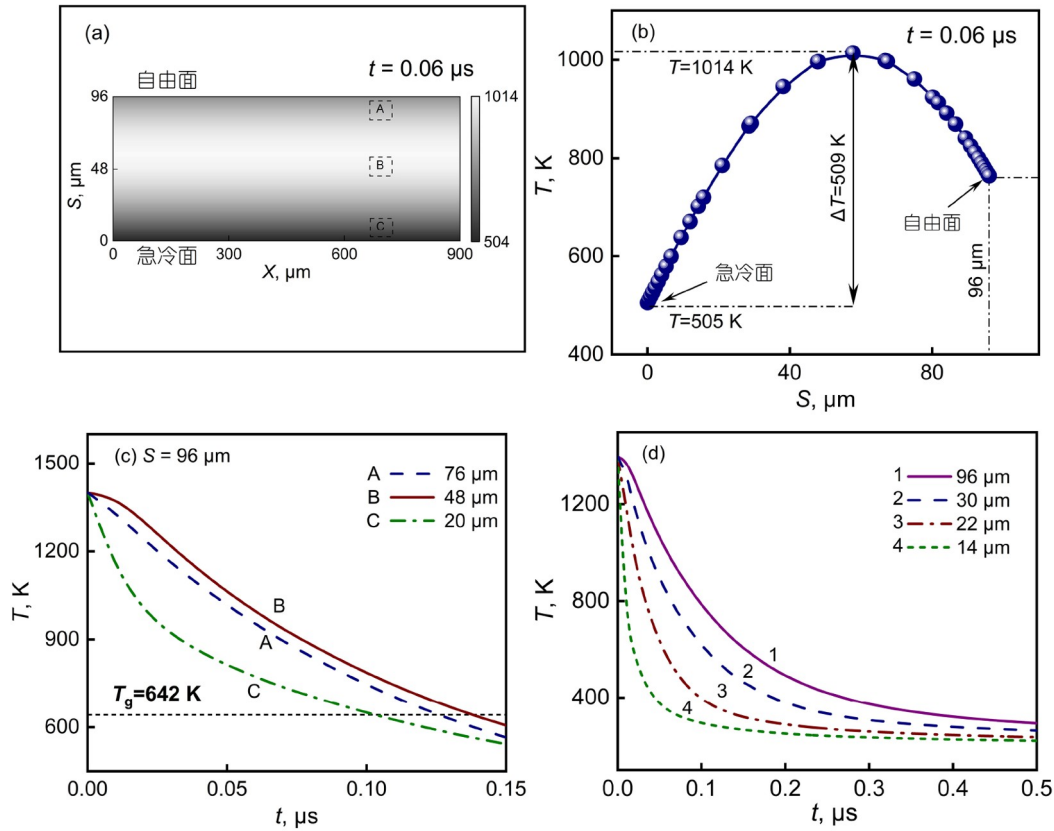


图 8 (网络版彩图)三元Cu_{57.6}Zr_{32.4}Ce₁₀合金熔体急冷快速凝固过程的传热分析. (a) 截面温度分布; (b) 沿厚度方向温度分布; (c) 不同位置处冷却曲线; (d) 不同厚度条带中心点冷却曲线

Figure 8 (Color online) Heat transfer characteristics of Cu_{57.6}Zr_{32.4}Ce₁₀ alloy during rapid quenching. (a) Temperature distribution in cross section; (b) vertical temperature profile; (c) cooling rate curves at different positions; (d) central cooling curves versus ribbon thickness.

线, 随着合金条带厚度减小, 中心区域维持液相的时间变短, Cu₂Ce晶体相直径减小, 最终熔体凝固形成完全的非晶组织.

合金中的Cu₂Ce相的直径大小与冷却速率密切相关, 实验统计了不同冷速下Cu₂Ce相的直径分布规律, 结果如图9(a)~(c)所示. 凝固组织中Cu₂Ce相尺寸的分布都呈现为高斯分布. 随着冷却速率的增加, 晶体相直径分布更为集中. 对于 $R_c = 8.7 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$ 的合金, Cu₂Ce相直径集中于0.2~2.0 μm之间, 平均直径为0.75 μm, 当 $R_c = 3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, Cu₂Ce相直径仅分布在0.2~0.5 μm之间, 平均直径显著降低为0.14 μm, 根据图9(d), 平均晶粒 $\bar{d}$ 和冷却速率 R_c 之间满足

$$\bar{d} = 0.05 + 33.81 \exp(-4.5 \times 10^{-7} R_c). \quad (8)$$

当冷却速率超过 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, 液相分离被抑

制, 液态金属快速凝固直接形成非晶合金. 为了定量描述冷却速率与非晶相的体积分数的相关性, 图10(a)对合金两侧非晶宽度进行了统计, 其中约化宽度 δ_a 被定义为合金两侧非晶层宽度与条带厚度之比. 随着冷却速率的增大, 急冷面和自由面的非晶层宽度均会增大, 但变化趋势逐渐趋缓. 同时, 急冷面的非晶层宽度始终大于自由面宽度, 这是由于铜辊的导热系数明显大于保护气体造成的. 图10(b)为非晶相的体积分数随冷却速率的变化关系. 非晶相体积分数随冷速的增大而增大, 满足以下关系:

$$f_a = 97.2 - 3.9 \times 10^3 \exp(-4.7 \times 10^{-7} R_c). \quad (9)$$

当冷却速率 R_c 为 $4.9 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$ 时, 非晶相的体积分数为33.4%, 而 R_c 提升至 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, 非晶相体积分增加了66.6%.

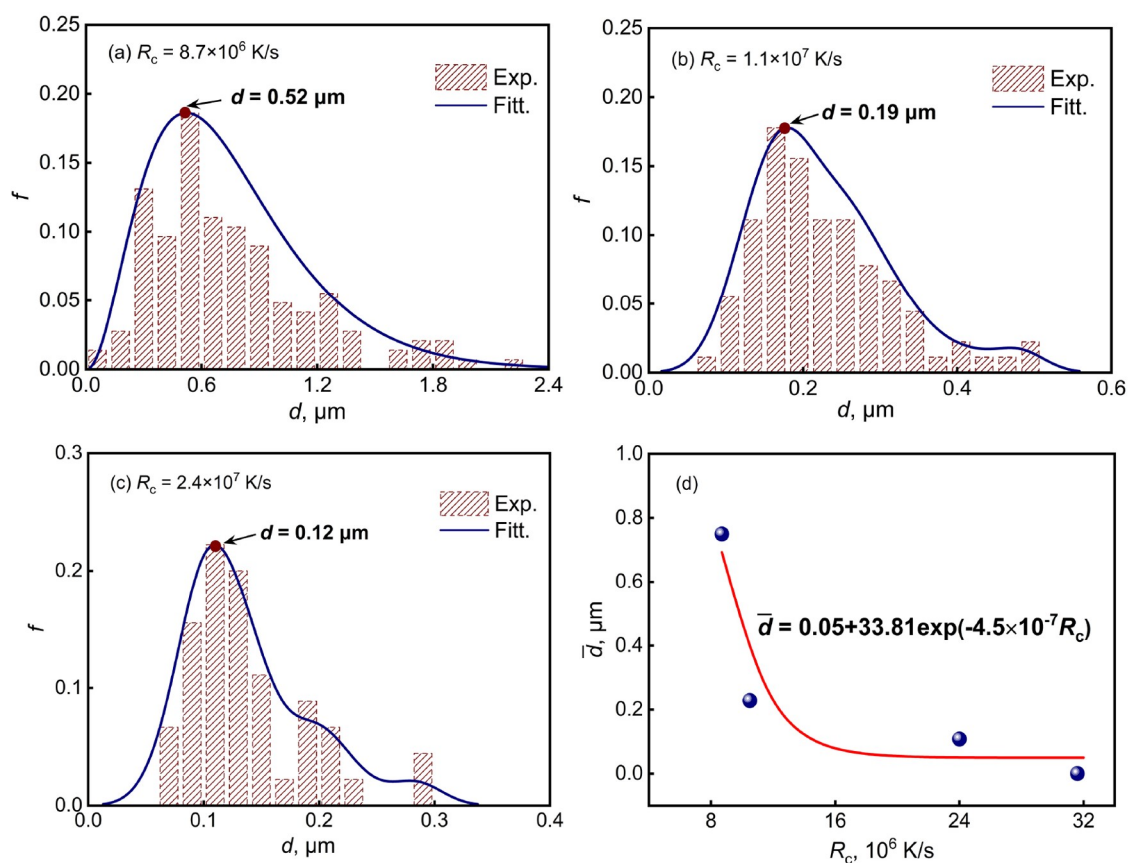


图 9 (网络版彩图)三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ 合金条带中 Cu_2Ce 相尺寸分布特征随冷却速率的变化. (a) $R_c = 8.7 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$; (b) $R_c = 1.1 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (c) $R_c = 2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (d) 晶粒尺寸

Figure 9 (Color online) The size distribution of Cu_2Ce phase in $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ alloy versus cooling rates. (a) $R_c = 8.7 \times 10^6 \text{ K s}^{-1}$; (b) $R_c = 1.1 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (c) $R_c = 2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$; (d) average diameter.

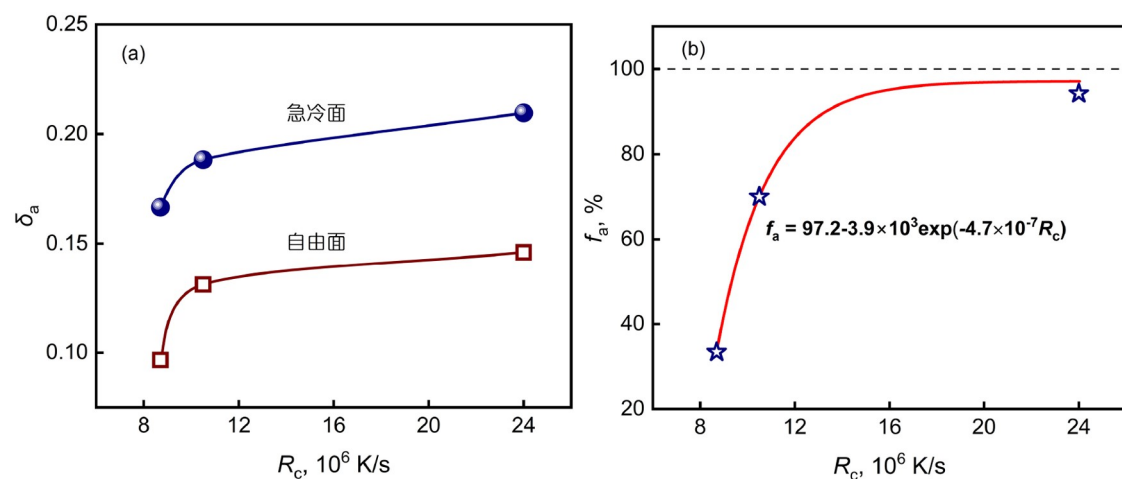


图 10 (网络版彩图)非晶层厚度和非晶体积分数与冷却速率的关系. (a) 非晶层厚度; (b) 非晶体积分数

Figure 10 (Color online) Thickness of amorphous zone and volume fraction versus cooling rates. (a) Thickness of amorphous zone; (b) volume fraction of amorphous phase.

3.3 快速凝固合金的高温氧化机理

将不同冷却速率下凝固的样品在 20 K min^{-1} 的加热速率下加热至 1300 K , 图11(a) 为样品随温度升高的氧化增重曲线, 不同冷却速率下均表现出相似的增长趋势. 当温度 T 低于 600 K 时, 样品随温度变化的质量增加较小. 而当温度高于 600 K 时, 开始接近非晶的玻璃化转变温度, 温度达到 698 K 时, 非晶开始晶化, 原子发生重排, 此时样品发生剧烈氧化, 质量开始迅速增加. 氧化饱和时, 如图7所示的四种具有不同凝固组织的样品分别增重了 30.1% , 29.0% , 28.4% 和 24.3% . 此外, 采用TG拐点法^[29]测定合金的燃点 T_f , 随着冷速的减小, 晶体相体积分数上升, 合金的 T_f 增大, 分别为 637 , 659 , 724 和 800 K .

由图11(b)合金氧化增重速率随温度变化的曲线可知, 当温度 T 低于 550 K 时, 具有不同凝固组织的样品的氧化增重速率均保持在 $0.002\%/s$. 随着温度的升高, 图7(d)所示的完全非晶态样品的氧化速率在 700 K 时达到峰值($0.21\%/s$), 而其他三种情况下氧化增重速率峰值仅为 $0.13\%/s$, 分别出现在 725 , 837 和 897 K . 相较于图7(a)~(c)中具有晶体组织的情况, 完全非晶态样品的剧烈氧化发生在更低的温度, 表明其具有更高的温度敏感性. 这是由于当温度高于晶化温度时, 原子发生重排, O原子迁移速度增加, 导致完全非晶态样品的氧化速率明显高于具有晶体组织的样品.

为进一步揭示合金的氧化机理, 我们对氧化产物进行了分析. 图12为 $R_c = 8.7 \times 10^6$ 和 $3.2 \times 10^7\text{ K s}^{-1}$ 的样品升温至低于固相线温度 10 K 以下的氧化产物截面

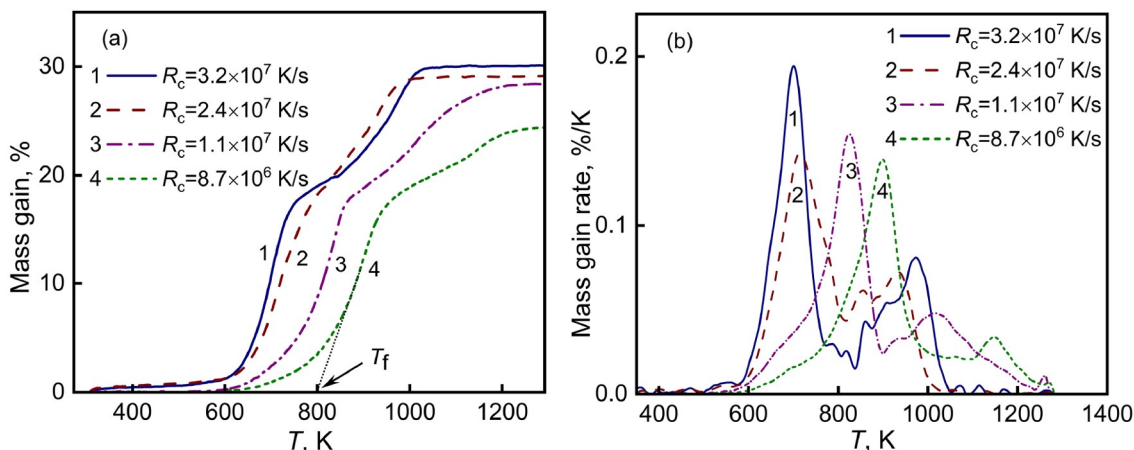


图 11 (网络版彩图)快速凝固三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ 合金的高温氧化规律. (a) 氧化增重曲线; (b) 氧化速率曲线

Figure 11 (Color online) High temperature oxidation characteristics of ternary $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}$ alloy after rapid solidification. (a) Mass gain curves; (b) mass gain rate curves.

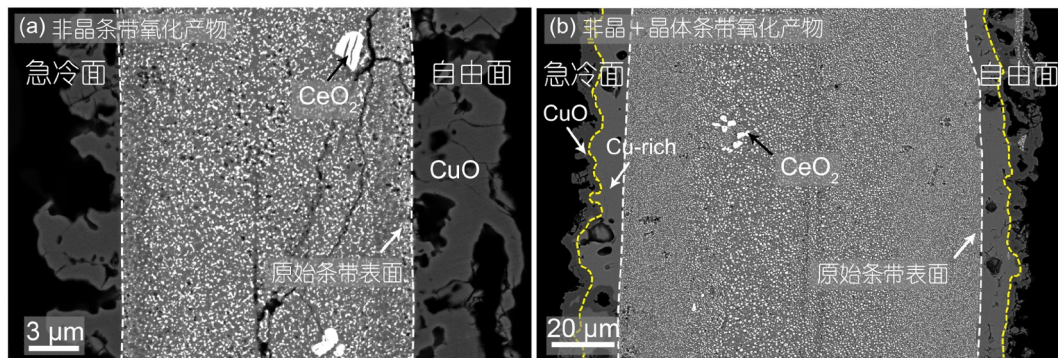


图 12 (网络版彩图)快速凝固合金条带的氧化产物微观组织形貌. (a) $R_c = 3.2 \times 10^7\text{ K s}^{-1}$; (b) $R_c = 8.7 \times 10^6\text{ K s}^{-1}$

Figure 12 (Color online) Structural morphology of oxidation products for rapidly solidified alloy ribbons. (a) $R_c = 3.2 \times 10^7\text{ K s}^{-1}$; (b) $R_c = 8.7 \times 10^6\text{ K s}^{-1}$.

微观形貌. 氧化后的样品条带宽度明显高于未氧化的样品, 这是Cu原子向外迁移形成表面氧化层造成的. 两种样品中间基体的相组成为 CeO_2 和 ZrO_2 , 表面氧化层与基体间均存在平直且清晰的界限. 图12(a)为完全非晶态样品的氧化产物截面形貌, 其表面氧化层是由疏松的CuO形成的单层结构. 该氧化层内存在大量的孔洞和缝隙, 显著增大了合金的比表面积, 增加了O原子的扩散通道^[30,31], 使其可以通过这些结构边界快速向样品内扩散. 大量O原子扩散进入合金基体, 生成体积较大的 CeO_2 , 导致合金体积膨胀内应力增加形成了大量裂纹. 图12(b)表明, 具有晶体组织的样品表面氧化层为双层结构, 外层依旧为疏松的CuO, 而内层则为完整且致密的富Cu氧化物. 这种致密的氧化物结构能够阻止O原子向内扩散, 对基体起到保护作用^[32].

合金的氧化过程主要受热力学控制, 由于 CeO_2 和 ZrO_2 的生成吉布斯自由能比CuO的更负, 即Ce和Zr的氧亲和力远高于Cu, 因此Ce, Zr与O优先结合并原位形成 CeO_2 和 ZrO_2 . 同时, Zr和Ce氧化过程中会发生体积膨胀, 产生明显的压应力, 使Cu原子受到向外扩散的驱动力^[33]. 当温度大于晶化温度时, 完全非晶态样品内部原子发生大规模重排. 原子长程扩散与氧化过程同时进行, 这使得大量O原子与向外迁移的Cu原子充分接触, 形成疏松的CuO表面氧化层. 而具有晶体组织的样品原子重排规模较小, 距离较短, 减少了O原子与Cu原子的接触, 导致Cu原子向外迁移时并未完全氧化, 从而在表面形成Cu单质层. 致密的Cu单质层阻碍O原子进一步向内扩散, 氧化速率显著降低至较小的值, 此后合金增重不明显. 综上所述, 具有晶体组织的样品抗氧化能力明显优于完全非晶态的样品, 通过

改变冷却速率可以调控快速凝固组织, 有效改善合金的抗氧化性能.

4 结论

本文采用自由落体和熔体急冷二种快速凝固技术研究了三元 $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ 合金的非晶形成过程, 通过改变冷却速率实现了对凝固组织的调控, 并揭示了其高温氧化机理, 得到如下主要结论.

(1) 常规凝固条件下, 合金凝固组织主要由 Cu_2Ce , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和 Zr_2Cu 三种金属间化合物组成. 自由落体条件下, 最大过冷度和最大冷却速率分别达到 $7.9 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ 和286 K. 低冷却速率下凝固组织由 Cu_2Ce 和CuZr二相组成. 随着过冷度和冷却速率的增大, 合金熔体发生亚稳液相分离, 其凝固组织由球状 Cu_2Ce 相和 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{37}\text{Ce}_7$ 非晶相组成.

(2) 熔体急冷条件下, 当冷却速率低于 $2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, 合金由 Cu_2Ce 相和 $\text{Cu}_{53}\text{Zr}_{43}\text{Ce}_4$ 非晶组成. 随着冷却速率的增大, Cu_2Ce 相逐渐减少. 当冷却速率达到 $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时形成了完全的非晶合金.

(3) 通过改变冷却速率调控了晶体相分布. 球状 Cu_2Ce 相平均直径与冷却速率关系服从指数函数分布, 随着冷却速率的增大, 其相尺寸分布更加集中. 当冷却速率由 8.7×10^6 增加至 $2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 时, Cu_2Ce 相平均直径减小了81.6%, 非晶相体积分数则增加了66.7%.

(4) 具有非晶-晶体复合组织的合金在高温氧化过程中长程扩散范围较小, 减少了O原子与Cu原子的接触, 合金表面形成完整且致密的富Cu氧化物, 阻碍了O原子向内进一步扩散, 合金的抗氧化性能得到显著提升.

致谢 本文实验和分析过程中得到了代富平教授、万梓煊、景宇航和龙强博士生的帮助, 在此一并感谢.

参考文献

- Johnson W L, Samwer K. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 195501
- Kuo C N, Huang J C, Du X H, et al. Comparison of mechanical response in CuZrAl-V and CuZrAl-Co bulk metallic glass composites. *J Alloys Compd*, 2014, 586: S14-S19
- Yuan R, Yu Z, Leng H, et al. Thermodynamic evaluation and experimental verification of the glass forming ability of Cu-Zr-based alloys. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 564: 120835

- 4 Ohashi Y, Wada T, Kato H. High-entropy design and its influence on glass-forming ability in Zr-Cu-based metallic glass. *J Alloys Compd*, 2022, 915: 165366
- 5 Ruan Y, Hu L, Yan N, et al. Recent advances and future perspectives of space materials science (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, 50: 603–649 [阮莹, 胡亮, 闫娜, 等. 空间材料科学研究进展与未来趋势. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 603–649]
- 6 Zhang Y, Lu Z, Wang L, et al. Eutectic growth kinetics as an indicator for glass-forming ability. *Intermetallics*, 2023, 162: 108025
- 7 Shao L, Xue L, Wang Q, et al. Effects of Si addition on glass-forming ability and crystallization behavior of DyCoAl bulk metallic glass. *J Alloys Compd*, 2021, 874: 159964
- 8 Xu S S, Chang J, Zhai B, et al. Amorphous solidification mechanism of multicomponent Ti-Cu based alloy investigated by molecular dynamics simulation and drop tube experiments (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2024, 54: 477–489 [徐山森, 常健, 翟斌, 等. 多元Ti-Cu基金属非晶形成过程的分子动力学模拟与落管实验研究. 中国科学: 技术科学, 2024, 54: 477–489]
- 9 Park E S, Chang H J, Kim D H. Improvement of glass-forming ability and phase separation in Cu-Ti-rich Cu-Ti-Zr-Ni-Si bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2010, 504: S27–S30
- 10 Qi R, Sun M. Structural entropy of glass-forming liquid. *Chem Phys Lett*, 2024, 856: 141685
- 11 Bo H, Du Y P, Hu J L, et al. Composition screening of Zr-Cu-Al-Y bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 536: 119879
- 12 Zhao K, Luo Q, Zhao D Q, et al. Bulk metallic glasses based on binary rare earth elements. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355: 1001–1004
- 13 Styles M J, Sun W W, East D R, et al. On the competition in phase formation during the crystallisation of Al-Ni-Y metallic glasses. *Acta Mater*, 2016, 117: 170–187
- 14 Zhou K, Chen C, Liu Y, et al. Effects of lutetium addition on formation, oxidation and tribological properties of a Zr-based bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2017, 90: 81–89
- 15 Malekan M, Rashidi R, Shabestari S G, et al. Thermodynamic and kinetic interpretation of the glass-forming ability of Y-containing Cu-Zr-Al bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2022, 576: 121266
- 16 Uporov S A, Ryltsev R E, Bykov V A, et al. Glass-forming ability, structure and magnetocaloric effect in Gd-Sc-Co-Ni-Al bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2021, 854: 157170
- 17 Pajor K, Rutkowski B, Gondek Ł, et al. The scavenging effect of different rare-earth elements in the low-purity $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ alloy. *Metall Mater Trans A*, 2022, 53: 2902–2925
- 18 Deng L, Zhou B, Yang H, et al. Roles of minor rare-earth elements addition in formation and properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2015, 632: 429–434
- 19 Wang J, Chen M, Yang L, et al. Nanocrystalline coatings on superalloys against high temperature oxidation: A review. *Corros Commun*, 2021, 1: 58–69
- 20 Mi X L, Hu L, Wei B B. Microstructure control and physical properties of rapidly solidified ternary $Fe_{73}B_{22}Nb_5$ alloy (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2024, 54: 304–314 [糜晓磊, 胡亮, 魏炳波. 三元 $Fe_{73}B_{22}Nb_5$ 合金的快速凝固组织控制与物理性能研究. 中国科学: 技术科学, 2024, 54: 304–314]
- 21 Jiang H X, Li W, Zhang L L, et al. Progress in the solidification of monotectic alloys under the microgravity condition of space (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2020, 50: 047005 [江鸿翔, 黎旺, 张丽丽, 等. 空间微重力条件下偏晶合金凝固研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 047005]
- 22 Moffatt W G, Research G E C, Center D. The Handbook of Binary Phase Diagrams. Schenectady: Genium Publishing Corporation, 1976
- 23 Sun X J, He J, Wang Z Y, et al. Liquid-liquid phase separation and two-phase bulk metallic glasses of Ce-Zr based alloys (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2018, 48: 1413–1421 [孙小钧, 何杰, 王中原, 等. Ce-Zr基金属液-液相分离机制及双相块体非晶合金研究. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1413–1421]
- 24 Tkatch V I, Denisenko S N, Beloshov O N. Direct measurements of the cooling rates in the single roller rapid solidification technique. *Acta Mater*, 1997, 45: 2821–2826
- 25 Yang S J, Hu L, Wang L, et al. Heterogeneous nucleation and dendritic growth within undercooled liquid niobium under electrostatic levitation condition. *Chem Phys Lett*, 2017, 684: 316–320
- 26 Gale W F, Totemeir T C. Smithells Metals Reference Book. Oxford: Elsevier, 2004
- 27 Lee E S, Ahn S. Solidification progress and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming. *Acta Metall Mater*, 1994, 42: 3231–3243

- 28 Xu D, Lohwongwatana B, Duan G, et al. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series— $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 34, 36, 38.2, 40 \text{ at.}\%$) and mechanical properties of bulk $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ glass. *Acta Mater*, 2004, 52: 2621–2624
- 29 Zhou Z, Hu X, You Z, et al. Oxy-fuel combustion characteristics and kinetic parameters of lignite coal from thermo-gravimetric data. *Thermochim Acta*, 2013, 553: 54–59
- 30 Guo W, Wu Y, Zhang J, et al. Effect of the long-term heat treatment on the cyclic oxidation behavior of Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings prepared by high-velocity arc spray process. *Surf Coat Tech*, 2016, 307: 392–398
- 31 Köster U, Jastrow L, Meuris M. Oxidation of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ metallic glasses. *Mater Sci Eng-A*, 2007, 449–451: 165–168
- 32 Haratian S, Grumsen F B, Villa M, et al. Self-repair by stress-induced diffusion of noble elements during oxidation of $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bulk metallic glass. *Scripta Mater*, 2019, 164: 126–129
- 33 Haratian S, Niessen F, Grumsen F B, et al. Strain, stress and stress relaxation in oxidized ZrCuAl-based bulk metallic glass. *Acta Mater*, 2020, 200: 674–685

Rapid solidification microstructure modulation and high temperature oxidation mechanism of ternary Cu-Zr-Ce alloy

TAN Li, HU Liang, MI XiaoLei, WU BoWen & WEI BingBo

School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

The metastable phase separation and amorphous formation capability of liquid $\text{Cu}_{57.6}\text{Zr}_{32.4}\text{Ce}_{10}(\text{at}\%)$ alloy under substantial undercooling and rapid cooling conditions were studied by drop tube and melt spinning techniques. The equilibrium solidification structure consisted of crystalline Cu_2Ce , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, and Zr_2Cu phases. The alloy droplet diameters in containerless processing by drop tube ranged from 90 to 1066 μm . When the cooling rate was lower than $6.8 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$, the solidification microstructures of alloy droplets involved Cu_2Ce and CuZr phases. Once the cooling rate exceeded this threshold, the alloy melt underwent metastable phase separation, and its solidification microstructures contained spherical Cu_2Ce phase and $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{37}\text{Ce}_7$ amorphous phase. Under melt spinning conditions, the cooling rate increased from 8.7×10^6 to $2.4 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ with the increase of roller speed, and the size of Cu_2Ce phase formed by liquid phase separation decreased from 0.75 to 0.14 μm . When the cooling rate reaches $3.2 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$, the status of fully amorphous solidification was achieved. During high temperature oxidation, the presence of Cu_2Ce phase induced the formation of a Cu-rich oxide layer on alloy ribbon surface. This oxide layer acted as an effective barrier, preventing the inward diffusion of oxygen element and thereby facilitating the enhancement of oxidation resistance.

rapid solidification, amorphous alloys, microstructure modulation, oxidation mechanism

doi: [10.1360/SST-2025-0002](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0002)