

钯基非晶合金的制备和应用综述

余浩, 武海军, 刘毅, 李强*, 陈家林, 崔浩, 卢绍平, 陈登权
(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 非晶合金由于其独特的组织结构, 在力学、化学和物理方面都有着特殊的性能。结合非晶合金的发展历程, 介绍了非晶合金制备方法, 对其性能及应用领域进行综述介绍。介绍了钯基非晶合金在催化、磁学和精密制造等领域的应用前景, 总结了常见块体钯基非晶合金的制备方法, 对钯基非晶合金的制备技术发展和潜在应用前景进行了展望。

关键词: 金属材料; 液态金属; 钯基非晶合金; 制备; 应用前景

中图分类号: TG146.3⁺6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)02-0076-05

Review on Preparation and Application of Pd-based Amorphous Alloys

YU Hao, WU Haijun, LIU Yi, LI Qiang*, CHEN Jialin, CUI Hao, LU Shaoping, CHEN Dengquan
(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Amorphous alloys display superior characteristics in mechanics, chemistry and physics, because of their unique microstructure. In the present article, the preparation methods of amorphous alloys, especially Pd-based amorphous alloys, are reviewed along with the development of amorphous alloys, and related properties are also summarized. The potential application in catalysis, magnetism and precision manufacturing is prospected.

Key words: metal materials; liquid metal; Pd-based amorphous alloys; preparation; application prospects

非晶合金最早的报道是德国科学家 Kramer^[1]通过气相沉积法制得非晶合金薄膜。非晶合金又被称为“液态金属”, 是由美国加州理工的 Johnson 教授命名的, Johnson 的起名创意使得非晶合金更为人所知。液态金属其实并不是液态的金属, 而是一类金属合金。只是因为它在微观结构上是长程无序, 短程有序的, 看起来就像是粘稠的液态一样, 所以叫做液态金属。正是由于液态金属特殊微观结构才使得它具有良好的物理性能、化学性能和力学性能等特点, 吸引了众多科学家对其进行研究。

1950年, Brenner 等^[2]采用电沉积法制得了 Ni-P 非晶合金。1960年美国 Duwez 教授的研究组^[3]通过熔体急冷工艺制得了 Au-Si 合金, 正式开启了非晶

合金的大门。后来 Turnbull 和他同事又成功制备出 Pd-(Cu, Ag, Au)-Si 三元非晶合金。非晶合金自发明近半个世纪以来, 特别是 1990 年代日本东北大学的 Inoue 和美国加州理工的 Johnson 研究组相继开发出 Mg-Cu-Y、La-Al-Ni-Cu 和 Zr-Al-Ni-Cu 等多元块体非晶合金, 这使得非晶合金由过去的单一性能到集多种性能于一体的跨越。这是非晶发展史上一个重要的里程碑。如今液态金属已经在航空航天、电子行业和电力运输等方面得到了较广泛的应用。

钯基非晶合金是最早被制备出具有毫米级的块体非晶, 有很好的非晶形成能力和热稳定性而受到研究人员的关注。Pd-Cu-Ni-P 系合金是较早被发现具有很好非晶形成能力的合金体系。1984年 Kui 等

收稿日期: 2017-10-17

基金项目: 云南省应用基础研究重大项目(2016FC006)、NSFC-国家自然科学基金云南联合基金(U1202273)、国家自然科学基金(51501075)

第一作者: 余浩, 男, 硕士研究生, 研究方向: 金基非晶合金。E-mail: 960030940@qq.com

*通讯作者: 李强, 男, 博士研究生, 研究员, 研究方向: 贵金属精密合金。E-mail: qiali@ipm.com.cn

通过玻璃包覆提纯水淬法制得直径 10 mm 的 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ (原子数百分数, 下同)非晶合金^[4]。随后, Inoue 等^[5]制得尺寸约为 72 mm 的 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶合金。结合非晶合金的特性、制备技术和应用研究的发展, 本文对钼基非晶合金的制备和应用进行了介绍。

1 非晶合金的特性和应用前景

非晶合金是采用熔体快速凝固技术得到的具有优异的力学性能、化学性能和物理性能的一种特殊金属材料。正是因为快速凝固工艺阻碍了熔体在凝固过程中的原子扩散和形核, 使得所得到的合金原子排布保留了在熔体时的状态。也就是因为这种工艺, 使得合金在保留这种均匀、长程无序的组织状态下而具有一些特殊的性能特点:

1) 力学性能方面, 非晶合金具有很高的强度、硬度和断裂韧性。比如钴基非晶合金的断裂强度可达到 6 GPa^[6], 是现有材料能达到最高数值。钴基非晶合金已成功运用于高尔夫球杆球头的生产。其它大多数非晶合金都高于传统晶态合金。而且非晶合金的硬度, 韧性在金属材料中保持着最高记录。但由于一般非晶合金在变形过程中易形成局域的软化剪切带, 并且很快地转变成裂纹导致材料脆断, 制约了非晶合金用作结构材料。

2) 一些非晶合金和玻璃一样, 具有较稳定的过冷液相区。当非晶合金加热到过冷液相区时, 具有很好的塑性。利用这一特点可以加工一些尺寸小, 精度高的工件。

3) 关于非晶合金物理性能利用最突出的就是非晶合金的软磁性, 软磁性非晶合金正在逐步取代传统变压器所使用的硅钢片, 大大降低了电力运输过程中的损耗, 是一种新兴的绿色材料。此外非晶合金还具有低矫顽力、高磁导率、高磁感应强度等优异的物理性质。

4) 一些非晶合金在腐蚀介质中会发生钝化, 比如 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Pd}_7$ ^[7]具有很好的耐腐蚀性能, 可用作防腐涂层材料和一些耐腐蚀工件等。根据催化理论, 非晶合金长程无序, 短程有序的特殊结构可以认为是一种缺陷, 提供了很多催化活性中心, 所以非晶合金的催化作用要比晶态的高。

正是由于非晶合金有众多优异的性能特点, 使得其在各个领域存在着不错的应用前景。目前应用最广的就是具有软磁性的铁基非晶合金, 它比一般热轧硅钢片在空载情况下的损耗要低 60%~80%, 具有更好的节能效果。如今, 随着电力电子行业普遍趋于高效、节能和轻量化发展, 一些具有优异磁学性能的非晶合金材料越来越受到人们的关注。如此发展下去, 传统的磁性材料将逐步被非晶合金所取代。非晶合金特性及其预计的应用领域总结列于表 1^[8]。

表 1 非晶合金特性和应用领域^[8]

Tab.1 Characteristics and application fields of amorphous alloys

| 非晶合金特性 | 应用领域 |
|--------|---------|
| 高强度 | 刀具材料 |
| 高硬度 | 复合材料 |
| 高断裂韧性 | 工具材料 |
| 高冲击断裂能 | 模具材料 |
| 高疲劳强度 | 结构材料 |
| 高弹性能 | 体育器材材料 |
| 高耐腐蚀性 | 耐腐材料 |
| 高耐磨性 | 书写用品材料 |
| 高粘滞流动性 | 装饰材料 |
| 高反射率 | 精密光学材料 |
| 软磁性 | 软磁材料 |
| 高频磁导率 | 传感器材料 |
| 高磁致伸缩率 | 高磁致伸缩材料 |
| 高导电率 | 电极材料 |
| 高储氢能力 | 储氢材料 |

可以看出非晶合金的各种性能普遍优于相应的晶体金属材料, 所以非晶合金的开发和制备对非晶合金的发展十分重要。

2 非晶合金的制备

非晶合金的制备方法多种多样, 大致可以分为熔体制备非晶合金和固态晶体制备非晶合金两大类, 每种方法都各有特点和使用对象。几种常见的制备方法如表 2 所列。

表 2 非晶合金制备方法及特点

Tab.2 Preparation methods and characteristics of amorphous alloys

| 制备方法 | 制备材料实例 | 特点 |
|--|---|--|
| 气相沉积 ^[1] 和电沉积法 ^[2] | Ni-B, Ni-P | 都是将合金沉积到低温基体上,从而达到快速冷却的效果,制得非晶合金,其化学成分依赖于沉积条件和形成样品时溶槽的成分,是最早用于制备非晶薄膜的方法。由于其极高的冷却速率,可以使一些无法液态急冷非晶化的材料得到非晶合金。 |
| 熔滴喷溅法 ^[3] | Ti-Pd, Au-Si | 将熔融的金属小液滴雾化喷射到导热良好的基板上,冷却凝固形成非晶薄膜,是制备非晶合金的最早的熔体急冷工艺。冷却速度快,可使一些无法通过熔体急冷得到非晶的合金得到非晶合金。但沉积条件要求较高,易受环境因素影响,制备速度很慢。 |
| 单辊法 | Fe-Zr-B, Fe-Ni-B, Co-Zr-B, Fe-Si-B | 将合金放入石英玻璃管中,真空条件下感应加热至熔融,再将熔体喷射到高速旋转的铜辊上快速冷却得到带状非晶合金,又称甩带法。可通过控制铜辊的转速来控制冷却速率。冷却速度快,但只能制备带状非晶合金。 |
| 熔体水淬法 ^[9] | Pd-Cu-Si, Pd-Ni-P, Pt-Ni-P, La-Al-Ni | 真空条件下,在石英管中将母合金熔化,再淬入水中,得到的样品表面光洁。操作简便,冷却速度快,易于得到大块非晶,但由于石英管可能与母材发生反应,从而影响母合金的非晶形成能力。 |
| 玻璃包覆提纯水淬法 ^[10] | Pt-Si, Pd-Cu-Si, Pd-Cu-Ni-P | 通过玻璃包覆层对母合金的提纯作用,可有效抑制非均质形核,提高母合金的非晶形成能力,降低临界冷却速度,增大所得样品尺寸。 |
| 铜模吸铸法 | Cu-Zr-Al, Zr-Al-Ni-Cu Fe-Al-Sn-P-Si-B-C | 在惰性气体的保护下将母合金熔炼均匀,在负压条件下将母合金液吸入真空铜模中急冷制得块体非晶。由于铜模的冷却速率会很快降低,所以此法不能制备大体积的块体非晶。 |
| 金属模浇铸法 | Cu-Pd-Zr-Ag-Al, Zr-Al-Ni-Cu-Pd | 将熔融的合金液直接浇入金属模中,可有效提高母合金的非晶形成能力,制得尺寸更大、致密度更高的大块非晶,而且样品形状也可以多样化。 |
| 定向凝固法 | La-Al-Cu-Ni, La-Al-Ni-Cu-Co | 电弧作为热源,通过控制钨极的移动速度来控制冷却速度制得非晶合金。适合制备截面小,长度较长的非晶合金。由于冷却机制的限制,一般要求母合金的非晶形成能力要较强。 |
| 离心铸造法 | Zr-Al-Ni-Cu | 将熔融的合金液射入转动的圆柱形铜模中进行快冷制备非晶合金。目前允许的直径为 25 mm,厚度通过射入的合金质量来控制。 |

非晶合金不仅是随着成分的改变而发展,同时制备方法和设备的创新也推动了非晶合金的发展,由于各种的制备方法在冷却速率、优缺点,所制备的样品形状、尺寸等方面各有不同,所以在制备非晶合金时要根据个人所需和合金的非晶形成能力等因素来选择恰当的制备方法。作者相信制备方法和设备的更新一定会推动非晶合金的进一步发展。

3 钯基非晶合金的制备和应用

3.1 钯基非晶合金的制备

在钯基非晶合金研究之初,形成非晶所需的临界冷却速度至少需要 10^4 K/s,所以所制备的非晶为带状和丝状,尺寸在 50 μm 左右。由于形状的影响,

带状或丝状非晶合金的应用和发展受到很大的限制。原因在于块体非晶能够满足的生产要求(比如,尺寸大小,性能等)相比于带状或者丝状更宽广,并且能满足形成块状非晶的非晶合金热稳定性也更好。所以块体非晶的制备一直是非晶工作者的奋斗目标。1974年,Chen等人^[11]通过铜模铸造法制得了直径达 1~3 mm 的 Pd-Cu-Si、Pd-Ni-P、Pt-Ni-P 大块非晶合金,随后日本东北大学 Inoue,加州理工 Johnson 等科学家相继制备出尺寸更大的块体非晶合金。而 Inoue^[5]将 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 中的部分镍用铜取代,采用助溶剂 B₂O₃ 提纯,制得了尺寸达 72 mm 的 Pd₄₀Cu₃₀Ni₄₀P₂₀ 大块非晶合金。此外,采用玻璃包覆提纯水淬法,He 等人^[12]将 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 的尺寸增大到 25 mm。姚可夫等^[13]利用玻璃包覆提纯水淬

法将 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_{6.0}\text{Si}_{16.5}$ 的尺寸从 1.5 mm 提升到 7 mm, 同样的方法也使 Pd-Si 系非晶合金的尺寸得到了提升。此外, 适量钯的加入也可改善合金的非晶形成

能力。表 3 列出了一些钯基非晶材料的制备方法和特点的介绍。

表 3 含钯及钯基大块非晶合金的制备及特点

Tab.3 Preparation and characteristics of Pd- based and Pd-containing bulk amorphous alloys

| 合金成分 | 尺寸 | 制备方法 | 特点 | 报道时间 |
|---|-------|-------------------------------|---|--------|
| $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ^[12] | 25 mm | 玻璃包覆提纯水淬法 | 在过冷液相区具有高应变速率超塑性, 室温具有较高强度, 有望成为新的型材。 | 1996 年 |
| $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ ^[5] | 72 mm | 熔融 B_2O_3 净化法 | 热稳定性很好, 过冷液相区达 98 K, 临界冷却速度低至 0.10 K/s。在过冷液相区具有很低的粘度(108 Pa·s), 可用于制造高端精密零件。 | 1997 年 |
| $\text{Cu}_{34}\text{Pd}_2\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ ^[14] | 30 mm | 铜模铸造法 | 将 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 中的铜部分取代, 改善了原合金的非晶形成能力, 尺寸由 25 mm 提升到 30 mm。 | 2007 年 |
| $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ^[15] | 8 mm | 玻璃包覆提纯水淬法 | 具有超大的塑性变形能力。 | 2008 年 |
| $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ ^[16] | 7 mm | 玻璃包覆提纯水淬法 | 是由等原子数的高熵合金所制备的块体非晶合金, 同时具有有熵合金和非晶合金的性质。 | 2011 年 |
| $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ ^[17] | 10 mm | 熔融 B_2O_3 净化法 | 超大的塑性变形能力和加工硬化特性, 热稳定性高, 非晶形成能力好。 | 2014 年 |

由于钯基非晶合金良好的非晶形成能力和低临界冷却速度, 使得钯基非晶合金在制备块体非晶上有着明显的优势。同时一些钯基块体非晶具有远大于一般金属的断裂韧性^[18], 这改变了之前人们认为的脆性是非晶合金的本证特性的看法。

3.2 钯基非晶合金的应用

钯基非晶合金在各方面都具有良好的性能。力学性能方面, 钯基合金具有很高的抗拉强度和硬度, 有些非晶合金还具有极好的塑性。磁性方面, Pd-Ni-P 晶态合金在常温下是铁磁性, 而非晶态时具有顺磁性。有研究表明, 一些钯基非晶合金在常温下具有顺磁性, 低温时具有超顺磁性, 另外钯的加入可以改善铁基非晶合金的软磁性。钯基非晶合金的非晶形成能力和热稳定性也很强, 在制备块体非晶方面有很大的优势。

钯作为化学反应催化剂已经有很长的历史, 钯基非晶合金粉末的加氢催化活性要优于相应晶态的催化活性已有报道^[19]。由于钯基非晶合金的耐腐蚀性, 高强度, 用钯基非晶合金做离子交换膜催化效果更好, 使用寿命更长, 所得到的产物也更纯。一些钯基非晶合金在过冷液相区具有很大的塑性变形能力和很低的粘滞性, 可用于生产精度要求很高的精密器件。钯基材料做燃料电池的阳极催化剂国内已有研究报道^[20], 而非晶态钯基合金作为燃料电池

的阳极催化剂, 催化效果是否会更好, 是否更耐用。作者认为这是一个值得研究的方向。

4 结语与展望

由于非晶合金独特的性能逐渐被人们所认识, 使得非晶合金的研究成为当代材料领域的一个热点。纵观整个发展史, 非晶合金已经由最初被人们称为“愚蠢的合金”发展到在电力运输、体育器材等领域都有着很好的运用前景的新兴材料。非晶合金的再次兴起就是由于块体非晶的出现, 非晶合金的制备和生产限制着它的发展和运用, 随着科学技术的发展, 这些问题都会慢慢被解决, 作者相信非晶合金还将在一些应用领域取代传统材料。虽然目前钯基非晶合金的应用领域并不算广, 但由于其优异的特性, 特别是其优异的断裂韧性和热稳定性, 随着技术和成分的改进, 这一天然的优势将会使得钯基非晶合金在一些特殊的环境和领域得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] KRAMER K. The preparation of amorphous Sb by vapor deposition in vacuum[J]. Ann phys, 1934, 19(5): 37-64.
- [2] BRENNER A, COUCH D E, WILLIAMS E K. Electro-

- deposition of alloys of phosphorus and nickel or cobalt[J]. *J res nat bur stand*, 1950, 44(1): 109-112.
- [3] CLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. *Nature*, 1960, 187: 869-870.
- [4] KUI H W, GREER A L, TURNBULL D. Formation of bulk metallic glass by fluxing[J]. *Appl phys lett*, 1984, 45(6): 615-616.
- [5] INOUE A, NISHIYAMA N, KIMUEA H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter[J]. *Materials transactions*, 1997, 38(2): 179-183.
- [6] WANG J F, LI R, HUA N B, et al. Co-based ternary bulk metallic glasses with ultrahigh strength and plasticity[J]. *J mater res*, 2011, 26(16): 2072-2079.
- [7] 孙阳阳, 刘兵, 谌祺, 等. 新型块体非晶合金Cu₄₃Zr₄₃Al₇Pd₇的形成能力及力学性能和耐腐蚀性能研究[J]. *金属学报*, 2007, 43(2): 177-181.
- SUN Y Y, LIU B, CHEN Q, et al. Study of forming ability of a new bulk metallic glass Cu₄₃Zr₄₃Al₇Pd₇ and its mechanical and corrosion properties[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2007, 43(2): 177-181.
- [8] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta metallurgica*, 2000, 48(1): 279-306.
- [9] CHEN H S, KRAUSE J T, COLEMAN E. Elastic constants, hardness and their implications to flow properties of metallic glasses[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 1975, 18(2): 157-171.
- [10] KUI H W, GREER A L, TURNBULL D. Formation of bulk metallic glass by fluxing[J]. *Applied physics letters*, 1984, 45(6): 615-616.
- [11] CHEN H S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses[J]. *Acta metallurgica*, 1974, 22(12): 1505-1510.
- [12] HE Y, SCHWARZ R B, ARCHULETA J I. Bulk glass formation in the Pd-Ni-P system[J]. *Appl phys lett*, 1996, 69(13): 1861-1863.
- [13] 姚可夫, 李杨, 杨依强, 等. Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5}块体非晶合金的制备与热稳定性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(4): 801-804.
- YAO K F, LI Y, YANG Y Q, et al. Preparation and thermal stability of Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} bulk metallic glass[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2008, 37(4): 801-804.
- [14] ZHANG Q S, ZHANG W, Akihisa Inoue. Fabrication of new Cu₃₄Pd₂Zr₄₈Ag₈Al₈ bulk glassy alloy with a diameter of 30 mm[J]. *Materials transactions*, 2007, 48(11): 3031-3033.
- [15] 姚可夫, 陈娜. Pd-Si二元块体非晶合金[J]. *中国科学*, 2008, 38(4): 387-393.
- YAO K F, CHEN N. Pd-Si binary bulk metallic glass[J]. *Science in China*, 2008, 38(4): 387-393.
- [16] TAKEUCHI A, CHEN N. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(10): 1546-1554.
- [17] CHEN N, ZHANG H X, YAO K F. Formation and mechanical properties of Pd-Si binary bulk metallic glasses[J]. *Advances in materials science and engineering*, 2014, 32(2): 1-5.
- [18] DEMETRIOU M D, LAUNEY M E, GARRETT G, et al. A damage-tolerant glass[J]. *Nature materials*, 2011, 10(2): 123-128.
- [19] 张海峰, 李杰, 宋启洪, 等. 机械合金化非晶Ni₅₀Pd₄₀Si₁₀的形成及加氢催化活性[J]. *金属学报*, 1993, 29(9): 413-416.
- ZHANG H F, LI J, SONG Q H, et al. Mechanical alloying of amorphous Ni₅₀Pd₄₀Si₁₀ and its activity for hydrogenation catalysis[J]. *Acta metallurgica sinica*, 1993, 29(9): 413-416.
- [20] 吴冬霜. 钯基燃料电池阳极催化剂的设计与制备[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- WU D S. Design and preparation of Pd-based anode catalyst for fuel cell[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.