

Fe-Si-B 非晶合金对溶液中 Cu(II) 的去除效率

张香云, 杜进英, 袁子洲[✉], 李金祺

兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050

采用单辊甩带法成功制备了 Fe-Si-B 非晶合金条带, 并以 300 目铁粉为参比物, 研究了其对溶液中 Cu(II) 的去除效果。结果表明, 60 min 内, 1 g/L 的 Fe-Si-B 非晶合金条带对 100 mg/L Cu(II) 的去除效率大于 98%, 且去除过程符合伪一级动力学模型。相同条件下, Fe-Si-B 非晶合金条带去除 Cu(II) 的表面积约化反应速率常数是 300 目铁粉的 167 倍。通过分析不同环境因素对 Fe-Si-B 非晶合金条带去除 Cu(II) 效率的影响, 发现反应速率与温度、pH 值成正比, 与 Cu(II) 浓度成反比。在重复使用六次后, Fe-Si-B 非晶合金条带仍保持 67% 的去除效率。

关键词 Fe-Si-B 非晶合金 Cu(II) 去除效率

中图分类号: TG139.8 文献标识码: A

Removal Efficiency of Cu(II) by Fe-Si-B Amorphous Alloy

ZHANG Xiangyun, DU Jinying, YUAN Zizhou[✉], LI Jinqi

State Key Laboratory of Gansu Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

In this work, the Fe-Si-B amorphous alloy ribbons were successfully prepared by melt-spinning technique and compared with commercial 300 mesh iron powders for Cu(II) removal efficiency. The results show that Fe-Si-B amorphous alloy ribbons were efficient in removing Cu(II) from aqueous solution containing 100 mg/L of Cu(II), where more than 98% of Cu(II) was removed within 60 min using 1 g/L Fe-Si-B amorphous alloy ribbons, and the removal process can be described by a pseudo-first-order kinetic model. Under the same conditions, the surface normalized reaction rate constants for the removal of Cu(II) by Fe-Si-B amorphous alloy ribbons is 167 times than that of 300 mesh iron powders. And the removal rate is proportional to solution pH and temperature, but inversely proportional to Cu(II) concentration. In addition, it was found that the ribbons still exhibited 67% removal efficiency after six repeated uses.

Key words Fe-Si-B amorphous alloy, Cu(II), removal efficiency

0 引言

Cu(II) 是一种常见的重金属污染物, 印染、造纸、石油、电镀和金属加工工业均会产生大量的 Cu(II), 而这些铜离子无法被生物降解, 会随着食物链不断富集至人体, 过量的摄入会损坏肝、胆等器官, 甚至造成死亡。因此, 含 Cu(II) 废水必须经过处理方可排放。零价铁(ZVI) 的电负性大、无毒且成本低廉, 可以将高价态的重金属离子还原为金属单质或低价态的金属离子, 从而转为无毒性或低毒性物质, 已被广泛用于重金属废水的处理^[1-2]。但是, 传统的铁粉、铁屑反应活性低^[3-5], 而双金属体系粉末和纳米零价铁的开发在提高反应速率的同时又出现了易钝化、产生生物毒性等缺点^[6-7]。因此, 如何在保持 ZVI 低成本的同时, 更加高效地处理含 Cu(II) 废水具有重大意义。

近年来, 学者在对偶氮染料降解的研究中发现了含 Fe 量大于 80% 的 Fe-Si-B 非晶合金, 该合金因其特殊的原子排列方式和亚稳态结构, 具有比零价铁粉更好的降解效果和更快的降解速率^[8-10]。例如, Fe-Si-B 非晶条带对各种偶氮染料降解的表面积约化反应速率是 300 目铁粉的 60 ~ 37 000 倍^[11], 在降解混合有机溶液中具有更高的 COD 移除率^[12]。基于相同的原理, Fe 基非晶合金特殊的原子排列方式和亚稳态结构可能使其对重金属离子也具有更好的处理效果。

本工作旨在探究 Fe-Si-B 非晶合金对溶液中 Cu(II) 的去除效率, 并对其动力学规律进行研究, 分析温度、pH 值、浓度等对 Fe-Si-B 非晶合金去除 Cu(II) 效率的影响, 为含 Cu(II) 废水处理提供新的依据, 同时也扩展了铁基非晶合金在污水处理方面的应用范围。

1 实验

将 Fe、Si、B 三种合金元素(质量分数均大于 99.9%) 按照设计的体系进行配比, 在高纯氩气保护下通过真空电弧炉制得 Fe₇₈Si₉B₁₃ 的母合金锭。将熔炼好的母合金锭去氧化皮后切成小块, 采用真空甩带机将小块熔化并喷在高速旋转的铜辊上, 得到约 30 μm 厚、3 mm 宽的薄带, 然后将制好的条带裁剪成 3 mm×3 mm×0.03 mm 的小片状。300 目铁粉(纯度大于 99.69%) 由天津化学试剂研究所提供。采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD) 对非晶条带与 300 目铁粉进行物相分析。利用 JSM-6700 型扫描电镜(SEM) 观察条带及粉末的表面形貌。采用 CHI660E 型电化学工作站测试材料的开路电势及极化曲线。为了方便对比, 工作电极选用尺寸相近的纯铁条带与 Fe-Si-B 非晶合金条带, 电解液为 100 mg/L Cu(II) 溶液, 测试时间为 120 min, 采样频率为 1 Hz。

精确称取一定量的 CuSO₄·5H₂O 溶解于超纯水中, 配制一定浓度的 Cu(II) 溶液。取 500 mL 上述溶液置于烧杯中, 加入一定量非晶合金条带(或铁粉), 在 HJ-3 型恒温磁力搅拌器上以 200 r/min 的转速搅拌。每隔一定时间从烧杯中取出约 5 mL 上清液, 采用 M31-AA2600 型原子吸收分光光度计测定上清液中 Cu(II) 的浓度, 以表征非晶条带(或铁粉) 对 Cu(II) 的去除效率。

2 结果与讨论

2.1 Fe-Si-B 非晶合金的表征

图 1a 为 300 目铁粉与 Fe-Si-B 非晶合金条带的 XRD 图,

✉ yuanzz@lut.cn

可以看出,300 目铁粉的衍射峰由单一 α -Fe 相组成。Fe-Si-B 非晶合金条带的衍射峰仅在 45° 左右存在一个非晶漫散峰,未发现有明显的布拉格衍射峰,表明所制备的 Fe-Si-B 非晶合金条带样品为非晶相。图 1b 为 300 目铁粉的 SEM 图,可以看出,铁粉颗粒尺寸约为 $55 \mu\text{m}$,形状极不规则,且表面存在大量褶皱。图 1c 为 Fe-Si-B 非晶合金条带的背散射电子图像,可以看出所得非晶条带表面十分均匀。

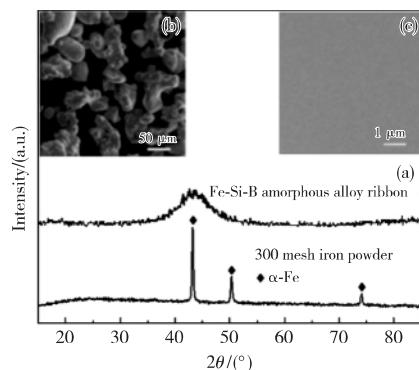


图 1 (a) 300 目铁粉与 Fe-Si-B 非晶合金条带的 XRD 图; (b) 300 目铁粉的 SEM 图; (c) Fe-Si-B 非晶合金条带的 SEM 图

Fig.1 (a) XRD spectra of 300 mesh iron powders and Fe-Si-B amorphous alloy ribbons; SEM images of (b) 300 mesh iron powders; (c) Fe-Si-B amorphous alloy ribbons

2.2 Fe-Si-B 非晶合金去除 Cu(II) 的动力学规律

图 2 为相同条件下,300 目铁粉与 Fe-Si-B 非晶合金条带去除溶液中 Cu(II) 时浓度随时间变化的曲线。试验中两种铁材料的投加量均为 1 g/L ,Cu(II) 的初始浓度为 100 mg/L ,反应温度为 298 K 。从图 2 中可以看出,在反应 20 min 时,Fe-Si-B 非晶合金条带已基本将 Cu(II) 去除,而此时 300 目铁粉对 Cu(II) 的去除率只有 62%。通过拟合发现,溶液中 Cu(II) 浓度随时间的变化符合伪一级动力学模型,其表达式如式(1)所示:

$$C_t/C_0 = \exp(-k_{\text{obs}}/t) \quad (1)$$

式中: C_t 为不同反应时间下 Cu(II) 的浓度; C_0 为 Cu(II) 的初始浓度; k_{obs} 为表观反应速率系数; t 为不同的反应时间。拟合结果显示,Fe-Si-B 非晶合金条带和 300 目铁粉去除 Cu(II) 的表观反应速率系数分别为 0.314 min^{-1} 和 0.049 min^{-1} 。根据 Nam 等^[13]的研究,还原反应发生在固液界面,表面积会影响铁材料的本征降解能力。他们提出用表面积约化反应速率系数 K_{SA} 来表征不同铁材料的反应速率。 K_{SA} 可由式(2)表

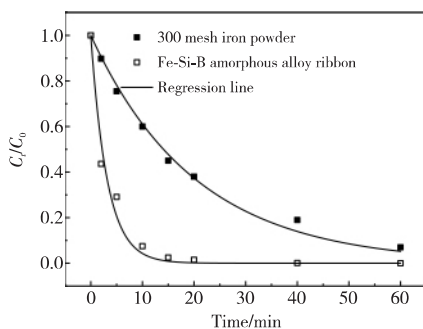


图 2 Cu(II) 浓度随时间的变化

Fig.2 The plot of Cu(II) concentration change over time

示:

$$K_{\text{SA}} = k_{\text{obs}}/\rho_a \quad (2)$$

式中: K_{SA} 为表面积约化反应速率系数; k_{obs} 为表观反应速率系数; ρ_a 为材料反应过程中表面积浓度。通过 BET 方法测试,300 目铁粉的比表面积为 $0.339 \text{ m}^2/\text{g}$,而 Fe-Si-B 非晶合金条带由于比表面积太小,无法用 BET 方法测量。本研究按照 Zhang 等^[14]的方法,将所用条带看作表面均匀的长方体($3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$),求得条带的比表面积为 $0.013 \text{ m}^2/\text{g}$ 。计算得到,Fe-Si-B 非晶合金条带和 300 目铁粉的 K_{SA} 分别为 $24.153 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 、 $0.145 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 。对比发现,Fe-Si-B 非晶条带的 K_{SA} 值约为 300 目铁粉的 167 倍,这说明虽然 Fe-Si-B 非晶合金条带的比表面积远小于 300 目铁粉,但 Fe-Si-B 非晶合金条带具有较 300 目铁粉更高的 Cu(II) 去除效率。除此之外,因为 Fe-Si-B 非晶合金条带中添加了类金属元素 Si 和 B,所以实验过程中 1 g/L 的 Fe-Si-B 非晶条带中零价铁的含量要低于 1 g/L 的 300 目铁粉,由此进一步说明非晶态的零价铁具有比晶态零价铁更高的反应活性,这可能与非晶态合金特殊的原子排列方式及亚稳态结构有关。表 1 对多种材料去除 Cu(II) 的效率进行了对比,可以看出,虽然纳米零价铁技术、电解法、生物吸附法与本实验所用的 Fe-Si-B 非晶合金条带对 Cu(II) 的去除效率都能达到 98% 以上,但是纳米零价铁颗粒容易团聚且具有生物毒性,电解法与生物吸附法成本昂贵,均不能广泛应用于含 Cu(II) 废水的处理。而本实验所采用的 Fe-Si-B 非晶合金条带成本低廉,对 Cu(II) 具有优异的去 除效果且无二次污染,因此,Fe-Si-B 非晶合金条带可作为一种新型的含 Cu(II) 废水修复材料。

表 1 不同材料对 Cu(II) 的去除效率对比

Table 1 Comparison of Cu(II) removal efficiency by different materials

Removal materials/methods	Cu(II) concentration mg/L	Removal efficiency/%	References
Fe-Si-B amorphous alloy ribbons	100	>98	This study
Nanoscale zero-valent iron	100	>98	[15]
Kaolin supported nanoscale zero-valent iron	50	98	[16]
Mixture of Ca(OH) ₂ and NaOH	20	89	[17]
Carbon fiber vertical cathode electrolyzer	150	99	[18]
Reverse osmosis	42	>96	[19]
Biological adsorbent (water reed)	50	97	[20]
Lewatit TP 207 and Lewatit TP 208 chelate ion exchange resins	—	Well	[21]

2.3 电化学分析

由于零价铁对 Cu(II) 主要发生还原去除,因此,300 目铁粉与 Fe-Si-B 非晶合金条带中零价铁的得失电子能力可能是导致还原去除效率差异的主要原因。对于相同的电 化学环境,在改变工作电极材料的条件下,开路电势的 差异能反映出不同材料在该电化学系统中得失电子的 能力。为了探究不同结构零价铁的得失电子能力,在 相同的含 Cu(II) 溶

液中分别测试两种铁基材料的开路电势。图 3a 为尺寸相近的纯铁条带与 Fe-Si-B 非晶合金条带的开路电势随时间的变化,可以明显看出,Fe-Si-B 非晶合金条带的开路电势低于纯铁条带,由此说明,Fe-Si-B 非晶合金条带中的 Fe 原子更容易失去电子,即 Fe-Si-B 非晶合金条带表现出较铁粉更强的还原能力。这是由于以非晶态存在的零价 Fe 具有更低的价带和空带结构,提高了其电子活性,而 Fe 电子活性的增加,可迅速为还原过程提供电子,加速反应^[22]。

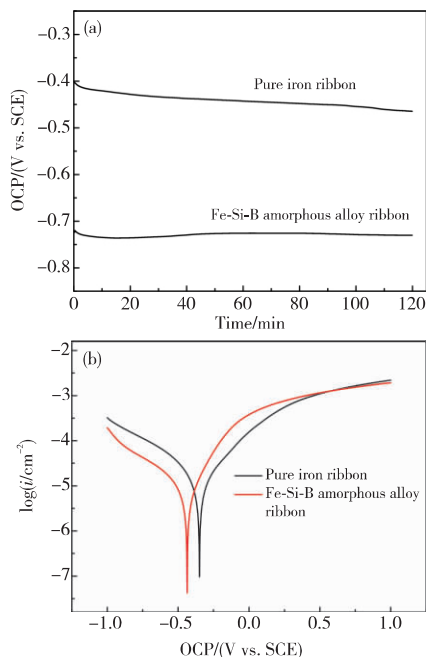


图 3 两种铁材料在含 Cu(II) 溶液中的 (a) 开路电势及 (b) 动电位极化曲线(电子版为彩图)

Fig. 3 (a) Open circuit potential and (b) potentiodynamic polarization curves of the two iron materials in the Cu(II) solution

2.4 溶液 pH 值对去除效率的影响

溶液 pH 值对零价铁的降解性能具有重要影响。根据 Mielczarski 等^[23]的研究,对于晶态纯铁,在溶液 pH < 3 时,表面形成的氧化层较薄,能够作为配位表面促进降解反应的进行。但是,当溶液 pH 值达到 5 时,铁表面氧化层增厚,形成物理屏障,会阻止还原降解反应的进行。因此,在近中性的溶液中,晶态纯铁表面形成的致密氧化层严重阻碍了铁基体与污染物之间的电子传输,降低了其降解性能。为了探究较高的 pH 值是否也会降低 Fe-Si-B 非晶合金条带的还原降解能力,分别对 pH 值为 2、3、4 和 5 时,Fe-Si-B 非晶合金条带去去除 Cu(II) 的效率进行研究。图 4a 为不同 pH 值下 Fe-Si-B 非晶合金条带去去除 Cu(II) 归一化浓度 C_t/C_0 对时间的拟合曲线。结果表明,随着 pH 值从 2 升高到 5,表观反应速率常数由 0.05 min^{-1} 上升到 0.13 min^{-1} 。由此可知,不同于晶态纯铁,即使在较高的溶液 pH 值下,Fe-Si-B 非晶合金条带也具有较高的还原降解能力。

为了进一步分析其原因,对反应后非晶条带表面的氧化层形貌进行观察。图 4b 为溶液 pH 值为 5 时,反应结束后 Fe-Si-B 非晶合金条带表面的 SEM 图。从图 4b 中可以看出,条带表面部分氧化层脱落,露出新鲜的基体表面,这使得内层的零价铁能够继续参与反应,因此,即使在较高的 pH 值

下,非晶合金条带仍然具有较高的降解能力。文献[24-25]表明,由熔体急冷法制成的 Fe-Si-B 非晶合金以紧密堆积的团簇为主要单元,团簇之间由胶原子或簇桥链接。与晶体结构中的键合相比,这些弱键合更易于分离。因此,在氧化还原反应过程中,Fe-Si-B 非晶合金中的 Si 和 B 原子更易于从非晶表面脱落,不形成致密的氧化膜,使裸露的亚稳态铁原子更容易与溶液中的 Cu(II) 发生还原反应。Zhang 等^[14]在非晶合金条带对偶氮染料的降解研究中也发现相似现象。综上所述,相比于晶态纯铁,Fe-Si-B 非晶合金条带具有更好的环境适应性,能更广泛地应用于处理含重金属离子的废水。

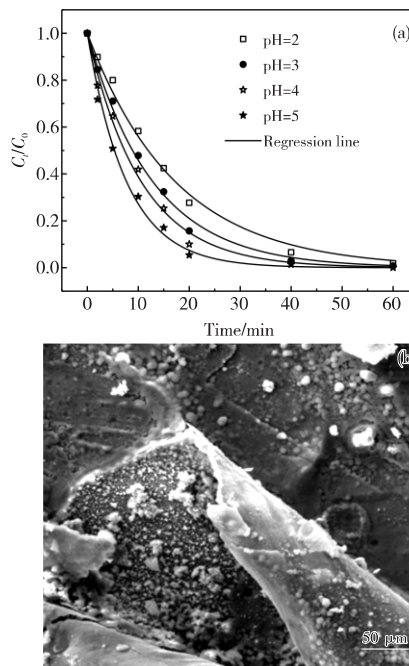


图 4 (a) Cu(II) 浓度随 pH 值变化; (b) pH 为 5 时反应后 Fe-Si-B 非晶合金条带的 SEM 图

Fig. 4 (a) The plot of Cu(II) concentration change over pH value; (b) SEM image of Fe-Si-B amorphous alloy ribbon after reaction (pH=5)

2.5 温度对去除效率的影响

图 5 为不同温度下 Fe-Si-B 非晶合金条带去去除 Cu(II) 的归一化浓度 C_t/C_0 与时间的拟合曲线。结果表明,随着温度从 298 K 上升到 328 K,表观反应速率从 0.097 min^{-1} 增加到 0.196 min^{-1} 。这是由于升高温度可以增加条带表面活性位

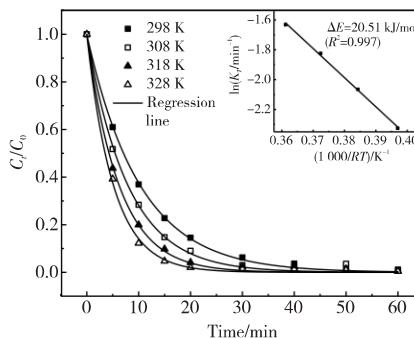


图 5 Cu(II) 浓度随温度的变化及 Arrhenius 公式拟合曲线(插图)

Fig. 5 The plots of Cu(II) concentration change over temperature and the fitting curve of Arrhenius equation (insert)

点的数量,并且增加条带与 Cu (II) 的碰撞频率。根据 Arrhenius 公式对不同温度下获得的反应速率常数 K_r 进行拟合可求得反应活化能。Arrhenius^[26] 公式如式 (3) 所示:

$$\ln K_r = -\Delta E / (RT) + \ln A \quad (3)$$

式中: K_r 为不同温度下获得的反应速率常数, ΔE 为反应活化能, R 为气体常数, T 为反应温度, A 为常数。图 5 的插图为拟合结果, 得出 Fe-Si-B 非晶条带去除 Cu (II) 的反应活化能为 20.51 kJ/mol, 低于一般化学反应的活化能 (60 ~ 250 kJ/mol), 较低的反应活化能预示着电子需要越过较少的能量势垒, 即较容易发生化学反应。

2.6 Cu (II) 浓度对去除效率的影响

图 6 为不同初始浓度下 Cu (II) 浓度随时间的变化曲线。拟合结果显示, 条带的还原速率随 Cu (II) 初始浓度的增加而降低。由于在伪一级反应中反应速率常数与污染物浓度无关, 所以非晶条带对 Cu (II) 的去除能力主要取决于条带表面活性位点数量。而随着 Cu (II) 浓度的增加, 还原产物在条带表面富集, 阻碍了 Fe⁰ 与 Cu (II) 之间的电子传输, 导致反应速率降低。

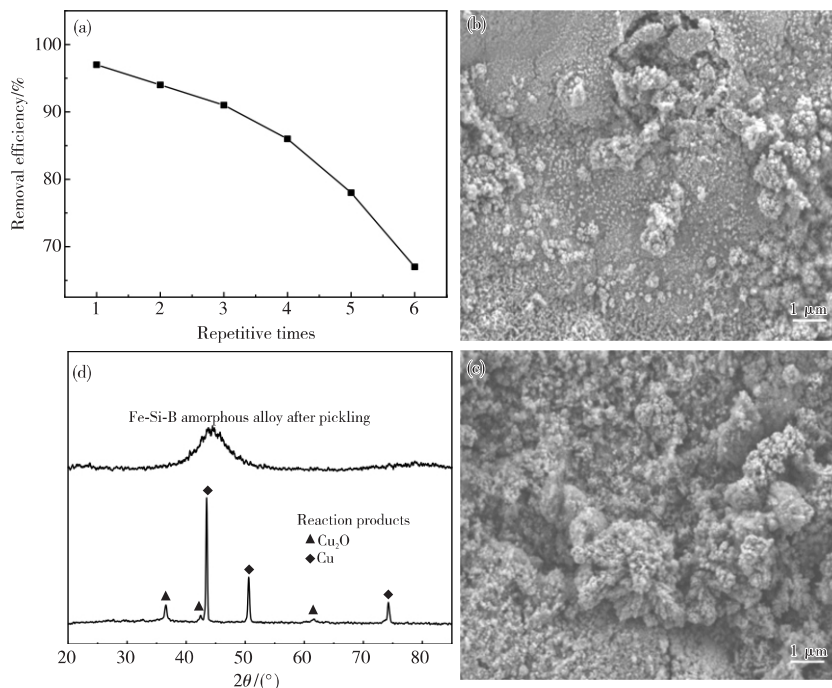


图 7 (a) Cu (II) 的去除率随循环次数的变化; Fe-Si-B 非晶合金条带的 SEM 图: (b) 重复使用四次, (c) 重复使用六次; (d) 反应产物及经酸洗后的 Fe-Si-B 非晶合金条带的 XRD 图

Fig. 7 (a) The removal rate of Cu (II) varies with the number of cycles; SEM images of Fe-Si-B amorphous alloy ribbon after (b) 4 repetitive loading and (c) 6 repetitive loading; (d) XRD patterns of sediments and ribbons pickled after reaction

(Cu (II) 浓度为 100 mg/L, 条带剂量为 1 g/L)。图 7 是 Fe-Si-B 非晶合金条带对 Cu (II) 的去除效率随循环次数的变化。从图 7a 中可以看出, 条带重复使用 6 次后, 仍保持 67% 的去除率。图 7b 和 c 为不同循环次数下条带的 SEM 图, 可以看出随着循环次数的增加, 条带表面的氧化层不断加厚, 阻碍了 Fe⁰ 与 Cu (II) 的反应, 导致去除效率降低。图 7d 为反应结束后产物层和经酸洗后的非晶条带的 XRD 图, 可以看出反应产物为 Cu₂O 和 Cu⁰, 说明 Fe-Si-B 非晶条带去除 Cu (II) 主要是基于氧化还原反应, 同时经酸洗后的条带仍保持非晶态, 表现出优异的结构稳定性。因此, 在实际应用

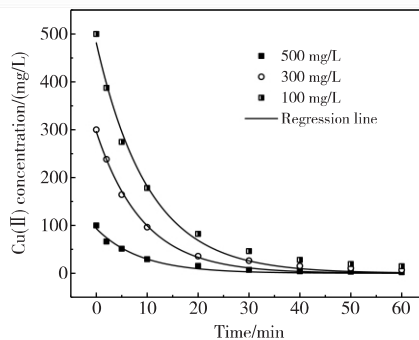


图 6 Cu (II) 初始浓度对 Cu (II) 去除的影响

Fig. 6 The effect of initial Cu (II) concentration on the removal of Cu (II)

2.7 重复使用性能研究

在实际废水处理中, 去除材料良好的重复使用性能可减少材料的浪费, 提高去除效率。为了研究 Fe-Si-B 非晶合金条带的重复使用性能, 在第一组实验结束时, 将条带从溶液中分离出来, 不进行任何处理, 然后将其放入另一组新鲜的含 Cu (II) 溶液中, 循环使用 6 次, 每次持续时间为 60 min

中, 可以通过酸洗去除条带表面氧化层来提高反应活性, 从而增强其重复使用性能, 降低生产成本。

3 结论

(1) 在相同环境条件下, Fe-Si-B 非晶合金条带对 Cu (II) 还原去除的表面积约化反应速率常数是 300 目铁粉的 167 倍, 其去除过程符合伪一级动力学模型, 反应活化能为 20.51 kJ/mol。

(2) 反应过程中, Fe-Si-B 非晶合金条带表面会形成一层非致密且容易脱落的氧化层, 使得内层的零价铁能继续参与

反应。

(3) 表观还原速率系数与溶液温度、pH 值成正比, 与 Cu (II) 初始浓度成反比, 在重复使用 6 次后, 条带对 Cu (II) 仍有 67% 的去除率。

(4) Fe-Si-B 非晶合金条带去除 Cu (II) 主要基于氧化还原反应, 还原产物为 Cu^0 和 Cu_2O 。

参考文献

- Lien H L, Wilkin R T. *Chemosphere*, 2005, 59(3), 377.
- Lo I M C, Lam C S C, Lai K C K. *Water Research*, 2006, 40(3), 595.
- Clancy T M, Hayes K F, Raskin L. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19), 10799.
- Wang J, Liu G, Li T, et al. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, 68(8), 1305.
- Cheng Y, Jiao C, Fan W. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(2), 502.
- Fu F, Dionysiou D D, Liu H. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267C(3), 194.
- Tang Y. Synthesis and azo dye degradation properties of iron-based amorphous alloys. Doctoral Thesis, Tsinghua University, China, 2015 (in Chinese).
唐尧. 铁基非晶合金制备及偶氮染料降解性能研究. 博士学位论文, 清华大学, 2015.
- Singh S, Ediger M D, De Pablo J J. *Nature Materials*, 2013, 12(2), 139.
- Yu H B, Luo Y, Samwer K. *Advanced Materials*, 2013, 25(41), 5904.
- Wang P, Bian X F, Li Y X. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(1),

- 33.
- Tang Y, Shao Y, Chen N, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(43), 34032.
- Lin B, Bian X, Wang P, et al. *Materials Science & Engineering: B (Advanced Functional Solid-State Materials)*, 2012, 177(1), 92.
- Nam S, Tratnyek P G. *Water Research*, 2000, 34(6), 1837.
- Zhang C, Zhu Z, Zhang H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(1), 61.
- Karabelli D, Üzüüm C R, Shahwan T, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(14), 4758.
- Üzüüm Ç, Shahwan T, Eroglu A E. *Applied Clay Science*, 2009, 43(2), 172.
- Mirbagheri S A, Hosseini S N. *Desalination*, 2005, 171(1), 85.
- Hatfield T L, Pierce D T. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(4), 397.
- Huang W F, Xu J. *Mineral Engineering*, 2005, 3(4), 36 (in Chinese).
黄万抚, 徐洁. *矿业工程*, 2005, 3(4), 36.
- Zhou X Y, Tian Y Y, Zhang J B. *Water Treatment Technology*, 2015(2), 56.
周晓勇, 田亚运, 张举斌. *水处理技术*, 2015(2), 56.
- Rudnick I, Hubick I, Kolodynsk A. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252(252), 362.
- Zhang C, Zhang H, Lv M, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356(33), 1703.
- Parra S, Guasaquillo I, Enea O, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(29), 7026.
- Rani R D, Sasidhar P. *Aquatic Geochemistry*, 2012, 18(4), 281.
- Dong C, Wang Q, Qiang J B, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(15), R273.
- Miracle D B. *Nature Materials*, 2004, 3(10), 697.

(责任编辑 余波)



Xiangyun Zhang received her Ph. D. degree in June 2015 from Lanzhou University of Technology. She is currently an associate professor in Lanzhou University of Technology. Her research interests are metallic glasses. She has published more than 20 articles in important journals at home and abroad.

张香云, 2015 年获得兰州理工大学博士学位。目前是兰州理工大学副教授。主要从事非晶合金的研究工作, 在国内外重要期刊发表文章 20 多篇。



Zizhou Yuan received his Ph. D. degree in June 2008 from Lanzhou University of Technology. He is currently a professor in Lanzhou University of Technology. His research interests are metallic glasses and lost-foam casting technology. He has published more than one hundred articles in important journals at home and abroad.

袁子洲, 2008 年获得兰州理工大学博士学位。目前是兰州理工大学教授。主要从事消失模铸造及非晶合金的研究工作, 在国内外重要期刊上发表文章百余篇。