

文章编号: 1005-8893(2003)04-0057-04

新型大块非晶合金的研究进展

蒋美萍^{1,2}

(1. 南京理工大学 材料科学与工程系, 江苏 南京 210094; 2. 江苏工业学院 信息科学系, 江苏 常州 213016)

摘要: 回顾了新型大块非晶合金的发展历史, 介绍了典型的大块非晶合金系及其开发年代, 简要分析了影响非晶形成能力的因素, 简述了大块非晶合金的形成机理、性能及应用前景。以铜模铸造法制备的铁基大块非晶合金为例, 列出了该材料的一些实验数据。

关键词: 大块非晶合金; 研究进展; 性能与应用

中图分类号: TG 139 **文献标识码:** A

材料的使用和发展是人类进步的重要里程碑, 在人类进入知识经济信息时代的今天, 材料与能源、信息并列为现代科学技术的3大支柱, 其作用和意义是不言而喻的。非晶合金(金属玻璃)是一种新型材料, 它具有长程无序、短程有序的结构特点, 与晶态合金相比, 它不仅具有极高的强度、硬度、韧性、耐磨性、耐蚀性和高电阻性, 而且还表现出优良的软磁性、超导性、低磁损耗等特点, 已经在电子、机械、化工等行业得到广泛的应用, 并将随着对非晶合金的进一步研究而不断扩大其应用范围。

1 大块非晶合金的发展历史

在很长一段时间内, 人们所使用的金属都是晶态材料。历史上第一次报道制备出非晶态合金的是Kramer^[1], 他于1938年用蒸发沉积法获得非晶态合金。1951年, Brenner等用电沉积法制备出了Ni-P及Co-P非晶合金, 主要用于做硬的耐磨和耐腐蚀涂层。1960年美国加州理工学院的Duwez^[2]及其同事们发明直接将熔融金属急冷制备出非晶态合金Au-Si的方法, 这标志着非晶合金这一新材料研究领域的正式启动。70到80年代, 非晶合金的研究在学术及应用上都是非常活跃的领域, 人们

研制了很多不同体系和种类的非晶合金, 积累了非晶合金材料在科学和工程材料方面的大量数据, 非晶合金在不少领域得到应用。90年代前, 非晶合金材料主要采用液相急冷技术制取, 临界冷却速度 R_c 大于 10^6 K/s, 因此金属熔体必须以薄带、薄片(厚度通常局限在50 μ m以下)、细丝或粉末的形式冷却, 以保证热量快速散出。由于形状的限制, 非晶合金材料的许多优良特性在实际应用中不能充分发挥。这一时期制备的非晶合金材料主要是作为一类优良的功能材料应用。

因此, 人们很早就尝试用不同的方法制取大块非晶合金。自1989年以来, 日本东北大学Inoue A. 课题组及美国的Johnson W. L. 课题组分别采用深过冷技术, 用水淬法和铜模铸造法系统地研制出一系列具有很强非晶形成能力的La(镧)基^[3]、Zr(锆)基^[4]、Mg(镁)基^[5]、Ti(钛)基^[6]、Pd(钯)基^[7]多元合金系, 它们均具有很宽的过冷液相区, 其临界冷却速度在几百K/s以下, 最小可达0.1 K/s, 大大低于急冷所需的 10^6 K/s的冷却速度, 研制出的大块非晶合金的直径或厚度达到了数十毫米, 最大可达100 mm。1993年Johnson研究并发现了迄今为止非晶形成能力最好的Zr-Ti-Cu-Ni-Be合金, 在冷却速度1 K/s的条

* 收稿日期: 2003-09-19

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助; 江苏省高校自然科学研究指导性计划项目(02KJD110002)

作者简介: 蒋美萍(1960-), 女, 江苏常州人, 副教授, 博士研究生, 主要从事新材料研究。

件下, 制造出重达 20 kg、直径达 100 mm 的大块非晶合金^[4]。在这一时期, 主要通过控制合金成分, 使得在一般铸造的冷却速率下就可避免结晶的发生, 从而得到非晶结构。因而完全不同于在此以前的通过工艺改进获得大块非晶合金的思路, 这开辟了大块非晶合金作为结构材料的新时代。

到 1995 年, Inoue 等人利用铜模铸造法获得了两类铁磁性大块非晶合金, 即具有软磁性质的 Fe (Al, Ga) — (P, C, B, Si, Ge)^[8] 和具有硬磁性的 Nd—Fe—Al 系。此后又有 Fe—(Co, Ni)—(Zr, Nb, Ta)—(Mo, W)—B^[9] 等合金系问世。

块体非晶态合金可以分为非铁基和铁基两大类, 其合金系及开发年代如表 1 所示^[10]。

表 1 典型大块非晶合金系及开发年代

1. 非铁系合金	年代	2. 铁系合金	年代
Mg—Ln—M	1988	Fe—(Al, Ga)—(P, C, B, Si, Ge)	1995
Ln—Al—TM	1989	Fe—(Nb, Mo)—(Al, Ga)—(P, B, Si)	1995
Ln—Ga—TM	1989	Co—(Al, Ga)—(P, B, Si)	1996
Zr—Al—TM	1990	Fe—(Zr, Hf, Nb)—B	1996
Ti—Zr—TM	1993	Co—(Zr, Hf, Nb)—B	1996
Zr—Ti—TM—Be	1993	Ni—(Zr, Hf, Nb)—B	1996
Zr—(Ti, Nb, Pd)—Al—TM	1995	Fe—Co—Ln—B	1998
Pd—Cu—Ni—P	1996	Fe—(Nb, Cr, Mo)—(C, B)	1999
Pd—Ni—Fe—P	1996	Ni—(Nb, Cr, Mo)—(P, B)	1999
Pd—Cu—B—Si	1997	Co—Ta—B	1999
Ti—Ni—Cu—Sn	1998	Fe—Ga—(P, B)	2000
Cu—(Zr, Hf)—Ti	2001	Ni—Zr—Ti—Sn—Si	2001
Cu—(Zr, Hf)—Ti—(Y, Be)	2001		

说明: Ln= 镧系金属, M = Ni, Cu, Zn, TM = VI—VIII 族过渡金属。

2 大块非晶合金的形成机理

图 1 是传统急冷法制备非晶合金的原理图。

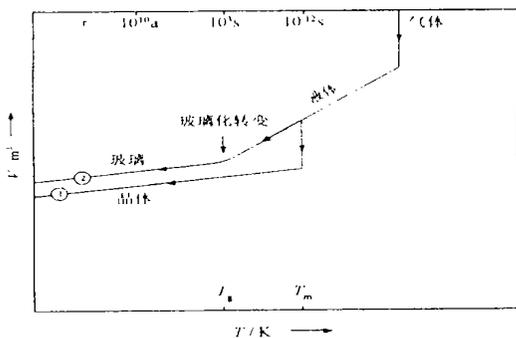


图 1 传统急冷法制备非晶合金的原理图

熔融的金属合金在冷却过程中, 可以用两种方式得到固态, 如图 1 所示。在足够低的冷却速率下, 金属合金熔体通常经过路径①形成晶态合金;

而在足够高(急冷)的冷却速率下遵循路径②形成非晶合金, 在经过 T_m (熔点) 时没有发生相变, 而且液相一直保持到较低的温度 T_g (玻璃化转变温度)。在 T_g 附近一个狭窄的温度区间内, 体积 $V(T)$ 连续变化, 只是斜率变小。新型多组元大块非晶合金的形成机制与上述传统的急冷法制备非晶合金的原理不同, 它主要通过控制合金成分来抑制晶态相的形核与长大, 使得在一般铸造的冷却速率下就可得到非晶结构。具有强非晶形成能力的多组元合金系具有以下 3 个共同特征: ①包含超过 3 个元素的多组元体系; ②主要组元原子具有 12% 以上的尺寸差; ③主要组元间具有大的负混合热。这是 Inoue^[11, 12] 在大量研究的基础上于 1993 ~ 1995 年提出并完善的实现极大非晶形成能力的 3 个经验原则。根据这 3 个原则找到的合金系具有更宽的过冷液相区 ΔT_x 、低的临界冷却速度 R_c 以及更大的试样厚度, 这 3 个经验原则对于大块非晶合金的研制具有重要的指导意义。

目前一般从合金结构、热力学、动力学 3 方面来分析它们对合金的非晶形成能力的影响。从结构学观点分析: 多组元合金系中的各组元间具有较大的结构尺寸差及各组元间具有的大负混合热, 可使得多组元非晶合金具有更紧密的无序堆垛结构, 并使液/固界面能 (σ) 增大, 从而抑制晶态相的形核; 同时由于紧密的无序堆垛结构使合金在过冷态的粘滞性快速增大, 使得组元原子长程扩散难度加大, 从而抑制晶态相的长大, 有利于提高非晶形成能力。

从热力学观点分析: 合金熔体自液态向固态转变时的 Gibbs 自由能由下式表示:

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

式中: T 为温度, ΔH_m 和 ΔS_m 分别表示由液相转变为固相的焓变和熵变。增加合金系的组元数以及主要组元原子大于 12% 以上的尺寸差, 可提高合金的熵变 ΔS_m ; 同时由此形成的紧密的无序堆垛结构可降低焓变 ΔH_m 。由式 (1) 可知, ΔH_m 的降低及 ΔS_m 的增加, 均可使 ΔG 降低, 从而使合金系的非晶形成能力提高。

从动力学观点分析: 只要能抑制过冷液体中晶相的均匀形核、控制晶核的长大速率, 就能提高非晶形成能力, 从而形成非晶态。早在 1969 年, Turnbull 将传统的形核理论用于非晶合金, 提出了过冷相以球形均匀形核并长大时的形核率 I 与温度及粘滞系数 η 的关系式:

$$I = \frac{nkT}{3\pi a_0^3 \eta} \exp \left[-\frac{16\pi \alpha^3 \beta}{3T_r(1-T_r)^2} \right] \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{(NV^2)^{1/3} \sigma}{\Delta H_m} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{\Delta H_m}{RT} = \frac{\Delta S_m}{R} \quad (4)$$

$$T_r = \frac{T_g}{T_m} \quad (5)$$

式中: I ——形核率, a_0 ——原子间距, n ——单位体积中原子数, k ——玻尔兹曼常数, η ——粘滞系数, T_r ——约化玻璃温度, N ——阿伏加德罗常数, V ——特征体积。

要提高非晶形成能力, η 、 α 、 β 的作用至关重要, 由式 (2) 可知, 它们的增大将使形核率 I 降低, 有利于非晶形成。由式 (3)、(4) 可知, α 、 β 的增大可由 ΔH_m 的降低及 ΔS_m 的增大来实现, 这与热力学观点一致。

另外, $\alpha\beta^{1/3}$ 是一个十分重要的参数, 可以用它来反映过冷熔体的热稳定性, 当 $\alpha\beta^{1/3} > 0.9$ 时, 在任何冷速下不发生结晶, 只能形成非晶; 当 $\alpha\beta^{1/3} < 0.25$ 时, 无法抑制结晶过程, 只能形成晶态。

综上所述, 从结构学、热力学、动力学 3 方面分析具有强非晶形成能力的多组元合金系具有的共同特征, 可以得出相同的结果, 说明结构学、热力学、动力学各因素间不是孤立的, 可能存在相同的微观机制。

3 大块非晶合金的性能与应用

下面以铜模铸造法制备的大块铁基非晶合金为例, 列出一些试样的性能指标。目前已报道的试样样品形状大多为圆杆状, 也有环状、板状样品, 最大厚度为 6 mm。

用铜模铸造法制备的 $\text{Fe}_{74}\text{M}_{04}\text{G}_{a2}\text{P}_{12}\text{C}_{4}\text{B}_4$ 大块非晶合金的压缩强度达 2 685 MPa; $\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{Zr}_{10}\text{M}_{05}\text{W}_2\text{B}_{15}$ 的压缩强度和维氏硬度分别达 3 800 MPa 和 1 360; $\text{Fe}_{68.5}\text{Co}_{10}\text{Sm}_{1.5}\text{B}_{20}$ 的抗拉强度、维氏硬度和杨氏模量分别达 3 220 MPa、990 和 76.5 GPa; $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ 的压缩强度、杨氏模量和延伸率分别为 2 800 MPa、110 GPa 和 1.9%。 $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{16}\text{M}_{016}\text{C}_{18}\text{B}_5$ 和 $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{16}\text{M}_{014}\text{M}_2\text{C}_{18}\text{B}_5$ ($M = \text{Nb}$ 或 Ta) 非晶合金则具有较高的耐蚀性能, 室温下在 1 mol/L、6 mol/L 和 12 mol/L 的 HCl 溶液中的腐蚀率仅为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ mm/a, 且合金表面均无腐蚀斑点出现; $\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{Zr}_{10}\text{M}_{05}\text{W}_2\text{B}_{15}$ 非晶合金在

298 K 的王水中浸泡 3 600 s 仍不失重。可见, 大块铁基非晶合金的强度和硬度均远远超过高碳合金工具钢和含 25%Ni 的马氏体强化钢, 而耐蚀性能也远远超过了不锈钢。

大块非晶合金具有传统非晶合金难以得到的优异性能, 还具有由于由熔融液体直接形成的很大优越性, 在过冷液相区容易制成不同的形状。因其许多优异的特性, 现已用来制作模具材料 (Pd-Cu-Ni-P 合金)、体育用品 (Zr-Al-Ni-Cu 合金) 和电极材料 (Pd-Cu-Si-P 合金)。铁基非晶态合金作为软磁材料已经实用, 大块非晶态合金在工程应用领域也将变得日益重要。表 2 列出了大块非晶态合金当前和未来的应用。

表 2 大块非晶合金当前和未来的应用¹⁰

基本特性	应用领域
高强度	机械结构材料
高硬度	精密光学材料 ¹⁾
高断裂韧性	模具材料
高疲劳强度	切割材料
高弹性能	电极材料
高耐蚀性	耐蚀材料
高耐磨性	贮氢材料
高滞流性	装饰材料
高反射比	复合材料
良好的软磁性	记录仪表材料 ¹⁾
高频磁导率	体育用品材料 ¹⁾
高磁致伸缩	连接材料
高效电极 (氯气)	软磁材料
高贮氢容量	高磁致伸缩材料

1) 表示该材料已实际应用。

图 2¹⁰⁾ 为采用过冷液相区切割锻制法制成的大块非晶合金精密光学器件 (材料: Zr-Al-Ni-Cu)。

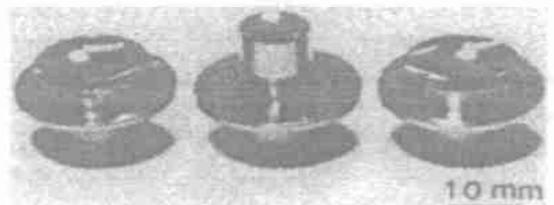


图 2 用大块非晶合金制成的精密光学器件

国内关于大块非晶合金的研究开展不多, 主要采用落管、氧化物包裹、磁悬浮、射流成型及水淬等技术制备大块非晶合金。国内制备的大块非晶合金的最大直径为 90 mm。由于目前制备的非晶合金的尺寸较小, 影响了非晶合金作为结构材料的使用范围。

随着研究工作的深入, 必将制备出尺寸更大、

性能更好的大块非晶合金,也必将使其作为结构材料、功能材料得到更好的应用。

参考文献:

- [1] Luborsky F E. 非晶态金属合金 [M]. 柯成, 唐与谔, 罗阳, 等, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [2] Klement W, Willens R, Duwez P. The $Au_{75}Si_{25}$ Amorphous Alloy [J]. *Nature*, 1960, 187: 869.
- [3] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region [J]. *Mater Trans JIM*, 1989, 30 (12): 965-972.
- [4] Peker A, Johnson W L. A Highly Processable Metallic Glass: $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 63 (17): 2342-2344.
- [5] Inoue A, Nakamura T, Nishiyama N, et al. Mg-Cu-Y Bulk Amorphous Alloys with High Tensile Strength Produced by a High-pressure Die Casting Method [J]. *Mater Trans JIM*, 1992, 33 (10): 937-945.
- [6] Amiya K, Nishiyama N, Inoue A, et al. Mechanical Strength

and Thermal Stability of Ti-based Amorphous Alloys with Large-forming Ability [J]. *Mater Sci Eng*, 1994, 179A (7): 692-696.

- [7] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of Bulk Glassy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ Alloy of 40 mm in Diameter by Water Quenching [J]. *Mater Trans JIM*, 1996, 37 (2): 181-184.
- [8] Inoue A, Shinohara Y, Seon J. Thermal and magnetic properties of Bulk Fe-based Glassy Alloys Prepared by Copper Mold Casting [J]. *Mater Trans JIM*, 1995, 36: 1427-1433.
- [9] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. Bulk Amorphous Alloys with High Mechanical Strength and Good Soft Magnetic Properties in Fe-TM-B (TM= IV-VIII Group Transition Metal) System [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71 (4): 464-466.
- [10] Inoue A, Takeuchi A. Recent Progress in Bulk Glassy Alloys [J]. *Mater Trans*, 2002, 43 (8): 1892-1906.
- [11] Inoue A. High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates [J]. *Mater Trans JIM*, 1995, 36: 866-875.
- [12] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Glass-forming Ability of Alloys [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 156-158: 473-480.

Recent Development of Novel Bulk Amorphous Alloys

JIANG Mei-ping^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Technology, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. Department of Information Science, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The development history of novel bulk amorphous alloys was reviewed. Typical bulk amorphous systems reported to date together with the calendar years when the first paper or patent of each alloy system was published were introduced. The factors influencing glass-forming ability were briefly analyzed. The formation mechanisms, properties and applications of bulk amorphous alloys were also addressed. The experimental data of bulk Fe-based amorphous alloys prepared by copper mold casting were listed.

Key words: bulk amorphous alloy; recent development; properties and applications