

Research Advances in Bulk Amorphous Alloys

Jing Lu^{1,2}, Shuqun Yan¹, Fenghua Luo², Guangming Xia¹, Xiaobing Min¹

¹Hunan Metallurgy Materials Institute, Changsha Hunan

²State key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha Hunan

Email: hellocucu@sina.com

Received: Jun. 29th, 2016; accepted: Jul. 23rd, 2016; published: Jul. 26th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Bulk amorphous alloys (bulk metallic glasses) are widely researched for its unique microstructure and excellent Properties. This paper summarizes the research progress in domestic and overseas, the development system and components design of bulk amorphous alloy, and focuses on the preparation method of the alloy, excellent product performance and its application, then, the application of bulk amorphous alloy in more fields is expected.

Keywords

Materials Science, Bulk Amorphous Alloys, Preparation Methods, Properties, Application

大块非晶合金的研究进展

卢 静^{1,2}, 严淑群¹, 罗丰华², 夏光明¹, 闵小兵¹

¹湖南省冶金材料研究院, 湖南 长沙

²中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙

Email: hellocucu@sina.com

收稿日期: 2016年6月29日; 录用日期: 2016年7月23日; 发布日期: 2016年7月26日

摘要

大块非晶合金由于其独特的显微结构和优异性能而得到广泛的关注和研究。本文概述了大块非晶合金的国内外研究进展、发展体系及成分设计,重点介绍了合金的制备方法、优异性能及其产品应用,并对未来大块非晶合金在更多领域的应用进行展望。

关键词

材料学, 大块非晶合金, 制备方法, 性能, 应用

1. 引言

非晶合金又称为液态金属、金属玻璃,是液态的过热熔体在快速冷却过程中,其液态的结构特征被保留下来而形成的,同时拥有金属和玻璃的许多特性。金属玻璃的原子排列具有短程有序、长程无序的特征,在空间结构上没有晶体的周期性和平移对称性;金属玻璃具备结构均匀性和成分均匀性的特征,前者指它没有晶体固有的结构缺陷,后者是指它不存在偏析或成分起伏;在热力学上金属玻璃处于亚稳态,有进一步转变为稳定晶态的倾向[1] [2]。

非晶合金与传统氧化物玻璃不同,合金中原子间的结合是金属键而不是共价键,许多与金属相关的优良性能被保留了下来,如韧性好、不透明等。从结构均匀性来说,非晶结构是完整的,不存在位错、层错、晶界等缺陷。这种无缺陷结构可以给材料带来晶体合金不具备的优良性能,如高强度、高硬度、超高耐蚀性、耐磨性、优异磁学性能以及在一定温度下的超塑性等,这些优异性能使得非晶材料在消费电子、航空航天、生物医学、精密机械等领域都得到广泛的应用[3]。作为继钢铁和塑料后的第三代革命性材料,本文将介绍大块非晶合金的国内外研究进展、发展体系、制备方法、优异性能及其产品应用。

2. 国内外研究进展

1951年哈佛大学物理学家Turnbull通过水银的过冷实验,提出液体金属可以过冷到远离平衡熔点以下而不产生形核与长大。根据这一理论,液体金属在一定条件下可以冷却到非晶态,为非晶领域的研究工作拉开了序幕。1960年美国加州理工学院的Duwez [4]等人采用熔体急冷的方法制备出了第一片20 μm厚度的 $Au_{75}Si_{25}$ 非晶合金薄片,标志一种新型材料的问世。1974年,贝尔实验室的Chen H. S.以相对较慢的冷却速率(10^3 K/s)制备出毫米级的Pd-Cu-Si非晶合金。此后,随着熔体快淬技术被迅速拓展和完善,大量非晶合金被发现。到20世纪80年代,工业生产中利用连续铸造工艺制备商用非晶带、线和板材获得了成功,尽管截面尺寸小,但其在变压器铁芯和磁传感器方面获得了广泛应用。1982年Turnbull [5]等采用氧化硼包覆技术以10 K/s的速度制备出了厘米级的Pd-Ni-P非晶合金,仅限Pd、Pt等贵金属体系。20世纪80年代后期,日本东北大学井上明久[6] [7]等发现了由普通元素组成的多元合金系,通过控制其非均质形核可以在低冷却速度下获得大块非晶合金。研究发现,在三元Zr基(Zr-Cu-Al)合金系中分别加入Pd、Ti、Ni、Nb等元素均可得到一系列的大块非晶合金。2000年以来,井上明久等进一步对大块非晶合金的形成机制、结构、机械强度、化学特性、磁性和应用等方面展开了广泛的研究。

国内关于非晶合金的研究整体起步晚于美国和日本,但发展比较快,在研究和产业方面都取得了重大进展。“九五”期间,我国组建了“国家非晶微晶合金工程技术研究中心”,建立了“千吨级非晶带材生产线”,推进了非晶合金的产业化进程。国内关于大块非晶合金的研究主要集中在中科院物理所、

金属所，现在北京科技大学、北京航空航天大学、浙江大学、哈尔滨工业大学等一大批高校也加大了对非晶的研究力度，特别是在稀土基非晶合金方面，我国已取得重大的研究成果。

3. 大块非晶合金体系及其成分设计原则

非晶合金是无晶体缺陷的固体，理论上可以得到任意成分的均质相合金。这些年来，国内外学者在三维大尺寸块状非晶合金的研究领域取得了较大的突破。目前已经发现的块体非晶合金从合金体系上看，主要包括 Pd、Pt、Au、Ln、Er、Mg、Ca、Cu、Ti、Fe、Co、Ni、Zr 和稀土(如 Pr、La、Nd、Ho、Ce)基等。从组成非晶合金的组元数上看，从简单的二元 Cu-Zr 系，到含有 8 个组元的 $(\text{Fe}_{44.3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{1.2}\text{Mn}_{11.2}\text{C}_{15.8}\text{B}_{5.9})_{98.5}\text{Y}_{1.5}$ 合金，都可以形成非晶态。据不完全统计，目前已经制备出的块体非晶合金的种类有几百种，具体的合金成分则更多。每个合金系，无论是合金的玻璃形成能力，还是物理、化学和力学性能均有自己的特点。

要获得大块非晶合金，一方面要降低临界冷却速率，另一方面要提高其非晶形成能力。井上明久等[8]通过长期的研究，提出了获得大的玻璃形成能力和宽的过冷液相区的合金组成的三个经验规律：1) 合金系由三个或三个以上的元素组成；2) 组成合金系的组元之间有较大的原子尺寸比，且满足大、中、小的原则，其中主要组元之间的原子尺寸比 $> 12\%$ ；3) 组成元素之间的混合热为负值。这三条经验规律已被大量的实验数据所证实，对绝大多数大块非晶合金的研制具有重要的指导意义。与传统的急冷法制备非晶合金的原理不同，大块非晶合金主要是根据成分的调整来抑制晶体相的形核和长大，来提高其非晶形成能力。

4. 大块非晶的制备方法

对于大块非晶合金的制备来说，关键是减少冷却过程中的非均匀形核，因而各种制备方法都有以下两个共同特征[9]：1) 对合金母体反复熔炼，提高熔体的纯度，消除非均匀形核点；2) 采用高纯惰性气氛保护，尽量减少氧含量。

目前大块非晶的制备方法主要有两大类：

1) 凝固法：由于多组元大块非晶合金具有很强的玻璃形成能力和低的临界冷却速率，采用常规的金属凝固技术即可，如金属模铸造法、水淬法、喷射吸铸法、定向凝固法、静电悬浮熔炼法等。该法的主要优点是制备简便、周期短，但所制备的合金的尺寸在很大程度上受合金非晶形成能力的限制；

2) 固化法：在过冷液相区采用热压或稳压的办法将非晶粉末压制成大块非晶合金，主要是利用多组元合金体系的过冷液相稳定性高且粘滞流动性好的特点，如高压铸造法、非晶粉末固结成形法等。采用固化法制备高强度的大块非晶合金必须满足以下要求：在晶化温度以下加压使非晶粉末发生流动变形以获得完全的密实化，在晶化温度以下利用粉末之间的相互剪切作用破坏颗粒表面可能形成的氧化膜，从而使粉末相互之间弥合。这些方法各有优点，下面简单介绍几种常用的制备大块非晶合金的方法[10]。

4.1. 金属模铸造法

金属模铸造是将液态金属直接浇入金属模中，利用金属模导热快来实现快速冷却，从而获得大块非晶合金。该方法工艺过程比较简单，也易于操作。但由于金属模的冷却速度有限，所能够制备的大块非晶合金的尺寸也有限。

4.2. 水淬法

水淬法是将母合金置入石英管中，利用高频感应装置或中频感应装置将合金熔化，熔化的母合金连

同石英管一起淬入流动的水中来实现快速冷却，从而获得大体积玻璃。该方法设备简单，工艺容易控制，是制备块体玻璃最常用的方法之一。

4.3. 吸铸法

吸铸法是在铜模的空腔内放置活塞，利用电弧加热预合金化的母合金铸锭，待其完全熔化后，利用油缸、气缸等吸力驱动活塞以 200~500 mm/s 的速度快速移动，熔化室与铜模型腔之间的压力差把熔体快速吸入水冷铜模，使其快速冷却形成非晶合金。该方法控制因素较少，适合大尺寸玻璃样品的制备。

4.4. 高压铸造法

高压铸造法是将纯金属组元在高纯氩气保护下置于电弧炉中熔炼，制备出母合金，接着将母合金装入配有高频感应线圈的模腔内，等成分均匀后再以 50~200 MPa 的压力将熔体压入循环水冷却的铜模中，来获得大块非晶合金。

5. 大块非晶合金的性能

目前世界上已进行的研究与应用结果表明，与传统晶态合金材料相比，块体非晶合金材料在使用性能方面具有十分明显的优势。主要表现如下[1]：

5.1. 化学性能

由于非晶合金不存在晶界、位错和层错等缺陷，也没有成分偏析和第二相析出，这种结构使其具备良好的抗局部腐蚀能力的先决条件。同时，非晶合金本身的活性很高，能够在表面迅速生成均匀的钝化膜，或者在钝化膜局部破裂后也能够及时恢复。在中性盐溶液和酸性溶液中，非晶合金的耐蚀性远高于不锈钢，如 Fe-Cr-Mo-B-P 系非晶合金的耐蚀性比常规不锈钢高 10,000 倍。非晶合金结构均匀，一般都具有优异的耐蚀性能，在合金中加入 Ta、Nb 元素后可显著地改善其抗腐蚀性能。另外，非晶合金对某些化学反应具有明显的催化作用，可用作化工催化剂；还有一些非晶合金可以通过化学反应吸收和释放出氢，当作储能材料。

5.2. 力学性能[11]

大块非晶合金有很多优异的力学性能，如高的抗拉强度、高的弹性能、高的冲击断裂性能、较大的塑形变形能力、极大的延展性等。非晶合金的强度一般是同类晶体合金的 2 倍甚至更高。研究表明，Mg 基块体非晶合金的抗拉强度在室温高达 600~800 MPa，高于传统的抗张强度最大的晶体镁基合金。张涛等研制了系列 Y 微合金化 Zr-Cu-Fe-Al-Y 非晶合金，具有较大的塑性变形能力，其应变量可达 8.3%，最高屈服强度和断裂强度分别为 1750 MPa 和 1900 MPa。目前已开发出的 Zr 基块体非晶合金的断裂韧性可达 60 MPa/m² 以上，并且在高速载荷作用下具有非常高的动态断裂韧性，在侵彻金属时具有自锐性。

5.3. 磁性能

磁性材料是应用最为广泛的一种功能材料，具有磁性的大块非晶合金的研究也备受关注。Fe 基等非晶合金具有优异的磁导率、电阻率、高饱和磁感应强度和低高频损耗性能，是很好的磁性材料。这是因为非晶合金内部原子的排列处于一种无序状态，不存在晶界和磁晶各向异性，组织均匀，没有对磁畴运动具有钉扎作用的杂质存在，所以具有很好的磁性能。铁基非晶合金具有高饱和的磁感应强度，损耗远小于传统的磁性材料，在变压器的制造方面已有大量的应用。

6. 大块非晶合金的应用

基于非晶独特的组织结构和优异的性能，高效的制备工艺和广阔的应用前景，现非晶合金是世界各国争相研制的重要新型材料，从智能手机外壳到穿甲弹，从变压器钢片到专业高尔夫球杆，这种新型材料的应用前景极其广泛[12]。

电力领域：非晶合金得到大量应用，比如铁基非晶合金的最大应用是配电变压器铁芯，由于非晶合金的工频铁损仅为硅钢的 1/5~1/3，利用非晶合金取代硅钢可使配电变压器的空载耗损降低 60%~70%。

消费电子领域：苹果手机上的一些零部件如取卡针等已采用非晶合金材料制备；华为、OPPO 等公司的部分终端也使用了非晶合金材质的 SIM 卡托、转轴等；图灵机器工业推出了全球第一款液态金属边框手机，采用 Zr-Cu-Al-Ni-Ag 非晶合金材料，金属强度比钢和钛还要高，能够保护手机免收冲击和屏幕破碎。

军事兵器领域：目前国外开发研制的 Zr 基非晶合金是已发现的最为优异的穿甲弹芯材料。利用大块非晶合金的高硬度特性还可以作穿甲防护材料，如装甲、防弹背心等。

医疗与体育器材[13]：大块非晶合金的耐腐蚀性能使其可成为固定骨折夹板和钉的首选材料；另外，它还具备优良的比刚度、比强度和高硬度，因而是高级体育竞赛用如单双杠和撑杆的最好材料。美国液态金属公司把具有高的冲击断裂性能的 Vitreloy 材料用作高尔夫球杆和球头的击球面。

其它方面：大块非晶合金具有合金中最高的比强度，是航空航天关键部件的理想材料；在海水中超过不锈钢几个数量级的耐蚀性决定其可用于舰船涂层；高强度高硬度的性能可用于装甲防护材料；精密成型性可用于精密零部件；优异的复写特性可用于大幅提高光记录密度；良好的软磁性可用于替代硅钢以降低变压器和电动机的能耗等。表 1 为大块非晶合金的基本特性和应用领域[14]。

大块非晶合金的用途远远不止这些，目前对它的研究仍然处在初级阶段，很多领域的推广应用还不能实现大规划化生产。随着对新型大块非晶合金的不断研究、制备技术的不断改进，大块非晶合金的很多优异性能将得到更为广泛的应用，给人类生活带来翻天覆地的变化[15]。

7. 结语

大块非晶合金优异的化学性能、力学性能和磁学性能等，是其它许多材料无法具备的，因此吸引了大量的科研工作者从事此方面的研究和应用。近些年来，非晶合金在理论研究、制备方法、产品性能、

Table 1. Basic properties and applications of bulk amorphous alloys
表 1. 大块非晶合金的基本性能和应用

基本特性	应用范围
高强度	机械结构材料
高硬度	精密光学材料
高弹性能	模具材料
高抗磨性	装饰用品材料
高超塑性	体育用品材料、复合强化材料
高冲击吸收性	切削、工具材料
良好软磁性	软磁材料
高磁导率	存储材料
高耐腐蚀性	高耐蚀材料

推广应用等方面都有了巨大的进展。可以预见在未来几年, 大块非晶合金作为一种性能优异的工程材料必将在更多领域得到广泛应用。

基金项目

受湖南省科技计划项目(2015GK3131) (2015JC3125) (2015GK1010)资助。

参考文献 (References)

- [1] 赵春志, 蒋武锋, 郝素菊, 等. 非晶合金的性能与应用[J]. 南方金属, 2015(2): 1-3.
- [2] 李传福, 张川江, 辛学祥. 非晶态合金的制备与应用进展[J]. 山东轻工业学院学报, 2008, 22(1): 50-53.
- [3] Telford, M. (2004) The Case for Bulk Metallic Glass. *Mater Today*, **7**, 36-43.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00124-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00124-5)
- [4] Lement, W., Willens, R. and Duwez, P. (1960) Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, **187**, 869-870.
- [5] Kui, H.W., Greer, A.L. and Turnbull, D. (1984) Formation of Bulk Metallic Glass by Fluxing. *Applied Physics Letters*, **45**, 615-616.
- [6] Inoue, A., Kohinata, M., Tsai, A.-P. and Masumoto, T. (1989) Mg-Ni-La Amorphous Alloys with a Wide Super Cooled Liquid Region. *Materials Transactions*, **30**, 378-381. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.30.378>
- [7] Kim, S.G., Inoue, A. and Masumoto, T. (1990) High Mechanical Strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with a Wide Super Cooled Liquid Region. *Materials Transactions*, **31**, 929-934.
<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.31.929>
- [8] Inoue, A., Zhang, T. and Masumoto, T. (1993) Glass-Forming Ability of Alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **156-158**, 473-480.
- [9] 陆伟, 严彪, 殷俊林, 等. 大块非晶合金的制备、性能与应用研究进展[J]. 上海钢研, 2004(3): 47-54.
- [10] 郭金柱, 刘娇娇. 大块非晶合金的研究历程[J]. 金属功能材料, 2009, 16(3): 49-55.
- [11] 孙军, 张国君, 刘刚. 大块非晶合金力学性能研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(6): 640-645.
- [12] 贺自强, 王新林, 全白云. 非晶态合金的形成及研究进展(二) [J]. 金属功能材料, 2006, 13(1): 31-35.
- [13] 郑玉峰, 李华芳, 王彦波, 等. 大块非晶合金作为生物医用材料的探索性研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(5): 1-6.
- [14] 李贺杰, 韩静涛. 大块非晶合金的成分设计、制备、应用及其研究发展[J]. 唐山学院学报, 2006, 19(4): 96-99.
- [15] Inoue, A. and Nishiyama, N. (2007) New Bulk Metallic Glasses for Applications as Magnetic-Sensing. *MRS Bulletin*, **32**, 651-658.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>