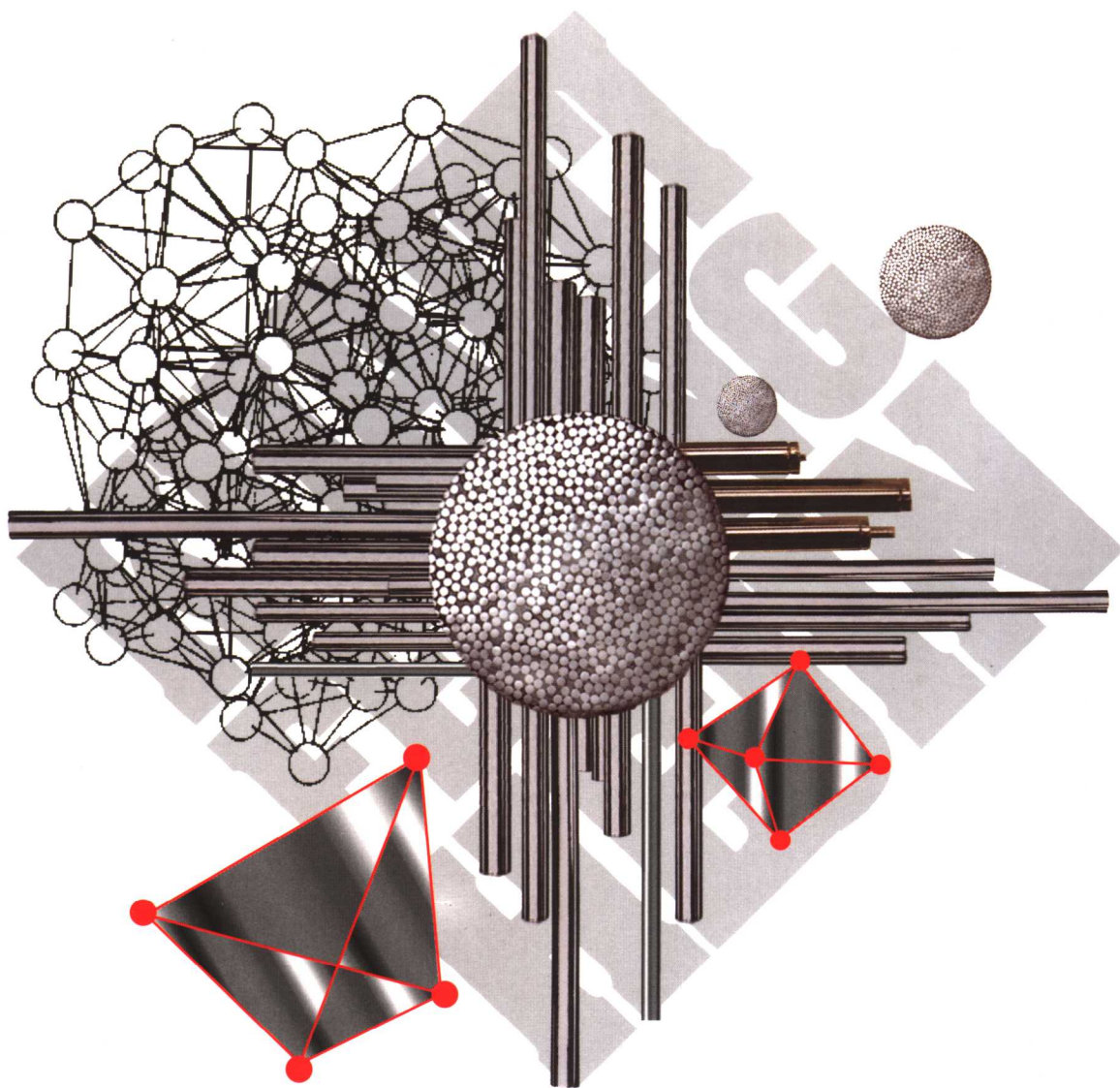




块体非晶合金

惠希东 陈国良 编著



化学工业出版社

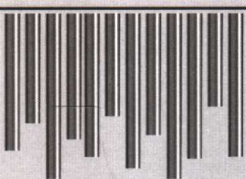


块体非晶合金

本书全面介绍了自20世纪90年代以来非晶的合金体系及其制备方法的发展状况。对非晶合金的形成、非晶结构、结构弛豫和相分离、纳米和纳米准晶相转变以及非晶合金的变形与断裂等基础科学问题从理论上进行了较为系统的阐述。书中汇集了大量块体非晶合金的成分、热稳定性、力学、物理和化学性能的数据和参数,并结合块体非晶合金的性能特点分析了块体非晶合金的应用前景。

书中内容除了反映近年来的国内外在该领域的主要研究成果外,也介绍了编著者本课题组部分最新研究成果。因此本书在诸多方面具有较高的新颖性、原创性和探索性。

本书可作为高等学校材料科学与工程专业研究生的教学参考书和选修课教材,也可作为材料科学与工程专业的高校教师、科研人员 and 工程技术人员的参考资料。



ISBN 978-7-5025-9551-7



9 787502 595517 >

销售分类建议: 金属

定价: 48.00元

块体非晶合金

惠希东 陈国良 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

块体非晶合金/惠希东, 陈国良编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9551-7

I. 块… II. ①惠…②陈… III. 非晶态合金
IV. TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 125869 号

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 余纪军

责任校对: 凌亚男

装帧设计:  ARTBI 视觉设计工作室

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 357 千字 2007 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

序

一般都认为固态金属及其合金呈结晶状态存在。1960年 Duwez 发现,在快冷条件下, AuSi 系液态合金在凝固过程中形成非晶态,引起材料科学界的高度重视,据此,开发出具有特点的铁基磁性材料,并形成了产业。1984年 Shechtman 在急冷 AlMn 系合金中发现了 20 面体对称的准晶,与此同时,中国的郭可信课题组在急冷 TiVNi 合金系中也发现了五次对称准晶,一时间成为凝聚态物理界的热点,因为这一发现打破了晶体学的传统观念;但是准晶作为材料没有找到应用前景,因而准晶只能视为轰动一时的科学发现。

非晶态合金过去只有通过快速凝固 ($10^4 \sim 10^6$ K/s)、气相沉积、固体反应、机械合金化或离子注入等手段获得,但作为材料,生产效率低,有很大局限性,缺乏竞争力。20 世纪 70 年代,有人做出了块体非晶,80 年代初 Turnbull 以 10K/s 的冷却速度生长出厘米级的 PdNiP 系玻璃棒,成为非晶材料的重大突破。此后,日本东北大学 Inoue 和该校中国留学生张涛等对很多体系开展了更为系统的研究工作,推动了全世界块体非晶材料的发展,并成为当前世界材料科学研究热点之一。

块体非晶工作之所以受到科技界的重视,主要是由于这类材料可以做到按非晶形成规律进行成分设计;块体非晶材料本身又具有优异性能,如高屈服强度、大弹性极限、良好的加工性能,并具有超塑性、耐腐蚀抗疲劳及优异的软磁与硬磁性能等,因此,块体非晶合金在航空航天、兵器工业、精密机械乃至信息技术等方面均有应用前景。因此,近年来有关块体非晶金属材料的论文大量发表,国际会议频繁召开。我国块体非晶金属的研究自 20 世纪末以来也蓬勃发展,相关国际会议多次在中国召开。有鉴于块体非晶合金的重要性,在陈国良院士的倡导下,中国材料研究学会于 2004 年成立了“金属间化合物和非晶合金分会”,相信在他的领导下,我国块体非晶金属会有更大发展。

为推动我国块体非晶金属理论研究及广泛应用,惠希东教授及陈国良院士最近编著了本书。本书分为 12 章,从块体非晶合金体系、形成理论、制备方法直至合金结构、相的形成、块体非晶合金的各种性质以及应用前景等,除了综述了自 20 世纪 90 年代以来国内外发表的论著以外,还介绍了编著者部分最新研究成果,每章之后还列举了大量参考文献,为读者的深入研究提供了方便。本书论述翔实,可读性强,特此推荐。

师昌绪

2007 年 1 月 1 日

前 言

诞生于 20 世纪 80 年代末的块体非晶合金（或称之为块体金属玻璃）是非晶合金发展中的一个重要里程碑。与传统非晶态薄带材料不同，块体非晶合金主要是通过合金成分设计，而不是依靠快速冷却的工艺技术获得的。目前，在常规铸造技术所能够达到的冷却速度条件下，已有十余种合金系上百个成分可以制备出块体非晶合金，所获得的最大玻璃态合金样品尺寸可达 72mm。块体非晶合金的出现使非晶合金由过去单一的功能材料向集优异的物理、化学与力学性能于一体的功能结构材料的方向发展。不仅如此，块体非晶合金的出现，还为材料科学和凝聚态物理领域开辟了一个非常重要的方向，为研究材料科学与凝聚态物理中若干重大科学问题提供了新的机遇。

块体非晶合金所表现出来的优异性能，及其对基础科学问题研究的重要性，在国际上立即引起了震动。最近十几年来，先后有加州理工学院、斯坦福大学、麻省理工学院、橡树岭国家实验室等著名的大学和国家实验室开展这项研究，继 2000 年启动了一个投资数千万美元的研究计划后，最近，美国又启动了更大规模的结构非晶材料（SAM）的研究计划，有几十家著名的大学、研究所及企业参加，致力于非晶合金的基础及应用研究。这一研究计划使美国在块体非晶合金基础和应用研究两方面都处于国际领先地位。日本也十分重视块体非晶合金的研究开发与应用，在过去的十年里，日本将块体非晶合金作为重大基础研究项目得到了约 5000 万美元的高强度研究经费资助。从 1999 年起，日本新能源与工业技术发展机构（NEDO）组织实施了一个有关块体非晶合金的五年研究计划。最近日本新能源产业技术研究机构又启动了针对能源、环境、电子技术、纳米技术及医疗卫生领域应用的块体非晶合金材料和器件的研究。从 20 世纪 90 年代末期开始，欧洲的德国、英国和丹麦等也投入大量经费开展块体非晶合金的基础与应用研究，在块体非晶合金的结构本质方面取得了很大进展，近年来他们已经有多篇科学论文在 Nature 和 Science 等杂志上发表。伴随着块体非晶合金研究热潮的兴起，从 2000 年开始，在短短 6 年时间内，已经先后在新加坡、中国台湾、中国北京、美国田纳西和日本大阪召开了五次国际会议，美、日、德、英、法和中国等世界各国从事这一领域研究的主要单位和专家几乎每次都到会参加。

近几年，国内块体非晶合金方面的研究得到了迅速发展，研究单位从最初

的几家发展到目前的几十家,自1999年国际材联在中国北京召开的先进材料国际会议(IUMRS-ICAM)上设立金属间化合物和块体非晶合金专题以来,中国材料研究学会在2002年和2004年的全国材料研讨会中在相应的分会设立块体非晶合金方面的专题,对开展块体非晶合金的学术交流与合作起到了重要推动作用。国家自然科学基金委员会已经分别于2000年、2002年、2004年和2006年在北京、大连和济南主办了全国块体非晶合金研讨会,每届研讨会的参加人数均在百人以上。目前这个研讨会已经成为块体非晶合金研究的一个连续的系列学术会议。在2006年中国国际材料周暨中国材料研究学会研讨会上,正式成立了中国材料研究学会金属间化合物与非晶合金分会,陈国良院士当选为分会理事长,惠希东教授当选为分会秘书长和非晶专业委员会主任委员。

在块体非晶合金研究过程中,国家给予了巨大的关心和支持,近十年来,我国块体非晶合金研究获得过多项国家自然科学基金重点和面上项目、人才计划的支持,连续列入了国家“八六三”、“九五”和“十五”计划,在国家“九七三”计划也设立了块体非晶合金课题,此外国防科工委预研计划和军工配套项目中也都设立了块体非晶合金项目。近年来,我国科学家在块体非晶合金研究领域取得了一些具有国际先进水平的成果,得到了国际相关领域著名科学家的认可。

据笔者估计,近十几年来,有关块体非晶合金研究的论文已经超过了5000篇,并且论文发表的速度有增无减。面对如此迅速发展速度,很多读者在感到惊喜和赞叹的同时,又深感亟需对已有研究成果系统归纳、总结和提炼,从而能够比较快地抓住块体非晶合金的全貌,深入到自己所感兴趣的研究方向,避免做一些不必要的重复工作。因此有必要编著一部尽可能涵盖全部块体非晶合金研究成果的著作。

本书是根据从20世纪90年代到2006年期间国内外有关块体非晶合金的研究成果编著而成的。全书共分为12章,分别从块体非晶的合金体系、形成理论、制备方法、结构模型、结构弛豫和相分离、纳米和纳米准晶相转变、变形与断裂以及力学、物理和化学等性能进行了较全面的分析和总结,结合已有工作对块体非晶合金的应用前景做了展望。在编著过程中,我们注重对所涉及理论问题进行系统深入地分析和阐述,希望能够使读者对块体非晶合金的理论体系有一个比较完整的轮廓。同时,我们还搜集整理了大量块体非晶合金的成分、热稳定性、力学、物理和化学性能的数据参数,以便给读者提供一些丰富的技术材料,便于今后开展工作。需要指出的是,书中所提供的大量研究结果,来自于我们课题组陈国良院士、惠希东、何国、边赞、王美玲、董伟和于家伶等的研究成果,因此本书在诸多方面具有一定原创性和探索性。由于块体非晶合金的发展历史相对来说比较短,因此有许多问题还处于探索之中,在认识上未达到统一,笔者编著时在理解上也难免有偏差,在此敬请广大读者谅解。

本书编写过程中,陈俊、王美玲、方华志、刘雄军、张翠梅、吴渊、董伟、

于家伶、单洪彬、冯雪菲、李志刚、葛丽、梁亮和高蕊等同志在数据整理、图文校对等方面给予了大量帮助，陈俊同志在全书的统稿工作中给予了大量支持和帮助。在此谨向这些同志和朋友表示衷心感谢。

本书的出版得到了科技部、教育部和国家自然科学基金委员会的资助，在此谨表感谢。

编著者
2007 年 1 月

目 录

绪论	1
参考文献	6
1 块体非晶合金体系	8
1.1 Pd 基合金系	8
1.2 Mg 基合金系	10
1.3 稀土基合金系	12
1.3.1 La 基合金	13
1.3.2 Nd 基和 Pr 基合金	13
1.3.3 Ce 基及其他稀土基合金	14
1.4 Ti 基合金系	15
1.5 Fe 基合金系	16
1.5.1 Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge) 合金	16
1.5.2 (Fe,Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta,Hf,Mo,Ti,V,W)-B 合金	17
1.5.3 Fe-Co-Ln-B 合金	19
1.5.4 Fe-(Cr,Mn)-(Mo,Co)-(C,B)-(Er,Y) 合金	19
1.6 Cu 基块体合金系	19
1.7 Ni 基块体合金系	22
1.7.1 Ni-Zr-Al 系	23
1.7.2 Ni-Ti-Zr 系	24
1.7.3 Ni-Nb 合金系	24
1.8 Zr 基合金系	25
1.8.1 Zr 基合金系统的玻璃形成能力	25
1.8.2 添加新组元对 Zr 基合金系玻璃形成能力的影响	28
1.8.3 Zr 基非晶态合金中析出相的研究	28
1.9 Al 基合金系	29
1.9.1 Al 基非晶合金的制备方法	29
1.9.2 Al 基非晶合金系	30

1.9.3 Al 基非晶态合金的力学性能特点	34
参考文献	35
2 非晶合金形成理论	40
2.1 玻璃转变的唯象学	40
2.2 非晶态合金形成热力学	43
2.2.1 热力学驱动力	43
2.2.2 影响非晶形成能力的热力学因素	46
2.3 非晶形成动力学	47
2.4 玻璃形成能力判据	50
2.4.1 约化玻璃转变温度准则	50
2.4.2 共晶点准则	52
2.4.3 过冷液相区宽度	52
2.4.4 γ 参数	53
2.4.5 井上明久的三个经验规律	56
2.4.6 多元短程序畴过冷判据	56
参考文献	62
3 块体非晶合金的制备方法	65
3.1 熔剂包敷法	65
3.2 金属模铸造法	65
3.3 水淬法	67
3.4 喷铸吸铸法	67
3.5 电弧熔炼吸铸法	69
3.6 定向凝固法	69
3.7 非晶粉末挤压法	70
3.8 高压铸造法	72
3.9 挤压铸造法	73
参考文献	73
4 非晶态合金的结构	75
4.1 金属非晶态合金的结构模型	75
4.1.1 硬球无规密堆模型	75
4.1.2 微晶模型	78
4.1.3 连续无规网格模型	79
4.1.4 FCC/HCP 密堆团簇模型	80
4.1.5 准等同团簇模型	83
4.2 非晶结构的实验研究	87

参考文献	94
5 非晶态合金的结构弛豫与相分离	95
5.1 非晶结构弛豫和相分离的实验观察	95
5.2 黏性金属熔体的两步弛豫理论	99
5.3 结构弛豫过程中扩散机制	101
5.4 基于相分离的纳米相形核长大模型	103
参考文献	106
6 非晶态合金中的纳米晶化	108
6.1 纳米晶化	108
6.1.1 非晶晶化产物	108
6.1.2 纳米晶尺寸	110
6.1.3 纳米晶化热力学	111
6.1.4 纳米晶的形核及长大速率	112
6.1.5 晶化激活能和合金的热稳定性	114
6.2 纳米晶形核机制	116
6.3 非经典形核理论	118
6.4 块体纳米材料的制备和结构	122
6.4.1 等温晶化法制备块体非晶合金	122
6.4.2 铸态条件下直接析出的块体纳米材料	127
参考文献	132
7 非晶态合金中纳米准晶相的形成	135
7.1 铸态非晶合金中的准晶相	136
7.1.1 Al 基合金纳米准晶相	136
7.1.2 Zr 基合金纳米准晶相	142
7.2 非晶态合金退火过程中形成的纳米准晶相	144
7.2.1 氧对准晶相形成的影响	144
7.2.2 成分对纳米准晶相的影响	148
7.2.3 冷却速度对准晶相的影响	151
参考文献	153
8 块体非晶合金的力学行为	155
8.1 块体非晶合金的力学性能	155
8.2 块体非晶合金的室温变形和断裂特征	162
8.2.1 压缩变形特征	162
8.2.2 拉伸变形特征	167
8.3 块体非晶合金的高温变形和断裂特征	168
8.3.1 温度对非晶合金均匀变形的影响	169

8.3.2	应变速率对非晶合金均匀变形的影响	170
8.3.3	块体非晶合金均匀变形过程中结构转变及其与流变特性的关系	173
8.4	非晶态合金断裂理论	175
8.4.1	非晶态合金宏观断裂理论	175
8.4.2	非晶态合金微观断裂理论	178
8.5	第二相对块体非晶合金力学性能的影响	183
8.5.1	淬态冷却析出结晶相对块体非晶合金力学性能的影响	183
8.5.2	纳米质点对块体非晶合金力学性能的影响	192
	参考文献	196
9	非晶态合金的物理性质	200
9.1	密度	200
9.2	比热容	200
9.3	黏度	202
9.3.1	黏度测量方法	203
9.3.2	应力和流变速率对黏度的影响	207
9.3.3	温度和晶化体积分数对黏度的影响	207
9.4	热膨胀特性	209
9.5	磁性能	210
9.5.1	薄带非晶态合金的磁性能	210
9.5.2	块体非晶合金的磁性能	216
	参考文献	220
10	非晶态合金的耐腐蚀性能	222
10.1	Zr 基非晶态合金的耐腐蚀性能	222
10.2	Mg 基非晶态合金的耐腐蚀性能	234
10.3	Ni 基非晶态合金的耐腐蚀性能	236
	参考文献	236
11	块体非晶合金基复合材料	238
11.1	块体非晶合金基复合材料发展简介	239
11.2	块体非晶合金基复合材料制备方法	240
11.2.1	内生复合法	241
11.2.2	外加复合法	242
11.3	块体非晶合金基复合材料的结构与力学性能	243
11.3.1	颗粒/块体非晶合金复合材料	243
11.3.2	纳米晶(晶相)/块体非晶合金复合材料	245
11.3.3	内生枝晶增强块体非晶合金基复合材料	246

11.3.4 W 纤维增强块体非晶合金基复合材料	247
参考文献	261
12 块体非晶合金应用展望	263
12.1 高性能结构材料	263
12.2 微型精密器件	265
12.3 耐蚀催化电极材料	268
12.4 生物医学材料	269
12.5 块体非晶合金基复合材料	269
12.6 微纳米尺度复写材料	272
12.7 体育用品	272
12.8 软磁材料	273
12.9 空间探测	274
参考文献	275

绪 论

非晶态是指物质内部结构中原子呈长程无序排列的一种状态。非晶态既可以由熔融（液态）物质在冷却过程中不发生结晶而形成，也可以由物质原子通过气相沉积、离子束混合、机械合金化或强变形等方法获得。目前，非晶态物质在自然界中占据了很大比例，从传统氧化物玻璃、卤化物玻璃和硫属化合物玻璃，到非晶态半导体，再到非晶态合金，非晶态材料已经成为支撑现代经济的一类重要工程材料，它们对经济和社会的发展起着举足轻重的作用，除了人们日常生活中大量采用的玻璃材料外，在高技术领域，非晶态物质已大量用于光通讯、激光、光集成、新型太阳能电池、高效磁性和输电材料。

非晶态合金或金属玻璃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，所以许多与金属相关的特性被保留下来，例如，非晶韧性好、不透明，而不是像氧化物那样很脆且透明。从某种意义上来说，非晶态结构是无缺陷的，而不是像晶体材料那样有位错和晶界等。相反，我们也可以认为非晶态合金所具有的无定形结构是连续的缺陷，因为其中每处都没有正常晶体材料那样的周期性。无缺陷结构对材料性能有重要影响，它所带来的优点之一是可望达到理论强度（约 $1/50$ 杨氏模量）、超高耐腐蚀性、优异磁学性能以及在一定温度下的超塑性等。

非晶态薄膜研究起源于 20 世纪 30 年代末，1938 年，Kramer^[1,2] 首次报道了用蒸发沉积的方法成功地制备出了非晶态薄膜。不久 Brenner^[1,2] 等采用电沉积的方法制备出了 Ni-P 非晶态薄膜。1951 年，美国物理学家 Turnbull 通过水银的过冷实验，提出液态金属可以过冷到远离平衡熔点以下而不产生形核与长大。根据他的理论，在一定条件下，液态金属可以冷却到非晶态，所以，Turnbull 实际上是非晶态合金的理论奠基人。

20 世纪 60 年代，非晶态合金的研究获得了重要突破。1960 年，美国加州理工学院 Duwez^[3] 小组发明了采用喷枪技术来急冷金属液体的快速淬火技术。这种快凝淬火可以达到 $10^5 \sim 10^6$ K/s 冷却速度，在这样快的冷却条件下， $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 金属熔体越过结晶相的形核和生长而形成过冷液体，即非晶态合金。这就是大家所熟知的世界上首次报道的非晶合金。尽管最初他们只能将几个毫克的液态金属喷射到 Cu 基底上，获得的试样的形状不规则，厚度也不均匀，看起来似乎没有什么商业使用价值，但是 Duwez 工作的重要意义在于采用快冷技术比气相沉积

等其他方法更容易使大量合金形成非晶态。

1969年,非晶合金的制备有了突破性的进展,Pond^[4]等人用轧辊法制备出了长达几十米的非晶薄带。20世纪70年代后,人们对非晶合金进行了大量的研究,发现很多的金属合金系能形成非晶态,但是,这些非晶的形成条件必须是冷却速度大于 10^4K/s ,后来随着冷却技术的不断发展,人们已经比较容易制出厚度小于 $50\mu\text{m}$,宽 15cm 的连续非晶薄带^[5,6],从而逐渐显示出了这种技术的重要科学意义和工程应用前景,有关非晶合金的形成、结构和性能的研究在短短的十几年间就引起了人们的极大重视。此后,随着熔体快淬技术被迅速拓展和完善,大量非晶态合金被发现。到20世纪80年代,由于利用连续铸造工艺制备商用非晶带、线和板材获得了成功,非晶的科学和工业研究达到了一个高峰。尽管因为截面尺寸太小而限制了在结构材料方面的应用,但是这些条带在变压器铁芯和磁传感器方面获得了广泛应用。

20世纪80年代,一系列与快淬技术完全不同的固态玻璃化技术,如机械合金化、多层膜中互扩散形成玻璃、离子束混合、氢吸附和反溶化脱颖而出。大量非晶以薄膜和粉末的形式在低于玻璃转变温度下通过互扩散和界面反应就可以获得^[7]。

如果我们主观地定义毫米尺度作为“块体”的话,具有毫米级直径的非晶棒首先是由贝尔实验室的Chen 1974年在约 10^3K/s 的冷却速度条件下用Pd-Cu-Si熔体得到的^[8]。一年以后,他们又发现了Pt-Ni-P和Au-Si-Ge两个非晶态合金系^[9]。20世纪80年代前期,Turnbull等采用氧化物包覆技术以 10K/s 的速度制出了厘米级的Pd-Ni-P非晶^[10,11]。净化实验显示,当异质形核被抑制,合金的 T_g 的值可以达到 $2/3$,而且在冷却速度仅为 10K/s 量级时就能凝固成厘米级的玻璃锭。尽管Pd基块体非晶合金的形成是非常令人振奋的,但是由于Pd的价格昂贵,人们对块体非晶合金的兴趣仅限于学术研究,其新颖性在随后的几年逐渐下降。尽管如此,人们对新块体非晶合金体系的探索和相关研究始终在继续。

多组元块体非晶合金显示出优秀的玻璃形成能力(GFA)并不仅限于Pd基合金。而是一个普遍的现象。20世纪80年代后期,A.Inoue等在日本东北大学成功发现了主要由普通元素组成的新多组元合金系可以在低冷却速度下形成块体非晶合金。在系统研究了含Al和过渡族金属的三元稀土金属的玻璃形成能力后,他们发现了在La-Al-Ni和La-Al-Cu^[12]等三元合金系中有极大的玻璃形成能力。通过水冷铜模铸造法他们获得了几个毫米粗的全玻璃棒。基于这一工作,他们发展了在 100K/s 速度下就能铸造出几个厘米粗的La-Al-Cu-Ni和La-Al-Cu-Ni-Co等四元和五元块体非晶合金^[13]。通过用碱土金属代替稀土金属,发展了如Mg-Y-Cu、Mg-Y-Ni等相似的块体非晶合金^[14]。在同一时期,他们还开发出了具有高玻璃形成能力和热稳定性的Zr-Al-Ni-Cu合金系,使形成非晶合金的临界厚度达到了 30mm ,其中 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 合金的过冷液相区的宽度超过了 127K ^[15]。

Inoue 的工作打开了一扇新的块体非晶合金体系设计之门。20 世纪 90 年代以来,人们的注意力又一次集中到块体非晶合金的研究上来。越来越多的材料和物理学家在从事这方面的研究。迄今为止,包括 Pd-、Mg-、La-、Zr-、Ti-、Fe-、Co-、Ni-、Cu-、Nd-、Pr-、Ce-、Pt-等在内的大量非晶态合金体系均已经在实验室内获得了临界尺寸在毫米以上量级的样品。其中,Peker 和 Johnson^[16]设计的 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金系是块体非晶合金的重要进步。这类五元非晶合金具有明显的玻璃转变、非常高的过冷液态稳定性和反晶化热稳定性。被称为 Vitalloy 1 (vit1) 的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金是研究最广泛的一种块体非晶合金。它的 TTT 曲线(见图 0-1)具有鼻形晶体形核曲线,其鼻尖部分的孕育时间为 100s,临界冷却速度为 1K/s^[17]。这类块体非晶合金的制备不需要熔剂净化和特殊处理工艺,只需要传统的冶金铸造法就可以铸成直径为 5~40mm 全非晶棒材。它的玻璃形成能力和工艺性可与许多硅化物玻璃相媲美。这一发现使在工厂里以传统方法生产块体非晶合金成为可能。1997 年,Inoue 小组又重新研究了 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 合金,通过用 Cu 取代 30%Ni,使非晶合金的临界厚度猛增至 75mm,开发出了被认为是迄今具有最好 GFA 的合金系^[18]。目前, $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 合金可以形成块体非晶合金的最低冷却速率为 0.1K/s,其最大样品直径可以达到 75mm^[19]。

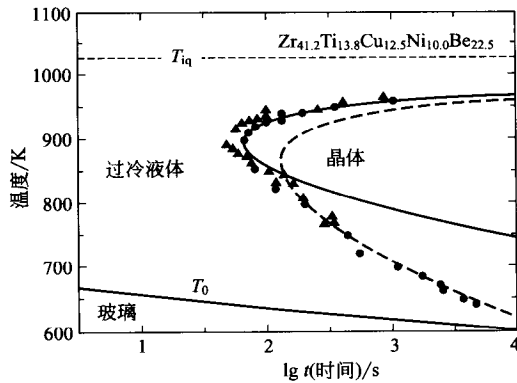


图 0-1 电悬浮和高纯石墨坩埚处理获得的 vit1 合金的时间-温度-转变曲线^[17]

进入 21 世纪以来,块体非晶合金研究又有了长足进步。2000 年 Inoue 课题组成功发展了高强度 Cu-Zr-Hf-Ti^[20] 合金和 Co-Fe-Ta-B 块体非晶合金^[21],2003 年,美国橡树岭国家实验室 Lu 和 Liu 使 Fe 基非晶的尺寸从过去的毫米推进到厘米级,他们研制 Fe 基非晶合金的最大直径可达 12mm^[22],此后我国哈尔滨工业大学沈军等又进一步将 Fe 基块体非晶合金的尺寸提高到了 16mm^[23]。2004 年 Johnson 在 Pt 基合金系中发现了具有高压缩塑性的块体非晶合金体系,他们研制的直径为 3mm 的 Pt 基合金的压缩塑性达到了 20%,突破过去块体非晶合金压缩塑性一般小于 2%的瓶颈^[24],最近,中科院金属所的 Ma 等发现了尺寸可达

25mm 的 Mg-Cu-Ag-Pd 非晶态合金^[25]。

表 0-1 列出了典型的 BMGs 体系、临界尺寸和首次报道的年份。很显然 BMGs 的发展始于贵金属基 Pd 和 Pt 等, 然后是较便宜的 Mg、Zr、Ti、Ni 和 Ln 基 BMGs, 直到近期的更便宜的 Fe、Cu 基 BMGs。在各种非晶态合金系中, 又形成了多种不同玻璃形成能力的合金成分, 每种成分合金的最大临界厚度各不相同, 其中以 Pd 基非晶态合金系的玻璃形成能力最大。相对来说, 尽管 Al 合金是较早发现的能够形成玻璃合金系之一, 然而迄今为止 Al 基非晶态合金的最大临界尺寸仍未突破毫米量级。图 0-2 显示了一些典型块体非晶合金的临界冷却速率、最大玻璃样品尺寸与过冷液相区宽度的关系。从图可以看出, 目前能够获得的块体非晶合金体系, 其临界冷却速度均在 1000K/s 的量级以上, 临界尺寸达到 10mm 厚度的玻璃体系, 其临界冷却速度约在 10K/s 数量级。

表 0-1 块体非晶合金的发展年代

合 金 系	临界尺寸/mm	年代	参考文献
Pd-Cu-Si		1974	[8]
Pt-Ni-P		1975	[34]
Au-Si-Ge		1975	[34]
Pd-Ni-P	10	1982	[9]
Mg-Ln-Cu(Ln-lanthanide metal)	3	1988	[12]
Ln-Al-TM(TM-transition metal)	2	1989	[35]
Zr-Ti-Al-TM	30	1990	[14]
Zr-Ti-Cu-Ni-Be		1993	[16]
Ti-Zr-TM	10	1994	[36]
Nd(Pr)-Al-Fe-Co		1994	[37]
Zr-(Nb,Pd)-Al-TM		1995	[38]
Cu-Zr-Ni-Ti	5	1995	[39]
Fe-(Nb,Mo)-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)		1995	[13]
Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)		1996	[19]
Fe-(Zr,Hf,Nb)-B		1996	[19]
Co-Fe-(Zr,Hf,Nb)-B	3	1996	[19]
Ni-(Zr,Hf,Nb)-(Cr,Mo)-B		1996	[1]
Pd-Cu(Fe)-Ni-P	72	1997	[18]
Ti-Ni-Cu-Sn	5	1998	[40]
LaAlNiCuCo		1998	[41]
Ni-Nb		1999	[42]
Ni-(Nb,Cr,Mo)-(P,B)		1999	[19]
Zr-based glassy composites		2000	[43]
Fe-Mn-Mo-Cr-C-B	12	2003	[44]
Ni-Nb-(Sn,Ti)		2003	[45]
Pr(Nd)-(Cu,Ni)-Al		2003	[46]
Fe-Co-Mn-Co-C-B-Y	16	2003	[23]
Pt-Cu-Ni-P	4	2004	[24]
Mg-Cu-Ag-Gd	25	2004	[25]
		2005	