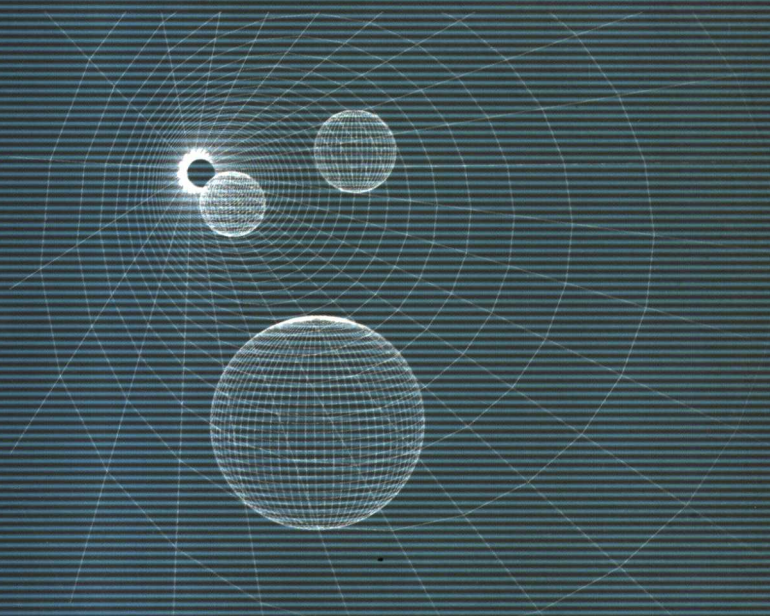


材料科学与工程



金属玻璃及其复合材料

陈光 等著



哈尔滨工业大学出版社

北京航空航天大学出版社

北京理工大学出版社

西北工业大学出版社

哈尔滨工程大学出版社

国防科工委「十五」规划专著



国防科工委“十五”规划专著·材料科学与工程

金属玻璃及其复合材料

陈光 等著

哈尔滨工业大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社

西北工业大学出版社 哈尔滨工程大学出版社

内容简介

金属玻璃作为高技术新型金属材料,越来越受到国内外材料科学与工程领域研究人员的重视,显示出广阔的应用前景。又因其涉及众多基础问题,为材料科学研究提供了更加广阔的空间,具有重要的理论与实际价值。全书共六章,为使读者建立全貌认识,首先“概论”了金属玻璃的概念、制备方法、性能与应用、发展历史与趋势等,进而逐章详尽论述了 Fe 基块体金属玻璃、Fe 基纳米晶软磁合金、铸态内生塑性晶体相/块体金属玻璃复合材料、连续钨丝/块体金属玻璃复合材料、非晶态结构及其计算机模拟。

本书既适合材料及相关专业科技工作者阅读,也可用做材料科学与工程专业研究生教材以及大学高年级教学参考书和选修课教材。

图书在版编目(CIP)数据

金属玻璃及其复合材料/陈光等著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007.2

ISBN 978 - 7 - 5603 - 2445 - 6

I. 金… II. 陈… III. 金属玻璃 IV. TQ171.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 008300 号

金属玻璃及其复合材料

著 者 陈光等

责任编辑 田秋康 云霞 唐蕾

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451 - 86414749

印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂

开 本 850 mm × 1168 mm 1/32 印张 9 字数 226 千字

版 次 2007 年 2 月第 1 版 2007 年 2 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 2445 - 6

印 数 1 ~ 2 500

定 价 23.80 元

国防科工委“十五”规划专著编委会

(按姓氏笔画排序)

主 任:张华祝

副主任:陈一坚 屠森林

编 委:王文生 王泽山 卢伯英 乔少杰

刘建业 张华祝 张近乐 张金麟

杨志宏 杨海成 肖锦清 苏秀华

辛玖林 陈一坚 陈鹏飞 武博祎

侯深渊 凌 球 聂 武 谈和平

屠森林 崔玉祥 崔锐捷 焦清介

葛小春



总 序

国防科技工业是国家战略性产业,是国防现代化的重要工业和技术基础,也是国民经济发展和科学技术现代化的重要推动力量。半个多世纪以来,在党中央、国务院的正确领导和亲切关怀下,国防科技工业广大干部职工在知识的传承、科技的攀登与时代的洗礼中,取得了举世瞩目的辉煌成就。研制、生产了大量武器装备,满足了我军由单一陆军,发展成为包括空军、海军、第二炮兵和其他技术兵种在内的合成军队的需要,特别是在尖端技术方面,成功地掌握了原子弹、氢弹、洲际导弹、人造卫星和核潜艇技术,使我军拥有了一批克敌制胜的高技术武器装备,使我国成为世界上少数几个独立掌握核技术和外层空间技术的国家之一。国防科技工业沿着独立自主、自力更生的发展道路,建立了专业门类基本齐全,科研、试验、生产手段基本配套的国防科技工业体系,奠定了进行国防现代化建设最重要的物质基础;掌握了大量新技术、新工艺,研制了许多新设备、新材料,以“两弹一星”、“神舟”号载人航天为代表的国防尖端技术,大大提高了国家的科技水平和竞争力,使中国在世界高科技领域占有了一席之地。党的十一届三中全会以来,伴随着



改革开放的伟大实践,国防科技工业适时地实行战略转移,大量军工技术转向民用,为发展国民经济做出了重要贡献。

国防科技工业是知识密集型产业,国防科技工业发展中的一切问题归根到底都是人才问题。50多年来,国防科技工业培养和造就了一支以“两弹一星”元勋为代表的优秀的科技人才队伍,他们具有强烈的爱国主义思想和艰苦奋斗、无私奉献的精神,勇挑重担,敢于攻关,为攀登国防科技高峰进行了创造性劳动,成为推动我国科技进步的重要力量。面向新世纪的机遇与挑战,高等院校在培养国防科技人才,传播国防科技新知识、新思想,攻克国防基础科研、高技术研究难题和生产当中,具有不可替代的作用。国防科工委高度重视,积极探索,锐意改革,大力推进国防科技教育特别是高等教育事业的发展。

高等院校国防特色专业教材及专著是国防科技人才培养当中重要的知识载体和教学工具,但受种种客观因素的影响,现有的教材与专著整体上已落后于当今国防科技的发展水平,不适应国防现代化的形势要求,对国防科技高层次人才的培养造成了相当不利的影响。为尽快改变这种状况,建立起质量上乘、品种齐全、特点突出、适应当代国防科技发展的国防特色专业教材体系,国防科工委全额资助编写、出版200种国防特色专业重点教材和专著。为保证教材及专著的质量,在广泛动员全国相关专业领域的专家学者竞投编著工作的基础上,以陈懋章、



王泽山、陈一坚院士为代表的 100 多位专家、学者,对经各单位精选的近 550 种教材和专著进行了严格的评审,评选出近 200 种教材和学术专著,覆盖航空宇航科学与技术、控制科学与工程、仪器科学与工程、信息与通信技术、电子科学与技术、力学、材料科学与工程、机械工程、电气工程、兵器科学与技术、船舶与海洋工程、动力机械及工程热物理、光学工程、化学工程与技术、核科学与技术等学科领域。一批长期从事国防特色学科教学和科研工作的两院院士、资深专家和一线教师成为编著者,他们分别来自清华大学、北京航空航天大学、北京理工大学、华北工学院、沈阳航空工业学院、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、上海交通大学、南京航空航天大学、南京理工大学、苏州大学、华东船舶工业学院、东华理工学院、电子科技大学、西南交通大学、西北工业大学、西安交通大学等,具有较为广泛的代表性。在全面振兴国防科技工业的伟大事业中,国防特色专业重点教材和专著的出版,将为国防科技创新人才的培养起到积极的促进作用。

党的十六大提出,当人类社会跨入 21 世纪的时候,我国进入全面建设小康社会、加快推进社会主义现代化的新的发展阶段。全面建设小康社会的宏伟目标,对国防科技工业发展提出了新的更高的要求。推动经济与社会发展,提升国防实力,需要造就宏大的人才队伍,而教育是奠基的柱石。全面振兴国防科技工业必须始终把发展作为第一要务,落实科教兴国和人才强国战略,推动国防



科技工业走新型工业化道路,加快国防科技工业科技创新步伐。国防科技工业为有志青年展示才华,实现志向,提供了缤纷的舞台,希望广大青年学子刻苦学习科学文化知识,树立正确的世界观、人生观、价值观,努力担当起振兴国防科技工业、振兴中华的历史重任,创造出无愧于祖国和人民的业绩。祖国的未来无限美好,国防科技工业的明天将再创辉煌。

张华祝



前 言

金属玻璃作为新型非平衡材料,受到国内外材料科学与工程领域研究人员的广泛重视,不断取得新的重要进展。本研究组在“十五”期间,得到了国防科工委、国家自然科学基金委、江苏省高技术研究计划等资助,并在“十一五”继续得到了资助。本书就是对“十五”期间我们所做的相关研究工作的阶段总结。

全书共六章:为使读者对金属玻璃建立全貌的认识,第一章首先“概论”了金属玻璃的发展历史,制备方法、性能与应用等,由陈光、李峰撰写;第二章介绍了Fe基块体金属玻璃,由肖华星、陈光撰写;第三章介绍了Fe基纳米晶软磁合金,由徐锋撰写;第四章介绍了铸态内生塑性晶体相/块体金属玻璃复合材料,由孙国元、陈光撰写;第五章介绍了连续钨丝/块体金属玻璃复合材料,由王志华、陈光、张新平撰写;第六章介绍了非晶态结构及其计算机模拟,由侯怀宇、左晨曦撰写。全书由陈光统稿。

由于研究工作正在进行中,认识也随着研究的不断深入而深化,著者总是盼望着下一个新的结果出来后再交稿;就这样一个结果出来再等下一个结果……但作为国防科工委“十五”规划专著,毕竟是有时间节点要求的!直到书稿交付出版社,研究工作仍在继续进行,全书的



完整性和系统性尚不尽如人意,加之著者水平和时间限制,疏漏与不当之处,敬请批评指正。

最后,感谢国防科工委、国家自然科学基金委和江苏省高技术研究计划的资助。

作者

2006年10月

于南京理工大学

目 录

第一章 概 论	1
1.1 金属玻璃的发展历史	1
1.2 制备方法	5
1.3 性能与应用	8
1.4 块体金属玻璃的室温脆性及其解决途径	16
1.5 金属玻璃复合材料	17
参考文献	23
第二章 Fe 基块体金属玻璃	36
2.1 Fe 基块体金属玻璃的发展	36
2.2 工业纯原料制备 Fe 基块体金属玻璃	41
2.3 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{Zr}_{10}\text{Mo}_5\text{W}_2\text{B}_{15}$ 块体金属玻璃的晶化行为	50
2.4 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{Zr}_{10}\text{Mo}_5\text{W}_2\text{B}_{15}$ 块体金属玻璃的力学性能	61
参考文献	71
第三章 Fe 基纳米晶软磁合金	78
3.1 Fe 基纳米晶软磁合金的研究背景	79
3.2 纳米晶软磁合金的研究进展	91
3.3 Fe 基纳米晶合金中组元对磁性的影响	95
3.4 制备工艺对条带结构和性能的影响	101
3.5 纳米晶软磁合金条带的改性	114
3.6 外磁场对交流磁化的影响	128
参考文献	135
第四章 铸态内生塑性晶体相/块体金属玻璃复合材料	146
4.1 铸态内生塑性枝晶/BMG 复合材料	146
4.2 铸态内生塑性球晶/BMG 复合材料	161



4.3 球晶/BMG 复合材料室温塑性行为与塑性改善机制	173
参考文献	180
第五章 连续钨丝/块体金属玻璃复合材料	184
5.1 制备方法	185
5.2 准静态力学性能	188
5.3 动态压缩特性	204
5.4 连续钨丝/块体金属玻璃复合材料的高速冲击特性	213
5.5 连续钨丝/块体金属玻璃复合材料弹体侵彻过程数值模拟	218
参考文献	229
第六章 非晶态结构及其计算机模拟	232
6.1 非晶态结构模型	233
6.2 非晶态系统结构的原子尺度计算机模拟方法	238
6.3 非晶态金属与合金结构的分子动力学模拟与缺位有序 排列模型初探	246
6.4 非晶态金属结构的无规密堆模型蒙特卡罗模拟	257
参考文献	268

第一章 概 论

近几十年来,随着相关研究领域的活跃,金属玻璃(Metallic Glass, MG)对于众多的材料科学研究工作者乃至其他学科的研究人员来说已经不再是一个陌生的名词。然而,对于金属玻璃却缺乏明确的定义。在广义上,金属玻璃常常作为非晶态合金(Amorphous Alloy)的同义词^[1]。非晶态合金固体相是固体亚稳态的极限状态,它可以由多种方法形成,包括由液态或气态凝固、电解沉积、化学沉积、高能离子或中子轰击晶态材料等。因为由熔体连续冷却所形成的非晶固体称为玻璃(玻璃的原意)^[2],故而由液态金属连续冷却得到的非晶态合金称为金属玻璃^[3]。近十余年来块体金属玻璃(Bulk Metallic Glass, BMG)成为研究热点,金属玻璃在某些场合为与其他的非晶态合金相区别,也作为块体金属玻璃的简称^[4]。在本书中,金属玻璃特指由液态金属连续冷却而得到的非晶态合金。

1.1 金属玻璃的发展历史

在 20 世纪 30 年代之前的数千年中,人类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克雷默(Kramer)^[5, 6],其制备工艺为蒸发沉积法。此后不久,布伦纳(Brenner)等^[2]用电沉积法制备出 Ni-P 非晶态合金。1960 年杜韦兹(Duwez)^[7]在 Nature 首先报道,在极快冷却条件下 Au-Si 液态金属凝固成具有非晶结构的金属玻璃。苏联的米罗什尼琴科(Miroshnichenko)和萨利(Salli)^[8]几乎同时报道了制备金属玻璃的相似装置。1969 年,在金属玻璃制备方面有了突破的进展,庞德



(Pond)和马丁(Maddin)^[9]关于制备一定连续长度条带技术的发明,创造了大规模生产非晶合金的条件,是制备金属玻璃的决定性发展。Chen和Pond等^[10]用轧辊法(冷却速度 $\geq 10^5$ K/s)制备出了厚度为30 μm 、宽度为几个毫米、长达几十米的非晶薄带。美国联合化学公司(Allied Chemical Corporation)的吉特曼(J.J. Gilman)^[11]等将制备金属玻璃的技术加以发展,并于1982年建成非晶带材连续生产厂,能做到以2 km/min的高速连续生产,先后推出命名为金属玻璃的Fe基、Co基和FeNi基系列非晶合金带材,标志着非晶合金产业化和商品化的开始。这一系列技术的发展不仅奠定了金属玻璃工业化大规模生产应用的基础,而且为研究金属玻璃的力学性能、磁性、超导电性、耐腐蚀性以及开发新型金属玻璃材料开辟了重要途径。

Chen和Turnbull^[12]于1969年利用熔体淬火法,在 10^2 K/s的冷却速度下,成功制备了含有贵金属元素Pd的厚度达1 mm的Pd-Au-Si、Pd-Ag-Si和Pd-Cu-Si块体金属玻璃,这是历史上第一次报道制备出毫米级的块体金属玻璃。毫米级块体金属玻璃的产生,是金属玻璃研究的一个新的里程碑。

1988年之前20多年的金属玻璃开发研究中,有两个方面的重大成果为人们日后成功开发和合理利用块体金属玻璃奠定了必要的基础,即块体金属玻璃的制备和具有较大过冷液相区合金系的发现。在块体金属玻璃制备方面:Chen^[13]于1974年利用吸铸法等抑制非均质形核的方法,在不小于 10^3 K/s的淬火速率下制备出毫米级的Pd-Cu-Si、Pd-Ni-P和Pt-Ni-P块体金属玻璃;Steinberg等^[14]于1981年采用无模微重力管制备出直径为1.5 mm的Pd-Cu-Si金属玻璃球;Lee等^[15]于1982年采用将合金直接淬入液氮或175 K的甲醇溶液中的方法,获得了直径为1.5 mm的Au-Pb-Sb金属玻璃球;1984年Kui等^[16]采用 B_2O_3 包裹技术精炼母合金的方法,获得了直径为10 mm的Pd-Ni-P金属玻璃,这在当时是尺寸最大的块体金属玻璃;1988年Inoue等^[17]报道了将



熔融金属喷入流水中制备 Pd-Ni-P-B、Pd-Ni-Si-B 和 Pd-Cu-Si-B 块体金属玻璃的方法;1989 年王文魁等^[18]采用无容器凝固法获得了直径为 2 mm 的 $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 金属玻璃球等。在过冷液相区研究方面,通过对大量合金系的研究发现,除了含有贵金属 Pd、Pt 等的合金系外,还有一些合金系如 Ni 基^[19]、Mg 基^[20]、Al 基^[21, 22]等合金系同样具有较大的过冷液相区,由此预示必将有新的块体金属玻璃产生。

1989 年 Inoue 等^[23, 24]发现了具有较宽过冷液相区的 La 基合金系,并采用水淬法成功制备出直径为 1.2 mm 的 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ ^[25] 金属玻璃棒,他们的发现是在由熔融金属直接冷却获得不含贵金属元素的块体金属玻璃方面的首次正式报道。金属玻璃发展过程中的这一突破性成果,极大地推动了块体金属玻璃基础理论及实际制备等研究的进展。在此之后的几年里,人们又陆续发现 La 基^[26, 27]、Zr 基^[28-31]、Al 基^[32-34]、Mg 基^[35-37]、Ti 基^[38, 39]、Ni 基^[40]以及 Fe 基^[41, 42]等具有较大过冷液相区和约化玻璃温度的合金系,并用较低的冷却速率(1~100 K/s)相继制备出直径或断面尺度为数毫米至数十毫米的块体金属玻璃。一方面,这些玻璃形成临界冷却速率小于 100 K/s 的合金,使得人们能够在常规铸造条件下制备出更大尺寸的金属玻璃制品,更具实用意义,引起工程技术界的重视;另一方面,这些在过冷液体状态下具有极高抗晶化能力合金的开发,给人们研究液体状态和玻璃转变提供了一条新的途径。

在大量理论研究和实验探索的基础上,井上明久等于 1993~1995 年^[43-45]提出并完善了具有较大过冷液相区、能够形成块体金属玻璃的合金成分设计三项经验原则,即:①由三个以上组元构成的多元合金系;②合金中主要元素的原子尺寸差大于 12%;③主要组元之间的混合热为较大的负值。块体金属玻璃成分设计三项经验原则的提出,为人们进一步寻找新的块体金属玻璃体系提供了指导。也就在这一时期,美国加州理工学院的 Johnson 等^[29]成功开发出过冷液相区达 80 K、约化玻璃温度为 0.67 的具



有很强玻璃形成能力的 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金系,并用 10 K/s 左右的冷却速率获得直径大于 14 mm 的金属玻璃棒;日本学者 Inoue 等^[30]则在 Zr-Al-Ni-Cu 合金系中获得了直径大于 16 mm 的金属玻璃棒。块体金属玻璃成分设计三项经验原则的建立以及大尺寸试样的成功制备,掀起了块体金属玻璃开发和研究的高潮。此后的近 10 年中,块体金属玻璃研究成绩斐然,仅采用普通铜模铸造法即可直接获得尺度为数毫米至 80 mm^[45]的块体金属玻璃,并进一步发展了 La 基^[46]、Zr 基^[47-51]、Al 基^[52, 53]、Mg 基^[54-56]、Ti 基^[57-60]、Fe 基^[61-65]、Co 基^[66-69]、Ni 基^[70-73]、Cu 基^[74-78]、Ca 基^[79, 80]、Nd 基^[81-84]、Pt 基^[85]、Pd 基^[86-88]和 Pr 基^[89, 90]等众多合金系。2004 年美国 Los Alamos 国家实验室又成功开发出具有较高力学性能和热稳定性的非晶态纯 Zr 金属^[91],开创了由单一元素制备非晶态金属的先河。表 1.1 汇总了 1988 年以来发现的主要块体金属玻璃体系。

表 1.1 不同时期发现的典型块体金属玻璃体系^[92]

合 金 系	发现年代
Mg-Ln-TM	1988
Ln-Al-TM	1989
Ln-Ga-TM	1989
Zr-Al-TM	1990
Zr-Ln-Al-TM	1992
Ti-Zr-TM	1993
Zr-Ti-TM-Be	1993
Zr-(Ti, Nb, Pd)-Al-TM	1995
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Co-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ni-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Pd-Cu-Ni-P	1996



续表 1.1

合 金 系	发现年代
Pd - Ni - Fe - P	1996
Ti - Ni - Cu - Sn	1998
Fe - Co - Ln - B	1998
Fe - Ga - (Cr, Mo) - (P, C, B)	1999
Fe - (Nb, Cr, Mo) - (C, B)	1999
Ni - (Nb, Cr, Mo) - (P, B)	1999
Co - Ta - B	1999
Fe - Ga - (P, B)	2000
Ca - Cu - Ag - Mg	2000
Cu - Zr	2001
Cu - (Zr, Hf) - Ti	2001
Cu - (Zr, Hf) - Ti - (Y, Be)	2001
Ni - Zr - Ti - Sn - Si	2001
Ni - (Nb, Ta) - Zr - Ti	2002
Fe - Si - B - Nb	2002
Co - Fe - Si - B - Ni	2002
Cu - (Zr, Hf) - Ti - (Fe, Co, Ni)	2002
Pt - Cu - P	2003
Co - Fe - Ta - B - Si	2003
Fe - (Cr, Mo) - (C, B) - Ln	2004
Ti - Cu - (Zr, Hf) - (Co, Ni)	2004
Ca - Mg - Zn	2004
纯金属 Zr	2004

注: Ln 为镧系金属元素, TM 为过渡族金属元素。

1.2 制备方法

在合金组元及其含量配比确定的条件下,制备金属玻璃的关键是熔体的冷却速率、熔体中的预存晶核和环境因素(例如坩埚、模具)引起的异质形核,此外,合金元素的杂质含量也起很大作用。基于以上因素,液相急冷法是制备金属玻璃的最常见手段,并且已