

超高强块体非晶合金的研究进展

魏新权 毕甲紫 李然

Development of ultrahigh strength bulk metallic glasses

Wei Xin-Quan Bi Jia-Zi Li Ran

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 176408 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176408

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176408>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属玻璃的热塑性成型

Thermoplastic forming of bulk metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶中结构遗传性及描述

The inherited structure of amorphous matter

物理学报.2017, 66(17): 176405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

金属玻璃的键态特征与塑性起源

Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402>

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金玻璃形成能力有关的动力学参数

Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  alloys

物理学报.2016, 65(6): 066401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401>

$\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$  金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究

Simulation study on thermodynamic, dynamic and structural transition mechanisms during the formation of  $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$  metallic glass

物理学报.2012, 61(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401>

专辑: 非晶物理研究进展

## 超高强块体非晶合金的研究进展\*

魏新权 毕甲紫 李然†

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2017年6月8日收到; 2017年7月16日收到修改稿)

研制具有极限力学性能金属材料一直是材料研究人员的梦想. 超高强块体非晶合金是一类具有极高断裂强度( $\geq 4$  GPa)、高热稳定性(玻璃化转变温度通常高于 800 K)和高硬度(通常高于 12 GPa)的新型先进金属材料, 其代表合金材料 Co-Ta-B 的断裂强度可达 6 GPa, 为目前公开报道的块体金属材料的强度记录值. 本文系统地综述了该类超高强度块体非晶合金的组分、热学性能、弹性模量及力学性能, 阐述了该类材料的研发历程; 以弹性模量为联系桥梁, 阐明了该类超高强块体非晶合金材料各物理性能的关联性, 并揭示了其高强度、高硬度的价键本质. 相关内容对于材料工作者了解该类超高强度金属材料的性能和特点, 并推进该类材料在航空航天先进制造、超持久部件、机械加工等领域的实际应用有着重要意义.

**关键词:** 块体非晶合金, 超高强材料, 性能关联, 材料设计

**PACS:** 64.70.pe, 62.20.de, 91.60.Ki, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.66.176408

## 1 引言

自人类开始利用材料以来, 金属材料以其良好的力学性能(如高强度、可延展、适中的硬度等)和优异的加工成形性, 在建筑、交通、工业、军事等领域有着广泛的应用, 一直是人类社会不可或缺的原材料<sup>[1]</sup>. 然而, 近年来随着以纤维增强树脂基复合材料为代表的新型高比强材料在先进制造业中的广泛应用(如: 复合材料在波音 787 和空客 A350 中的占比已达到和超过 50%), 大大压缩了金属材料的使用空间<sup>[1,2]</sup>. 因此, 如何在已有合金体系中(合金密度无法显著降低的情况下), 找寻具有极限力学性能(如超高强度、硬度等)的新型金属材料一直是先进制造研究领域的当务之急<sup>[2]</sup>.

晶态金属材料一直是先进制造领域研究和应用的焦点, 以晶态钢铁材料为例, 长期以来人们采用元素合金化、机械变形、相组织控制等多种组分调控和制备加工手段, 实现了晶态钢铁材料的强度极限从 MPa 量级提高至 GPa 量级的飞跃, 从而促

使该类材料得以广泛应用<sup>[1,3]</sup>. 近期, 德国研究人员通过采用剧烈冷拔加工并结合优化热处理工艺获得了纳米组织有序可控且极限强度高达 6.8 GPa 的过共晶珠光体钢丝(直径: 20—30  $\mu\text{m}$ ), 刷新了晶态钢铁类材料的极限强度纪录<sup>[4,5]</sup>. 然而, 相对苛刻的相组织控制条件(纳米渗碳体有序析出控制)和复杂的后期加工处理工艺(需多步冷拔加工和严格的后期热处理)以及样品尺寸块体化带来的极限力学性能的严重降低(当直径增大至 1 mm, 其极限强度降低至 2 GPa 左右)等问题妨碍了晶态材料更加广泛的应用.

与传统的晶态金属材料相比, 块体非晶合金材料(直径大于等于 1 mm 的合金样品)具有独特的短程有序、长程无序的原子排列结构和化学组分均匀无晶界、相界偏析的微观结构特征, 使其在铸态条件下具备优异的力学性能<sup>[6]</sup>, 如高强度(相近组分的非晶合金强度是晶态合金的 2—3 倍, 大约为其杨氏模量  $E$  的 1/50)、高硬度(维氏硬度大约为  $E$  的 1/2)、大弹性变形极限(约 2%)以及良好的耐磨特

\* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 51131002)、霍英东教育基金会青年教师基金应用研究课题(批准号: 142008)和北京市自然科学基金面上项目(批准号: 2172034)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [liran@buaa.edu.cn](mailto:liran@buaa.edu.cn)

性等<sup>[6,7]</sup>;此外,块体非晶合金均为近共晶组分,且其过冷液体具有较高的热动力学稳定性,使该类合金具有优异的铸造流动性和热塑成形性.更难得的是块体非晶合金对其溶质元素的种类和含量包容性强,其组分可在多组元大范围调整,从而使该类单相材料更易实现组分优化设计和性能调控,并实现单一材料的多功能化<sup>[8]</sup>.因此,块体非晶合金是用于研制具有超高强度金属材料的理想模型体系<sup>[9]</sup>.

## 2 超强块体非晶合金的发展历程

自20世纪70年代中期具有三维尺寸的毫米量级的块体非晶合金(Pt, Pd基非晶合金)被发现以来<sup>[10-12]</sup>,研制新型高强度块体非晶合金的探索工作就从未停止,该类材料的极限强度记录也不断被刷新.对于最早被发现的两类非贵金属基块体非晶合金<sup>[12-14]</sup>,即La基块体非晶合金(1989年,典型成分为 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ )和Mg基块体非晶合金(1991年,典型成分为 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ ),其压缩断裂强度均小于1 GPa(在0.6—0.8 GPa左右),杨氏模量在40—60 GPa左右,与传统高强晶态金属材料相比,其强度性能并无显著优势,且这两类材料在室温准静态压缩条件下均无明显的塑性变形,表现为脆性断裂特征,这极大地限制了该类材料的应用范围.

随后,以Zr-Al系(1991年,典型成分为 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ )<sup>[15,16]</sup>和Zr-Be系(1993年,典型成分为 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ )<sup>[17]</sup>为代表的兼具高玻璃形成能力和优异力学性能的新型块体非晶合金被研制出来,其压缩断裂强度可接近2 GPa(大约在1.5—1.8 GPa之间),杨氏模量在80—100 GPa左右,且该类材料在室温状态下表现出一定的压缩塑性和较好的断裂韧性,因此,该类非晶合金作为新一代结构材料被众多领域研究人员所关注.之后,探索具有高强度的非晶合金组分成为块体非晶合金力学性能研究的主要方向之一.1995年,研究人员在Fe-Al-Ga-P-C-B系合金中发现了断裂强度可达3.3 GPa的高强块体非晶合金材料,其杨氏模量为160 GPa左右,该非晶合金的强度已远高于当时已知具有最高强度的块体晶态合金材料(高合金钢约2.4 GPa)<sup>[18]</sup>.

2003年,研究人员又成功地研发出了Co-Fe-Ta-B块体非晶合金,该Co基块体非晶合金材料的断裂强度达5.2 GPa,杨氏模量268 GPa和

600 N·m/g的比强度,创造了当时块体金属材料已知的最高强度、比强度的记录<sup>[19]</sup>,这也是首次将块体金属材料的强度极限推进至5 GPa.随后,又有多个超高强块体非晶合金体系被相继开发出来,其中最具代表性的为2004年报道的兼具高强度(4—5 GPa)和软磁特性的(Fe, Co)-Nb-Si-B系块体非晶合金<sup>[20,21]</sup>,以及2011年报道的具有超高玻璃形成能力(临界直径可达15 mm)且断裂强度达到5 GPa的(Co-Fe)-Cr-Mo-(C-B)-Ln系块体非晶合金<sup>[22]</sup>.由于在此之前公开报道的块体金属材料(晶态或者非晶态)的强度均未超过3.5 GPa,因此,日本东北大学的井上研究组将这类断裂强度超过4 GPa的新型Co基、Fe基等块体非晶合金统称为“超高强”块体非晶合金材料<sup>[23]</sup>,而本文将沿用这一概念,定义超高强块体非晶合金是一类具有极高强度的先进金属材料,其断裂强度高于4 GPa,且具有良好的热稳定性和高硬度.

2011年,我们成功地研制出断裂强度达6 GPa、比强度达到650 N·m/g的Co-Ta-B系块体非晶合金材料,创造了目前已报道的块体金属材料的最高强度记录<sup>[24]</sup>,这也是第一次将块体金属材料的强度极限提高至6 GPa,相关结果一经发表便引起了科学研究和工程应用领域的广泛关注.随后,Co-Nb-B系块体非晶合金被开发出来<sup>[25]</sup>,其断裂强度可达4.7—5.3 GPa,也是目前为数不多的强度超过4 GPa的超高强块体非晶合金体系之一.

研制具有极限高强度的新型块体非晶合金一直是研究人员的梦想,在短短不到三十年时间里,块体非晶合金的极限强度由0.6 GPa增长至6 GPa,其强度值提升了10倍.表1中列出了目前已报道的各种Co基、Fe基超高强块体非晶合金的组分、玻璃形成能力(临界玻璃形成直径 $d_c$ )、热性能(玻璃转变温度 $T_g$ 、结晶化开始温度 $T_x$ 、熔化温度 $T_m$ 、液相线温度 $T_l$ )、弹性常数(杨氏模量 $E$ 、剪切模量 $G$ 、体模量 $B$ 、泊松比 $\nu$ )、维氏硬度( $H_V$ )和压缩力学性能(屈服强度 $\sigma_y$ 、断裂强度 $\sigma_f$ 、塑性变形 $\varepsilon_p$ ).该类块体非晶合金还兼具高的硬度(维氏硬度:11—17 GPa)、大弹性极限(约2%)、相对低的液相线温度(1300 °C以下)、良好的铸造成形性等优点,其铸态样品不用通过后续的热处理或变形处理即可具备优异的力学性能,可以通过近成形的制备方法获得结构相对复杂的试样,从而实现高性能构件的短流程快速制造.

表1 超高强度非晶合金的玻璃形成能力、热学性能、弹性模量和力学性能  
 Table 1. The glass-forming ability, thermal properties, elastic moduli, and mechanical properties of the reported ultrahigh strength bulk metallic glasses we known so far.

成分	$d_c/\text{mm}$	$T_g/\text{K}$	$T_x/\text{K}$	$T_m/\text{K}$	$T_i/\text{K}$	$H_V/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$\nu$	$\sigma_y/\text{GPa}$	$\sigma_f/\text{GPa}$	$\varepsilon_p/\%$	文献
<b>Co-Ta-B 系</b>														
Co <sub>60</sub> Ta <sub>5</sub> B <sub>35</sub>	1.0	930	971	1461	1523	15.0	—	—	—	—	5.19	5.63	1.5	[24]
Co <sub>59</sub> Ta <sub>6</sub> B <sub>35</sub>	1.5	934	981	1461	1513	15.2	—	—	—	—	5.41	5.72	1.5	[24]
Co <sub>58</sub> Ta <sub>7</sub> B <sub>35</sub>	2.0	945	996	1460	1510	15.4	240.6	91.5	215.7	0.315	5.42	5.8	1.1	[24]
Co <sub>57</sub> Ta <sub>8</sub> B <sub>35</sub>	2.0	951	1005	1458	1492	15.5	240.1	91.3	216.5	0.315	5.52	5.86	0.9	[24]
Co <sub>56</sub> Ta <sub>9</sub> B <sub>35</sub>	2.0	961	1020	1460	1527	15.9	246.9	93.8	224.1	0.315	5.59	5.97	0.6	[24]
Co <sub>55</sub> Ta <sub>10</sub> B <sub>35</sub>	1.0	975	1043	1462	1542	16.1	—	—	—	—	5.63	6.02	0.5	[24]
Co <sub>62</sub> B <sub>30</sub> Ta <sub>8</sub>	1.5	909	941	1455	1567	—	229	86	226	0.331	5.02	5.29	2.5	[26]
Co <sub>59.5</sub> B <sub>32.5</sub> Ta <sub>8</sub>	3.0	928	971	1456	1533	—	234	88	225	0.327	5.23	5.50	2.1	[26]
Co <sub>57</sub> B <sub>35</sub> Ta <sub>8</sub>	2.0	949	1001	1458	1492	—	242	92	225	0.321	5.52	5.87	0.9	[26]
Co <sub>54.5</sub> B <sub>37.5</sub> Ta <sub>8</sub>	1.0	970	1026	1458	1510	—	249	95	224	0.314	5.75	5.97	0.2	[26]
Co <sub>54</sub> Ta <sub>11</sub> B <sub>35</sub>	1.0	—	—	—	—	17.1	280	106	259	0.32	—	—	—	[27]
Co <sub>43.5</sub> Fe <sub>20</sub> Ta <sub>5.5</sub> B <sub>31.5</sub>	2.0	910	982	—	1517	14.2	268	—	—	—	—	5.18	—	[21]
(Co <sub>0.535</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ta <sub>0.055</sub> B <sub>0.31</sub> ) <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub>	1.5	915	990	—	1561	16.6	282	—	—	—	—	5.54	—	[21]
[(Co <sub>0.535</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ta <sub>0.055</sub> B <sub>0.31</sub> ) <sub>0.98</sub> Mo <sub>0.02</sub> ] <sub>99</sub> Si <sub>1</sub>	2.5	895	977	—	1509	14.2	238	—	—	—	—	4.92	—	[21]
[(Co <sub>0.535</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ta <sub>0.055</sub> B <sub>0.31</sub> ) <sub>0.98</sub> Mo <sub>0.02</sub> ] <sub>98</sub> Si <sub>2</sub>	3.0	890	972	—	1491	12.9	227	—	—	—	—	4.45	—	[21]
<b>Co-Nb-B 系</b>														
Co <sub>64</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>28</sub>	1.5	885	905	—	1365	—	—	—	—	—	4.61	4.7	<1.0	[25]
Co <sub>63</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>29</sub>	2.0	888	920	—	1380	—	—	—	—	—	4.85	5.01	2.1	[25]
Co <sub>62</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>30</sub>	2.0	895	935	—	1350	—	—	—	—	—	5.15	5.23	2.9	[25]
Co <sub>61</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>31</sub>	1.5	913	950	—	1425	—	—	—	—	—	5.2	5.29	5.0	[25]
Co <sub>60</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>32</sub>	1.5	923	958	—	1432	—	—	—	—	—	5.34	5.34	1.5	[25]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>22</sub> Si <sub>6</sub> Nb <sub>6</sub>	4.0	866	—	—	1381	—	—	—	—	—	—	4.08	—	[28]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>22.5</sub> Si <sub>5.5</sub> Nb <sub>6</sub>	4.5	872	—	—	1351	—	—	—	—	—	—	4.4	—	[28]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>23</sub> Si <sub>5</sub> Nb <sub>6</sub>	4.5	872	—	—	1368	—	—	—	—	—	—	4.3	—	[28]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>23.5</sub> Si <sub>4.5</sub> Nb <sub>6</sub>	4.0	873	—	—	1353	—	—	—	—	—	—	3.34	—	[28]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>24</sub> Si <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub>	3.5	868	—	—	1375	—	—	—	—	—	—	3.23	—	[28]

表 1 超高强度块体非晶合金的玻璃形成能力、热学性能、弹性模量和力学性能 (续)

Table 1. The glass-forming ability, thermal properties, elastic moduli, and mechanical properties of the reported ultrahigh strength bulk metallic glasses we known so far (continued).

成分	$d_c/\text{mm}$	$T_g/\text{K}$	$T_x/\text{K}$	$T_m/\text{K}$	$T_i/\text{K}$	$H_V/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$\nu$	$\sigma_y/\text{GPa}$	$\sigma_f/\text{GPa}$	$\varepsilon_p/\%$	文献
<b>Co-Ta-B 系</b>														
(Co <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> ) <sub>68</sub> B <sub>21.9</sub> Si <sub>5.1</sub> Nb <sub>5</sub>	3.5	846	890	—	1402	—	—	—	—	—	—	4.25	0.6	[29]
(Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> ) <sub>68</sub> B <sub>21.9</sub> Si <sub>5.1</sub> Nb <sub>5</sub>	4.0	850	899	—	1325	—	—	—	—	—	—	4.32	0.8	[29]
(Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>68</sub> B <sub>21.9</sub> Si <sub>5.1</sub> Nb <sub>5</sub>	5.5	853	908	—	1316	—	—	—	—	—	—	4.34	0.8	[29]
(Co <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>68</sub> B <sub>21.9</sub> Si <sub>5.1</sub> Nb <sub>5</sub>	5.0	855	915	—	1320	—	—	—	—	—	—	4.38	1.0	[29]
(Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>68</sub> B <sub>21.9</sub> Si <sub>5.1</sub> Nb <sub>5</sub>	4.0	856	919	—	1344	—	—	—	—	—	—	4.45	1.3	[29]
<b>Co-Cr-Mo-C-B 系</b>														
Co <sub>43</sub> Fe <sub>5</sub> Cr <sub>15</sub> Mo <sub>14</sub> C <sub>15</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub>	15.0	844	928	—	—	—	217	82	214	0.31	—	5.20	—	[22]
<b>Fe-Nb-B 系</b>														
[(Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	2.0	832	877	—	1150	11.3	190	—	—	—	—	3.9	0.15	[30]
[(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	2.5	830	880	—	1225	12.0	205	—	—	—	—	4.17	0.25	[30]
[(Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	3.5	828	878	—	1245	12.2	210	—	—	—	—	4.20	0.2	[30]
[(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	4.0	825	875	—	1250	12.2	210	—	—	—	—	4.25	0.2	[30]
[(Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	5.0	820	870	—	1220	11.0	210	—	—	—	—	4.21	0.2	[30]
[(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	2.5	818	873	—	1230	12.0	208	—	—	—	—	4.22	0.5	[23]
[(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.3</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	3.0	792	852	—	1170	11.5	205	—	—	—	—	4.07	0.4	[23]
[(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	4.0	800	865	—	1210	11.8	210	—	—	—	—	4.16	0.4	[23]
[(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.3</sub> Ni <sub>0.1</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	4.0	813	878	—	1240	12.2	210	—	—	—	—	4.20	0.3	[23]
Fe <sub>72</sub> B <sub>22</sub> Y <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub>	4.0	—	920	—	1410	—	208	—	—	—	—	4.15	0	[31]
Fe <sub>72</sub> B <sub>22</sub> Y <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub>	3.0	—	940	—	1410	—	210	—	—	—	—	4.20	0	[31]
Fe <sub>71</sub> Nb <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	1.5	831	870	—	1509	—	194	73.4	182.6	0.4	—	4.85	1.6	[32]
Fe <sub>72</sub> (Nb <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.4</sub> ) <sub>6</sub> B <sub>22</sub>	1.5	816	857	—	1453	—	—	—	—	—	—	4.12	0	[33]
(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>69.5</sub> Nb <sub>5.5</sub> B <sub>25</sub>	2.5	821	879	—	1510	13.43	—	—	—	—	—	4.50	0.6	[34]
(Fe <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> ) <sub>71</sub> Nb <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	1.5	—	—	—	—	—	195	73.4	186.5	0.39	4.24	4.36	2.0	[35]
<b>Fe-Cr-Mo-C-B 系</b>														
Fe <sub>59</sub> Cr <sub>6</sub> Mo <sub>14</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub>	1.5	806	858	—	1436	—	204	77.4	188	0.319	3.8	4.40	0.8	[36]



### 3 超高强块体非晶合金的物性关联

随着块体非晶合金极限力学性能的不断提高, 该类合金越来越多地被作为模型材料用于研究合金组分与其物理性能的关联, 人们期望通过合金组分设计来实现对块体非晶合金的强度、硬度、模量等力学性能的调控, 从而获得超高强度和比强度、高耐磨、高持久的金属材料. 然而, 由于非晶合金原子排列结构的复杂性和未知性, 采用传统晶态合金的组分设计方式(即从合金的组分和结构信息出发预测材料的物理性能的方法)来设计调控块体非晶合金的力学性能存在很大难度. 表 1 中获得的超高强块体非晶合金组分绝大部分是采用试错的方法, 通过不断尝试制备不同成分的样品, 积累获得优选结果. 因此, 找寻并揭示非晶合金物性关联方式, 并建立有效的超高强块体非晶合金组分设计方法一直是本领域研究的关键科学问题之一.

图 1 展示了传统典型的晶态合金和各种类代表性的非晶合金(包括超高强块体非晶合金)的断裂强度  $\sigma_f$  与杨氏模量  $E$  的关系. 如图所示, 相比于同组分的晶态合金, 非晶合金由于其原子排布的特殊性, 使其具有略低的杨氏模量 [38]; 然而, 由于非晶合金无晶界、相界和位错等缺陷, 表现为整体均匀的特性, 使其具有更高的弹性变形极限, 从而使该类材料展现出比同类晶态金属材料更高的断裂强度, 约为杨氏模量 ( $E$ ) 的 1/50, 接近材料的理论断裂强度 ( $E/10$ ), 而传统的晶态材料的断裂强度仅

为  $E/150$  [7,9], 因此, 在块体非晶合金体系中更易探索获得超高强度的金属材料. 值得注意的是块体非晶合金的强度与其杨氏模量呈现良好的线性关联, 换言之, 找寻超高强度的块体非晶合金需从具有“超高的”杨氏模量的合金入手.

事实上, 国内外已有的大量研究表明, 非晶合金的弹性常数 ( $E, G, B$  和  $\nu$ ) 与其玻璃化转变温度、硬度、强度和断裂能等多种物理性能存在良好的量化关联 [7,9,39-44]. 然而, 大部分研究受时间所限, 采用的块体非晶合金研究体系未包括或仅少量包括了已报道的超高强度块体非晶合金体系, 该类材料正好具有模型评估的各个物理量的上限值, 因此, 本文将目前已报道的超高强度块体非晶合金重新纳入已有的几类模型中, 评估和验证该类模型的有效性.

2007 年, Egami 等 [43] 从非晶合金的拓扑结构特征出发, 基于局部弹性能改变推导提出了一个经典的普适性模型, 该模型将各类非晶合金的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 与其弹性常数(体模量  $B$  和泊松比  $\nu$ ) 建立了量化关联:

$$T_g = \frac{2BV(\varepsilon_v^{T,crit})^2}{K_\alpha}, \quad (1)$$

其中  $\varepsilon_v^{T,crit}$  是在温度  $T$  下的临界体积应变值, 通常室温下为 0.092;  $V$  为摩尔体积;  $K_\alpha = \frac{3(1-\nu)}{2(1+2\nu)}$ . 我们总结了已报道的包括稀土 (RE), Mg, Pd, Pt, Ti, Zr, Cu, Fe, Ni, Hf 和 Co 这 11 个体系的近 200 种典型块体非晶合金的玻璃转变温度与弹性常数的性能数据 [9,21-36], 采用上述公式, 将传统块体非晶合金与超高强块体非晶合金绘于图 2 中, 发现该模型同样适用于具有高玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 及高体模量 ( $B$ ) 的超高强块体非晶合金. 根据总结数据可知, 该类合金的  $T_g$  通常在 800 K 以上, 最高可达 970 K, 已经接近和超过了传统的低熔点 Al, Mg 等晶态合金材料的熔点. 因此, 该类超高强材料具有极高的热稳定性和抵抗结晶化的能力, 可进一步在高温结构部件、轻质第二相复合材料等领域广泛应用.

Johnson 和 Samwer [44] 基于材料的剪切屈服强度大小是由合金内部原子团簇的临界剪切运动决定的这一观点, 给出了非晶合金的剪切强度 ( $\tau_y = \sigma_y/2$ ) 与其剪切模量 ( $G$ ) 的线性量化关系式:

$$\tau_y = \gamma_c G, \quad (2)$$

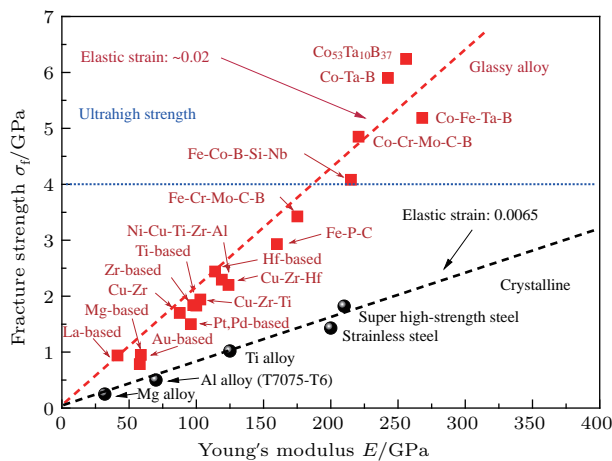


图 1 多种典型块体非晶合金和晶态合金的断裂强度与杨氏模量的关系 [37]

Fig. 1. The relationship between the Young's modulus and fracture strength for various kinds of typical bulk metallic glasses and commercial crystalline alloys [37].

其中  $\gamma_c$  为临界剪切应变变值. 他们总结分析了不同体系的30种块体非晶合金剪切强度和剪切模量的数据, 得出在室温下这些非晶合金的  $\tau_y$  与  $G$  之间存在线性关系, 其  $\gamma_c$  为  $0.0267 \pm 0.0020$ . 我们将超高强块体非晶合金的数据, 结合其他各类11种典型的块体非晶合金的强度模量数据做图 [9,21-36], 根据 (2) 式进行拟合, 结果如图 3 所示.

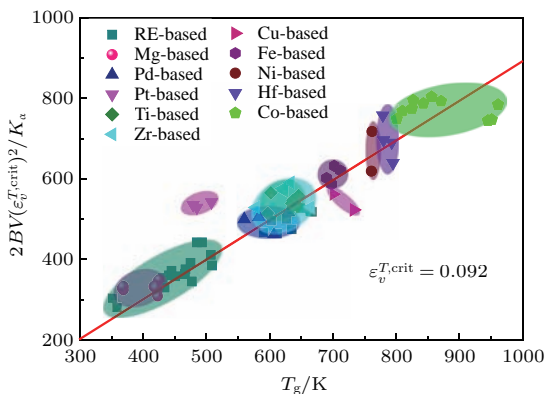


图2 多种典型块体非晶合金的玻璃化转变温度与弹性常数的关系 [9,21-36]  
Fig. 2. The relationship between glass transition temperature and elastic constants for various typical bulk metallic glasses [9,21-36].

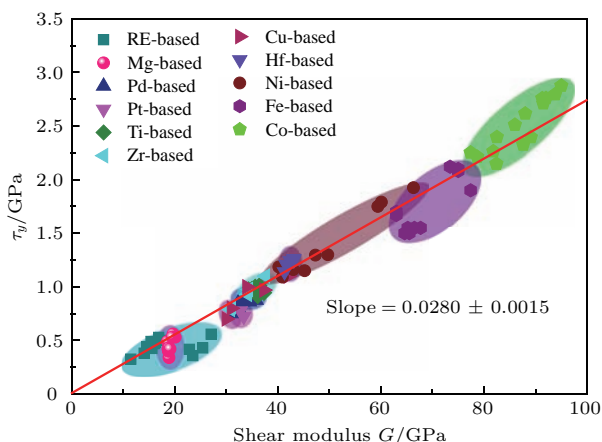


图3 多种典型非晶合金的剪切强度和剪切模量的关系 [9,21-36]  
Fig. 3. The relationship between shear stress and shear modulus for various typical bulk metallic glasses [9,21-36].

文献报道的强度和模量的结果均基本符合 (2) 式的线性关联, 拟合得到的  $\gamma_c = 0.0280 \pm 0.0015$ , 稍高于之前的文献报道值. 此外, 从图 3 中可知, 断裂强度高于 4 GPa 的超高强度块体非晶合金具有高的剪切模量, 通常高于 75 GPa, 且剪切模量越高, 其剪切屈服强度越高. 因此, 研制具有超

高剪切模量和杨氏模量的块体非晶合金可以作为指导开发超高强块体非晶合金的主要设计思路.

2005年, 汪卫华 [7,9] 在总结了大量非晶合金杨氏模量与硬度的数据后, 发现对于该类材料的硬弹比 (即维氏硬度  $H_V$  与杨氏模量  $E$  的比值) 大致为恒定值:

$$H_V/E \approx 0.05. \quad (3)$$

同样, 将总结获得的超高强高硬度的块体非晶合金的数据与传统典型非晶合金数据绘于图 4 中, 可见  $H_V$  与  $E$  基本呈现线性关联. 通过线性拟合可以到其斜率为 0.06215, 稍高于 0.05. 对于断裂强度高于 4 GPa 的超高强块体非晶合金, 其杨氏模量均高于 200 GPa, 并展现出高于 12 GPa 的显微硬度值, 该类材料兼具高硬弹比和与陶瓷材料接近的硬度值, 在机械加工、高耐磨超持久部件等领域有着广泛的应用前景.

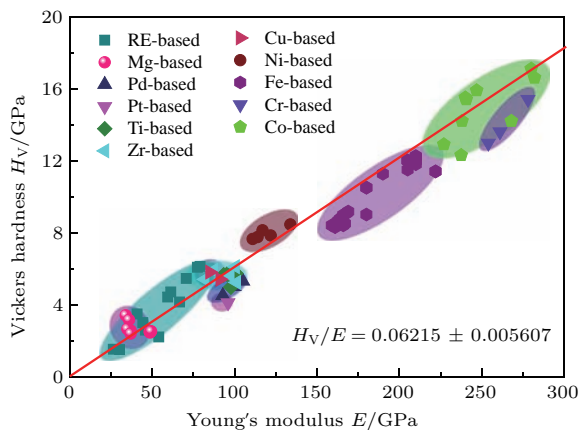


图4 多种典型非晶合金的杨氏模量与维氏硬度的相关性 [9,21-36]  
Fig. 4. The relationship between Young's modulus and Vickers hardness for various typical bulk metallic glasses [9,21-36].

综上所述, 超高强块体非晶合金的特征温度、力学性能均与其弹性模量之间存在量化关联, 这些物理性能关联对该类材料的成分性能设计以及相关应用有重要意义.

#### 4 超高强块体非晶合金的组成和价键特征

如上所述, 高模量是这类超高强 Co 基和 Fe 基块体非晶合金的典型特征. 这两类块体非晶合金基体元素的弹性模量为所有已经公开报道的块体非晶合金基体元素的最高水平, 其中 Fe 单质的杨氏

模量为221 GPa, Co单质的杨氏模量为209 GPa. 根据弹性模量的“混合法则”<sup>[9]</sup>, 体系中存在大比例高模量的金属组元有利于整体合金的弹性模量提升. 此外, 观察表1中超高强块体非晶合金组分的特点可知, 基体中除含有大量高模量金属元素(如Co, Fe, Ta, Mo, Nb等)外, 还引入了大比例的高共价键特性的类金属元素(如B, C, Si等, 通常比例达20%以上), 这类金属合金中的类共价键结合特征是其高模量和超高强度性能的主要原因.

我们研究组<sup>[27]</sup>针对 $\text{Co}_{54}\text{Ta}_{11}\text{B}_{35}$ 这一高模量(杨氏模量280 GPa)、高硬度(维氏硬度17.1 GPa)的块体非晶合金组分进行了第一性原理分子动力学模拟计算, 该非晶合金计算的原子排布和电荷密度分布情况如图5所示.

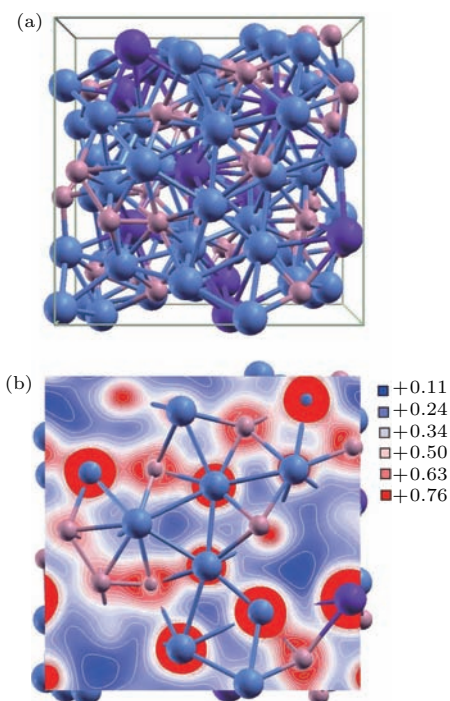


图5 (a)通过第一性原理分子动力学模拟获得的 $\text{Co}_{54}\text{Ta}_{11}\text{B}_{35}$ 非晶合金的原子结构; (b)  $\text{Co}_{54}\text{Ta}_{11}\text{B}_{35}$ 非晶合金的电荷密度; 其中蓝色中球表示Co, 紫色大球表示Ta, 粉色小球表示B<sup>[27]</sup>

Fig. 5. (a) Atomic structure of  $\text{Co}_{54}\text{Ta}_{11}\text{B}_{35}$  obtained by *ab initio* molecular dynamics simulations; (b) charge density distribution (in  $\text{e}/\text{\AA}^3$ ) in  $\text{Co}_{54}\text{Ta}_{11}\text{B}_{35}$ . The blue (middle), purple (large), and pink (small) bullets indicate Co, Ta, and B atoms, respectively<sup>[27]</sup>.

从计算结果可知该合金的高模量可以通过其电子结构特征来解释. 计算得到的B原子的净电荷数在 $-0.03\text{ e}$ 到 $-0.66\text{ e}$ , 说明B原子有着强烈的吸引电子的能力; Co和B原子的电荷密度显示了其

具有Co 3d和B 2p的轨道杂化, 该结果清楚地表明了Co—B键间存在明显的共价键的成分, 此外一些B—B键也存在固定的键角特性. 因此, 体系中存在的大量的Co—B和B—B共价键组分决定了该类合金具有高模量、高硬度和高强度特性.

## 5 小 结

全面介绍了目前已公开报道的具有超高强度(4 GPa以上)的块体非晶合金的主要代表性组分和相关优异热学、力学性能; 并历数了该类超高强材料的发展过程; 详细地验证了超高强块体非晶合金的特征温度、弹性模量、硬度和力学性能的关联性和已有模型的有效性; 并对该类材料的超高强度、硬度和模量的结构本源进行了解释. 该综述对于相关研究工作者了解这类具有超高强度的金属材料的发展、理解其性能关联机理和强度本质有一定的帮助, 对于推进该类材料在航空航天工业先进制造、超持久部件、机械加工等领域的实际应用有着重要的意义.

## 参考文献

- [1] Ashby M F 2005 *Materials Selection in Mechanical Design* (Third Edition) (Butterworth-Heinemann) pp1-9
- [2] Lu K 2010 *Science* **328** 319
- [3] Morris Jr J W, Guo Z, Krenn C R, Kim Y H 2001 *ISIJ International* **41** 599
- [4] Li Y, Raabe D, Herbig M, Choi P P, Goto S, Kostka A, Yarita H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 106104
- [5] Li Y J, Choi P, Goto S, Borchers C, Raabe D, Kirchheim R 2012 *Acta Mater.* **60** 4005
- [6] Ashby M F, Greer A L 2006 *Scripta Mater.* **54** 321
- [7] Wang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1481
- [8] Inoue A 2000 *Acta Mater* **48** 279
- [9] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [10] Chen H S 1974 *Acta Metall.* **22** 1505
- [11] Drehman A J, Greer A L, Turnbull D 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 716
- [12] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 965
- [13] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 425
- [14] Inoue A, Kato A, Zhang T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 609
- [15] Zhang T, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005
- [16] Inoue A, Zhang T 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 185
- [17] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [18] Inoue A, Shinohara Y, Gook J S 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 1427



- [19] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2003 *Nature Mater.* **2** 661
- [20] Chang C T, Shen B L, Inoue A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 011901
- [21] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2004 *Acta Mater.* **52** 1631
- [22] Zhang T, Yang Q, Ji Y F, Li R, Pang S J, Wang J F, Xu T 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 3972
- [23] Inoue A, Shen B L, Chang C T 2006 *Intermetallics* **14** 936
- [24] Wang J Li R, Hua N B, Zhang T 2011 *J. Mater. Res.* **26** 2072
- [25] Dun T T, Liu H S, Shen B L 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 3060
- [26] Wang J F, Wang L G, Guan S K, Zhu S J, Li R, Zhang T 2014 *J. Alloys Compod.* **617** 7
- [27] Wang J F, Li R, Xiao R J, Xu T, Li R, Liu Z Q, Huang L, Hua N B, Li G, Li Y C, Zhang T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 151911
- [28] Man Q K, Sun H J, Dong Y Q, Shen B L, Kimura H, Makino A, Inoue A 2010 *Intermetallics* **18** 1876
- [29] Dong Y Q, Wang A D, Man Q K, Shen B L 2012 *Intermetallics* **23** 63
- [30] Shen B L, Inoue A, Chang C T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4911
- [31] Lin C Y, Li M C, Chin T S 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 310
- [32] Yao J H, Wang J Q, Li Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 251906
- [33] Yao J H, Yang H, Zhang J, Wang J Q, Li Y 2008 *J. Mater. Res.* **23** 392
- [34] Chang Z Y, Huang X M, Chen L Y, Ge M Y, Jiang Q K, Nie X P, Jiang J Z 2009 *Mater. Sci. Engineer. A* **517** 246
- [35] Park J M, Wang G, Li R, Mattern N, Eckert J, Kim D H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 031905
- [36] Gu X J, Joseph P S, Shiflet G J 2007 *J. Mater. Res.* **22** 344
- [37] Wei X Q 2017 *M. S. Dissertation* (Beijing: Beihang University) (in Chinese) [魏新权 2017 硕士学位论文 (北京: 北京航空航天大学)]
- [38] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [39] Liu Z Q, Wang R F, Qu R T, Zhang Z F 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 203513
- [40] Chen X Q, Niu H, Li D, Li Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275
- [41] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [42] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L 2005 *Phil. Mag. Lett.* **85** 77
- [43] Egami T, Poon S J, Zhang Z, Keppens V 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024203
- [44] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 95501

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

# Development of ultrahigh strength bulk metallic glasses\*

Wei Xin-Quan Bi Jia-Zi Li Ran<sup>†</sup>

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

( Received 8 June 2017; revised manuscript received 16 July 2017 )

## Abstract

It is always desirable to develop bulk metal materials with extremely mechanical properties. Ultrahigh strength bulk metallic glass (BMG) is a kind of advanced metallic material with extremely high strength (above 4 GPa), high thermal stability (the glass transition temperature: normally above 800 K), and high hardness (normally above 12 GPa). A typical system of the ultrahigh strength BMG is Co-Ta-B alloy with a fracture strength of above 6 GPa, which is the highest value in the fracture strengths for all kinds of bulk metallic materials (including crystalline and amorphous ones) that we have known so far. In this paper, the compositions, thermal properties, elastic constants, and mechanical properties for all of the reported ultrahigh strength BMGs are summarized. The research progress of these BMGs is also introduced. The correlations among the characteristic temperature, elastic constants, hardness and mechanical properties are built, and the natures of chemical bonding for the ultrahigh strength and high hardness of these BMGs are revealed. The results relating to the structure and physical properties of this kind of ultrahigh strength BMG are significant for potential applications in advanced manufacture, super-durable components and machining.

**Keywords:** bulk metallic glasses, ultrahigh strength, properties correlation, materials design

**PACS:** 64.70.pe, 62.20.de, 91.60.Ki, 62.20.-x

**DOI:** [10.7498/aps.66.176408](https://doi.org/10.7498/aps.66.176408)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51131002), the Fok Ying-Tong Education Foundation for Young Teachers in the Higher Education Institutions of China (Grant No. 142008), and the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 2172034).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [liran@buaa.edu.cn](mailto:liran@buaa.edu.cn)