

# 超高强钴基块体非晶合金的组成设计

王 菊, 李 然, 张 涛

(北京航空航天大学, 北京 100191)



李 然

**摘 要:** 块体非晶合金是一类具有高强度、高硬度和大弹性极限的无序金属材料, 其优异的力学性能是目前先进金属材料领域研究热点之一, 如何提高材料的强度是材料研究领域永恒的主题。系统地总结了已知具有超高强度的一类块体非晶合金材料——钴基块体非晶合金的成分、热学稳定性及力学性能; 同时研究了不同非晶合金的断裂强度与其弹性常数、硬度和特征温度的关联。研究结果表明: 在非晶合金体系中杨氏模量、维氏硬度、玻璃转变温度与断裂强度之间都存在较好的线性变化关系。基于以上结果, 本课题组提出了超高强钴基块体非晶合金的组成设计方法, 即选取具有强共价键特性的非金属元素和高模量、高熔点过渡金属元素与钴元素进行组合。

**关键词:** 钴基块体非晶合金; 力学性能; 杨氏模量; 维氏硬度; 玻璃转变温度

中图分类号: TG 139.8 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)06-0361-04

## Alloy Design of Ultrahigh Strength Co-Based Bulk Metallic Glasses

WANG Ju, LI Ran, ZHANG Tao

(Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** Bulk metallic glasses (BMGs) are a kind of disorder metal materials with high strength, high hardness and large elastic limit. The development of these materials is one of the most attractive topics for advanced metal materials. How to improve the strength of materials is an eternal topic for material scientists. In this paper, we summarized alloy compositions, thermal stability and mechanical properties of typical Co-based BMGs as the best candidates to design ultrahigh strength BMGs due to their excellent mechanical properties. Possible relationships between the mechanical properties and other physical parameters, like elastic moduli, hardness and characteristic temperature in various kinds of BMG systems are investigated. The Young's modulus, the Vickers hardness or the glass transition temperature shows a linear dependence on the fracture strength. According to the above results, the design method of element constitution for the ultrahigh strength Co-based BMGs was presented. The metalloid element(s) with the characteristics of strong covalent bond and the transition metal element(s) with high elastic moduli and high melting temperature should be adopted to be great beneficial for the development of ultrahigh strength Co-based BMGs.

**Key words:** Co-based bulk metallic glasses; mechanical properties; Young's modulus; Vickers hardness; glass transition temperature

## 1 前 言

非晶合金是一类原子结构具有长程无序、短程有序和短程无序的先进金属材料。该类材料最早是在 20 世

纪 30 年代末, 被 Kramer<sup>[1]</sup>首次用沉积方法制备出了非晶态金属薄膜, 然而该研究结果在当时并未引起人们的足够重视。直到 20 世纪 60 年代, 美国加州理工学院的 Duwez<sup>[2]</sup>等人利用“Splat Quenching”的快速凝固技术将 Au-Si 的液态金属直接凝固冻结形成非晶合金薄片, 开创了新型制备非晶合金的工艺和研究方法, 从而使得非晶合金得到了长足发展。到 20 世纪 80 年代后期, 日本东北大学的井上和张涛<sup>[3]</sup>等人又发展了非晶合金的铜模铸造技术, 并在多组元合金中发现了具有高玻璃形成能力的非晶合金成分(即块体非晶合金), 该结果促使一系列具有高形成能力的块体非晶合金体系得以发现, 进而使

收稿日期: 2014-01-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51071008); 北京市自然科学基金资助项目(2122036)

第一作者: 王 菊, 女, 1989 年生, 硕士研究生

通讯作者: 李 然, 男, 1979 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: liran@buaa.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.06.07

得非晶合金作为高性能结构材料的广泛应用成为了可能。

一直以来,制备超高比强金属材料是开发新一代高性能结构材料的核心研究内容,该类新型合金材料在航空航天、机械制造、微加工等领域有着广泛的应用前景。块体非晶合金兼具有液体和固体、金属和玻璃的特征,因此具有独特物理化学特性。如:与传统晶态合金材料相比,块体非晶合金具有更为优异的力学性能、磁学性能、抗腐蚀性能、铸造成形性能以及热塑性成形性能等,因此该类材料被期待作为高性能新型结构功能一体化材料所使用。

由于非晶合金具有相结构均一、无晶界、相界等晶体材料的缺陷,因此该类材料具有大的弹性极限。通常非晶合金的弹性极限在 2%~3% 之间,而传统的晶态材料一般只有 0.5%~1%,虽然非晶合金的杨氏模量比组分相近的晶态合金稍低,但其表现出的断裂强度一般是晶态材料的 3 倍以上。近期,本研究小组<sup>[4]</sup>在 Co-Ta-B 三元合金体系中制备出了压缩强度达到 6 GPa、比强度达到  $650 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$  的 Co 基块体非晶合金样品(直径为 1 mm),该材料是已知强度和比强度最高的块体金属材料。鉴于 Co 基块体非晶合金所展现的优异力学性能,本文将针对该类材料的组成、热学性能、弹性性能以及力学性能进行整理和归纳,并研究其元素组成特征、物理特性的关联特征,从而为该类合金组成成分设计提出依据。

## 2 实 验

本文总结了迄今为止报道的 Co 基和其它代表性块体非晶合金的热学、弹性和力学性能,并对其进行系统的分析。该类样品的制备均采用纯金属(部分采用预合金)按合金化学组成配制后,采用快速凝固工艺(如铜模铸造法、吸铸法、浇注法等)制备获得相应的块体材料,通常其制备样品的尺寸为毫米级的圆柱试样,其详细制备过程参见文献[3, 4, 11, 15, 20]。并采用 X 射线衍射技术和差热扫描量热分析技术来评估该类材料是否为完全非晶结构试样,并测试其玻璃转变温度、结晶化开始温度、熔化和液相线温度等特征温度<sup>[4]</sup>。采用超声回波模量测试技术可以测量获得试样的横纵波波速,结合样品的密度和尺寸参数,可以计算获得对应试样的弹性模量,即杨氏模量、剪切模量、体模量和泊松比<sup>[4]</sup>。采用维氏硬度测试技术获得样品的显微硬度。采用准静态压缩实验技术可以获得样品的压缩力学性能,通常样品的尺寸为直径 1~2 mm,高度 2~4 mm,以保证样品的长径比为 2:1<sup>[4]</sup>。

## 3 结果与讨论

与 Fe 基非晶合金的发展历程相似,早在 20 世纪 70~80 年代,人们就在以 Co-B、Co-P 和 Co-C 为基体的简单元素组成的合金体系中进行了尝试,并制备获得了众多种类 Co 基非晶合金,但由于受当时的制备工艺和合金

本身的玻璃形成能力的限制,只能获得薄带或薄膜类产品,而不能够制备获得大尺寸的块体样品,从而很大程度上限制了该类合金作为结构材料的相关研究发展<sup>[5]</sup>。

自从块体非晶合金被发现以来,探索获得高玻璃形成能力的 Co 基块体非晶合金的研究工作就从未停止。1996 年,井上等人<sup>[6]</sup>在其早期发现的 Fe-Al-Ga-P-C-B 块体非晶合金组分的基础上,用 Co 完全替代 Fe,虽未制备得到高玻璃形成能力的 Co 基块体非晶合金,但该类合金以其良好的磁学性能而受到关注。随后该研究组又发现了一系列宽过冷液相区的 Co 基非晶合金系,如 Co-Fe-Zr-B、Co-Fe-Zr-M-B ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$ )<sup>[7-8]</sup>,这为 Co 基块体非晶合金的研发奠定了前期基础。2000 年,井上等人首次成功制备出了直径 1 mm 的  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Nb}_6\text{Zr}_2\text{B}_{30}$  块体非晶合金<sup>[9]</sup>,该结果标志着 Co 基非晶合金材料的制备第 1 次迈入了块体时代,之后不断有 Co 基块体非晶合金问世。2003 年,井上等人在《自然材料》上报道了一种新型超高强度 Co-Fe-Ta-B 块体非晶合金材料,该材料表现出 5 185 MPa 的断裂强度以及  $600 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$  的比强度,创造了当时已知最高强度和最高比强度的块体金属材料的记录。该文章一经发表,引起了广泛的兴趣<sup>[10-11]</sup>,开发超高强度的 Co 基块体非晶合金成为了该领域的研究热点,多个 Co 基块体非晶合金体系被相继开发出来,其中最具代表性的两个体系是 2006 年由井上等人开发获得兼具良好磁性和力学性能的 Co-Fe-Si-B-Nb 体系<sup>[12-13,14]</sup>,以及 2011 年由北京航空航天大学的张涛等人开发获得的具有超高玻璃形成能力以及强度达到 5 000 MPa 的 Co-Fe-Cr-Mo-C-B-Er 块体非晶合金<sup>[15]</sup>。近期,本课题组又在详细研究 Co-Ta-B 三元合金体系的玻璃形成能力地基础上,成功开发获得了压缩强度达到 6 GPa、比强度达到  $650 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$  的块体非晶合金样品,打破了之前由日本东北大学井上课题组获得的块体金属样品的超高强度及比强度的世界记录。表 1 列出了已报道的 Co 基块体非晶合金成分、热稳定性及力学性能数据。

由于 Co 基块体非晶合金作为已知非晶合金体系中具有最高强度和最高比强度的合金体系,因此研究该类材料的组成和物理特性关联,对于研发超高强块体非晶合金具有重要的指导意义。本文将在多种非晶合金体系中考察其断裂强度与杨氏模量( $E$ )、维氏硬度( $H_V$ )和玻璃转变温度( $T_g$ )之间的可能关联,为该类材料的成分设计提供参考依据。

本课题组选择了 30 种代表性的块体非晶合金组分(包括 Sr, Ca, Zn, 稀土, Mg, Zr, Cu, Ti, Pd, Pt, Ni, Fe, Co 基合金)<sup>[4,20]</sup>,其涵盖绝大部分已知各个体系的块体非晶合金材料,分析其杨氏模量和压缩断裂强度的关系,如图 1 所示,可见杨氏模量  $E$  与其断裂强度  $\sigma_r$  具有较好的线性相关性,其斜率为  $0.021 \pm 0.001$ ,即非晶合金杨氏模量每增加 1 GPa,其合金的断裂强度

表1 典型 Co 基块体非晶合金成分、热稳定性及力学性能

Table 1 Maximum diameter, thermal stability and mechanical properties of typical Co-based bulk metallic glasses

Alloying constitution	dc/mm	$T_g/K$	$H_V/GPa$	$E/GPa$	$\sigma_f/MPa$	Ref.
Co <sub>40</sub> Fe <sub>22</sub> Nb <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>30</sub>	1.0	903	-	-	-	[9]
Co <sub>63.5</sub> Fe <sub>20</sub> Ta <sub>5.5</sub> B <sub>31.5</sub>	2.0	910	14.3	268	5 185	[11]
(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	16.6	282	5 545	[16]
Co <sub>50</sub> Cr <sub>15</sub> Mo <sub>14</sub> C <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	2.0	819	-	-	-	[17]
Co <sub>48</sub> Cr <sub>15</sub> Mo <sub>14</sub> C <sub>14</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub>	10	848	-	-	-	[17]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>22</sub> Si <sub>6</sub> Nb <sub>6</sub>	4.0	866	-	-	4 080	[14]
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	-	-	4 400	[14]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>23</sub> Si <sub>5</sub> Nb <sub>6</sub>	4.5	872	-	-	4 300	[14]
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	-	-	3 340	[14]
Co <sub>46</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>24</sub> Si <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub>	3.5	868	-	-	3 230	[14]
Co <sub>60</sub> Ta <sub>5</sub> B <sub>35</sub>	1.0	930	15.0	-	5 630	[4]
Co <sub>59</sub> Ta <sub>6</sub> B <sub>35</sub>	1.5	934	15.2	-	5 720	[4]
Co <sub>58</sub> Ta <sub>7</sub> B <sub>35</sub>	2.0	945	15.4	241	5 800	[4]
Co <sub>57</sub> Ta <sub>8</sub> B <sub>35</sub>	2.0	951	15.5	240	5 875	[4]
Co <sub>56</sub> Ta <sub>9</sub> B <sub>35</sub>	2.0	961	15.9	247	5 970	[4]
Co <sub>55</sub> Ta <sub>10</sub> B <sub>35</sub>	1.0	975	16.1	-	6 020	[4]
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>	1.5	844	-	217	5 200	[15]
Co <sub>64</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>28</sub>	1.5	885	-	-	4 700	[18]
Co <sub>63</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>29</sub>	2.0	888	-	-	5 010	[18]
Co <sub>62</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>30</sub>	2.0	895	-	-	5 230	[18]
Co <sub>61</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>31</sub>	1.5	913	-	-	5 290	[18]
Co <sub>60</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>32</sub>	1.5	923	-	-	5 340	[18]
Co <sub>47</sub> Ir <sub>10</sub> Ta <sub>8</sub> B <sub>35</sub>	5.0	929	-	-	5 875	[19]

增加大约 21 MPa, 这与非晶合金的弹性极限通常在 2% 左右相一致。由于通常条件下非晶合金弹性模量与其各个组成元素的弹性模量遵循式(1)混合法则<sup>[20]</sup>:

$$M^{-1} = C_i \cdot M_i^{-1}, \quad (1)$$

其中:  $M$  代表非晶合金的弹性模量;  $C_i$  表示第  $i$  个组成元素的原子百分含量;  $M_i$  表示该组成元素的弹性模量。因此非晶合金的杨氏模量可以通过组分设计进行调节, 进而调控该类材料的断裂强度, 因此, 该结果表明的模量与强度线性关联对设计高强度 Co 基块体非晶合金具

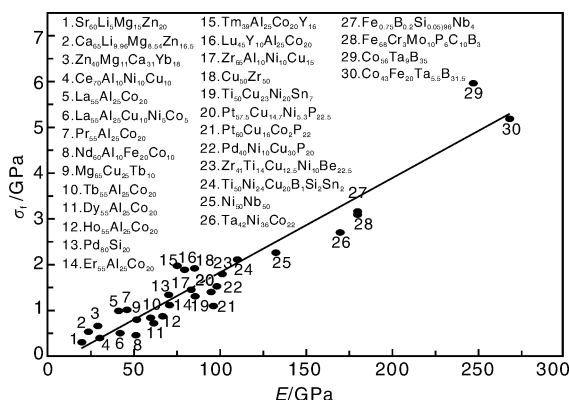
图1 非晶合金杨氏模量  $E$  和断裂强度  $\sigma_f$  的关系

Fig. 1 Relationship between Young's modulus and fracture strength for metallic glasses

有重要指导意义。利用该规律我们可以在合金组分设计的过程中通过大量引入高弹性模量的元素, 实现设计合金弹性模量乃至强度的提高。

进一步, 我们同样选择了 29 种代表性的块体非晶合金组分<sup>[4,20]</sup>, 分析其维氏硬度和压缩断裂强度的关系, 如图 2 所示, 可见块体非晶合金维氏硬度  $H_V$  与其断裂强度  $\sigma_f$  也具有很好的线性关联, 其斜率为  $0.346 \pm 0.019$ , 即非晶合金维氏硬度每增加 1 GPa, 其合金的断裂强度增加大约 346 MPa。由于非晶合金的硬度反映了材料原子价键结合强度, 通常情况下, 如果合金中含有类金属元素, 如 B, C 等, 该类金属元素与基体元素会产生强烈的相互作用, 并引入类共价键增强材料原子间的相互结合能力, 从而使材料硬度提高。因此, 通过合理的引入类金属元素是设计获得超高强度块体非晶合金的必由之路。

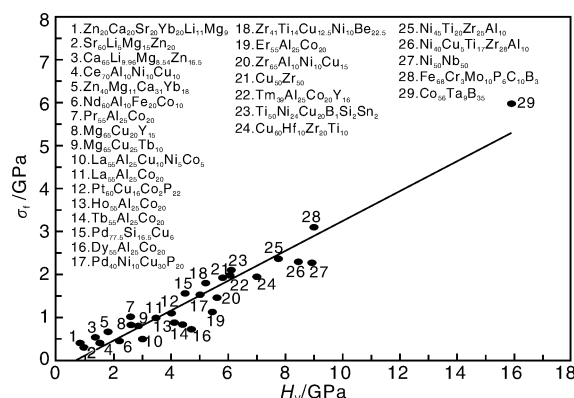
图2 非晶合金维氏硬度  $H_V$  和断裂强度  $\sigma_f$  的关系

Fig. 2 Relationship between Vickers hardness and fracture strength for metallic glasses

此外, 本课题组还研究了玻璃转变温度  $T_g$  与断裂强度  $\sigma_f$  之间的关系。如图 3 所示, 列出了 23 种块体非晶合金的强度与  $T_g$  数据<sup>[4,20]</sup>, 发现其数据分布相对离散, 如果用单一的线性关系进行拟合则会造成拟合度很差, 整体看来, 块体非晶合金的玻璃转变温度与其断裂强度之间并没有很强的线性关系。但进一步分析发现, 通过比较其断裂方式的不同, 如果以合金试样的断裂方式进行分类, 可以把这些非晶合金分为两大类: 碎断模式(包括 Mg, Fe, Co 基体, 圆形数据点)和韧断模式(包括稀土、Zr, Ti, Cu, Ni 基体, 方形数据点), 并分别研究其  $T_g$  与  $\sigma_f$  之间的关系, 不难发现两者之间同样存在较好的线性关系, 其中碎断模式的块体非晶合金的线性关系斜率为  $0.0089 \pm 0.0004$  GPa/K, 而韧断模式的斜率为  $0.0048 \pm 0.0007$  GPa/K。无论哪类块体非晶合金, 该线性规律均反映了合金的玻璃转变温度越高, 其断裂强度也就越高。根据约化玻璃转变温度准则:  $T_{rg} = T_g/T_m$ , 而目前所发现的块体非晶合金的  $T_{rg}$  均在 0.6 左右, 即通过设计相对高熔点的块体非晶合金组分, 将有利于提高结果合金的断裂强度。

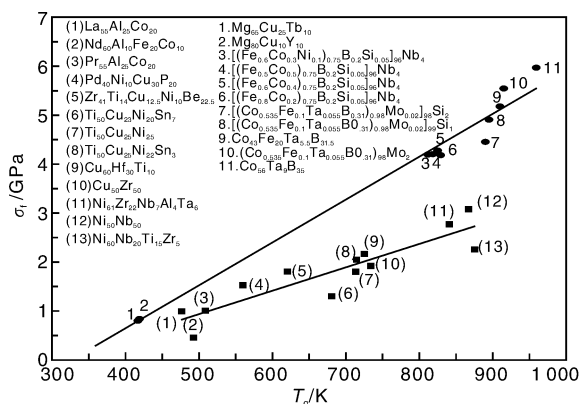


图 3 非晶合金玻璃转变温度  $T_g$  和断裂强度  $\sigma_f$  的关系<sup>[4,20]</sup>

Fig. 3 Relationship between glass transition temperature and fracture strength for metallic glasses

## 4 结 论

块体非晶合金的断裂强度  $\sigma_f$  与其杨氏模量  $E$ 、维氏硬度  $H_v$  以及热学特征温度  $T_g$  或  $T_m$  存在一定程度上的线性关联。因此，为获得超高强度 Co 基非晶合金，可以通过提高其弹性模量、维氏硬度、熔点温度（玻璃转变温度）来实现。非晶合金的弹性模量、维氏硬度反映的是材料抵抗外力而发生变形的能力，从本质上反映的是原子结合力的情况，而非晶合金的玻璃转变温度（熔点温度）是材料抵抗热扰动保持固体形状而不发生液态转变的能力，同样是间接地反映原子间的结合力。而另一方面，非晶合金的性能与其组成元素和含量是密不可分的。通过组成元素设计，提高强共价键结合的一类金属元素含量，以及利用相似元素替换的方法引入高模量、高熔点过渡金属元素，是获得超高强度 Co 基块体非晶合金的有效方法。

## 参考文献 References

- [1] Kramer J. Produced the First Amorphous Metals Through Vapor Deposition[J]. *Annln Phys*, 1934, 37: 19–21.
- [2] Klement W, Willens R H, Duwez P O L. Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys[J]. *Nature*, 1960, 187 (4740): 869–870.
- [3] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni Amorphous Alloys With a Wide Supercooled Liquid Reigion[J]. *Materials Transactions*, 1989, 30 (12): 965–972.
- [4] Wang J F, Li R, Hua N B, et al. Co-Based Ternary Bulk Metallic Glasses with Ultrahigh Strength and Plasticity [J]. *JMR*, 2011, 26: 2 072–2 079.
- [5] Luborsky F E. *Amorphous Metallic Alloys* [M]. London: Butterworth Press, 1983.
- [6] Inoue A, Katsuya A. Multicomponent Co-based Amorphous Alloys with Wide Supercooled Liquid Region[J]. *Materials Transactions*, 1996, 37 (6): 1 332–1 336.
- [7] Inoue A, Koshiba H. Ferromagnetic Co-Fe-Zr-B Amorphous Alloys with Glass Transition and Good High-Frequency Permeability [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73 (6): 744.
- [8] Inoue A, Itoi T. Soft Magnetic Properties of Co-Based Amorphous Alloys with Wide Supercooled Liquid Region [J]. *Materials Transactions*, 1998, 39 (7): 762–768.
- [9] Inoue A, Itoi T. Thermal Stability and Soft Magnetic Properties of Co-Fe-M-B (M = Nb, Zr) Amorphous Alloys with Wide Supercooled Liquid Region [J]. *Materials Transactions*, 2000, 41 (9): 1 256–1 262.
- [10] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, et al. Cobaltbased Bulk Glassy Alloy with Ultrahigh Strength and Soft Magnetic Properties[J]. *Nat Mater*. 2003, 2 661–2 663.
- [11] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, et al. Ultra-High Strength Above 5 000 MPa and Soft Magnetic Properties of Co-Fe-Ta-B Bulk Glassy Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 1 631–1 637.
- [12] Inoue A, Shen B L, Chang C T. Fe-and Co-Based Bulk Glassy Alloys with Ultrahigh Strength of Over 4 000 MPa[J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 936–944.
- [13] Chang C T, Shen B L, Inoue A. Co-Fe-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys with Superhigh Strength and Extremely Low Magnetostriction[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88 (1): 011 901–1–3.
- [14] Mana Q, Sun H J, Dong Y Q, et al. Enhancement of Glass-Forming Ability of CoFeBSiNb Bulk Glassy Alloys with Excellent Soft-Magnetic Properties and Superhigh Strength[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 1 876–1 879.
- [15] Zhang T, Yang Q, Ji Y F. Centimeter-Scale-Diameter Co-Based Bulk Metallic Glasses with Fracture Strength Exceeding 5 000 MPa [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(36): 3 972–3 977.
- [16] Shen B L, Inoue A. Enhancement of the Fracture Strength and Glass-Forming Ability of CoFeTaB Bulk Glassy Alloy[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2005, 17: 5 647–5 653.
- [17] Men H, Pang S J, Zhang T. Thermal Stability and Microhardness of New Co-Based Bulk Metallic Glasses[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 449–451: 538–540.
- [18] Dun C C, Liu H S, Shen B L. Enhancement of Plasticity in Co-Nb-B Ternary Bulk Metallic Glasses with Ultrahigh Strength[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358: 3 060–3 064.
- [19] Wang J F, Huang L, Zhu S J. Glass-Forming Ability, Fragility Parameter, and Mechanical Properties of Co-Ir-Ta-B Amorphous Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 576: 375–379.
- [20] Wang W H. The Elastic Properties, Elastic Models and Elastic Perspectives of Metallic Glasses[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57: 487–656.
- [21] Li R, Pang S J, Ma C L, et al. Influence of Similar Atom Substitution on Glass Formation in (La-Ce)-Al-Co Bulk Metallic Glasse[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 3 719–3 726.

编辑声明：此文章为 2014 年第 5 期“块体非晶合金材料”专栏的文章（吕昭平教授担任专栏特约编辑）。