

## 块状镁基金属玻璃的研究进展

胥 锴<sup>1</sup>, 吴子平<sup>2</sup>

(1. 安徽机电职业技术学院机械工程系, 安徽 芜湖 241000;  
2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

**摘 要:**介绍了块状镁基金属玻璃的发展过程及最新的研究进展,着重阐述了块状镁基金属玻璃的几种制备方法及其性能,最后指出了今后块状镁基金属玻璃的研究重点。

**关键词:**块状镁基金属玻璃; 制备方法; 性能

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

非晶态金属具有玻璃的某些结构特征,故称为“金属玻璃”,1960年美国科学家Duwez等人<sup>[1]</sup>采用熔体急冷法首次制备出厚度20 $\mu\text{m}$ 的 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 非晶态合金,自此,改变了金属都是晶态材料的历史。20世纪70年代,Chen等人<sup>[2]</sup>系统地研究了Pd-T-P合金( $T=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ),并制备出了毫米级的大块金属玻璃。“块状金属玻璃”(BMG)的问世,标志着大块金属玻璃的研究有了重大突破。

在以金属为主要组元的常用工程材料中,镁具有密排六方结构(hcp),在20 $^{\circ}\text{C}$ 时它的密度为1.738 $\text{g}/\text{cm}^3$ ,约为Al的2/3,Fe的1/4,是最轻的金属材料。同时,镁具有可再生循环利用等独特的优势,且镁资源丰富。因此,在大量的块体金属玻璃中,块状镁基金属玻璃颇具吸引力<sup>[3-5]</sup>。

### 1 块状镁基金属玻璃的发展历程

1977年A. Calka等人<sup>[6]</sup>研究发现,用快淬法可制备Zn质量分数25%~35%的Mg-Zn非晶合金;1980年F. Sommer等人<sup>[6]</sup>研究发现,用快淬法可制备Cu质量分数20%~40%的Mg-Cu非晶合金,这两种镁基金属玻璃的镁含量较低,薄带较脆。1980年F. Sommer等人<sup>[6]</sup>研究发现了Mg-Ni非晶合金;

1988年A. Inoue等人<sup>[6]</sup>研究发现了镁基金属玻璃体系Mg-Re-TM(TM——过渡族金属);1989年S. G. Kim等人<sup>[7]</sup>研究发现了Mg-Y非晶合金;1993年T. Shibata等人<sup>[7]</sup>研究发现了Mg-Ca非晶合金。实际上,多组元大块非晶合金的研究与开发是从Mg-Ln-TM(Ln——稀土金属, TM——过渡金属)合金体系开始的<sup>[8-11]</sup>。对Mg-Ce-Ni<sup>[12]</sup>, Mg-Ni-La<sup>[13]</sup>, Mg-Ni-Y与Mg-Cu-Y<sup>[14]</sup>等合金进行研究发现, Mg-Ni-Ln和Mg-Cu-Ln等非晶合金具有过冷液相区宽的特性,过冷液相区宽度( $\Delta T_x$ )达70 K,表明这些合金的过冷液体的稳定性高,通过低冷速的传统铸造工艺能够制备出块状金属玻璃。迄今为止,已发现的二元镁基金属玻璃合金有Mg-Zn, Mg-Cu, Mg-Ni, Mg-Re和Mg-Ca等;三元镁基金属玻璃合金有Mg-Ca-Al, Mg-Ca-Li, Mg-Ca-Si, Mg-Ca-Ge, Mg-Ni-Si, Mg-Ni-Ge, Mg-Cu-Si, Mg-Cu-Ge, Mg-Zn-Si, Mg-Zn-Ge, Mg-Al-Re, Mg-Al-Zn, Mg-Ni-Re, Mg-Cu-Re和Mg-Zn-Re等。1991年A. Inoue等人<sup>[15]</sup>采用铜模吹铸法制备出直径为4 mm的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 圆棒,此后块状镁基金属玻璃研究迅速发展。几种主要的块状镁基金属玻璃的性能、制备方法 & 尺寸列于表1<sup>[15-24]</sup>。

收稿日期:2006-11-08

作者简介:胥锴(1974-),山东阳谷人,讲师,硕士。

表1 几种主要的镁基非晶态合金

Table1 Several primary of Mg based amorphous alloy

镁基非晶态合金	$T_g/K$	$T_x/K$	$\Delta T_x^{1)/K}$	制备方法	尺寸
$Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_5Pd_5$	436	468	32	水淬法	直径 12mm 棒
$Mg_{65}Cu_{17.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$	$426 \pm 1$	$464 \pm 1$	$38 \pm 1$	铜模低压吹铸法	直径 9mm 棒
$Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_5Pd_5$	437	472	35	铜模低压吹铸法	直径 7mm 棒
$Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_{10}$	428	469	41	高压压铸法	直径 10mm 棒
$Mg_{85}Cu_5Y_{10}$	433	468	35	雾化粉末模压法	直径 5mm 棒
$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	420	490	70	高压压铸法	直径 7mm 棒
$Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$	404	456	52	铜模低压吹铸法	直径 6mm 棒
$Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$	404	456	52	铜模低压吹铸法	1mm 厚板条
$Mg_{62}Cu_{25}Y_{10}Li_3$	414	487	73	铜模低压吹铸法	1mm 厚板条
$Mg_{65}Cu_{20}Co_5Y_{10}$	408	461	53	铜模低压吹铸法	2mm 厚板条
$Mg_{65}Cu_{15}Gd_{10}$	408	478	70	铜模低压吹铸法	直径 8mm 棒
$Mg_{80}Cu_{10}Y_{10}$	427	448	21	铜模低压吹铸法	直径 1.5mm 棒

注:1) $\Delta T_x = T_x - T_g$

## 2 块状镁基金属玻璃的研究进展

### 2.1 块状镁基金属玻璃的制备方法

#### 2.1.1 水淬法

首先在真空中熔炼母合金,然后将熔炼好的母合金粉碎并装入铁管中,用感应线圈重新加热熔化,待熔液混合均匀后,把试管抛入冰水混合物中进行淬火。Inoue 等人<sup>[25]</sup>用该法成功制得  $D_{max} = 12\text{ mm}$  的  $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_5Pd_5$  非晶态镁基合金。

#### 2.1.2 铜模直接铸造法

将熔炼好的液态金属直接浇入铜模型腔中,快

速冷却获得大块非晶。铜模具可分为无水冷和有水冷。该工艺比较简单,易于操作,但由于金属冷却速度有限,所能得到的非晶态合金尺寸也有限。用该法成功制得  $D_{max} = 2\text{ mm}$  的  $(Mg_{0.98}Al_{0.02})_{60}Cu_{30}Y_{10}$  非晶态合金<sup>[24]</sup>。

#### 2.1.3 铜模低压吹铸法

图1为铜模低压吹铸法的示意图。为防止氧化,将熔炼好的母合金粉碎后装入玻璃管中,整个装置置于真空室内。首先抽真空,然后通入高纯氩气,在氩气气氛的保护下,用感应加热炉熔化母合金,待熔

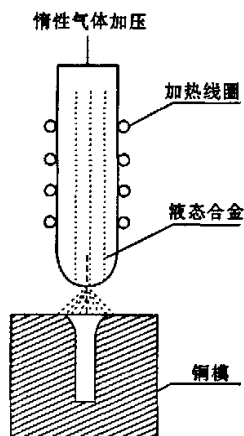


图1 铜模低压吹铸法的示意图

Fig.1 Sketch of copper mold casting method

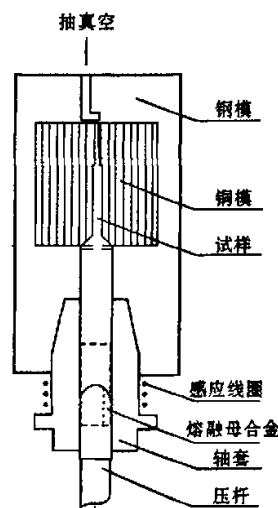


图2 高压压铸法的示意图

Fig.2 Sketch of high pressure die casting method

液混合均匀后从试管顶端通氩气,把熔融的金属压入下方的水冷或无水冷铜模中.用该法已制备出直径 9 mm 的  $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$  非晶态合金和直径 7 mm 的  $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_5Pd_5$  非晶态合金<sup>[17,19]</sup>.

2.1.4 高压压铸法

图 2 为高压压铸法的示意图.高压压铸设备主要由熔炼母合金的缸套与活塞、施加高压的液压系统、铜模和排气系统等组成.在氩气气氛的保护下,母合金在带有高频感应线圈的缸套内熔炼,通过液压推动活塞,将熔融的金属快速推入铜模中.该设备具有如下特点:(1)熔体在很短的时间内完全充入铜模中,高压导致熔体与铜模更紧密的接触,使导热因子增加,从而提高冷却速度;(2)凝固收缩引起的疏松等缺陷少;(3)可以由液体直接成型复杂的铸件.用该法成功制备出直径 10 mm 的  $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_{10}$  非晶态合金<sup>[26]</sup>.

2.1.5 挤压铸造法

首先将合金放入真空下的石墨坩埚中感应熔

化,然后用水压底注法将熔体压入水冷铜模型腔中,待熔体完全充满型腔后,在型腔内加压,直至金属完全凝固.在提高铸件质量及其近终成型方面,挤压铸造法是一种极具潜力的方法.2000 年 GU Kang-huang 等人<sup>[27]</sup>利用挤压铸造法制备出  $D_{max}=10\text{ mm}$  的 Mg-Cu-Ag-Y 非晶态合金.

2.2 块状镁基金属玻璃的性能

2.2.1 块状镁基金属玻璃的力学性能

对 Mg-Ln-TM 系镁基金属玻璃带材的测试结果表明,其抗拉强度为 610~850 MPa,弹性模量为 40~61 GPa,维氏硬度(HV)为 193~237,而相应的晶态镁合金的最高抗拉强度、弹性模量和维氏硬度(HV)分别为 300 MPa,45 GPa 和 85.一般的镁基非晶态合金的最大延伸率为 1.4%~1.8%,几乎没有塑性变形能力,但却具有较高的弯曲延伸变形能力,典型的镁基非晶态合金的力学性能列于表 2<sup>[28]</sup>.

表 2 典型镁基金属玻璃的力学性能  
Table 2 Mechanical properties of primary Mg-based bulk metallic glass

合金	抗拉强度/MPa	弹性模量/GPa	硬度 HV	比强度 $/(10^5\text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1})$	最大应变 $\epsilon_t$
$Mg_{70}Ca_{10}Al_{20}$	670	35	199	3.7	0.019
$Mg_{90}Ca_{2.5}Ni_{7.5}$	670	40	182	3.4	0.017
$Mg_{87.5}Ca_5Ni_{7.5}$	720	47	176	3.7	0.015
$Mg_{64}Sr_7Ni_{16}$	680	40	215	3	0.017
$Mg_{80}Y_5Ni_{15}$	830	46	224	2.5	0.018
$Mg_{65}Y_{10}Cu_5$	800	44	205	2.3	0.018
$Mg_{60}Y_{10}Cu_{10}$	820	46	218	2.5	0.018
$Mg_{91}Y_5TM_4$	550	30	140	2.3	0.018

新近开发的晶体与非晶体混合态的镁基合金  $Mg_{65}Zn_{12}Ce_3$  薄带,既有较高的抗拉强度,又有很高的塑性变形能力.这是由于薄带的微晶相是由含 Zn 和 Ce 的过饱和超细固溶体颗粒组成,这些颗粒均匀地分布在整个非晶相的基体中.在淬火的条件下,混晶带的抗拉强度只有 655 MPa,伸长率为 7%,但经  $110^\circ\text{C}\times 20\text{ s}$  退火处理后,颗粒由 3 nm 增大到 20 nm,抗拉强度则超过 930 MPa,伸长率降为 3%.表明这些颗粒的存在有助于实现均匀的塑性变形,而不像通常那样塑性变形仅发生在局部<sup>[29]</sup>.

目前,世界上采用铜模浇铸法制得的镁基金属玻璃圆棒的最大直径可达 25 mm,断裂强度约 1000 MPa(图 3)<sup>[30]</sup>.

2.2.2 块状镁基金属玻璃的耐蚀性能

A. Inoue<sup>[31]</sup> 对非晶态  $Mg_{70}Ca_{10}Al_{20}$  合金与 AZ91-T6 镁合金的耐蚀性能进行了比较,实验用腐蚀液为  $w(\text{NaCl})=3\%$  的溶液,实验温度为 300 K,结果表明,  $Mg_{70}Ca_{10}Al_2$  金属玻璃的耐蚀性能比 AZ91-T6 的高.中国科学院金属腐蚀与防护国家重点实验室<sup>[32]</sup>对金属玻璃  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  在  $w(\text{NaCl})=$

3.5%溶液中腐蚀行为的研究表明,金属玻璃  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  在 NaCl 溶液中的腐蚀为不均匀的活性溶解。这是由于非晶合金中各合金元素的电化学电位不同引起微电偶腐蚀,而晶态的  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  在 NaCl 溶液中有较好的耐腐蚀性能,但非晶合金晶化后加以适当的热处理,改变组织结构可提高其耐蚀性能。

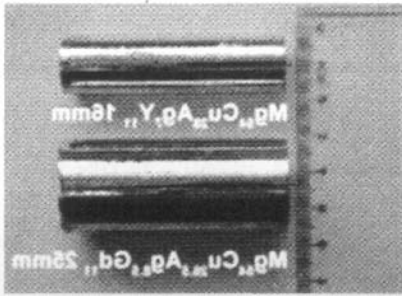


图3 直径16 mm和25 mm的镁基金属玻璃  
Fig.3 16 mm and 25 mm Mg-based metallic glass

### 3 结 语

块状镁基金属玻璃具有强度高、耐腐蚀等优异性能,研发出成本低、性能好、易于铸造成大尺寸块状材料的新型合金,是各国学者孜孜以求的目标。随着块状金属玻璃研究的不断深入,其应用前景十分乐观。目前,对块状金属玻璃的研究应主要集中在:逐渐完善制备工艺和技术,不断开发金属玻璃制备的新工艺与新技术;进一步提高镁基非晶态合金的非晶形成能力、扩展过冷液态温度区间;对金属玻璃基体与增强体构成的材料进行不断研究,为复合材料制备技术及其基础研究工作奠定基础。

随着研究不断深入,相信块状镁基金属玻璃的应用领域将越来越广泛,对金属玻璃的需求量也越来越多,要求也将越来越高,与之相关的功能材料和特殊材料将不断涌现,必将产生巨大的社会和经济效益。

#### 参考文献:

- [1] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. Nature, 1960, 187: 869.
- [2] CHEN H S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses [J]. Acta Metall, 1974, 22: 1505.
- [3] INOUE A, KAWAMURA Y, MATSUSHITA M, et al. High strength nanocrystalline Mg-based alloys [J]. Mater Sci Forum, 2002, 386/388: 509-518.
- [4] INOUE A, MATSUSHITA M, KAWAMURA Y, et al. Novel hexagonal structure of ultra-high strength magnesium-based alloys [J]. Mater Trans JIM, 2002, 43(3): 580-584.
- [5] INOUE A, KIMURA H, AMIYA K. Development of aluminum and magnesium-based nanophase high-strength alloys by use melt quenching-induced metastable phase [J]. Mater Trans JIM, 2002, 43(8): 2006-2016.
- [6] 王一禾, 杨唐善. 非晶态合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 5-6.
- [7] 王晓军, 陈学定. 大块镁基非晶态合金的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(4): 77-81.
- [8] 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. 块状金属玻璃研究与进展[J]. 金属学报, 2001, 37(11): 1131-1140.
- [9] INOUE A, ZHANG T, TAKEUCHI A. Ferrous and nonferrous bulk amorphous alloys [J]. Mater Sci Forum, 1998, 269/272: 855-864.
- [10] INOUE A, ZHANG T. Stabilization of supercooled liquid and bulk glassy alloys in ferrous and nonferrous systems [J]. Non-Cryst Solids, 1999, 250/252: 552-559.
- [11] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Mater, 2000, 48: 279-306.
- [12] INOUE A, OHERA K, KITA K, et al. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility and Tsuyoshi Masumoto [J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27(12): 2248-2251.
- [13] INOUE A, KOHINATA M, TASI A P, et al. Mg-Ni-La amorphous alloys with a wide supercooled liquid region [J]. Mater Trans JIM, 1989, 30(5): 378-381.
- [14] GYOO K S, INOUE A, MASUMOTO T. High mechanical strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y amorphous alloys with significant supercooled liquid region [J]. Mater Trans JIM, 1990, 31(11): 929-934.
- [15] 黎业生, 吴子平, 刘赣伟, 等. 镁基大块金属玻璃的制备及研究进展[J]. 铸造, 2005, 54(8): 745-748.
- [16] AMIYA K, INOUE A. Preparation of bulk glassy  $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$  alloy of 12mm in diameter by water quenching [J]. Mater Trans JIM, 2001, 42(3): 543-545.
- [17] MA H, MA E, XU J. A new  $Mg_{65}Cu_{15}Ni_{10}Zn_{10}Ag_5Y_{10}$  bulk metallic glass with strong glass-forming ability [J].

- Mater Res, 2003, 18(10), 2288-2291.
- [18] AMIYA K, INOUE A. Thermal stability and mechanical properties of Mg-Y-Cu-M(M=Ag, Pd) bulk amorphous alloys[J]. Mater Trans JIM, 2000, 41(11), 1460-1462.
- [19] INOUE A, KATO A, ZHAN T, et al. Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a high-pressure die casting method[J]. Mater Trans JIM, 1992, 33, 937-945.
- [20] KATO A, INOUE A. Production of bulk amorphous  $Mg_{65}Y_{10}Cu_5$  alloy by extrusion of atomized amorphous powder[J]. Mater Trans JIM, 1994, 35(2), 125-129.
- [21] 门华, 徐坚. Mg-Cu-Zn-Y 块体金属玻璃的形成[J]. 金属学报, 2001, 37(12), 1243-1246.
- [22] INOUE A. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid[J]. Mater Sci Eng, 1999, A 267, 171-183.
- [23] MEN H, KIM D H. Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere [J]. Mater Res, 2003, 18 (7), 1502-1504.
- [24] INOUE A, KOHINATA M. Mg-Ni-La amorphous alloys with a wild supercooled liquid region [J]. Mater Trans JIM, 1989, 30(5), 378-381.
- [25] AMIYA K, INOUE A. Preparation of bulk glassy  $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$  alloy of 12mm in diameter by water quenching [J]. Mater Trans JIM, 2001, 42 (3), 543-545.
- [26] INOUE A, MASUMOTO T. Mg-based amorphous alloys[J]. Master Sci Eng, 1993, A173, 1-8.
- [27] GU K H, SOO P E, TAE K W, et al. Fabrication of bulk Mg-Cu-Ag-Y glassy alloy by squeeze casting[J]. Mater Trans JIM, 2000, 41, 846-849.
- [28] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002, 35.
- [29] SERGUEEVA A V, MARA N A, KUNTZ J D. Shear band formation and ductility in bulk metallic glass[J]. Philosophical Magazine, 2005, 85(23), 2671-2687.
- [30] ZHANG, Z F, NG H, SHEN B L. Shear fracture and fragmentation mechanisms of bulk metallic glasses[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(10), 643-650.
- [31] INOUE A, WADA T, WANG X M. Recent development of highly corrosion resistant bulk glassy alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2006, A442(1/2), 10.
- [32] 张庆生, 张海峰, 王成, 等. 非晶态合金  $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$  在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5), 897-901.

## Research situation of Mg-based bulk metallic glass

XU Kai<sup>1</sup>, WU Zi-ping<sup>2</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering, Anhui Technical College of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhu 241000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** The development course of Mg-based bulk metallic glass and recent research progresses are reviewed. Several fabrication methods and properties are introduced too much emphasis on in this paper. In the end, the study emphases of bulk metallic glasses are pointed out.

**Key words:** Mg-based bulk metallic glass; fabrication methods; properties