

文章编号:1673-9981(2010)04-0526-04

# 低碳经济下的非晶合金发展与应用

房卫萍, 杨凯珍, 张宇鹏, 刘凤美, 刘正林, 刘师田, 易江龙, 许磊

(广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)焊接材料研究所, 广东 广州 510650)

**摘要:**非晶合金成分均匀、结构特殊,具有高强度、良好的软磁性和高耐腐蚀性等优点,在低碳经济中得到广泛的开发与应用.文章介绍了非晶合金在低碳经济中的意义,综述了非晶合金的特点及其在钎焊、变压器制造、储氢材料等领域的应用现状.

**关键词:**非晶合金; 低碳经济; 性质; 应用

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

非晶合金是在极快的冷速下( $10^6$  °C/s),由液态合金直接凝固形成的,原子结构具有“短程有序,长程无序”的特点,呈单一相.它具有独特的物理和化学性能,例如高强度、优良的磁性和超塑性以及高耐腐蚀性能等,在很多领域具有潜在的应用前景.如今,全社会大力推进以高效率、低排放为核心的“低碳革命”,着力发展“低碳技术”,非晶态合金材料必将在这一良好的大背景下得到广泛的应用.

## 1 低碳经济与非晶合金的意义

随着工业规模不断扩大,人类面临着生态环境和气候变化的最大挑战,因此,提出了低碳经济的概念.所谓低碳经济,是指在可持续发展理念指导下,通过技术创新、制度创新、产业转型、新能源开发等多种手段,尽可能地减少煤炭石油等高碳能源消耗,减少温室气体排放,达到经济社会发展与生态环境保护双赢的一种经济发展形态.低碳经济的实质是能源高效利用、清洁能源开发、追求绿色 GDP 的问题,核心是能源技术和减排技术创新、产业结构和制度创新以及人类生存发展观念的根本性转变<sup>[1]</sup>.

纵观世界经济,低碳化主要从两方面带动实体经济的发展,一是加速太阳能、风能、生物质能等新能源产业的发展,二是对传统产业的低碳化升级改造<sup>[2]</sup>.

无论是哪一方面,都离不开相关新材料产业的支撑.材料的环境友好性、可再生循环性、制备使用全过程的节能减排特性,都与低碳经济息息相关.

非晶态合金材料无晶粒、无晶界,在物理、化学及力学性能上表现出一系列晶体合金不具备的优异特性,显示出良好的应用前景,如用在变压器中实现高效率、低损耗的功能,用在钎焊中可以避免有毒元素及助焊剂对环境造成的污染等.非晶合金还是氢能源储存的理想候选材料,非常符合低碳经济重点强调的新能源开发要求.这些都表明,非晶合金在低碳革命中具有重要的应用价值.

## 2 非晶合金的特点与制备

非晶合金在结构上与晶态金属有很大不同,这决定其性能与晶态金属有很大差异.固态下,非晶合金的原子排列具有短程有序而长程无序的特点,因此,兼有固体和液体、金属和玻璃的特性.在成分上,非晶合金大多是多元合金从均匀的液态快速冷却、凝固,使各元素能均匀分布,形成固溶体.传统的晶态金属则不同,多元素合金像平衡状态相图所示的一样,大部分形成化合物,或分离成几个相,形成固溶体的范围很少.所以,非晶合金的多种元素任意、均匀混合的特点以及结构的特殊性决定了非晶合金

收稿日期:2010-10-19

作者简介:房卫萍(1983—),女,广东连南人,硕士.

具有特殊的性能。

首先,力学性能。非晶合金的原子排列是混乱的,内部没有晶界、相界等缺陷,且宏观组织均匀一致,因此,其强度比一般的金属材料都高。铁系非晶态金属的强度高达 4500 MPa,钴系和镍系也达 3000 MPa<sup>[3]</sup>,而人们所知的强度最高的钢丝线强度为 2800 MPa。铝基非晶(如 Al<sub>86</sub>Ni<sub>7</sub>Y<sub>4.5</sub>Co<sub>1</sub>La<sub>1.5</sub>合金)的抗压强度达 1000 MPa 以上<sup>[4]</sup>,CuZr 基大块非晶合金的断裂强度达 2200 MPa 以上<sup>[5]</sup>。特别需要指出的是,非晶合金具有很高强度的同时,还具有一定的韧性。如 Fe<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> 非晶合金,当断裂强度为 2600 MPa 时,还可以进行 30%~50% 的冷轧<sup>[6]</sup>。中科院物理所汤美波<sup>[5]</sup>等人成功研制的 CuZr 基金属玻璃断裂强度达 2265 MPa,延展性达 18%。

其次,磁学性能。非晶态合金具有优良的软磁性,主要表现为:①容易磁化。在毫奥斯特磁场中即可被磁化,且饱和磁感应强度  $B_s$  较高。②矫顽力  $H_c$  小。非晶合金的电阻率高,涡流就小,损耗小。③磁导率  $\mu_0$ 、 $\mu_m$  高,磁晶没有各向异性。据文献[7-8]资料介绍,非晶态铁基磁性合金具有矫顽力低、磁导率高等特点,同冷轧晶粒取向硅钢相比,其电阻率是硅钢片的 3 倍左右,而铁损仅为取向硅钢的 1/4 左右,为无取向硅钢片的 1/10 甚至更低,因而对节约能源有相当大的意义。

第三,腐蚀性能。非晶态合金结构均匀,不存在晶界、层错等缺陷,没有偏析、析出及异相,不存在化学腐蚀过程中的激活点和电化学腐蚀过程中原电池的形成,因此非晶合金在酸性、中性或碱性等各种溶液中长期浸泡而不被腐蚀。近期研究的 Cu-Zr-Al-Y 系列大块非晶合金的耐蚀能力远远超过 304 不锈钢。在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,304 不锈钢的腐蚀速率是 Cu-Zr-Al-Y 大块非晶合金的 1000 倍;在含 Cl<sup>-</sup> 溶液中,304 不锈钢的腐蚀速率是 Cu-Zr-Al-Y 大块非晶合金的 4 倍<sup>[9]</sup>。此外,非晶态合金形成钝化膜的时间很短,故其耐腐蚀性能超过晶态合金<sup>[10]</sup>。实验表明,52.5Zr-17.9Cu-14.6Ni-5.0Ti-10.0Al 大块非晶合金在 0.05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的钝化膜形成速度比同成分晶态合金的快<sup>[11]</sup>,其腐蚀速率很低,为 0.4  $\mu\text{m}/\text{year}$ 。

非晶态合金的制备方法有液态淬火法、气相沉积法、粉末冶金法等,其中液态淬火法是应用最广泛的制备方法。该方法的主要原理是母材合金在高频

电炉中熔化(Ar 气保护),熔融的液体在 Ar 气高压下经喷嘴高速喷出,液态合金束被喷到快速旋转的铜辊上,快速冷却得到非晶态合金丝、带或片。与其它薄带需要轧制不同,非晶带材是一次喷射成型,生产过程简单,比取向硅钢工艺节省 6-8 道工序,降低了生产成本与能耗,节省损耗能量 80% 左右。因此,目前得到应用的非晶态金属几乎都是由此方法制成的<sup>[12]</sup>。

### 3 非晶态合金的应用

非晶态合金具有高力学特性、强抗腐蚀性、良好的软磁性能等优点,在很多领域得到应用。

#### 3.1 在钎焊中的应用

传统工艺所用钎料,有些含有昂贵的银和有毒的镉,有些因脆性大,只能以粉末状使用。这不仅带来了钎料成本高的缺点,而且会损害焊工健康,造成环境污染;焊接时使用的钎剂、粘结剂也易使钎缝产生气孔、夹杂等缺陷。用急冷技术制取的非晶态钎料组织成分均匀,材质纯净,能显著提高钎焊接头的质量,且钎焊工艺简单,实施方便,受到焊接界的高度重视,并得到越来越广泛的应用<sup>[13]</sup>。目前,国内外已研制出多种非晶态钎料,以满足各种材料的钎焊。其中,镍基、铜基非晶钎料应用得比较广泛。

镍基非晶钎料主要用于各种高温合金、高合金钢、不锈钢和高温结构陶瓷的钎焊。据资料<sup>[14]</sup>报导,美国航空公司已在 1978 年采用镍基非晶钎料成功钎焊 JTD8 喷气机的叶轮与定子等部件。最近,美国学者又采用镍基非晶钎料(MBF-20,MBF-30)焊接陶瓷复合材料/纯钛,陶瓷复合材料/镍基超级合金<sup>[15]</sup>,以及焊接 ZrB<sub>2</sub> 基超高温陶瓷材料<sup>[16]</sup>。B. A. Kalin<sup>[17]</sup>等人采用 Ni-Cr-Mo-Fe-V-Si-B 系非晶钎料焊接单晶钨和铁素体不锈钢,形成的接头稳定性很好。镍基非晶钎料还成功地焊成 SJ403-7 第三代气动雾化喷嘴和转速达 60000 r/min 太阳能汽机叶轮<sup>[18]</sup>。

非晶态铜基钎料的成分均匀、箔带柔韧,可以制成所需形状。铜磷基非晶钎料熔点比镍基非晶低,可以代替银基钎料用于铜和铜合金、银和银合金及各种触头材料的钎焊<sup>[19]</sup>。目前应用最多的有各种低压电器触头材料,直流电机导体与换向器、保安器、温控器和变压器等产品的钎焊<sup>[20]</sup>。铜基非晶钎料还可

用于304不锈钢的连接,如Cu-40Mn-10Ni<sup>[21]</sup>、Naka<sup>[22]</sup>等人研制的Cu-Ti非晶钎料用于焊接Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷,接头室温剪切强度达313 MPa。

此外,随着工业技术的不断发展,其他系列的非晶钎料也不断得到开发与研究。如Ti-Zr-Cu-Ni基非晶钎料用于Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷(金属)的连接等<sup>[23]</sup>。

### 3.2 在变压器中的应用

铁基非晶态合金具有高饱和磁感应强度和低损耗的特点,在变压器中得到广泛的应用<sup>[24]</sup>。安泰科技生产的Fe<sub>80</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>11</sub>铁基非晶合金在配电变压器中应用,可实现节能降耗60%~80%,具体指标是降低空载损耗130000千瓦;节电1.1×10<sup>9</sup>度/年,相当于节约电煤43.3万吨;减少燃煤有害气体排放1.1万吨。从这个意义上讲,非晶态材料被誉为“绿色材料”。非晶铁芯变压器利用非晶合金制作铁芯。它比硅钢片作铁芯的变压器的空载损耗下降80%左右,空载电流下降约85%,是目前节能效果较理想的配电变压器,特别适用于农村电网和发展中地区等负载率较低的地方。非晶态铁芯还广泛地应用在各种高频功率器件和传感器件上。用非晶态铁芯变压器制造的高频逆变焊机,可以大大提高电源工作频率和效率,焊机的体积成倍减小。如今,中国的上市公司——置信电气从美国通用电气公司引进非晶变压器的专有技术后,通过消化吸收,自主创新开发了适合中国电网运行的非晶变压器系列产品,已经成为目前国内规模最大的非晶合金变压器专业化生产企业,这证明了非晶材料广阔的市场空间。

### 3.3 在储氢材料中的应用

非晶合金拥有大量的长程无序和短程有序结构,为氢的扩散和占位提供了大量能垒较低的空穴,有利于吸放氢的进行。Mg基合金具有储氢量大、密度低、含量丰富、价格低廉等特点,成为最具有前景的储氢材料之一<sup>[25]</sup>。非晶态Mg基合金是可充电电池负极材料的理想候选材料。吴煜明<sup>[26]</sup>等人通过机械合金化法研制的非晶态合金Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>,在室温时放电容量为晶态Mg<sub>2</sub>Ni合金的10倍。Iwakura<sup>[27]</sup>等人发现球磨Mg<sub>2</sub>Ni-Ni复合物(70%Ni)存在非晶态结构,与Mg<sub>2</sub>Ni相比,其吸氢速率更快,吸氢量更高(达4%),但稳定性较差。硼元素不但可以提高储氢合金电极材料的放电速度和放电容量,而且可以改善其循环稳定性和高倍率放电能力<sup>[28]</sup>。刘子利<sup>[29]</sup>等

人研究了B含量对非晶态MgNi储氢合金电化学性能的影响。结果表明,合金电极的循环稳定性随B含量的增加而增加,MgNi+10%B合金电极的容量保持率较MgNi合金电极提高了67.76%。合金电极的放电容量随B含量的增加先增加后减小。非晶态Mg基储氢合金目前遇到的瓶颈是循环稳定性和放电容量。倘若这两个问题得到解决,非晶态Mg基储氢合金将会引起电池应用的一次新飞跃。

## 4 结 语

非晶合金对于节约电能、金属防腐、氢能储存、环境保护等方面的发展有着重要的作用,是低碳经济发展非常有前景的特殊金属材料。目前,国内外对非晶合金的原子结构、非晶形成能力以及新型非晶合金体系的开发等方面开展了大量的工作,取得了很大的进展。相信随着工业和技术的不断发展,非晶合金将产生巨大的社会、经济效益。

### 参考文献:

- [1] 黄栋. 低碳技术创新与政策支持[J]. 中国科技论坛, 2010, 2: 37-40.
- [2] 庄贵阳. 中国经济低碳发展的途径与潜力分析[J]. 太平洋学报, 2005, 11: 79-87.
- [3] 胥锴, 吴子平, 刘萍. 非晶态金属材料研究现状与前景[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15(4): 30-36.
- [4] YANG B J, YAO J H, ZHANG J, et al. Al-rich bulk metallic glasses with plasticity and ultrahigh specific strength[J]. Scripta Materialia. 2009, 61: 423-426.
- [5] ECKERT J, DAS J, KIM K B, et al. High strength ductile Cu-base metallic glass[J]. Intermetallics, 2006, 14: 876-881.
- [6] 孙军, 张国君, 刘刚. 大块非晶合金力学性能研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(6): 640-645.
- [7] MAKINO A, INOUE A, MIZUSHIMA T. 王景成译. 块状铁基非晶态合金的软磁性能[J]. 上海钢研, 2002, 3: 12-18.
- [8] 廖西平, 陈建红. 世纪新材料——非晶态金属[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版, 2005, 22(5): 501-504.
- [9] CHEN S F, LIN S L, CHEN J K, et al. Thermal stability and corrosion behavior of Cu-Zr-Al-Y bulk metallic glass[J]. Intermetallics, 2010, 18: 1954-1957.
- [10] GREEN B A, STEWARD R V, KIM I, et al. In situ observation of pitting corrosion of the Zr50Cu40Al10 bulk metallic glass [J]. Intermetallics, 2009, 17:

- 568-571.
- [11] PETER W H, BUCHANAN R A, LIU C T, et al. Localized corrosion behavior of a zirconium-based bulk metallic glass relative to its crystalline state[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1157-1162.
- [12] 商道股道人道. 崛起的新材料制造业企业——安泰科技 [EB/OL]. <http://blog.10jqka.com.cn/account/6084/47556084/posts/2954653.shtml>.
- [13] 石保庆. 钎焊技术发展动向[J]. *焊接技术*, 1998, 1: 37-38.
- [14] 余素琴. Ni基非晶钎料的研究及应用[J]. *上海钢研*, 1991, 4: 93-97.
- [15] SINGH M, ASTHANA R, SHPARGEL T P. Brazing of ceramic-matrix composites to Ti and hastelloy using Ni-base metallic glass interlayers[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 498: 19-30.
- [16] SINGH M, ASTHANA R. Joining of zirconium diboride-based ultra high-temperature ceramic composites using metallic glass interlayers[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460-461: 153-162.
- [17] KALIN B A, FEDOTOV V T, SEVRJUKOV O N, et al. Development of rapidly quenched brazing foils to join tungsten alloys with ferritic steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 1544-1548.
- [18] 余素琴, 朱守良. 镍基非晶钎料的研究[J]. *上海钢研*, 1985, 5: 87.
- [19] 庞连霞. 非晶态无银钎料的应用[J]. *低压电器*, 1994 (1): 48-50.
- [20] 邹家生, 许志荣, 初雅杰, 等. 非晶态焊接材料的特性及其应用[J]. *材料导报*, 2004, 18(4): 17-19.
- [21] ROY R K, PANDA A K, DAS S K, et al. Development of a copper-based filler alloy for brazing stainless steels[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 523: 312-315.
- [22] NAKA M, OKAMOTO I, YOSHIKI A. Joining mechanism of ceramics to metals using an amorphous titanium-based filler metal[J]. *Materials Science and Engineering*, 1988, 98: 407-410.
- [23] ZOU J S, JIANG Z G, ZHAO Q Z, et al. Brazing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with amorphous  $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{20}$  filler[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 507: 155-160.
- [24] 詹捷, 孙志富, 陈元芳. 铁基非晶态合金在制造业中的应用[J]. *现代制造工程*, 2002(10): 5-6.
- [25] 刘欣, 王敬丰, 覃彬, 等. 非晶态镁基储氢合金的研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(10): 120-122.
- [26] 吴煜明, 雷永泉, 吴京, 等. 机械合金化  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  基非晶态贮氢合金的电化学特性[J]. *稀有金属材料与工程*, 1997, 26 (3): 26-29.
- [27] IWAKURA C, NOHARA S, ZHANG S G, et al. Hydrogen and dehydrogen characteristics of an amorphous  $\text{Mg}_2\text{Ni-Ni}$  composite [J]. *Alloys Compounds*, 1999, 285: 246-249.
- [28] GUO J H, CHEN D M, YU J, et al. Study on high rate discharge performance and mechanism of AB5 type hydrogen storage alloys [J]. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22 (4): 509-513.
- [29] 刘子利, 刘新波, 刘希琴, 等. 非晶态  $\text{MgNi} + x\% \text{B}$  储氢合金的制备及其电化学性能[J]. *南京航空航天大学学报*, 2010, 42(1): 93-97.

## Developments and applications of amorphous alloys in low carbon economy society

FANG Wei-ping, YANG Kai-zhen, ZHANG Yu-peng, LIU Feng-mei, LIU Zheng-lin, LIU Shi-tian, YI Jiang-long, XU Lei  
(*Institute of Industrial Welding Technology, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*)

**Abstract:** Amorphous alloys have been widely developed and applied in the low carbon economy society because of its uniform composition, unique structure, high strength, good soft magnetic characteristics and perfect corrosion resistance etc. In this paper, the special properties and importance of amorphous alloys to low carbon economy evolution are introduced. The peculiarities and applications of amorphous alloys, especially on brazing, distribution transformer and hydrogen storage material, are summarized.

**Key words:** amorphous alloy; low carbon economy; properties; applications