

工程结构材料大变革 ——非晶钢

盘星新金属技术白皮书

大块无磁非晶钢在机械结构材料、工具材料、耐腐蚀材料、生物医学材料、运动器材材料方面都存在广阔的潜在应用前景。

从 1960 年 P.Duwez 等人采用熔融急冷法制备出非晶合金薄带后，非晶态合金正式入驻材料领域，众多新体系和优良的性能不断被发现。尤其是近二十年，大块非晶合金的制备、开发和研究取得突破性的发展，其中 Fe 基非晶合金因其较高的强度、高耐蚀性、优良的软磁性能以及较强的价格优势从众多非晶合金中脱颖而出，倍受关注。

“非晶钢”合金概念最早由 S.Joseph Poon 等人在 2003 年提出，研究结果发现直径 12mm 的 Fe 基非晶合金的磁性转变温度远低于室温，也就是说在室温下此晶态合金呈现出无磁性特性，因此提出“Amorphous nonferromagnetic steel alloys”无磁性非晶钢合金概念。在这一研究成果中，诞生了第一个最大成型尺寸为 12mm 的 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 非晶钢成分。无独有偶，2004 年 Z.P.Lu 等人提出了“Structural amorphous steel”结构非晶钢概念，因此，一般把室温下是非磁性，针对结构工程应用的 Fe 基块体非晶合金成为无磁非晶钢，简称非晶钢。

目前报道的非晶钢主要包括 Fe-Mo-(B,C)系、Fe-Zr-B 系、Fe-Cr-Co-Mo-C-B 系和 Fe-Mn-Cr-Mo-(Y,Ln)-C-B 系，其中含 Er、Y、Dy 元素的非晶钢成型能力较好，临界直径达到 12mm。而添加较轻的 Ln 系元素，例如 La、Ce、NbSm 和 Eu 元素并不能明显提高玻璃形成能力，甚至有不利的一面。

表 1 含 Y 的 Fe-Cr-Co-Mo-C-B 系无磁非晶钢

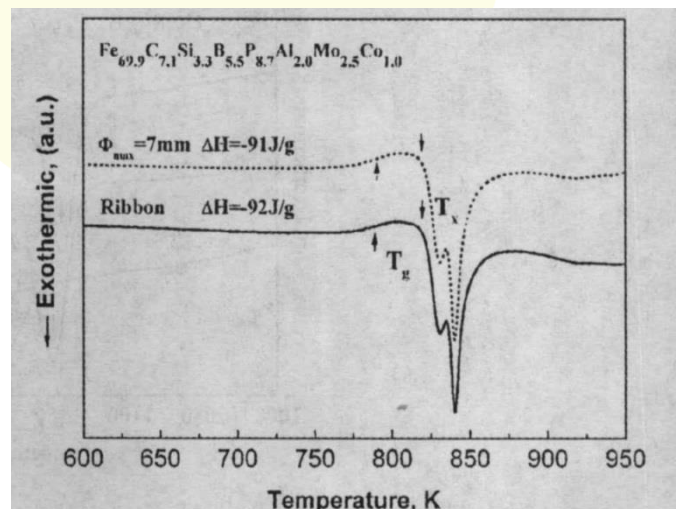
合金	t_{max}/mm	T_g/K	T_m/K	T_l/K	HV	压缩 强度 /MPa	杨氏 模量 /GPa	密度 /(g/cm^3)
$Fe_{44.3}Cr_5Mo_{12.8}C_{15.8}B_{5.9}$	< 7	-	1341.2	1491.5	-	-	-	-
$(Fe_{44.3}Cr_5Co_5Mo_{12.8}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$	≥ 12	804	1344.3	1411.4	1224	3000	257.1	7.89
$(Fe_{44.3}Cr_{10}Mo_{13.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$	≥ 12	835.5	1368.9	1439.8	1287	-	-	7.83

在国内，中科院物理所率先开展了无磁非晶钢的研究。2005 年 2 月骆重阳、潘明祥等人在 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 的基础上增加 Fe 的含量，相对减少 Cr, Mo, B 和 Er 的比例，合成制备了 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 非晶钢， $t_{max}=8mm$, $T_g=793K$, $T_x=832K$, $\Delta T=39K$, $Trg=0.566$ ；此成分的非晶钢既提高了 Fe 的含量，又保持了较大的非晶形成能力和热稳定性，同时减少了 Cr, Mo, B 这类较贵金属和类金属的用量，降低了制备成本，从而更好地将非晶钢推向实际工程应用。

非晶钢成分设计思路：

- 1) 抑制磁性效果，Mn 和少量的 Cr 是常用来抑制铁磁性的添加元素；
- 2) 降低 T_l 获得高 Trg ，添加非金属元素、Mn 和难熔金属 Zr、Nb、Mo 来降低 T_l ，但添加 Cr 会提高 T_l ；
- 3) 提高 T_g ，难熔金属的加入提高了弹性模量，增强了非晶结构的稳定性，从而提高了 T_g ；
- 4) 拟定合金成分，考虑三种不同尺寸原子，即 Fe(Mn)原子，非金属小原子和难熔金属大原子之间的配比，而最佳的大原子含量(质量分数)估计在 10%左右这样的原子尺寸分布能更加强非晶结构，因为在构成骨架的原子中，难熔大原子具有高的配位数，而非金属小原子占据其中间隙位置，这种结构能更有效的与主要组成 Fe 原子产生交互作用。

虽上述合金成分有较高的玻璃形成能力，但必须使用高纯元素在较高的真空度下制备，大大增加生产成本和加工的复杂性。针对这一问题，北京科技大学新金属材料国家重点实验室吕昭平团队与韩国国立庆北大学合作，采用工业生铁、工业铁合金和商业梯度纯元素，使用电弧熔炼和铜模吸铸法成功制备出临界尺寸 7mm 工业级 $Fe_{69.9}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Al_{2.0}Mo_{2.5}Co_{1.0}$ 非晶钢，该合金



表现出很强的玻璃形成能力和热稳定性，具有较低的液相线。

虽然无磁非晶钢的开发及研究存在成分敏感、氧化物杂质等影响严重、合成条件苛刻和 Fe 含量低等问题，但丝毫不影响其巨大且喜人的应用前景。相比于传统的晶态结构的钢材，大块非晶钢具有很多突出的优异性能。大块非晶钢的屈服强度是传统高强钢的两至三倍，弹性模量相当于超级奥氏体钢合金。

另外，在室温下不具有铁磁性，更低的原材料成本，更好的抗腐蚀能力，更高的热稳定性(玻璃转变温度接近于或高于 900 K)等众多的优异性能，使得大块无磁非晶钢作为一种新的结构材料被广泛看好。大块无磁非晶钢可以用作船体的表面防护，其无磁、强抗海水腐蚀能力、高强度的特点使得无磁非晶钢船体在使用寿命方面，具有传统的晶态钢材无法比拟的优势。同时大块无磁非晶钢在机械结构材料、工具材料、耐腐蚀材料、生物医学材料、运动器材材料方面都存在广阔的潜在应用前景。

参考文献：

[1]Jun Shen,Qingjun Chen,Jianfei Sun, Hongbo Fan,Gang Wang,Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy,[J],APPLIED PHYSICS LETTERS 86, 151907 (2005).

[2]S.J. Pang et al.Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance,[J],Corrosion Science 44 (2002) 1847-1856.

[3]Hyo Yun Jung,Su Ji Choi,Konda G. Prashanth,Mihai Stoica,Sergio Scudino,Seonghoon Yi,Uta Kühn,Do Hyang Kim,Ki Buem Kim,Jürgen Eckert. Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study[J]. Materials & Design,2015,86.

[4]谢春晓,杨元政.Fe 基大块非晶合金塑性的研究进展[J].材料导报,2012,26(09):98-101.

[5]李宏祥,吕昭平,王善林,李承熏. 块体非晶钢合金的研究应用现状与展望[A]. 中国机械工程学会、中国机械工程学会铸造分会.2009 中国铸造活动周论文集[C].中国机械工程学会、中国机械工程学会铸造分会:中国机械工程学会铸造分会,2009:9.