



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103228806 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201180034755. 8

代理人 王海宁

(22) 申请日 2011. 05. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*G22C 37/10* (2006. 01)

61/348, 823 2010. 05. 27 US

*G22C 38/10* (2006. 01)

*G22C 38/08* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

*G22C 38/00* (2006. 01)

2013. 01. 15

*G22C 38/54* (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

*G22C 30/00* (2006. 01)

PCT/US2011/038425 2011. 05. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02011/150383 EN 2011. 12. 01

(71) 申请人 纳米钢公司

地址 美国罗得岛

(72) 发明人 D·J·布拉纳甘 B·E·米查姆

J·K·瓦利塞 J·周 A·塞古伊瓦

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

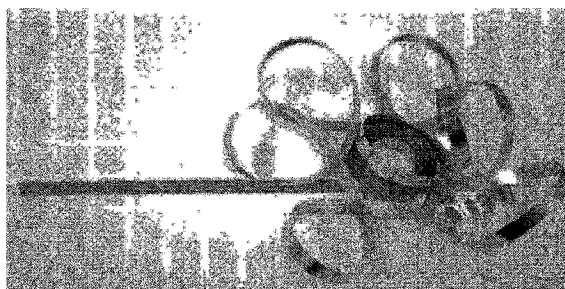
权利要求书2页 说明书31页 附图28页

(54) 发明名称

呈现亚稳玻璃基体显微组织结构和变形机制的合金

(57) 摘要

一种合金组合物, 包含: 以 49 原子百分比 (at%) 至 65at% 的范围存在的铁, 以 10. 0at% 至 16. 5at% 的范围存在的镍, 任选地以 0. 1at% 至 12at% 的范围存在的钴, 以 12. 5at% 至 16. 5at% 的范围存在的硼, 任选地以 0. 1at% 至 8. 0at% 的范围存在的硅, 任选地以 2at% 至 5at% 的范围存在的碳, 任选地以 2. 5at% 至 13. 35at% 的范围存在的铬, 以及任选地以 1. 5at% 至 2. 5at% 的范围存在的铌, 其中, 所述合金组合物在以  $10^3\text{K/s}$  至  $10^4\text{K/s}$  范围内的速率冷却时呈现出亚稳玻璃基体显微组织成分, 并且当施加以  $0. 001\text{s}^{-1}$  的速率施加的拉伸力时发展出大于  $1. 1 \times 10^2\text{m}^{-1}$  至  $10^7\text{m}^{-1}$  范围内的每线性米剪切带数目。



1. 一种合金组合物,包含:

以 49 原子百分比(at%)至 65at% 的范围存在的铁,  
以 10at% 至 16.5at% 的范围存在的镍,  
任选地以 0.1at% 至 12at% 的范围存在的钴,  
以 12.5at% 至 16.5at% 的范围存在的硼,  
任选地以 0.1at% 至 8.0at% 的范围存在的硅,  
任选地以 2at% 至 5at% 的范围存在的碳,  
任选地以 2.5at% 至 13.35at% 的范围存在的铬,以及  
任选地以 1.5at% 至 2.5at% 的范围存在的铌,

其中所述合金组合物当以  $10^3\text{K/s}$  至  $10^4\text{K/s}$  范围内的速率冷却时呈现出亚稳玻璃基体显微组织成分,并且当施加以  $0.001\text{s}^{-1}$  的速率施加的拉伸力时发展出大于  $1.1 \times 10^2\text{m}^{-1}$  至  $10^7\text{m}^{-1}$  范围内的每线性米剪切带数目。

2. 如权利要求 1 所述的合金组合物,其中,所述组合物基本上由铁、镍、硼、硅、以及一种或多种下列元素钴、铬、碳和铌组成。

3. 如权利要求 1 所述的合金组合物,其中,所述组合物基本上由铁、镍、硼、硅和铬组成。

4. 如权利要求 1 所述的合金组合物,还包含:

以 49at% 至 65at% 的范围存在的铁,  
以 14.5at% 至 16.5at% 的范围存在的镍,  
以 2.5at% 至 12at% 的范围存在的钴,  
以 12.5at% 至 16.5at% 的范围存在的硼,  
以 0.5at% 至 8.0at% 的范围存在的硅,  
任选地以 2at% 至 5at% 的范围存在的碳,  
任选地以 2.5at% 至 13.35at% 的范围存在的铬,以及  
任选地以 1.5at% 至 2.5at% 的范围存在的铌。

5. 如权利要求 1 所述的合金组合物,还包含:

以 53at% 至 62at% 的范围存在的铁,  
以 15.5at% 至 16.5at% 的范围存在的镍,  
以 4.0at% 至 10at% 的范围存在的钴,  
以 12at% 至 16at% 的范围存在的硼,  
以 4.5at% 至 4.6at% 的范围存在的碳,以及  
以 0.4at% 至 0.5at% 的范围存在的硅。

6. 如权利要求 1 所述的合金组合物,还包含:

以 51at% 至 65at% 的范围存在的铁,  
以 16.5at% 的范围存在的镍,  
以 3at% 至 12at% 的范围存在的钴,  
以 15at% 至 16.5at% 的范围存在的硼,以及  
以 0.4at% 至 4at% 的范围存在的硅。

7. 如权利要求 1 所述的合金组合物,还包含:

以 49at% 至 61at% 的范围存在的铁，  
以 14.5% 至 16at% 的范围存在的镍，  
以 2.5at% 至 12at% 的范围存在的钴，  
以 13at% 至 16at% 的范围存在的硼，  
以 3at% 至 8at% 的范围存在的硅，以及  
以 2.5at% 至 3at% 的范围存在的铬。

8. 如权利要求 1 所述的合金组合物，还包含：

以 57at% 至 60at% 的范围存在的铁，  
以 14.5at% 至 15.5at% 的范围存在的镍，  
以 2.5at% 至 3at% 的范围存在的钴，  
以 13at% 至 14at% 的范围存在的硼，  
以 3.5at% 至 8at% 的范围存在的硅，  
以 2.5at% 至 3at% 的范围存在的铬，以及  
任选地以 2at% 存在的铌。

9. 如权利要求 1 所述的合金组合物，还包含：

以 52at% 至 65at% 的范围存在的铁，  
以 10at% 至 16.5at% 的范围存在的镍，  
以 13at% 至 15at% 的范围存在的硼，  
以 0.4at% 至 0.5at% 的范围存在的硅，以及  
以 3at% 至 13.35at% 的范围存在的铬。

10. 如权利要求 1 所述的合金组合物，其中，所述亚稳玻璃基体显微组织成分包括具有如下尺寸的结晶簇或半结晶簇：1nm 至 15nm 范围内的厚度和 2nm 至 60nm 范围内的长度。

11. 如权利要求 1 所述的合金组合物，其中，当以 10°C / 分钟的速率测量时，所述合金组合物呈现出 395°C 至 576°C 范围内的玻璃晶化起始至峰值。

12. 如权利要求 1 所述的合金组合物，其中，当以 10°C / 分钟的速率测量时，所述合金组合物呈现出 395°C 至 505°C 范围内的初级起始玻璃转变温度，以及 419°C 至 521°C 范围内的初级峰值玻璃转变温度。

13. 如权利要求 1 所述的合金组合物，其中，当以 0.001s<sup>-1</sup> 的应变速率测量时，所述合金组合物呈现出 0.62GPa 至 5.8GPa 范围内的极限拉伸强度。

14. 如权利要求 1 所述的合金组合物，其中，当以 0.001s<sup>-1</sup> 的应变速率测量时，所述合金组合物显现出 0.67% 至 12.8% 范围内的总伸长率。

15. 如权利要求 1 所述的合金组合物，其中，所述合金组合物呈以下形式中的一种或多种形式：条带、纤维、箔片、片材和微丝。

16. 如权利要求 15 所述的合金组合物，其中，所述合金组合物具有 0.001mm 至 3mm 范围内的厚度。

17. 如权利要求 1 所述的合金组合物，其中，当在 50 克载荷下进行测试时，所述合金组合物呈现出 9.10GPa 至 9.21GPa 范围内的平均显微硬度。

## 呈现亚稳玻璃基体显微组织结构和变形机制的合金

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 5 月 27 日申请的美国临时申请序列号 61/348,823 的权益,通过引用将该申请的教导并入本文。

### 技术领域

[0003] 本申请涉及金属组合物,所述金属组合物能够在室温下通过触发亚稳玻璃基体显微组织结构的形成和每线性单位相关数目的剪切带而发展塑性。

[0004] 发明背景

[0005] 尽管具有期望的特性组合例如高硬度、高拉伸应力和高断裂强度,但是金属玻璃和纳米材料的实际应用已经相对受限。在这两种材料类别中出现的一个问题在于这些材料可能呈现相对脆性的响应。已经通过以下方式促进这些材料类别的商业应用:利用其软磁和硬磁特性以用于包括变压器和高能量密度永磁体之类的应用,以及更近期用于表面技术应用,其中包括这些材料的覆层可以被施加到表面上以解决腐蚀、侵蚀和/或磨损的问题。

[0006] 尽管金属玻璃和纳米材料均能够在压缩测试时显示出延展性,但是相同的材料在拉伸测试时通常可能呈现出可接近零的拉伸延展性且以脆性的方式断裂。由于这些材料的极小的长度尺度结构有序性(即分子综合物)和几乎无缺陷的特性(即,无 1-d 位错或 2-d 晶界/相界缺陷),因此可以获得相对高的强度。但是,由于结晶度的缺乏,因此位错可能未被发现,并且到目前为止似乎不存在用于显著(即 >2%) 拉伸伸长的机制。金属玻璃可能呈现出与剪切带和/或裂纹的快速扩展相关联的相对有限的断裂韧性,这可能关系到这些材料的技术利用。

[0007] 在室温下变形的金属玻璃中,塑性变形可能与剪切转变区中的协作性原子重组不一致,这可能在剪切带的薄带中发生。在非约束式载荷例如在张力作用下,剪切带可能以失控的方式扩展,随后是裂纹的相应成核,这可能导致灾难性失效。对于纳米晶体材料而言,当晶粒尺寸逐渐减小时,位错积聚的形成可能变得更加困难,并且它们的运动可能受大量 2-d 缺陷的相界和晶界的限制。晶粒尺寸/相尺寸的减小可能另外由于滑移系统在晶界/相界区域中的有效中断而致使可动的位错变为不可动。由此,纳米材料呈现出显著水平塑性变形的能力可能受到抑制,甚至在非常延展性的纳米 FCC 金属例如铜和镍中也如此。因此,在纳米晶体材料中实现足够的延展性(>1%) 已经成为难题。这些类别的材料所固有的不能在室温下张力变形可能是对于其中可能需要固有延展性以避免灾难性失效的潜在结构应用而言的相对限制因素。

[0008] 发明概述

[0009] 本公开的一方面涉及合金组合物。所述合金组合物可以包括:以 49 原子百分比(at%) 至 65at% 的范围存在的铁,以 10at% 至 16.5at% 的范围存在的镍,任选地以 0.1at% 至 12at% 的范围存在的钴,以 12.5at% 至 16.5at% 的范围存在的硼,任选地以 0.1at% 至 8.0at% 的范围存在的硅,任选地以 2at% 至 5at% 的范围存在的碳,任选地以 2.5at% 至 13.35at% 的范围存在的铬,以及任选地以 1.5at% 至 2.5at% 的范围存在的铌,其中,所述合

金组合物在以  $10^3\text{K/s}$  至  $10^4\text{K/s}$  范围内的速率冷却时呈现出亚稳 (spinodal) 玻璃基体显微组织成分 (microconstituent), 并且当施加以  $0.001\text{s}^{-1}$  的速率施加的拉伸力时发展出大于  $1.1 \times 10^2\text{m}^{-1}$  至  $10^7\text{m}^{-1}$  范围内的每线性米剪切带数目。

#### 附图说明

[0010] 参照下面的结合附图对本文所述实施方案的描述, 本公开的上述和其它特征、以及实现它们的方式将变得更加清楚和更好理解, 其中:

[0011] 图 1 图示了由合金 1 通过平面流铸工艺生产的箔片的示例。

[0012] 图 2a 和图 2b 图示了由合金 2 通过 Taylor-Ulitovsky 工艺生产的微丝的示例。

[0013] 图 3 图示了由合金 3 通过 Taylor-Ulitovsky 工艺生产的微丝。

[0014] 图 4 图示了由合金 4 通过平面流铸工艺生产的箔片。

[0015] 图 5 图示了由合金 4 通过 Taylor-Ulitovsky 工艺生产的微丝。

[0016] 图 6 图示了由合金 5 通过 Taylor-Ulitovsky 工艺生产的微丝。

[0017] 图 7 图示了由合金 6 通过平面流铸工艺生产的箔片。

[0018] 图 8a 和图 8b 图示了由合金 7 通过 Taylor-Ulitovsky 工艺生产的微丝。

[0019] 图 9 图示了由合金 8 通过平面流铸工艺生产的箔片。

[0020] 图 10 图示了由合金 8 通过 Taylor-Ulitovsky 工艺生产的微丝。

[0021] 图 11 图示了由合金 8 通过超淬火 (Hyperquenching) 工艺生产的纤维。

[0022] 图 12 图示了由合金 9 通过平面流铸工艺生产的箔片。

[0023] 图 13 图示了由合金 6 形成的波纹箔片的图像。

[0024] 图 14 图示了由合金 8 通过超淬火工艺生产的纤维的弯曲能力与轮速度优化的关系。

[0025] 图 15a 和图 15b 图示了在由合金 8 通过超淬火工艺生产的纤维中的宏观缺陷; 其中, 图 15a 图示了左侧外表面, 而图 15b 图示了截面。

[0026] 图 16a、图 16b 和图 16c 图示了在熔纺条带 (melt-spun ribbon) 中的 SGMM 结构的 TEM 显微图; 其中, 图 16a 图示了合金 1 的 TEM 显微图, 图 16b 图示了合金 4 的 TEM 显微图, 而图 16c 图示了合金 8 的 TEM 显微图。

[0027] 图 17ai、图 17aii、图 17bi、图 17bii、图 17ci 和图 17cii 图示了在通过 Taylor-Ulitovsky 艺生产的微丝中的 SGMM 结构的 TEM 显微图和 SAED 图样; 图 17ai) 图示了对于合金 1 的 TEM 显微图, 而图 17aii 图示了对于合金 1 的 SAED 图样; 图 17bi 图示了对于合金 4 的 TEM 显微图, 而图 17bii 图示了对于合金 4 的 SAED 图样; 并且图 17ci 图示了对于合金 8 的 TEM 显微图, 而图 17cii 图示了对于合金 8 的 SAED 图样。

[0028] 图 18a 和图 18b 图示了在由合金 8 通过平面流铸工艺生产的箔片中的 SGMM 结构的 TEM 显微图 (图 18a) 和对应的 SAED (图 18b) 图样。

[0029] 图 19a 和图 19b 图示了在由合金 8 通过超淬火工艺生产的纤维中的 SGMM 结构的 TEM 显微图 (图 19a) 和 SAED 图样 (图 19b)。

[0030] 图 20a 和图 20b 图示了在拉伸测试之后在由合金 1 形成的熔纺条带的表面上的多个剪切带的 SEM 图像; 图 20a 图示了轮侧条带表面 (即, 在铸造期间与轮相接触的条带表面), 而图 20b 图示了自由侧条带表面 (即, 在铸造期间与轮相反的条带表面)。

[0031] 图 21a 和图 21b 图示了在拉伸测试之后在由合金 2 形成的微丝的表面的多个剪切带(图 21a)和在失效之前的缩颈(图 21b)。

[0032] 图 22 图示了在弯曲测试之后在由合金 1 形成的箔片的表面的多个剪切带。

[0033] 图 23 图示了在弯曲测试之后由合金 8 形成的纤维的表面的多个剪切带。

[0034] 图 24 图示了在运动剪切带的前方出现的局部变形诱导变化(LDIC)示出为在 TEM 显微图的中央附近、位于从左向右移动的剪切带的前方。

[0035] 图 25a 和图 25b 图示了在剪切带周围的局部变形诱导变化(LDIC)的 TEM 显微图(图 25a)和示出由扩展中的剪切带诱导的相变的对应选区电子衍射(SAED)图样(图 25b)。

[0036] 图 26a 和图 26b 图示了在由合金 1 形成的变形熔纺条带中由扩展中的剪切带与 SGMM 结构的相互作用导致的诱导剪切带钝化(ISBB)(图 26a)和示出扩展中的剪切带前方的 LDIC 的、在(a)中标记为 D 的区域的放大图(图 26b)。

[0037] 图 27a 和图 27b 图示了在由合金 4 形成的变形熔纺条带中的剪切带拦阻相互作用(SBAI)的 TEM 图像(图 27a)和示出剪切带分枝和拦阻(arresting)的剪切带相互作用区域的放大的 TEM 图像(图 27b)。

[0038] 图 28 图示了对于多种商业产品形式的应力-应变曲线,包括由合金 1 形成的熔纺条带、由合金 2 通过 Taylor-Ulitovsky 工艺生产的微丝、由合金 9 通过平面流铸工艺生产的箔片、以及由合金 8 通过超淬火工艺生产的纤维。

[0039] 图 29 是示出了在非约束式张力-扭转载荷下测试的合金 3 微丝样品的表面中的多层次剪切带的 SEM 显微图。

[0040] 发明详述

[0041] 本申请涉及金属玻璃形成化学组成,其可以被触发以形成呈现出相对显著的延展性(大于或等于~1.0%的伸长率)和高拉伸强度(对于丝而言大于或等于 2.35GPa,而对于纤维而言大于或等于 0.62GPa)的亚稳玻璃基体显微组织(SGMM)结构。此外,本文的合金也可以配置为提供从大于  $1.1 \times 10^2 \text{m}^{-1}$  至  $10^7 \text{m}^{-1}$  的每线性米的剪切带。

[0042] 亚稳显微组织成分可以理解为通过非成核控制的转变机制形成的显微组织成分。更基本地,亚稳分解可以理解为合金的两种或更多种成分的溶体(例如金属组合物)能够被分离成具有明显不同的化学组成和物理性能的不同区域(或相)的机制。这种机制与经典成核的不同之处在于相分离可以在整个材料中而非仅在离散的成核位点处均匀地发生。一个或多个半结晶簇或结晶相由此可以通过原子在局部水平上的连续扩散形成,直到化学组成的波动导致至少一种不同的结晶相为止。半结晶簇在本文可以理解为呈现出 2nm 或更小的最大线性尺寸,而结晶簇可以呈现出大于 2nm 的最大线性尺寸。应注意,在亚稳分解的早期阶段期间,所形成的簇可能是相对小的,并且尽管它们的化学组成不同于玻璃基体,但是它们尚未完全结晶且尚未实现良好有序的结晶周期性。另外的结晶相可以呈现出相同的晶体结构或不同的结构。此外,玻璃基体可以理解为包括可呈现出固相中的结构单元的缔合物的微观结构,这些结构单元可以随机地堆积在一起。结构单元的细度或尺寸水平可以为埃的尺度范围(即,5 Å 至 100 Å),并且另外地可以在尺寸上扩大到 nm 的范围(10nm 至 100nm)。在本申请的情景实施例中包括 SGMM 结构的示例。

[0043] 另外,合金可以被触发以提供包括与亚稳玻璃基体显微组织(SGMM)相关联的诱导剪切带钝化(ISBB)和剪切带拦阻相互作用(SBAI)在内的变形响应。ISBB 涉及通过与 SGMM

结构的相互作用而使扩展中的剪切带钝化和停止的可能性。SBAI 涉及通过剪切带 / 剪切带的相互作用拦阻剪切带, 并且在初始或初级剪切带通过 ISBB 钝化之后发生。

[0044] 尽管常规的材料通过在晶体金属中的特定滑移系上移动的位错变形, 但是本文的合金配置为涉及在亚稳玻璃基体显微组织中的活动剪切带(即, 局部变形发生处的不连续), 该剪切带通过局部变形诱导变化(LDIC)钝化。本文进一步描述 LDIC。随着增大的应力水平, 一旦剪切带被钝化, 新的剪切带就可以成核且随后与已有的剪切带相互作用, 从而在张力下生成相对高的剪切带密度以及形成相对显著的塑性水平。由此, 本文的具有触发 SGMM 结构的合金能够阻止或减轻张力作用下的剪切带扩展, 这导致相对显著的拉伸延展性( $\geq 1\%$  的伸长率), 并且导致拉伸测试期间的应变硬化。下面报告的情景实施例包括合金及其特性的具体实施例。

[0045] 可用来形成包括亚稳玻璃基体显微组织结构的组合物的玻璃形成化学组成可以包括特定的铁基玻璃形成合金, 该合金随后被处理以提供本文提到的 SGMM 结构。

[0046] 可操作系统尺寸可以定义为含有 SGMM 结构的材料体积。另外, 对于在冷表面例如轮或辊(其能够宽至工程所容许)上冷却的液态熔体而言, 2- 维冷却占主导, 从而厚度将是对结构形成和所产生的可操作系统尺寸的限制因素。在与机制尺寸相比时高于合理系统尺寸的厚度下, 延展性机制将不受影响。例如, 剪切带宽度相对小(10nm 至 100nm), 并且对于与结构的 LDIC 相互作用的情况, 相互作用的尺寸为从 20nm 至 200nm。因此, 例如, 在 100 微米厚度下实现显著的延展性( $\geq 1\%$ )意味着系统厚度已经比延展性机制尺寸大 500 倍至 10,000 倍。可操作系统尺寸(其在被超过时将容许 ISBB 和 SBAI 相互作用)将为 $\sim 1$  微米的厚度或  $1 \mu\text{m}^3$  的体积。实现大于 $\sim 1$  微米的厚度或大于  $1 \mu\text{m}^3$  的可操作体积据预计将不会显著地影响可操作机制或显著可塑性水平的实现。因此, 将构想较大厚度或较大体积的样品或产品以便与所确定方式类似的方式利用 ISBB 和 SBAI 机制(只要 SGMM 结构形成)获得可操作的延展性。

[0047] 在一个实施方案中, 玻璃形成合金可以包括以原子比率为 44 至 59(包括其中的所有值和增量)存在的铁, 镍可以按 13 至 15 (包括其中的所有值和增量)的原子比率存在, 钴可以按 2 至 11 (包括其中的所有值和增量)的原子比率存在, 硼可以按 11 至 15 (包括其中的所有值和增量)的原子比率存在, 硅可以按 0.4 至 8 (包括其中的所有值和增量)的原子比率存在, 碳可以任选地以 1.5 至 4.5 (包括其中的所有值和增量)的原子比率存在, 铬可以任选地以 2 至 3 (包括其中的所有值和增量)的原子比率存在, 而铌可以任选地以 1.5 至 2.0 (包括其中的所有值和增量)的原子比率存在。上述原子比率可以理解为指定元素与存在于基础合金组合物中的剩余元素的比率。可以理解的是, 基础合金组合物可以按给定玻璃形成化学组成的 70% 至 100% 的范围(包括其中的所有值和范围)存在, 例如从以下中选取的一个或多个值或范围: 70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100。

[0048] 因此, 可以理解的是, 铁可以按从以下中选取的一种或多种原子比率存在: 44.0、44.1、44.2、44.3、44.4、44.5、44.6、44.7、44.8、44.9、45.0、45.1、45.2、45.3、45.4、45.5、45.6、45.7、45.8、45.9、46.0、46.1、46.2、46.3、46.4、46.5、46.6、46.7、46.8、46.9、47.0、47.1、47.2、47.3、47.4、47.5、47.6、47.7、47.8、47.9、48.0、48.1、48.2、48.3、48.4、48.5、48.6、48.7、48.8、48.9、49.0、49.1、49.2、49.3、49.4、49.5、49.6、49.7、49.8、49.9、50.0、

50. 1、50. 2、50. 3、50. 4、50. 5、50. 6、50. 7、50. 8、50. 9、51. 0、51. 1、51. 2、51. 3、51. 4、51. 5、51. 6、51. 7、51. 8、51. 9、52. 0、52. 1、52. 2、52. 3、52. 4、52. 5、52. 6、52. 7、52. 8、52. 9、53. 0、53. 1、53. 2、53. 3、53. 4、53. 5、53. 6、53. 7、53. 8、53. 9、54. 0、54. 1、54. 2、54. 3、54. 4、54. 5、54. 6、54. 7、54. 8、54. 9、55. 0、55. 1、55. 2、55. 3、55. 4、55. 5、55. 6、55. 7、55. 8、55. 9、56. 0、56. 1、56. 2、56. 3、56. 4、56. 5、56. 6、56. 7、56. 8、56. 9、57. 0、57. 1、57. 2、57. 3、57. 4、57. 5、57. 6、57. 7、57. 8、57. 9、58. 0、58. 1、58. 2、58. 3、58. 4、58. 5、58. 6、58. 7、58. 8、58. 9、或 59. 0，镍可以按从以下中选取的一种或多种原子比率存在：10. 0、10. 1、10. 2、10. 3、10. 4、10. 5、10. 6、10. 7、10. 8、10. 9、11. 0、11. 1、11. 2、11. 3、11. 4、11. 5、11. 6、11. 7、11. 8、11. 9、12. 0、12. 1、12. 2、12. 3、12. 4、12. 5、12. 6、12. 7、12. 8、12. 9、13. 0、13. 1、13. 2、13. 3、13. 4、13. 5、13. 6、13. 7、13. 8、13. 9、14. 0、14. 1、14. 2、14. 3、14. 4、14. 5、14. 6、14. 7、14. 8、14. 9、或 15. 0；钴可以任选地以从以下中选取的一种或多种原子比率存在：0. 1、0. 2、0. 3、0. 4、0. 5、0. 6、0. 7、0. 8、0. 9、1. 0、1. 1、1. 2、1. 3、1. 4、1. 5、1. 6、1. 7、1. 8、1. 9、2. 0、2. 1、2. 2、2. 3、2. 4、2. 5、2. 6、2. 7、2. 8、2. 9、3. 0、3. 1、3. 2、3. 3、3. 4、3. 5、3. 6、3. 7、3. 8、3. 9、4. 0、4. 1、4. 2、4. 3、4. 4、4. 5、4. 6、4. 7、4. 8、4. 9、5. 0、5. 1、5. 2、5. 3、5. 4、5. 5、5. 6、5. 7、5. 8、5. 9、6. 0、6. 1、6. 2、6. 3、6. 4、6. 5、6. 6、6. 7、6. 8、6. 9、7. 0、7. 1、7. 2、7. 3、7. 4、7. 5、7. 6、7. 7、7. 8、7. 9、8. 0、8. 1、8. 2、8. 3、8. 4、8. 5、8. 6、8. 7、8. 8、8. 9、9. 0、9. 1、9. 2、9. 3、9. 4、9. 5、9. 6、9. 7、9. 8、9. 9、10. 0、10. 1、10. 2、10. 3、10. 4、10. 5、10. 6、10. 7、10. 8、10. 9、或 11. 0；硼可以按从以下中选取的一种或多种原子比率存在：11. 0、11. 1、11. 2、11. 3、11. 4、11. 5、11. 6、11. 7、11. 8、11. 9、12. 0、12. 1、12. 2、12. 3、12. 4、12. 5、12. 6、12. 7、12. 8、12. 9、13. 0、13. 1、13. 2、13. 3、13. 4、13. 5、13. 6、13. 7、13. 8、13. 9、14. 0、14. 1、14. 2、14. 3、14. 4、14. 5、14. 6、14. 7、14. 8、14. 9、或 15. 0；硅可以任选地以从以下中选取的一种或多种原子比率存在：0. 4、0. 5、0. 6、0. 7、0. 8、0. 9、1. 0、1. 1、1. 2、1. 3、1. 4、1. 5、1. 6、1. 7、1. 8、1. 9、2. 0、2. 1、2. 2、2. 3、2. 4、2. 5、2. 6、2. 7、2. 8、2. 9、3. 0、3. 1、3. 2、3. 3、3. 4、3. 5、3. 6、3. 7、3. 8、3. 9、4. 0、4. 1、4. 2、4. 3、4. 4、4. 5、4. 6、4. 7、4. 8、4. 9、5. 0、5. 1、5. 2、5. 3、5. 4、5. 5、5. 6、5. 7、5. 8、5. 9、6. 0、6. 1、6. 2、6. 3、6. 4、6. 5、6. 6、6. 7、6. 8、6. 9、7. 0、7. 1、7. 2、7. 3、7. 4、7. 5、7. 6、7. 7、7. 8、7. 9、或 8. 0；碳可以按从以下中选取的一种或多种原子比率存在：0、1. 5、1. 6、1. 7、1. 8、1. 9、2. 0、2. 1、2. 2、2. 3、2. 4、2. 5、2. 6、2. 7、2. 8、2. 9、3. 0、3. 1、3. 2、3. 3、3. 4、3. 5、3. 6、3. 7、3. 8、3. 9、4. 1、4. 2、4. 3、4. 4、或 4. 5；铬可以按从以下中选取的一种或多种原子比率存在：0、2. 0、2. 1、2. 2、2. 3、2. 4、2. 5、2. 6、2. 7、2. 8、2. 9、3. 0、3. 1、3. 2、3. 3、3. 4、3. 5、3. 6、3. 7、3. 8、3. 9、4. 0、4. 1、4. 2、4. 3、4. 4、4. 5、4. 6、4. 7、4. 8、4. 9、5. 0、5. 1、5. 2、5. 3、5. 4、5. 5、5. 6、5. 7、5. 8、5. 9、6. 0、6. 1、6. 2、6. 3、6. 4、6. 5、6. 6、6. 7、6. 8、6. 9、7. 0、7. 1、7. 2、7. 3、7. 4、7. 5、7. 6、7. 7、7. 8、7. 9、8. 0、8. 1、8. 2、8. 3、8. 4、8. 5、8. 6、8. 7、8. 8、8. 9、9. 0、9. 1、9. 2、9. 3、9. 4、9. 5、9. 6、9. 7、9. 8、9. 9、10. 0、10. 1、10. 2、10. 3、10. 4、10. 5、10. 6、10. 7、10. 8、10. 9、11. 0、11. 1、11. 2、11. 3、11. 4、11. 5、11. 6、11. 7、11. 8、11. 9、12. 0、12. 1、12. 2、12. 3、12. 4、12. 5、12. 6、12. 7、12. 8、12. 9、13. 0、13. 1、13. 2、13. 3、13. 4、13. 5、13. 6、13. 7、13. 8、13. 9、或 14. 0；而铌可以按从以下中选取的一种或多种原子比率存在：0、1. 5、1. 6、1. 7、1. 8、1. 9、或 2. 0。所述原子比率为基础合金组合物的原子比率。

[0049] 在另一实施方案中，可形成 SGMM 的玻璃形成化学组成可以包括下述、由下述组成或基本由下述组成：以 49 原子百分比(at%) 至 65at% 的范围存在的铁，以 10. 0at%



至 16.5at% 的范围存在的镍、任选地以 0.1at% 至 12at% 的范围存在的钴、以 12.5at% 至 16.5at% 的范围存在的硼、任选地以 0.1at% 至 8.0at% 的范围存在的硅、任选地以 2at% 至 5at% 的范围存在的碳、任选地以 2.5at% 至 13.35at% 的范围存在的铬、以及任选地以 1.5at% 至 2.5at% 的范围存在的铌。可以理解的是,组合物的至多 10at% 可以包括杂质。同样,原子百分比可以为基础合金组合物的原子百分比,其可以在玻璃形成化学组成中以 70at% 至 100at% (包括其中的所有值和增量) 的范围存在,例如 70at%、71at%、72at%、73at%、74at%、75at%、76at%、77at%、78at%、79at%、80at%、81at%、82at%、83at%、84at%、85at%、86at%、87at%、88at%、89at%、90at%、91at%、92at%、93at%、94at%、95at%、96at%、97at%、98at%、99at%、100at%。例如,可以理解的是,组合物的至多 10at% 可以包括杂质。

[0050] 可以理解的是,铁可以按以下原子百分比中的一种或多种存在:49.0at%、49.1at%、49.2at%、49.3at%、49.4at%、49.5at%、49.6at%、49.7at%、49.8at%、49.9at%、50.0at%、50.1at%、50.2at%、50.3at%、50.4at%、50.5at%、50.6at%、50.7at%、50.8at%、50.9at%、51.0at%、51.1at%、51.2at%、51.3at%、51.4at%、51.5at%、51.6at%、51.7at%、51.8at%、51.9at%、52.0at%、52.1at%、52.2at%、52.3at%、52.4at%、52.5at%、52.6at%、52.7at%、52.8at%、52.9at%、53.0at%、53.1at%、53.2at%、53.3at%、53.4at%、53.5at%、53.6at%、53.7at%、53.8at%、53.9at%、54.0at%、54.1at%、54.2at%、54.3at%、54.4at%、54.5at%、54.6at%、54.7at%、54.8at%、54.9at%、55.0at%、55.1at%、55.2at%、55.3at%、55.4at%、55.5at%、55.6at%、55.7at%、55.8at%、55.9at%、56.0at%、56.1at%、56.2at%、56.3at%、56.4at%、56.5at%、56.6at%、56.7at%、56.8at%、56.9at%、57.0at%、57.1at%、57.2at%、57.3at%、57.4at%、57.5at%、57.6at%、57.7at%、57.8at%、57.9at%、58.0at%、58.1at%、58.2at%、58.3at%、58.4at%、58.5at%、58.6at%、58.7at%、58.8at%、58.9at%、59.0at%、59.1at%、59.2at%、59.3at%、59.4at%、59.5at%、59.6at%、59.7at%、59.8at%、59.9at%、60.0at%、60.1at%、60.2at%、60.3at%、60.4at%、60.5at%、60.6at%、60.7at%、60.8at%、60.9at%、61.0at%、61.1at%、61.2at%、61.3at%、61.4at%、61.5at%、61.6at%、61.7at%、61.8at%、61.9at%、62.0at%、62.1at%、62.2at%、62.3at%、62.4at%、62.5at%、62.6at%、62.7at%、62.8at%、62.9at%、63.0at%、63.1at%、63.2at%、63.3at%、63.4at%、63.5at%、63.6at%、63.7at%、63.8at%、63.9at%、64.0at%、64.1at%、64.2at%、64.3at%、64.4at%、64.5at%、64.6at%、64.7at%、64.8at%、64.9at%、或 65.0at%, 镍可以按以下原子百分比中的一种或多种存在:10.0at%、10.1at%、10.2at%、10.3at%、10.4at%、10.5at%、10.6at%、10.7at%、10.8at%、10.9at%、11.0at%、11.1at%、11.2at%、11.3at%、11.4at%、11.5at%、11.6at%、11.7at%、11.8at%、11.9at%、或 12.0at%、12.5at%、12.6at%、12.7at%、12.8at%、12.9at%、13.0at%、13.1at%、13.2at%、13.3at%、13.4at%、13.5at%、13.6at%、13.7at%、13.8at%、13.9at%、14.0at%、14.1at%、14.2at%、14.3at%、14.4at%、14.5at%、14.6at%、14.7at%、14.8at%、14.9at%、15.0at%、15.1at%、15.2at%、15.3at%、15.4at%、15.5at%、15.6at%、15.7at%、15.8at%、15.9at%、16.0at%、16.1at%、16.2at%、16.3at%、16.4at%、或 16.5at%, 钴可以按以下原子百分比中的一种或多种存在:0.0at%、0.1at%、0.2at%、0.3at%、0.4at%、0.5at%、0.6at%、0.7at%、0.8at%、0.9at%、1.0at%、1.1at%、1.2at%、1.3at%、1.4at%、1.5at%、1.6at%、1.7at%、1.8at%、1.9at%、2.0at%、2.1at%、2.2at%、2.3at%、2.4at%、2.5at%、2.6at%、2.7at%、2.8at%、2.9at%、3.0at%、3.1at%、3.2at%、3.3at%、3.4at%、

3.5at%、3.6at%、3.7at%、3.8at%、3.9at%、4.0at%、4.1at%、4.2at%、4.3at%、4.4at%、4.5at%、4.6at%、4.7at%、4.8at%、4.9at%、5.0at%、5.1at%、5.2at%、5.3at%、5.4at%、5.5at%、5.6at%、5.7at%、5.8at%、5.9at%、6.0at%、6.1at%、6.2at%、6.3at%、6.4at%、6.5at%、6.6at%、6.7at%、6.8at%、6.9at%、7.0at%、7.1at%、7.2at%、7.3at%、7.4at%、7.5at%、7.6at%、7.7at%、7.8at%、7.9at%、8.0at%、8.1at%、8.2at%、8.3at%、8.4at%、8.5at%、8.6at%、8.7at%、8.8at%、8.9at%、9.0at%、9.1at%、9.2at%、9.3at%、9.4at%、9.5at%、9.6at%、9.7at%、9.8at%、9.9at%、10.0at%、10.1at%、10.2at%、10.3at%、10.4at%、10.5at%、10.6at%、10.7at%、10.8at%、10.9at%、11.0at%、11.1at%、11.2at%、11.3at%、11.4at%、11.5at%、11.6at%、11.7at%、11.8at%、11.9at%、或 12.0at%，硼可以按以下原子百分比中的一种或多种存在：12.5at%、12.6at%、12.7at%、12.8at%、12.9at%、13.0at%、13.1at%、13.2at%、13.3at%、13.4at%、13.5at%、13.6at%、13.7at%、13.8at%、13.9at%、14.0at%、14.1at%、14.2at%、14.3at%、14.4at%、14.5at%、14.6at%、14.7at%、14.8at%、14.9at%、15.0at%、15.1at%、15.2at%、15.3at%、15.4at%、15.5at%、15.6at%、15.7at%、15.8at%、15.9at%、16.0at%、16.1at%、16.2at%、16.3at%、16.4at%、或 16.5at%，硅可以按以下原子百分比中的一种或多种存在：0.0at%、0.1at%、0.2at%、0.3at%、0.4at%、0.5at%、0.6at%、0.7at%、0.8at%、0.9at%、1.0at%、1.1at%、1.2at%、1.3at%、1.4at%、1.5at%、1.6at%、1.7at%、1.8at%、1.9at%、2.0at%、2.1at%、2.2at%、2.3at%、2.4at%、2.5at%、2.6at%、2.7at%、2.8at%、2.9at%、3.0at%、3.1at%、3.2at%、3.3at%、3.4at%、3.5at%、3.6at%、3.7at%、3.8at%、3.9at%、4.0at%、4.1at%、4.2at%、4.3at%、4.4at%、4.5at%、4.6at%、4.7at%、4.8at%、4.9at%、5.0at%、5.1at%、5.2at%、5.3at%、5.4at%、5.5at%、5.6at%、5.7at%、5.8at%、5.9at%、6.0at%、6.1at%、6.2at%、6.3at%、6.4at%、6.5at%、6.6at%、6.7at%、6.8at%、6.9at%、7.0at%、7.1at%、7.2at%、7.3at%、7.4at%、7.5at%、7.6at%、7.7at%、7.8at%、7.9at%、或 8.0at%，碳可以按以下原子百分比中的一种或多种存在：0at%、2.0at%、2.1at%、2.2at%、2.3at%、2.4at%、2.5at%、2.6at%、2.7at%、2.8at%、2.9at%、3.0at%、3.1at%、3.2at%、3.3at%、3.4at%、3.5at%、3.6at%、3.7at%、3.8at%、3.9at%、4.0at%、4.1at%、4.2at%、4.3at%、4.4at%、4.5at%、4.6at%、4.7at%、4.8at%、4.9at%、或 5.0at%，铬可以按以下原子百分比中的一种或多种存在：0at%、2.5at%、2.6at%、2.7at%、2.8at%、2.9at%、或 3.0at%、3.1at%、3.2at%、3.3at%、3.4at%、3.5at%、3.6at%、3.7at%、3.8at%、3.9at%、4.0at%、4.1at%、4.2at%、4.3at%、4.4at%、4.5at%、4.6at%、4.7at%、4.8at%、4.9at%、5.0at%、5.1at%、5.2at%、5.3at%、5.4at%、5.5at%、5.6at%、5.7at%、5.8at%、5.9at%、6.0at%、6.1at%、6.2at%、6.3at%、6.4at%、6.5at%、6.6at%、6.7at%、6.8at%、6.9at%、7.0at%、7.1at%、7.2at%、7.3at%、7.4at%、7.5at%、7.6at%、7.7at%、7.8at%、7.9at%、8.0at%、8.1at%、8.2at%、8.3at%、8.4at%、8.5at%、8.6at%、8.7at%、8.8at%、8.9at%、9.0at%、9.1at%、9.2at%、9.3at%、9.4at%、9.5at%、9.6at%、9.7at%、9.8at%、9.9at%、10.0at%、10.1at%、10.2at%、10.3at%、10.4at%、10.5at%、10.6at%、10.7at%、10.8at%、10.9at%、11.0at%、11.1at%、11.2at%、11.3at%、11.4at%、11.5at%、11.6at%、11.7at%、11.8at%、11.9at%、或 12.0at%、12.5at%、12.6at%、12.7at%、12.8at%、12.9at%、13.0at%、13.1at%、13.2at%、13.3at%、13.4at%、13.5at%、13.6at%、13.7at%、13.8at%、13.9at%、14.0at%，而铌可以按以下原子百分比中的一种或多种存在：0at%、1.5at%、1.6at%、1.7at%、1.8at%、1.9at%、2.0at%、2.1at%、2.2at%、2.3at%、2.4at%、或 2.5at%。

[0051] 在一个实施方案中,合金组合物可以基本上由以上列出的元素中的最少五种组成。在另一实施方案中,合金组合物可以基本上由以上列出的元素中的五种至七种组成。在另外的实施方案中,合金组合物可以基本上由铁,镍,硼,硅以及一种或多种下列元素组成:钴、铬、碳和铌。在另一实施方案中,合金组合物可以基本上由铁,镍,硼,硅和铬组成。

[0052] 例如,可形成 SGMM 的玻璃形成化学组成可以包括下述、由下述组成或基本由下述组成:以 49at% 至 65at% 的范围存在的铁、以 14.5at% 至 16.5at% 的范围存在的镍、以 2.5at% 至 12at% 的范围存在的钴、以 12.5at% 至 16.5at% 的范围存在的硼、以 0.4at% 至 8.0at% 的范围存在的硅、任选地以 2at% 至 5at% 的范围存在的碳、任选地以 2.5at% 至 13.35at% 的范围存在的铬、以及任选地以 1.5at% 至 2.5at% 的范围存在的铌。

[0053] 例如,在一个实施方案中,合金可以包括 53at% 至 62at% 的铁、15.5at% 至 16.5at% 的镍、任选地 4at% 至 10at% 的钴、12at% 至 16at% 的硼、4.5at% 至 4.6at% 的碳、以及 0.4at% 至 0.5at% 的硅。在另一实施方案中,合金可以包括 51at% 至 65at% 的铁、16.5at% 的镍、任选地 3at% 至 12at% 的钴、15at% 至 16.5at% 的硼、以及 0.4at% 至 4at% 的硅。在又一实施方案中,合金可以包括 49at% 至 61at% 的铁、14.5at% 至 16at% 的镍、2.5at% 至 12at% 的钴、13at% 至 16at% 的硼、3at% 至 8at% 的硅、以及 2.5at% 至 3at% 的铬。在又一实施方案中,合金可以包括 57at% 至 60at% 的铁、14.5at% 至 15.5at% 的镍、2.5at% 至 3at% 的钴、13at% 至 14at% 的硼、3.5at% 至 8at% 的硅、2.5at% 至 3at% 的铬、以及任选地 2at% 的铌。

[0054] 呈锭形式的合金可以呈现出 7.5 克每立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 至  $7.8\text{g}/\text{cm}^3$  (包括其中的所有值和增量) 范围内的密度,例如 7.50、7.51、7.52、7.53、7.54、7.55、7.56、7.57、7.58、7.59、7.60、7.61、7.62、7.63、7.64、7.65、7.66、7.67、7.68、7.69、7.70、7.71、7.72、7.73、7.74、7.75、7.76、7.77、7.78、7.79、7.80。

[0055] 可以通过许多处理技术对合金进行处理以产生薄的产品形式,包括条带、纤维、箔片(相对薄的片材)、相对厚的片材以及微丝。可以配置为提供本文的 SGMM 结构和相关塑性的处理技术的示例包括但不限于熔纺/喷射铸造、超淬火、Taylor-Ulitovsky 丝铸造、平面流铸、和双辊铸造。下文包括以提供本文的 SGMM 结构的方式操作的这些制造技术的其它细节。冷却速率可以在  $10^3\text{K}/\text{s}$  至  $10^6\text{K}/\text{s}$  的范围内,包括其中的所有值和范围,例如  $10^4\text{K}/\text{s}$ – $10^6\text{K}/\text{s}$  等。另外,产品可以呈现出 0.001mm 至 3mm (包括其中的所有值和范围) 范围内的厚度。例如,产品可以具有 0.001mm 至 0.15mm、0.001mm 至 0.12mm、0.016mm 至 0.075mm 等范围内的厚度。

[0056] 在熔纺工艺中,可以使用气体压力将液态熔体喷射到快速移动的铜轮上。可以生产连续或中断的条带长度。在一些实施方案中,条带可以在 1mm 至 2mm 宽和 0.015mm 至 0.15mm 厚的范围内,包括其中的所有值和增量。宽度和厚度可以取决于熔纺材料的粘度和表面张力以及轮的切向速度。熔纺工艺中的典型冷却速率可以为从  $\sim 10^4\text{K}/\text{s}$  至  $\sim 10^6\text{K}/\text{s}$ , 包括其中的所有值和增量。通常可以使用实验室规模的系统以连续的方式生产出长达 25m 的条带。用于磁性材料的现有商业系统也可以被称为喷铸机(jet caster)。

[0057] 在熔纺的一个实施方案中的加工参数可以包括在腔室中提供液态熔体,该腔室处于包括空气或惰性气体例如氮、二氧化碳、二氧化碳和一氧化碳混合物、或二氧化碳和氩气混合物的环境中。腔室的压力可以在 0.25atm 至 1atm 的范围内,包括其中的所有值和增量。另外,铸轮的切向速度可以在 15 米每秒( $\text{m}/\text{s}$ ) 至  $30\text{m}/\text{s}$  的范围内,包括其中的所有值和增

量。所产生的喷射压力可以在 100mbar 至 300mbar 的范围内,而所产生的喷射温度可以在 1000℃至 1300℃的范围内,包括其中的所有值和增量。

[0058] 超淬火可以被理解为相对大规模的商业化工艺,其可以基于相对连续的快速凝固熔融金属且用于纤维生产。熔融金属可以一致地倒入具有专门设计的沟槽图案的旋转冷辊的移动表面上。纤维可以按能够从几 mm 至 100mm (包括其中的所有值和增量)不等的长度和从 0.015mm 至 0.15mm (包括其中的所有值和增量)不等的厚度在冷辊上凝固。熔纺工艺中的典型冷却速率可以为 $\sim 10^4\text{K/s}$ 至 $\sim 10^6\text{K/s}$ ,包括其中的所有值和增量。

[0059] 用于生产具有圆形截面的相对小直径丝的工艺的示例为 Taylor-Ulitovsky 工艺。在这种制丝工艺中,呈粉末、锭、或丝 / 条带形式的金属原料可以被保持在通常为硼硅酸盐组合物的玻璃管中,该玻璃管在一个端部被封闭。管的该端部可以随后被加热以使玻璃软化,加热到其中金属部分处于液态而玻璃可以软化但尚未熔化的温度。含有液态熔体的玻璃可以随后被拉制以产生含有金属芯的微细玻璃毛细管。在合适的拉制条件下,熔融金属填充玻璃毛细管并且可以产生微丝,其中金属芯完全被玻璃壳体包覆。该工艺可以通过使用具有新合金材料的粉末或丝 / 条带连续供给金属滴而为连续的。该方法已经被评价为相对低成本的生产方法。在该工艺中使用的玻璃的量可以通过连续供给玻璃管通过感应区而平衡,而金属芯的形成由初始量的母合金液滴所限制。微丝的显微结构(以及因此其特性)可能主要取决于冷却速率,可通过当金属填充的毛细管进入位于其朝向接收线圈的路径上的冷却液体(水或油)流时的冷却机制来控制所述冷却速率。可以通过这种方法生产具有玻璃覆层的范围为从  $1\mu\text{m}$  至  $120\mu\text{m}$  (包括其中的所有值和增量)的金属芯,所述玻璃覆层的厚度可以范围为  $2\mu\text{m}$  至  $20\mu\text{m}$ ,包括其中的所有值和增量。工艺中的冷却速率可以在  $10^3\text{K/s}$  至  $10^6\text{K/s}$  的范围内,包括其中的所有值和增量。

[0060] 平面流铸可以理解为相对低成本和相对高体积的技术以生产呈连续片材形式的宽条带,并且涉及使液态熔体在冷表面上方的近距离处流动。可以按商业规模生产高达 18.4" (215mm) (包括在 10mm 至 215mm 范围中的所有值和增量)的薄片 / 片宽带,厚度在 0.016mm 至 0.075mm 范围内(包括其中的所有值和增量),利用 $\sim 10^4\text{K/s}$ 至 $\sim 10^6\text{K/s}$ 范围内(包括其中的所有值和增量)的冷却速率。在片材的生产之后,可将单独的片材(从 5 个至 50 个)热压以便将紧凑件压接成片材。片材也可以被切割、切碎、开槽、和波纹化为其它产品和产品形式。

[0061] 在双辊铸造工艺中,液态熔体在沿相反方向旋转的两个辊之间淬火。凝固在辊中的每一个的上部与液态熔体之间的最先接触处开始。两个单独的壳体开始在每个冷表面上形成,并且随着工艺的继续而随后被冷辊以辊距带到一起以形成一个连续的片材。通过这种方式,凝固迅速发生,并且能够实现比常规的熔体工艺薄很多的直接熔体厚度,并且在任何后续加工步骤例如热轧之前通常为从 1.5mm 至 3.0mm 的范围。该工艺在很多方面类似于平面流铸,而主要区别之一在于在双辊铸造中使用两个冷辊来生产片材而非在平面流铸中的单个冷辊。但是,在本文可生产的、具有所述 SGMM 结构的片材的情况下,厚度可以在 0.5mm 至 5.0mm 范围内。

[0062] 在一些实施方案中,玻璃形成合金在形成时可以呈现出玻璃晶化温度范围,其可以呈现出一个或多个转变峰。例如,当以  $10^\circ\text{C}$  / 分钟测量时,玻璃晶化起始到峰值的范围可以为从  $395^\circ\text{C}$  至  $576^\circ\text{C}$ ,包括其中的所有值和增量。初级起始玻璃转变温度可以在  $395^\circ\text{C}$  至

505°C的范围内,而次级起始玻璃转变温度当存在时可以在 460°C至 541°C的范围内。初级峰值玻璃转变温度可以在 419°C至 521°C的范围内,而次级起始玻璃转变温度当存在时可以在 465°C至 576°C的范围内。另外,转化的焓可以在 -21.4J/g至 -115.3J/g的范围内,包括其中的所有值和增量。当以 10°C / 分钟的加热 / 冷却速率测量时,可以通过 DSC 或 DTA 获得这些特性。

[0063] 当在 180° 弯曲测试下进行测试时,所形成的合金也可以呈现出在所形成的合金的一侧或两侧上的完全弯曲。也就是说,本文所述的合金的条带或箔片(具有 20 μ m 到 85 μ m 范围内的厚度)可以沿任一方向完全折叠。另外,当以 0.001s<sup>-1</sup> 的应变速率进行测试时,所形成的呈条带形式的合金(如通过熔纺形成)可以呈现出以下机械特性。极限拉伸强度可以在 2.30GPa 至 3.27GPa 范围内,包括其中的所有值和增量。总伸长率可以在 2.27% 至 4.78% 的范围内,包括其中的所有值和增量。当形成为箔片时(如通过平面流铸形成),合金可以呈现出 1.77GPa 至 3.13GPa 范围内的极限拉伸强度和 2.6% 至 3.6% 的总伸长率。另外,当在 50 克载荷下进行测试时,箔片可以呈现出 9.10GPa 至 9.21GPa 范围内的平均显微硬度。

[0064] 当以 0.001s<sup>-1</sup> 的应变速率进行测试时,所形成的呈丝形式的合金(如通过 Taylor-Ulitovsky 工艺形成)可以呈现出以下力学性能。极限拉伸强度可以在 2.3GPa 至 5.8GPa 的范围内,包括其中的所有值和增量。总伸长率可以在 1.9% 至 12.8% 的范围内,包括其中的所有值和增量。当形成为纤维时(如通过超淬火形成),合金可以呈现出 0.62GPa 至 1.47GPa 范围内的极限拉伸强度和 0.67% 至 2.56% 的总伸长率。

[0065] 因此,一般而言,当以 0.001s<sup>-1</sup> 的应变速率测量时,合金组合物可以呈现出 0.62GPa 至 5.8GPa(包括其中的所有值和范围)范围内的极限拉伸强度。此外,当以 0.001s<sup>-1</sup> 的应变速率测量时,合金组合物可以呈现出 0.67% 至 12.8% (包括其中的所有值和范围)范围内的总伸长率。当在 50 克载荷下进行测试时,合金也可以呈现出 9.10GPa 至 9.21GPa(包括其中的所有值和范围)范围内的显微硬度。另外,所提及的形成合金当如所述产生时表现出许多纳米级特征并且呈现出所述 SGMM 结构和剪切带密度或每单位量度(例如线性米)剪切带数目的形成。在一些实施方案中,金属玻璃基体可以存在,其中基体可以包括半结晶簇或结晶簇。这些簇可以呈现出范围从 1nm 至 15nm 的厚度和 2nm 至 60nm 的长度。在其它实施方案中,金属玻璃基体可以包括范围为从几 nm 长度至 125 纳米长度的互连的纳米级的相。

## 实施例

[0066] 样品制备

[0067] 使用高纯度和商业纯度的元素,根据表 1 中提供的原子比率称量目标合金的 15g 合金原料。原材料随后被置于电弧熔炼系统的铜炉膛内。使用高纯度氩气作为保护气体将原料电弧熔炼为锭。将所述锭翻转数次且再熔炼以确保均匀性。在混合之后,所述锭随后被铸造为约 12mm 宽乘以 30mm 长和 8mm 厚的指状物形式。所产生的指状物随后被置于石英坩埚中的熔纺腔室中,其具有 ~ 0.81mm 的孔径。随后通过使用 RF 感应在不同气氛和温度下熔炼对所述锭进行加工,并且随后喷射到直径为 245mm 的铜轮上,该铜轮以从 10.5m/s 至 39m/s 不等的切向速度旋转。

[0068] 表 1 合金的化学组成

[0069]

合金	Fe	Ni	Co	B	C	Si	Cr	Nb
1	48.15	13.95	9.00	14.40	4.05	0.45	-	-
2	55.80	14.50	3.95	11.24	4.09	0.42	-	-
3	58.53	14.85	2.70	13.50	-	0.42	-	-
4	45.91	14.85	10.80	14.84	-	3.60	-	-
5	44.53	14.41	10.48	14.40	-	3.48	2.70	-
6	54.76	13.90	2.53	12.62	-	3.60	2.60	-
7	52.46	13.32	2.42	12.11	-	7.20	2.49	-
8	51.46	13.07	2.38	11.87	1.80	6.98	2.44	-
9	44.84	13.07	10.80	11.87	-	6.98	2.44	-
10	53.65	13.62	2.48	12.38	-	3.53	2.56	1.80
11	64.97	16.49	-	14.99	-	0.46	3.09	-
12	62.83	10.00	-	13.40	-	0.42	13.35	-

[0070] 表 1 中的合金在各种条件下进行熔纺。表 2 中列出了对于每种合金的代表性熔纺参数,其导致相对显著水平的拉伸延展性的实现。

[0071] 表 2 合金的熔纺参数

合金	纯度	腔室气体	腔室中的压力[atm]	轮速[m/s]	喷射压力[mbar]	喷射温度[°C]
1	HP	He	1/3	16	280	1200
2	HP	空气	1/3	30	280	1250
3	HP	He	1/3	10.5	280	1200
4	CP	Norco 9 (CO <sub>2</sub> / Ar)	1/3	15	280	1225
[0072] 5	HP	He	1/3	16	280	1250
6	CP	空气	1	25	280	1200
7	CP	空气	1/3	25	280	1300
8	CP	CO <sub>2</sub>	1/3	25	140	1300
9	CP	CO <sub>2</sub> +CO	1/3	25	280	1250
10	CP	空气	1/3	25	140	1200
11	CP	CO <sub>2</sub>	1/3	25	280	1208
12	CP	CO <sub>2</sub>	1/3	25	280	1276

[0073] 在容许于空气和蒸馏水中进行称重的特定构造天平中使用阿基米德法测量锭形式的合金的密度。对于每种合金的电弧熔化的 15g 锭的密度在表 3 中列出且发现为从 7.56g/cm<sup>3</sup> 至 7.75g/cm<sup>3</sup> 不等。实验结果已揭示出该技术的精度为 +/-0.01g/cm<sup>3</sup>。

[0074] 表 3 合金的密度

合金	密度(g/cm <sup>3</sup> )	合金	密度(g/cm <sup>3</sup> )
1	7.73	7	7.56
2	7.75	8	7.58
[0075] 3	7.75	9	7.64
4	7.70	10	7.71
5	7.71	11	7.73
6	7.70	12	7.66

[0076] 在具有 DSC-7 选项的 Perkin Elmer DTA-7 系统或 NETZSCH DSC404F3DSC 上对刚凝固的条带结构进行热分析。差热分析(DTA)和差示扫描量热法(DSC)在 10°C / 分钟的加热速率下执行,且通过使用流动的超高纯度氩气保护样品免于氧化。对于在表 1 中列出的且在表 2 中指定的参数下熔纺的每种合金,在表 4 中示出了与玻璃晶化转变相关的 DSC 数据。可以看出,所有合金均呈现出玻璃晶化转变,从而证实纺丝原态包含相对显著的金属玻璃分数,例如大于或等于 10% 的体积百分比水平。玻璃晶化转变在 395°C 至 576°C 温度范围内以一个阶段或两个阶段发生并且具有从 -21.4J/g 至 -115.3J/g 的转变焓。

[0077] 表 4 对于熔纺条带中的玻璃晶化转变的 DSC 数据

[0078]

合金	玻璃	峰#1	峰#1	$\Delta H$	峰#2	峰 #2	$\Delta H$
		起始 (°C)	峰值 (°C)	(-J/g)	起始 (°C)	峰值 (°C)	(-J/g)
1	是	466	469	115.3	-	-	-
2	是	439	450	30.2	477	483	65.3
3	是	395	419	21.4	460	465	55.1
4	是	485	492	43.2*	-	-	-
5	是	484	492	51.1	-	-	-
6	是	457	463	23.0	501	509	33.8
7	是	505	520	114.0	-	-	-
8	是	499	521	102.4	-	-	-
9	是	486	496	35.1	517	531	49.4
10	是	469	480	40.7	541	576	53.3
11	是	402	417	52	451	472	69
12	是	433	448	53	481	501	76

[0079] at%, \* 两个重叠峰

[0080] 条带完全弯曲为平坦的能力表明其中相对高的应变能够获得但是不能通过常规的弯曲测试进行测量的延展性条件。当条带绕自身完全折叠时,其经受高的应变,该应变能够高达 119.8%,如由复杂的力学所推导的。在 180° 弯曲(即,平坦)期间,能够观察到四种类型的行为;1 型行为—不能在无断裂的情况下弯曲;2 型行为—能够在一侧上弯曲,其中与铸轮相接触的侧面朝向外部(轮侧);3 型行为—能够在一侧上弯曲,其中远离于铸轮的侧面朝向外部(自由侧);以及 4 型行为—能够在两侧上均弯曲,无论是与铸轮相接触的侧面或者不与铸轮相接触的侧面。对于在表 1 中列出的且在表 2 中指定的参数下熔纺的每种合金,表 5 中示出了包括具体行为类型的 180° 弯曲结果的总结。熔纺条带的厚度从 20  $\mu\text{m}$  至 85  $\mu\text{m}$  不等。

[0081] 表 5 条带的厚度和弯曲行为的总结



合金	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	弯曲响应合金	行为 类型
1	35-42	能够在自由侧上弯曲	3
2	20-25	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
3	80-85	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
4	50-67	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
5	27-31	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
[0082] 6	36-42	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
7	47-49	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
8	35-42	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
9	41-44	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
10	27-37	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
11	39-55	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4
12	40-60	能够沿着整个长度在两侧上均弯曲	4

[0083] 使用微尺度拉伸测试获得金属带在室温下的力学性能。测试在由 Ernest Fullam 公司制造的、通过 MTEST Windows 软件程序监测和控制的商用拉伸台中执行。变形由步进马达通过抓持系统施加，而载荷由连接到一个夹爪的端部上的载荷传感器(load cell)测量。使用附接到两个夹爪上以测量标距长度变化的线性可变差动变压器(LVDT)获得位移。在测试之前，条带拉伸样品的厚度和宽度在标距长度中的不同位置处仔细测量至少三次。平均值随后被记录为标距厚度和宽度，且用作后续的应力和应变计算的输入参数。用于拉伸测试的原始标距长度被设定为 $\sim 7\text{mm}$ 至 $\sim 9\text{mm}$ ，其中精确值在条带被固定之后通过准确地测量介于两个夹爪的前表面之间的条带跨度而确定。所有测试都在具有应变速率为 $\sim 0.001\text{s}^{-1}$ 的位移控制下执行。对于在表 1 中列出的且在表 2 中指定的参数下熔纺的每种合金，表 6 中示出了包括总伸长率、屈服强度、极限拉伸强度和杨氏模量在内的拉伸测试结果的总结。应注意的是，表 6 中所示的结果已经关于仪器柔度进行调节并且在 9mm 的标距长度下测量。而且，应注意的是，每种不同的合金重复三次测量，这是由于熔纺工艺中出现的偶然的宏观缺陷可能导致具有降低性能的局部区域。可以看出，拉伸强度值从 2.30GPa 至 3.27GPa 不等，而总伸长率从 2.27% 至 4.78% 不等。合金的杨氏模量值测量为在 66.4GPa 至 188.5GPa 的范围内。另外，所有合金已经证实呈现出类似晶体金属的应变硬化的能力。

[0084] 表 6 熔纺条带的拉伸性能的总结

[0085]

合金	总伸长率 (%)	屈服强度 (GPa)	UTS (GPa)	杨氏模量 (GPa)
1	2.27	1.97	2.90	160.2
	3.11	2.08	3.24	113.4
	2.87	1.78	2.92	122.0
2	4.70	1.91	3.18	127.8
	2.57	1.56	2.56	133.0
	3.00	1.78	2.77	125.5
3	3.88	1.83	3.04	123.9
	3.70	1.80	2.92	125.1
	3.99	1.67	3.14	116.8
4	2.78	1.66	2.92	151.0

[0086]

	3.00	1.67	2.57	156.2
	2.89	1.70	2.93	152.2
5	3.88	1.44	2.97	115.9
	4.62	1.44	3.16	114.9
	3.73	1.69	3.27	140.1
6	2.78	1.83	2.63	144.3
	2.78	1.81	2.67	140.0
	2.44	1.73	2.56	146.5
7	3.56	1.13	2.35	142.9
	2.78	1.58	2.38	150.2
	2.67	1.79	2.62	160.6
8	4.33	1.06	2.68	125.9
	3.56	1.18	2.68	162.0
	4.78	0.82	2.65	137.1
9	3.20	1.05	2.71	167.2
	3.20	1.04	2.59	159.8
	2.80	1.40	2.59	183.4
10	3.44	1.23	2.89	161.8
	3.00	1.55	2.95	188.5
	2.78	1.60	3.11	163.7
11	3.50	1.85	2.52	83.2
	3.06	2.06	2.56	92.4
	4.59	1.76	2.59	66.4
12	3.38	1.40	2.37	91.9
	3.24	1.45	2.30	88.8
	3.22	1.68	2.42	92.8

[0087] 情景实施例

[0088] 情景实施例 1

[0089] 对于商业加工研究,使用为最小化合金成本而选择的各种铁添加剂和其它易于商购的组分以商业纯度(至多 10at% 的杂质)制造表 1 中所列的合金。在表 7 中,提供了用于商业化生产试验的合金的总结。在表 8 中提供了对所得的商业产品形式的描述,包括所产生的物理尺寸和总长度。图 1 至图 12 中提供了每种合金类型的产品的其它实施例。

[0090] 表 7 用于商业化生产试验的合金的总结

[0091]

合金号	示范生产方法
合金 1	平面流铸
合金 2	Taylor-Ulitovsky 工艺
合金 3	Taylor-Ulitovsky 工艺
合金 4	Taylor-Ulitovsky、平面流铸
合金 5	Taylor-Ulitovsky 工艺
合金 6	平面流铸、Taylor-Ulitovsky 工艺
合金 7	Taylor-Ulitovsky 工艺
合金 8	Taylor-Ulitovsky 工艺、平面流铸、超淬火工艺
合金 9	平面流铸
合金 11	平面流铸
合金 12	平面流铸

[0092] 表 8 商业化产品的总结

合金号	示范生产方法	产品形式
合金 1	平面流铸	箔片厚度: 25 - 28 $\mu\text{m}$ 箔片宽度: 7.5 mm 箔片长度: 100 m
合金 2	Taylor-Ulitovsky 工艺	总丝直径: 34 - 61 $\mu\text{m}$ 金属芯直径: 21 - 35 $\mu\text{m}$ 玻璃厚度: 6 - 13 $\mu\text{m}$ 总长度: 0.4 km
合金 3	Taylor-Ulitovsky 工艺	总丝直径: 22 - 74 $\mu\text{m}$ 金属芯直径: 11.2 - 45 $\mu\text{m}$ 玻璃厚度: 2.5 - 18 $\mu\text{m}$ 总长度: 4.6 km
合金 4	Taylor-Ulitovsky 工艺	总丝直径: 5.5 - 181.8 $\mu\text{m}$ 金属芯直径: 3 - 161.6 $\mu\text{m}$ 玻璃厚度: 2.5 - 18 $\mu\text{m}$ 总长度: 219 km
合金 4	平面流铸	箔片厚度: 20 - 22 $\mu\text{m}$ 箔片宽度: 6.5 mm 箔片长度: 100 m

[0093]

[0094]	合金 5	Taylor-Ulitovsky 工艺	总丝直径: 31.6 - 141.1 $\mu\text{m}$ 金属芯直径: 15.1 - 74.2 $\mu\text{m}$ 玻璃厚度: 7.7 - 34.2 $\mu\text{m}$ 总长度: 1.4 km
	合金 6	平面流铸	箔片厚度: 24 - 30 $\mu\text{m}$ 箔片宽度: 7.4 - 7.6 mm 箔片长度: 300 m
	合金 7	Taylor-Ulitovsky	总丝直径: 24 - 110.2 $\mu\text{m}$ 金属芯直径: 13.2 - 67.0 $\mu\text{m}$ 玻璃厚度: 4.3 - 27.3 $\mu\text{m}$ 总长度: 10.4 km
	合金 8	Taylor-Ulitovksy	总丝直径: 32.4 - 43 $\mu\text{m}$ 金属芯直径: 14 - 30 $\mu\text{m}$ 玻璃厚度: 3.6 - 11 $\mu\text{m}$ 总长度: 12.4 km
	合金 8	平面流铸	箔片厚度: 22 - 24 $\mu\text{m}$ 箔片宽度: 7.5 mm 箔片长度: 100 m
	合金 8	超淬火工艺	纤维宽度: 1.4 - 2.3 mm 纤维长度: 25 - 30 mm 纤维厚度: 37 - 53 $\mu\text{m}$ 总量: 280 kg
	合金 9	平面流铸	箔片厚度: 24 - 32 $\mu\text{m}$ 箔片宽度: 7.5 - 8.0 mm 箔片长度: 300 m
	合金 11	平面流铸	箔片厚度: 24-49 $\mu\text{m}$ 箔片宽度: 17-50 mm 箔片长度: > 300 m 箔片质量: > 100 kg
	合金 12	平面流铸	箔片厚度: 32-36 $\mu\text{m}$ 箔片宽度: 50 mm 箔片长度: > 300 m 箔片质量: > 9 kg

[0095] 情景实施例 #2

[0096] 使用 Taylor-Ulitovsky 工艺,使用多种参数变化(包括液态金属液滴在电感器内的位置的变化、熔体温度的过热、玻璃的进料速度、真空压力、线轴卷绕速度、玻璃原料类型等)生产一系列丝。表 8 中给出了所生产的微丝的参数的总结。

[0097] 金属芯直径从 3  $\mu\text{m}$  至 162  $\mu\text{m}$  不等,而总丝直径(即,具有玻璃覆层)从 5  $\mu\text{m}$  至 182  $\mu\text{m}$  不等。取决于工艺条件的稳定性,所生产的丝的长度从 28m 至 9000m 不等。

[0098] 使用微尺度拉伸测试测量微丝在室温下的力学性能。测试在由 Ernest Fullam 公司制造的、通过 MTEST Windows 软件程序监测和控制的商用拉伸台中执行。变形由步进马达通过抓持系统施加,而载荷由连接到一个夹爪的端部上的载荷传感器测量。使用附接到两个夹爪上以测量标距长度变化的线性可变差动变压器(LVDT)获得位移。在测试之前,每

根丝的直径在标距长度中的不同位置处仔细测量至少三次。随后记录平均值作为标距直径且用作后续的应力和应变计算的输入值。所有测试都在具有应变速率为 $\sim 0.001\text{s}^{-1}$ 的位移控制下执行。表 9 至表 13 中给出了拉伸测试结果的总结,包括丝直径(金属芯直径和总直径)、所测量的标距长度、总伸长率、所施加的载荷(预加载荷和峰值载荷)以及测量强度(屈服应力和极限拉伸强度)。可以看出,拉伸强度值从 2.3GPa 至 5.8GPa 不等,而总伸长率从 1.9% 至 12.8% 不等。

[0099] 表 9 合金 2 微丝的拉伸性能

[0100]

直径 (mm)		标距长度 (mm)	伸长率		载荷 (N)		强度 (GPa)	
外侧	芯		(mm)	(%)	预加载荷	峰值	屈服	UTS
0.051	0.03	26.0	1.31	5.07	N/A	2.919	1.36	4.13
0.051	0.027	28.0	1.75	6.25	N/A	2.293	1.39	4.01
0.048	0.025	31.0	1.79	5.77	N/A	2.006	N/A	4.09
0.048	0.022	11.8	0.66	5.77	0.145	1.315	N/A	3.84
0.048	0.022	12.1	1.00	8.28	0.107	1.344	N/A	3.82
0.048	0.022	19.8	0.75	3.79	0.088	0.940	N/A	2.71
0.051	0.031	14.5	1.29	8.90	0.107	2.872	N/A	3.95
0.048	0.028	14.2	1.20	8.43	0.443	2.210	N/A	4.31
0.048	0.028	16.1	1.71	10.62	0.254	2.267	N/A	4.10
0.061	0.035	40.0	0.77	1.93	0.039	3.214	1.24	3.38
0.053	0.035	40.0	1.27	3.18	0.046	3.246	1.46	3.42
0.034	0.022	26.0	1.46	5.62	0.063	1.769	N/A	4.82
0.034	0.022	24.4	2.16	8.85	0.041	1.719	N/A	4.63
0.038	0.021	14.0	0.49	3.50	0.023	1.079	N/A	3.18
0.038	0.021	12.1	0.71	5.87	0.069	1.025	N/A	3.16
0.038	0.021	10.0	0.63	6.30	0.092	0.965	N/A	3.05
0.038	0.021	16.8	0.57	3.39	0.061	1.162	N/A	3.53
0.038	0.021	10.9	1.00	9.17	0.129	0.966	N/A	3.16
0.038	0.021	12.0	0.74	6.17	0.03	1.166	N/A	3.45

[0101] 表 10 合金 3 微丝的拉伸性能

[0102]

直径 (mm)		标距长度	伸长率		载荷 (N)		强度 (GPa)	
外侧	芯	(mm)	(mm)	(%)	预加载荷	峰值	屈服	UTS
0.051	0.021	20.00	N/A	N/A	N/A	1.456	N/A	4.21
0.051	0.021	20.00	0.67	3.45	N/A	0.992	1.28	2.87
0.054	0.033	25.00	2.50	10.05	N/A	4.538	2.14	4.54
0.053	0.033	30.00	1.81	6.04	N/A	4.389	N/A	5.82
0.043	0.013	11.41	0.95	8.33	0.080	0.5	1.59	4.37
0.043	0.013	15.71	0.84	5.35	0.031	0.457	1.82	3.68
0.043	0.013	11.47	0.74	6.45	0.035	0.526	N/A	4.23
0.057	0.037	12.11	1.55	12.80	0.205	4.454	1.67	4.34
0.057	0.037	11.22	1.38	12.30	0.546	4.287	1.26	4.50
0.057	0.037	12.93	1.00	7.73	1.341	3.282	1.95	4.30
0.054	0.032	10.33	0.80	7.74	0.176	3.56	1.96	4.65
0.054	0.032	11.53	0.57	4.94	0.817	3.623	2.69	5.52
0.054	0.032	10.31	0.82	7.95	0.101	4.212	2.35	5.37
0.044	0.025	11.53	0.55	4.77	0.031	1.418	1.96	2.95

[0103] 表 11 合金 4 微丝的拉伸性能

[0104]

直径 (mm)		标距长度 (mm)	伸长率		载荷 (N)		强度 (GPa)	
					预加载荷	峰值		
外侧	芯		(mm)	(%)			屈服	UTS
0.056	0.031	22.00	0.63	2.86	N/A	2.978	1.61	3.95
0.078	0.033	26.00	0.77	2.96	N/A	3.344	1.19	3.91
0.061	0.038	32.00	1.42	4.44	N/A	4.760	N/A	4.20
0.061	0.038	28.00	1.06	3.79	N/A	5.050	N/A	4.45
0.066	0.042	11.34	0.56	4.94	0.154	4.769	0.89	3.56
0.066	0.042	11.43	0.74	6.47	0.198	4.490	1.20	3.39
0.066	0.042	12.60	0.59	4.68	0.241	4.577	1.31	3.48
0.066	0.042	18.10	0.70	3.87	0.224	4.429	1.03	3.36
0.057	0.033	11.46	0.61	5.32	0.855	2.702	1.71	4.16
0.057	0.033	12.38	1.05	8.48	0.268	3.417	1.20	4.31
0.057	0.033	12.45	0.95	7.63	0.153	3.338	1.48	4.08
0.057	0.033	20.31	0.90	4.43	0.198	3.192	2.24	3.97
0.033	0.014	11.32	0.74	6.54	0.042	0.597	2.54	4.15
0.033	0.014	12.11	0.66	5.45	0.000	0.466	2.23	3.03
0.033	0.014	12.62	0.52	4.12	0.023	0.711	2.23	4.77
0.033	0.014	13.14	0.61	4.64	0.025	0.710	2.45	4.78
0.042	0.026	13.35	0.74	5.54	0.161	1.808	1.90	3.71
0.042	0.026	11.54	0.83	7.19	0.117	1.957	1.57	3.91
0.042	0.026	12.42	0.77	6.20	0.185	1.863	2.46	3.86
0.069	0.044	12.08	0.55	4.55	0.201	4.771	2.46	3.27
0.069	0.044	12.34	0.48	3.89	0.158	4.738	1.56	3.22
0.069	0.044	19.31	0.74	3.83	0.657	4.428	1.99	3.35
0.069	0.044	20.99	0.47	2.24	0.241	3.279	0.71	2.32

[0105] 表 12 合金 5 微丝的拉伸性能



直径 (mm)		标距长度 (mm)	伸长率		失效载荷 (N)	强度 (GPa)	
外侧	芯		(mm)	(%)		屈服	UTS
0.125	0.069	24.99	0.62	2.48	9.89	1.47	2.65
0.115	0.069	12.04	0.52	4.32	10.91	1.41	2.92
0.118	0.068	12.13	0.61	5.03	9.35	1.73	2.58
0.127	0.068	12.71	0.46	3.62	11.63	1.69	3.20
0.124	0.067	15.17	0.51	3.36	11.37	1.23	3.23
0.113	0.065	12.27	0.47	3.83	10.39	0.88	3.13
0.125	0.063	17.73	0.58	3.27	9.66	2.22	3.10
0.117	0.068	12.40	0.36	2.90	10.92	2.89	3.01
0.129	0.066	11.48	0.36	3.14	11.95	3.38	3.50
0.123	0.064	11.42	0.36	3.15	10.33	2.30	3.21
[0106] 0.119	0.063	21.54	1.26	5.85	9.08	0.82	2.92
0.105	0.063	35.39	2.01	5.68	9.69	1.95	3.11
0.125	0.044	18.35	0.41	2.23	4.86	1.36	3.20
0.115	0.044	17.34	0.49	2.83	5.09	1.24	3.35
0.115	0.043	12.77	0.40	3.13	4.91	1.38	3.38
0.115	0.043	13.10	0.40	3.05	5.10	1.25	3.51
0.076	0.027	10.23	0.26	2.54	2.31	1.58	4.04
0.073	0.029	9.83	0.39	3.97	2.65	2.12	4.02
0.073	0.029	13.50	0.44	3.26	2.23	1.90	3.38
0.036	0.013	14.20	0.70	4.93	0.49	2.15	3.69
0.036	0.013	11.56	0.80	6.92	0.50	2.68	3.75
0.036	0.013	12.36	0.73	5.91	0.54	1.81	4.08
0.036	0.013	10.12	0.94	9.29	0.52	1.91	3.93
0.036	0.013	11.02	0.41	3.72	0.59	3.28	4.47

[0107] 表 13 合金 7 微丝的拉伸性能

[0108]

直径 (mm)		标距长度 (mm)	伸长率		失效载荷 (N)	强度 (GPa)	
外侧	芯		(mm)	(%)		屈服	UTS
0.081	0.053	9.00	0.45	5.0	8.6	2.13	3.88
0.075	0.054	9.00	0.41	4.6	8.6	1.52	3.75
0.076	0.053	9.00	0.34	3.8	7.8	1.51	3.53
0.081	0.057	13.25	0.36	2.7	7.4	1.21	2.89
0.077	0.057	12.57	0.35	2.8	7.6	1.33	2.98
0.069	0.056	12.21	0.38	3.1	7.3	1.79	2.95
0.075	0.037	13.88	0.33	2.4	5.9	2.57	3.47
0.075	0.038	12.42	0.36	2.9	6.5	2.40	3.76
0.075	0.037	11.14	0.37	3.3	7.1	3.83	4.59

[0109] 情景实施例 #3

[0110] 使用平面流铸工艺,由合金 6、合金 8、合金 9、合金 11 和合金 12 生产箔片。箔片厚度从 22  $\mu\text{m}$  至 49  $\mu\text{m}$  不等,箔片宽度从 6.5mm 至 50mm 不等,而每次运行所生产的箔片的长度为  $\sim 100\text{m}$  至大于 1km。使用定制的波纹机通过波纹化方法对 1m 长的连续箔片进行箔片的弯曲能力的评价。图 13 中提供了箔片在波纹化之后的图像。所有五种合金均证实了在波纹化变形期间具有 0 断裂的 4 型弯曲行为(表 14)。

[0111] 表 14 箔片的弯曲能力测试结果

[0112]

合金	弯曲能力	每 1m 断裂数
6	4 型	0
8	4 型	0
9	4 型	0
11	4 型	0
12	4 型	0

[0113] 箔片的力学性能通过显微硬度测量和拉伸测试进行评价。使用由 Leco 公司制造的 M400H1 显微硬度测试仪执行在 50g 载荷下的显微硬度测试。表 15 中提供了显微硬度数据的总结。可以看出,所有三种合金都显示出范围为从 9.10GPa 至 9.21GPa 的平均显微硬度值。使用其中材料的拉伸强度为其硬度的  $\sim 1/3$  的良好建立的关系,能够评价箔片材料的强度水平。箔片形式的所有三种合金的预期强度值为至少 3GPa。

[0114] 表 15 箔片产品的显微硬度 (GPa)

[0115]

#	合金 6	合金 8	合金 9
1	9.12	9.02	9.20
2	9.14	9.31	9.03
3	9.21	9.09	9.12
4	8.97	9.32	9.20
5	9.05	9.33	9.10
平均	9.10	9.21	9.13

[0116] 使用微尺度拉伸测试测量箔片在室温下的拉伸性能。测试在由 Ernest Fullam 公司制造的、通过 MTEST Windows 软件程序监测和控制的商用拉伸台中执行。变形由步进马达通过抓持系统施加,而载荷由连接到一个夹爪的端部上的载荷传感器测量。使用附接到两个夹爪上以测量标距长度的变化的线性可变差动变压器(LVDT)获得位移。通过 EDM 切割具有 9mm 标距长度和 2mm 标距宽度的狗骨形样品。在测试之前,每个样品的几何形状参数在标距长度中的不同位置处仔细测量至少三次。平均值随后被记录(包括标距长度、厚度和宽度)且用作后续的应力和应变计算的输入值。所有测试都在具有应变速率为 $\sim 0.001\text{s}^{-1}$ 的位移控制下执行。表 16 中给出了拉伸测试结果的总结,包括箔片厚度值、宽度值、标距长度、总伸长率、断裂载荷和测量强度(屈服应力和极限拉伸强度)。可以看出,拉伸强度值从 1.77GPa 至 3.13GPa 不等,而总伸长率从 2.6% 至 3.6% 不等。测量强度值中发现的分散据认为是由于在商业化生产的箔片中的宏观缺陷(由于非优化的工艺参数)。

[0117] 表 16 箔片产品的拉伸性能

[0118]

合金	样品尺寸		标距长度	伸长率		断裂载荷 [N]	强度 [GPa]	
	厚度	宽度		[mm]	[%]		屈服	UTS
合金 6	0.024	2.58	10.00	0.27	2.70	124.4	1.73	2.01
	0.024	2.58	10.00	0.28	2.80	122.3	1.02	1.98
	0.024	2.58	10.00	0.30	3.00	131.9	1.36	2.13
	0.024	2.58	10.00	0.36	3.60	141.1	1.30	2.28
合金 8	0.023	2.58	10.00	0.26	2.60	105.0	1.07	1.77
	0.023	2.58	10.00	0.28	2.80	113.3	1.37	1.91
	0.023	2.58	10.00	0.27	2.70	107.2	1.06	1.81
	0.023	2.58	10.00	0.26	2.60	107.0	1.11	1.80
合金 9	0.250	2.58	10.00	0.30	2.98	89.1	1.14	1.84
	0.026	2.61	10.00	0.35	3.50	99.5	1.47	2.87
	0.028	2.58	10.00	0.33	3.30	121.5	1.68	3.13
合金 11	1.14	0.041	9	0.308	3.42	136.02	1.999	2.91
	1.35	0.04	9	0.323	3.59	154.21	1.714	2.86
	1.42	0.041	9	0.322	3.58	164.02	1.761	2.82
合金 12	1.6	0.036	9	0.247	2.74	127.85	1.432	2.24
	1.57	0.036	9	0.262	2.91	130.47	1.609	2.33
	1.44	0.036	9	0.253	2.81	119.89	1.595	2.33

#### [0119] 情景实施例 #4

[0120] 使用超淬火工艺,由合金 8 生产纤维。纤维厚度从  $37\ \mu\text{m}$  至  $53\ \mu\text{m}$  不等,且纤维宽度从 1.4mm 至 2.3mm 不等,而长度从 25mm 至 30mm 不等。纤维完全弯曲为平坦的能力表明其中高的应变能够获得但是不能通过常规的弯曲测试测量的延展性条件。当纤维绕自身完全折叠时,它们经受高应变,该应变可高达 119.8%,如由复杂力学所推导的。在不同条件下生产的纤维的  $180^\circ$  弯曲(即,平坦)期间,能够观察到四种类型的行为;1 型行为—不能在无断裂的情况下弯曲,2 型行为—能够在一侧上弯曲,其中轮侧向外(轮侧),3 型行为—能够在一侧上弯曲,其中自由侧向外(自由侧),以及 4 型行为—在两侧上均可弯曲。图 14 中提供了  $180^\circ$  弯曲结果与在超淬火期间的转速的关系的总结。

[0121] 使用微尺度拉伸测试测量呈现出 100% 弯曲能力的纤维在室温下的力学性能。测试在由 Ernest Fullam 公司制造的、通过 MTEST Windows 软件程序监测和控制的商用拉伸台中执行。变形由步进马达通过抓持系统施加,而载荷由连接到一个夹爪的端部上的载荷传感器测量。使用附接到两个夹爪上以测量标距长度的变化的线性可变差动变压器(LVDT)获得位移。在测试之前,每个样品的几何形状参数在标距长度中的不同位置处仔细测量至少三次。平均值随后被记录为标距长度、厚度和宽度且用作后续的应力和应变计算的输入值。所有测试都在具有应变速率为  $\sim 0.001\text{s}^{-1}$  的位移控制下执行。表 17 中给出了拉伸测试结果的总结,包括纤维厚度值、宽度值、标距长度、总伸长率、断裂载荷和测量强度(屈服应力和极限拉伸强度)。商业化生产的纤维的拉伸强度值从 0.62GPa 至 1.47GPa 不等,而总

伸长率的值从 0.67% 至 2.56% 不等。

[0122] 表 17 合金 8 纤维产品的拉伸性能

[0123]

标距尺寸 (mm)			伸长率 (%)			断裂载荷 (N)	强度 (GPa)	
W	t	l	总	弹性	塑性		屈服	UTS
2.01	0.042	9.00	0.67	0.67	0.00	61.4	0.73	0.73
2.11	0.043	9.00	1.56	1.11	0.44	69.3	0.52	0.76
1.85	0.039	9.00	1.89	1.11	0.78	105.9	0.82	1.47
1.81	0.041	9.00	1.89	1.89	0.00	73.1	0.83	0.99
2.01	0.039	9.00	2.56	1.11	1.44	102.5	0.69	1.31
1.9	0.041	9.00	1.89	1.11	0.78	90.6	0.87	1.16
2.01	0.039	9.00	1.22	1.11	0.11	70.3	0.89	0.90
2.21	0.037	9.00	1.11	0.56	0.56	62.8	0.46	0.77
1.84	0.043	9.00	2.00	1.22	0.78	77.8	0.64	0.98
1.97	0.04	9.00	2.33	1.22	1.11	103.2	0.74	1.31
1.61	0.037	9.00	2.00	1.11	0.89	77.7	0.83	1.30
2.25	0.044	9.00	1.00	0.89	0.11	67.2	0.54	0.68
1.86	0.039	9.00	2.22	1.56	0.67	85.0	0.77	1.17
2.08	0.046	9.00	1.33	1.33	0.00	75.6	0.69	0.79
2.04	0.044	9.00	2.00	1.33	0.67	82.98	0.68	0.92
1.53	0.039	9.00	0.78	0.56	0.22	40.7	0.54	0.68
2.15	0.053	9.00	1.22	1.11	0.11	78.6	0.56	0.69
1.97	0.042	9.00	1.44	1.22	0.22	68.6	0.60	0.83
1.66	0.045	9.00	1.44	1.33	0.11	46.5	0.61	0.62
1.41	0.038	9.00	1.89	1.56	0.33	45.5	0.75	0.85
1.95	0.049	9.00	1.33	1.11	0.22	72.5	0.55	0.76
1.67	0.041	9.00	1.56	1.11	0.44	73.9	0.75	1.08
1.64	0.043	9.00	2.11	1.56	0.56	69.2	0.74	0.98
1.74	0.041	9.00	1.89	1.56	0.33	53.8	0.67	0.76

[0124] 商业化生产的纤维的拉伸性能值低于由相同合金实验室生产的条带(表 6)。对于拉伸性能偏差的主要原因似乎是由于在商业化生产的纤维中的大程度的宏观缺陷(MD),能够在图 15a 和图 15b 中清楚看到这些缺陷。这些宏观缺陷的形成似乎是由于在最初的商业化试验中的非优化的超淬火工艺参数,并且能够通过进一步的工艺优化而消除。如图 15b 中可见的,截面面积从利用测微计测量的平均值极大地减小,这导致异常低的拉伸强度值。

[0125] 情景实施例 #5

[0126] 使用高纯度元素,根据表 1 中提供的原子比率称量合金 1、合金 4、和合金 8 的 15g 合金原料。原材料随后被置于电弧熔炼系统的铜炉膛内。使用高纯度氩气作为保护气体将原料电弧熔炼为锭。将所述锭翻转和再熔炼数次以确保组合物的均匀性。在混合之后,所述锭随后被铸造为约 12mm 宽乘以 30mm 长和 8mm 厚的指状物形式。所产生的指状物随后被置于石英坩埚中的熔纺腔室中,其具有~0.81mm 的孔径。使用 RF 感应熔化所述锭且随后被喷射到直径为 245mm 的铜轮上。表 2 中提供了熔纺参数。

[0127] 为了检验熔纺条带中的纳米级结构,如下制备 TEM 箔片:使用机械研磨至小于  $10\ \mu\text{m}$ ,接着进行化学-机械抛光。随后使用以  $\sim 4\text{keV}$  的离子束能量水平操作的 Gatan 精密离子抛光系统(PIPS)对它们进行离子研磨直到穿孔为止。在 JOEL 2010 TEM 中执行 TEM 观察。图 16a 至图 16c 中示出了条带的微观结构的 TEM 显微图以及在插图中示出了对应的选区衍射图样。可以看出,来自亚稳分解的纳米级结构为金属玻璃基体中的互连纳米相,其尺寸范围可为从几纳米至  $\sim 100\text{nm}$ 。对于所研究的合金,据预期,当在非晶态基体中形成均匀的和周期性分布的结晶相时观察到呈各种形式的亚稳分解的那些示例,包括显微组织带、部分分解和完全分解。应注意的是,这种特定的亚稳显微组织(具有在非晶态基体中的结晶亚稳形成相)是所识别的 SGMM 结构的代表。

#### [0128] 情景实施例 #6

[0129] 使用 Taylor-Ulitovsky 工艺,由合金 3 生产具有金属芯直径为  $\sim 33\ \mu\text{m}$  的微丝、由合金 4 生产具有金属芯直径为  $\sim 20\ \mu\text{m}$  的微丝、和由合金 8 生产具有金属芯直径为  $\sim 20\ \mu\text{m}$  的微丝。用于 TEM 分析的样品通过下述制备:首先制备单层的均匀排列的微丝阵列,随后使用强力胶的极微小滴将该阵列固定到具有  $2\text{mm}$  宽的狭缝的 TEM 网格上。在固化之后,微丝在以  $\sim 4\text{keV}$  的离子束能量水平操作的 Gatan 精密离子抛光系统(PIPS)中进行离子研磨。离子束的入射角首先为  $10^\circ$ ,随后在穿透之后减小到  $7^\circ$ ,并且通过将角度进一步减小到  $4^\circ$  而终结以确保用于 TEM 检测的适当的薄区域。由于离子研磨是其中将材料从当前最外表面中逐渐移除的缓慢抛光工艺,因此从尖锐的纳米尖端获得的 TEM 显微图图示了在微丝中心处的微观结构。图 17ai、图 17bi 和图 17ci 示出了在微丝中观察到的微观结构。

[0130] 该结构由含有簇的周期性排列的金属玻璃基体,这些簇为从  $1\text{nm}$  至  $15\text{nm}$  厚和从  $2\text{nm}$  至  $60\text{nm}$  长。簇的周期性排列、它们的形状、和它们的尺寸表明它们由于亚稳分解而由过饱和的玻璃基体形成。微丝的中心具有纳米级的亚稳玻璃基体显微组织结构,该结构已经在相同合金的熔纺条带中经常观察到。图 17aii、图 17bii、图 17cii 中所示的对应的 SAED 图样由多个衍射环组成,既包括玻璃基体的第一明亮非晶晕圈,也包括簇的晶体衍射环。非晶晕圈的高衍射强度表明,非晶相具有形成微丝的基体相的相对大的体积分数。晶体衍射环的相对弱的衍射强度表明纳米晶体分散在非晶基体内部。

#### [0131] 情景实施例 #7

[0132] 使用平面流铸工艺,由合金 8 生产箔片。使用机械研磨接着进行化学-机械抛光而制备用于 TEM 分析的小于  $10\ \mu\text{m}$  薄的样品。随后使用以  $\sim 4\text{keV}$  的离子束能量水平操作的 Gatan 精密离子抛光系统(PIPS)对它们进行离子研磨直到穿孔为止。在 JOEL 2010 TEM 中执行 TEM 观察。图 18a 和图 18b 中示出了箔片的微观结构的 TEM 显微图以及对应的选区衍射图样。该结构由含有簇(其尺寸为  $5\text{nm}$ - $30\text{nm}$ )的周期性排列的金属玻璃基体组成。簇的周期性排列、它们的形状、和它们的尺寸表明它们由于亚稳分解而由过饱和的玻璃基体形成。对应的 SAED 图样表明,大部分体积保持为非晶态,具有所形成的半结晶簇并且它们处在形成晶体之前的阶段。

#### [0133] 情景实施例 #8

[0134] 使用超淬火工艺,由合金 8 生产纤维。使用机械研磨接着进行化学-机械抛光而制备小于  $10\ \mu\text{m}$  薄的用于 TEM 分析的样品。随后使用以  $\sim 4\text{keV}$  的离子束能量水平操作的 Gatan 精密离子抛光系统(PIPS)对它们进行离子研磨直到穿孔为止。在 JOEL 2010 TEM 中

执行 TEM 观察。图 19a 和图 19b 中示出了纤维的微观结构的 TEM 显微图以及对应的选区衍射图样。该结构由含有晶态簇的周期性排列的金属玻璃基体组成。簇的周期性排列、它们的形状、和它们的尺寸表明它们由于亚稳分解而由过饱和的玻璃基体形成。对应的 SAED 图样由多个衍射环组成,既包括玻璃基体的第一明亮非晶晕圈,也包括簇的晶体衍射环。非晶晕圈的高衍射强度表明,非晶相具有形成纤维的基体相的相对大的体积分数。

#### [0135] 情景实施例 #9

[0136] 使用高纯度元素,根据表 1 中提供的原子比率称量合金 1 的 15g 合金原料。原材料随后被置于电弧熔炼系统的铜炉膛内。使用高纯度氩气作为保护气体将原料电弧熔炼为锭。将所述锭翻转和再熔炼数次以确保组合物的均匀性。在混合之后,随后将所述锭铸造为约 12mm 宽乘以 30mm 长和 8mm 厚的指状物形式。所产生的指状物随后被置于石英坩埚中的熔纺腔室中,其具有~0.81mm 的孔径。使用 RF 感应熔化所述锭且随后喷射到直径为 245mm 的铜轮上,铜轮的切向速度为 16m/s。熔纺条带在张力作用下进行测试,并且通过 SEM 使用二次电子成像检查所选取的测试条带的表面。在变形之后,如图 20a 和图 20b 中所示,在条带表面上观察到高的每线性米的剪切带(SB)数目。可以理解的是,在常规的金属玻璃中,非约束式载荷条件例如拉伸测试常常可产生导致失效的单一失控剪切带。每线性米的剪切带数目对于图 20A 而言为  $1.06 \times 10^5 \text{m}^{-1}$ ,而对于图 20B 而言为  $1.14 \times 10^5 \text{m}^{-1}$ 。

#### [0137] 情景实施例 #10

[0138] 使用 Taylor-Ulitovsky 工艺,由合金 2 生产微丝。微丝在张力作用下进行测试并且通过使用由 Carl Zeiss SMT 公司制造的 EVO-60 扫描电子显微镜对所测试丝的表面进行 SEM 检测。典型的操作条件为 17.5kV 的电子束能量、2.4A 的灯丝电流、和 800 的光斑尺寸设定。利用 Apollo 硅漂移检测器(SDD-10)使用 Genesis 软件进行能量色散光谱法,该检测器和软件均来自于 EDAX。放大器时间被设定为 6.4 微秒,使得检测器的死区时间为约 12-15%。在变形之后,如图 21a 和图 21b 中所示,在微丝表面上观察到高的每线性米剪切带(SB)数目。此外,在失效之前在微丝中检测到广泛的缩颈(N)(图 21b)。在图 21a 和图 21b 中,每线性米的剪切带(SB)数目对于在拉伸测试的微丝中的均匀变形区域和缩颈(N)区域而言分别为  $2.50 \times 10^5 \text{m}^{-1}$  和  $6.30 \times 10^5 \text{m}^{-1}$ 。

#### [0139] 情景实施例 #11

[0140] 使用平面流铸工艺,由合金 1 生产箔片。箔片通过 180° 弯曲进行测试并且通过使用由 Carl Zeiss SMT 公司制造的 EVO-60 扫描电子显微镜对所测试样品的表面进行 SEM 检测。典型的操作条件为 17.5kV 的电子束能量、2.4A 的灯丝电流、和 800 的光斑尺寸设定。利用 Apollo 硅漂移检测器(SDD-10)使用 Genesis 软件进行能量色散光谱法,该检测器和软件均来自于 EDAX。放大器时间被设定为 6.4 微秒,使得检测器的死区时间为约 12-15%。在变形之后,如图 22 中所示,在箔片表面上观察到高的剪切带密度、或高的每单位量度的剪切带数目。再次地,如可以理解的,在常规的金属玻璃中,非约束式加载条件例如拉伸测试常常可导致单一失控剪切带。因此,当本文的箔片通过 180° 弯曲进行测试时,在图 22 中的张力侧上的每线性米的剪切带数目为  $3.55 \times 10^5 \text{m}^{-1}$ 。

#### [0141] 情景实施例 #12

[0142] 使用超淬火工艺,由合金 8 生产纤维。纤维通过 180° 弯曲进行测试并且通过使用由 Carl Zeiss SMT 公司制造的 EVO-60 扫描电子显微镜对所测试纤维的表面进行 SEM 检

测。典型的操作条件为 17.5kV 的电子束能量、2.4A 的灯丝电流、和 800 的光斑尺寸设定。利用 Apollo 硅漂移检测器 (SDD-10) 使用 Genesis 软件进行能量色散光谱法, 该检测器和软件均来自于 EDAX。放大器时间被设定为 6.4 微秒, 使得检测器的死区时间为约 12-15%。在变形之后, 如图 23 中所示, 在纤维表面上观察到高的剪切带 (SB) 密度、或高的每线性米剪切带数目。尽管有大数量的宏观缺陷 (MD), 没有观察到来自应力集中的裂纹萌生, 从而表明剪切带变形机制可用于适应变形区域中的变形。所示的纤维表面表现出位于张力侧上的  $6.12 \times 10^5 \text{m}^{-1}$  的每线性米的剪切带数目。

#### [0143] 情景实施例 #13

[0144] 使用高纯度元素, 根据表 1 中提供的原子比率称量合金 1 的 15g 合金原料。原材料随后被置于电弧熔炼系统的铜炉膛内。使用高纯度氩气作为保护气体将原料电弧熔炼为锭。将所述锭翻转和再熔炼数次以确保组合物的均匀性。在混合之后, 所述锭随后被铸造为约 12mm 宽乘以 30mm 长和 8mm 厚的指状物形式。所产生的指状物随后被置于石英坩埚中的熔纺腔室中, 其具有  $\sim 0.81\text{mm}$  的孔径。使用 RF 感应熔化所述锭且随后喷射到直径为 245mm 的铜轮上, 铜轮以 10.5m/s 的切向速度移动。条带为 1.33mm 宽和 0.07mm 厚。熔纺条带在张力作用下进行测试, 并且从所选取的样品, 由标距的所测试样品使用机械研磨至小于  $10 \mu\text{m}$  接着进行化学-机械抛光而制备 TEM 箔片。随后使用以  $\sim 4\text{keV}$  的离子束能量水平操作的 Gatan 精密离子抛光系统 (PIPS) 对它们进行离子研磨直到穿孔为止。在 JOEL 2010 TEM 中执行 TEM 观察。

[0145] 活动剪切带与 SGMM 结构的相互作用导致局部变形诱导变化 (LDIC)。所识别的 LDIC 包括原位纳米结晶、晶粒 / 相生长、和相变。图 24 中示出了变形条带的 TEM 显微图, 其显示了在扩展中的剪切带前方的纳米结晶和晶粒生长, 这代表因扩展的剪切带在由合金 1 形成的变形条带的微观结构中引起的相变的示例。图 25b 中的 SAED 图样 A、B 和 C 分别对应于图 25a 中的三个区域 A、B 和 C。与取自于未变形区域的那些进行比较, 在取自于扩展中的剪切带内部和附近的 SAED 图样中的衍射环和衍射斑点中的变化证实了由剪切变形诱导的相变。

#### [0146] 情景实施例 #14

[0147] 使用高纯度元素, 根据表 1 中提供的原子比率称量合金 1 和合金 4 的 15g 合金原料。原材料随后被置于电弧熔炼系统的铜炉膛内。使用高纯度氩气作为保护气体将原料电弧熔炼为锭。将所述锭翻转和再熔炼数次以确保组合物的均匀性。在混合之后, 所述锭随后被铸造为约 12mm 宽乘以 30mm 长和 8mm 厚的指状物形式。所产生的指状物随后被置于石英坩埚中的熔纺腔室中, 其具有  $\sim 0.81\text{mm}$  的孔径。使用 RF 感应熔化所述锭且随后喷射到直径为 245mm 的铜轮上。熔纺参数在表 2 中具体说明。熔纺条带在张力作用下进行测试, 并且由标距的所测试样品使用机械研磨接着进行化学-机械抛光而制备小于  $10 \mu\text{m}$  薄的 TEM 箔片。随后使用以  $\sim 4\text{keV}$  的离子束能量水平操作的 Gatan 精密离子抛光系统 (PIPS) 对它们进行离子研磨直到穿孔为止。在 JOEL2010TEM 中执行 TEM 观察。

[0148] TEM 研究显示出两种不同类型的剪切带相互作用 ISBB 和 SBAI。在图 26a 中, 示出了图示 ISBB 机制的 TEM 显微图, 其中在图的中间观察到与拉伸轴线 (T) 成  $\sim 40^\circ$  方向的从左向右移动的剪切带。剪切带与 SGMM 结构之间的相互作用是复杂的, 并且在图 26b 中, 示出了剪切带的尖端, 其清楚地图示了在剪切带钝化之后, 沿剪切带的长轴的方向形成长程应



力场,从而导致在剪切变换区以外发生的扩展(高达几百 nm) LDIC。在图 27a 和图 27b 中,能够看到当两个剪切带在相互作用之后分成四个独立的细分枝(其在短的线性距离之后被迅速拦阻)时 SBAI 机制的细节。

[0149] 因此,SGMM 结构具有使扩展中的剪切带(ISBB)停止的固有能力并且一旦钝化,剪切带(其随后通过另外的应力激活)通过 SBAI 被拦阻。据预期,这些复杂相互作用的顶点(culmination)随后容许在所研究的呈不同产品形式的合金中观察到的多个剪切带和整体塑性。

[0150] 情景实施例 #15

[0151] SGMM 结构呈现出在拉伸测试期间的应变硬化,从而需要越来越高的力以维持连续的塑性变形。图 28 中示出了对于每种所研究产品形式的应力 - 应变曲线的示例。使用微尺度拉伸测试获得产品形式在室温下的力学性能。测试在由 Ernest Fullam 公司制造的、通过 MTEST Windows 软件程序监测和控制的商用拉伸台中执行。变形由步进马达通过抓持系统施加,而载荷由连接到一个夹爪的端部上的载荷传感器测量。使用附接到两个夹爪上以测量标距长度的变化的线性可变差动变压器(LVDT)获得位移。在测试之前,拉伸样品的厚度和宽度在标距长度中的不同位置处仔细测量至少三次。平均值随后被记录为标距厚度和宽度且用作后续的应力和应变计算的输入参数。用于拉伸测试的初始标距长度被设定为 ~ 7mm 至 ~ 9mm,且精确值在产品被固定之后通过准确地测量介于两个夹爪的前表面之间的条带跨度而确定。所有测试都在具有应变速率为 ~ 0.001s<sup>-1</sup> 的位移控制下执行。

[0152] 拉伸强度和延展性的水平取决于合金组合物、产品形式的几何参数、所生产的产品品质(通过对每种合金的生产工艺优化来控制)和测试条件。尽管如此,如拉伸曲线所示,在超出屈服强度之后,通常为 1.0% 至 1.5% 的弹性应变,不论产品的形式和品质如何,SGMM 合金继续以获得强度直到失效。通常,剪切变形需要扩张,并且必须生成自由体积(其促进粘度的局部减小),从而导致应变软化和灾难性失效。

[0153] 情景实施例 #16

[0154] 使用 Taylor-Ulitovsky 工艺,由合金 3 生产具有 20 μm 金属芯直径的微丝。通过采取 40mm 微丝段且将其固定到梁上而对微丝进行扭转测试。随后在微丝样品的端部连接 1.0g 质量的静载荷,其对应于 ~ 32MPa 的载荷。所产生的扭转载荷通过手工转动静负载而被施加,并且计数总转数且用来计算剪切应变。表 18 中提供了测试结果。如所示,断裂时的剪切应变为从 5.79% 至 7.03%。

[0155] 表 18 微丝的扭转 - 张力测试的结果

测试号	丝芯直径 (μm)	标距长度 (mm)	断裂处至 端部的长度 (mm)	断裂时 的转数	断裂时的 剪切应变 (%)
[0156] 1	20.0	60	55	57	5.97
2	20.0	40	38	41	6.44
3	20.0	50	45	56	7.03

[0157] 在由 Carl Zeiss SMT 公司制造的 EVO-60 扫描电子显微镜对扭转测试的微丝的表面进行检测。对于在非约束式张力 - 扭转载荷作用下进行测试的合金 3 微丝而言,形成

至少三层次(level)的剪切带,其涉及剪切带形成、剪切带钝化和剪切带拦阻已有的剪切带(图 29)。计算每线性米的剪切带数目且为  $2.25 \times 10^6 \text{m}^{-1}$ 。应当注意的是,可能存在更高层次的剪切带,但是由于 SEM 中可用的空间分辨率而未被揭示。因此,剪切带密度的计算是保守的。

[0158] 剪切带密度

[0159] 从上述可见,合金化学组成的选择和处理条件以在金属玻璃合金或金属玻璃基体复合材料中提供宏观塑性变形导致剪切带变形。具有 10nm 至 100nm(包括其中的所有值和范围)范围内的特定厚度的剪切带现在由于在两个相邻体积(它们通过剪切带本身分开)之间的汇聚剪切变形而形成。由于其是贯穿厚度的变形,因此每线性米的剪切带数目(此处发展的)也可以被量化,并且作为剪切带在宏观变形样品中的体积分数而与所指定的合金关联。

[0160] 当材料经受单轴加载条件且当大多数剪切带大致平行时现在能够确定每线性单位(例如线性米)的剪切带数目的量化,作为在本文公开的合金中确立的另外的特征。在这种情况下,剪切带密度现在可以量化为被沿局部垂直于表面上的剪切带痕迹的方向上的线性长度穿过的剪切带的数目。每单位长度数目的定义( $\text{m}^{-1}$ )也能够应用于在单轴加载作用下的具有薄且宽的横截面的材料中的具有大致统一方向的剪切带。对于更复杂的应力状态例如具有扭转的单轴载荷,剪切带将具有多个取向和甚至更高的剪切带密度,这现在能够使用类似的方法确定。

[0161] 在非约束式加载例如张力作用下,金属玻璃或金属玻璃复合材料中的剪切带可能相对低。通常,失效能够随单个剪切带的成核和所产生的扩展而发生,从而没有可测量的整体塑性。由于典型的标距长度 9mm 至 40mm 的范围内,因此每线性米的剪切带数目在本文可以理解为从  $2.5 \times 10^1 \text{m}^{-1}$  至  $1.1 \times 10^2 \text{m}^{-1}$ 。

[0162] 在包括 SGMM 结构和如本文指定的合金化学组成的材料中,已经发展出至少两种机制以促进相对高剪切带密度的生成:ISBB 和 SBAI。如以上情景实施例所示,当以  $0.001 \text{s}^{-1}$  的应变速率施加拉伸力时,在失效时可以呈现出  $10^5$  至  $10^6 \text{m}^{-1}$  范围内的相对高的每线性米的剪切带数目。据预期,由于剪切带在屈服强度被超过之后继续产生直到失效为止,因此也能够实现在 SGMM 结构中实现相对较低的剪切带密度。为了在具有 SGMM 结构的材料中发展范围为从  $10^2 \text{m}^{-1}$  至  $10^5 \text{m}^{-1}$  的剪切带密度(每线性米的剪切带数目),变形可以在失效之前的中间阶段停止。由此,本文公开的用于 SGMM 材料的剪切带密度范围为大于  $1.1 \times 10^2 \text{m}^{-1}$  的剪切带密度(每线性米的剪切带数目),例如在  $10^2 \text{m}^{-1}$  至  $10^7 \text{m}^{-1}$  的范围内,包括其中的所有值和范围,以  $10 \text{m}^{-1}$  为增量。因此,本发明涉及本文的金属合金化学组成,其易于经受 SGMM 结构变形,并且具有经历 ISBB 和 / 或 SBAI 的能力,从而提供大于  $1.1 \times 10^2 \text{m}^{-1}$  至  $10^7 \text{m}^{-1}$  的剪切带密度(每线性米的剪切带数目)。

[0163] 已出于说明目的给出了对若干方法和实施方案的上述描述。其并非旨在穷举或将权利要求限制于所公开的精确步骤和 / 或形式,并且根据以上教导,很多修改和变化显然是可能的。旨在通过所附权利要求书来限定本发明的范围。

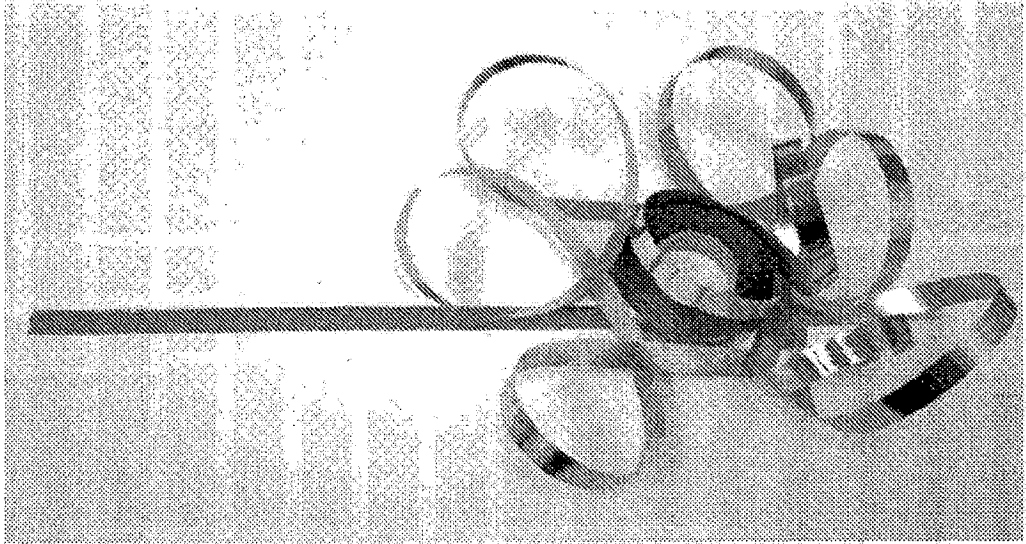


图 1

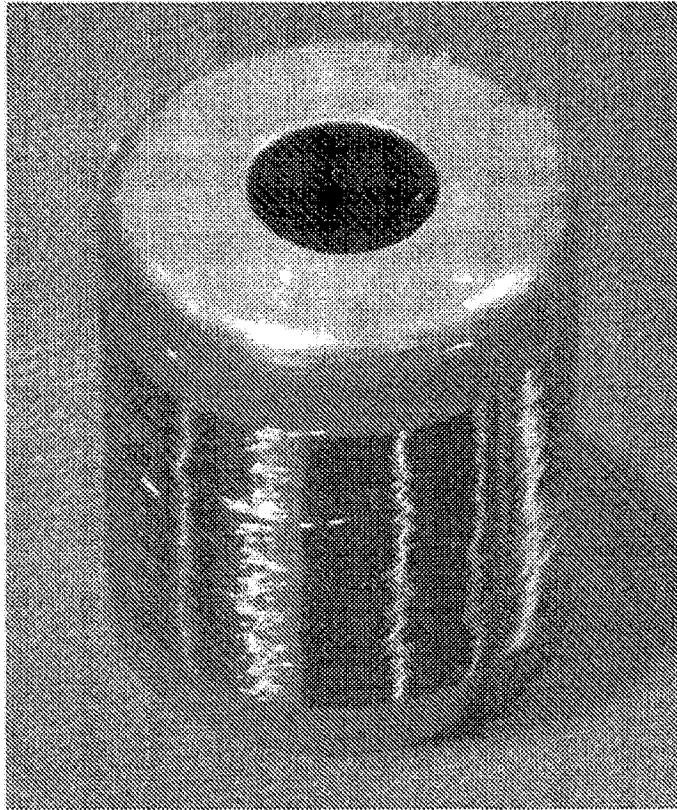


图 2a

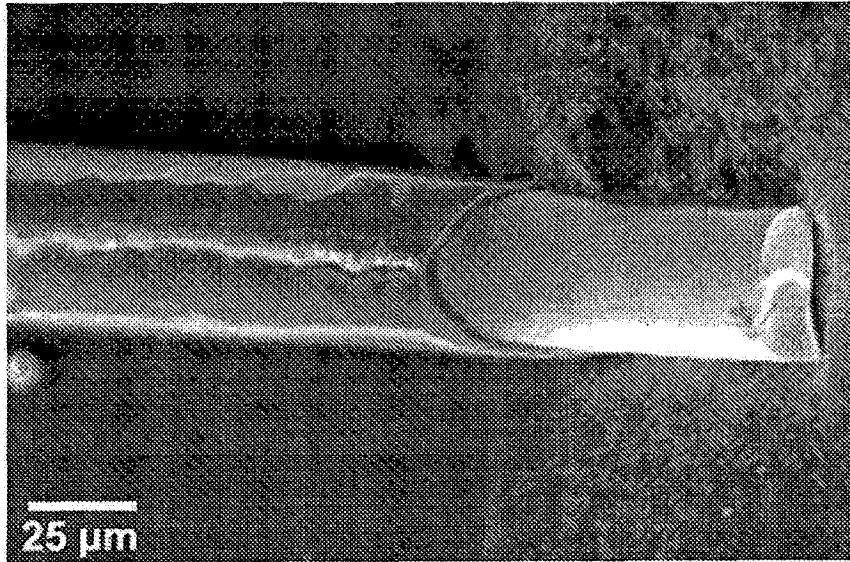


图 2b

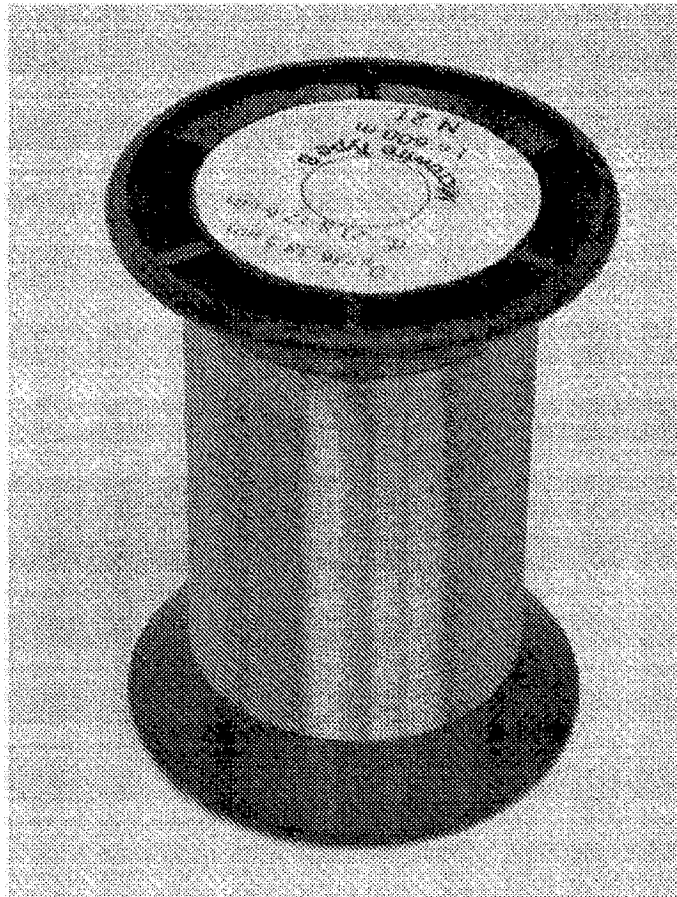


图 3

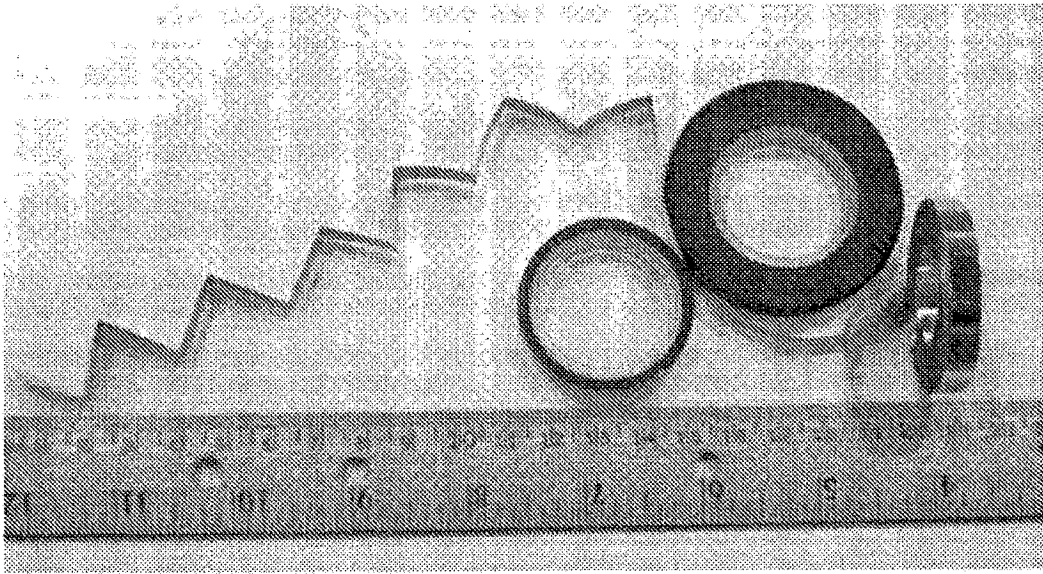


图 4

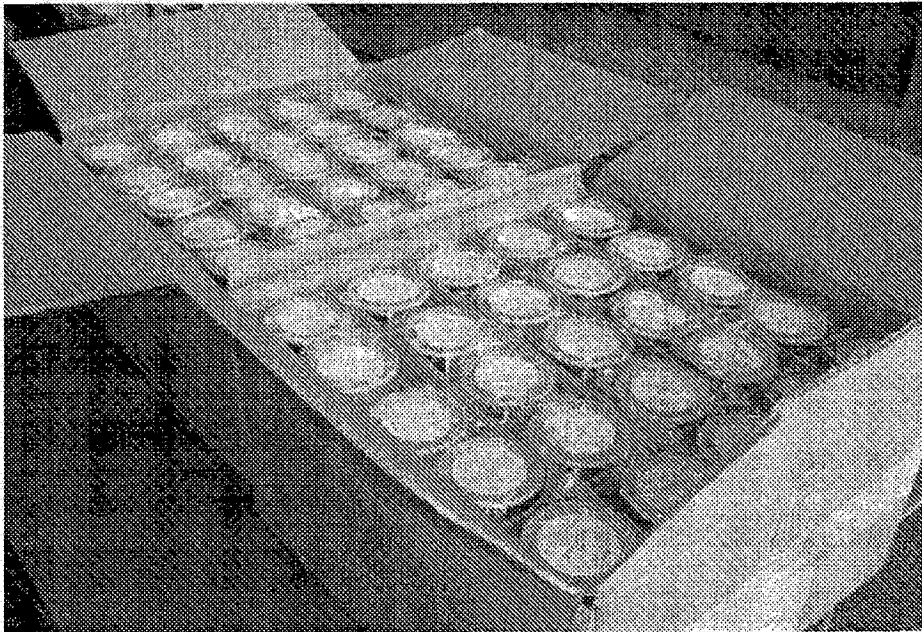


图 5

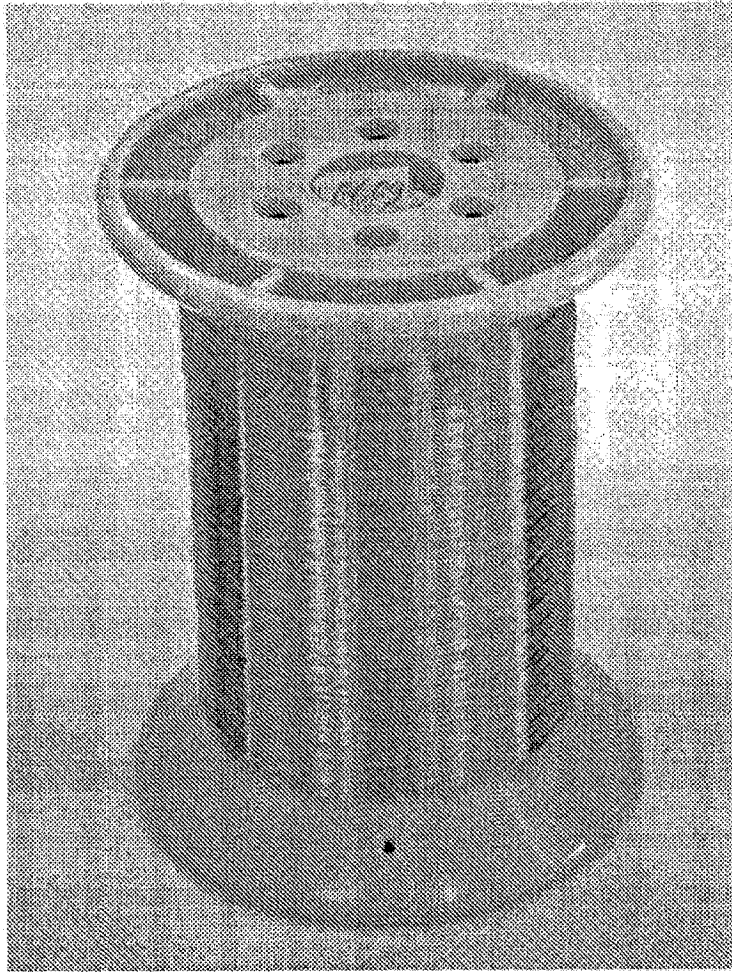


图 6

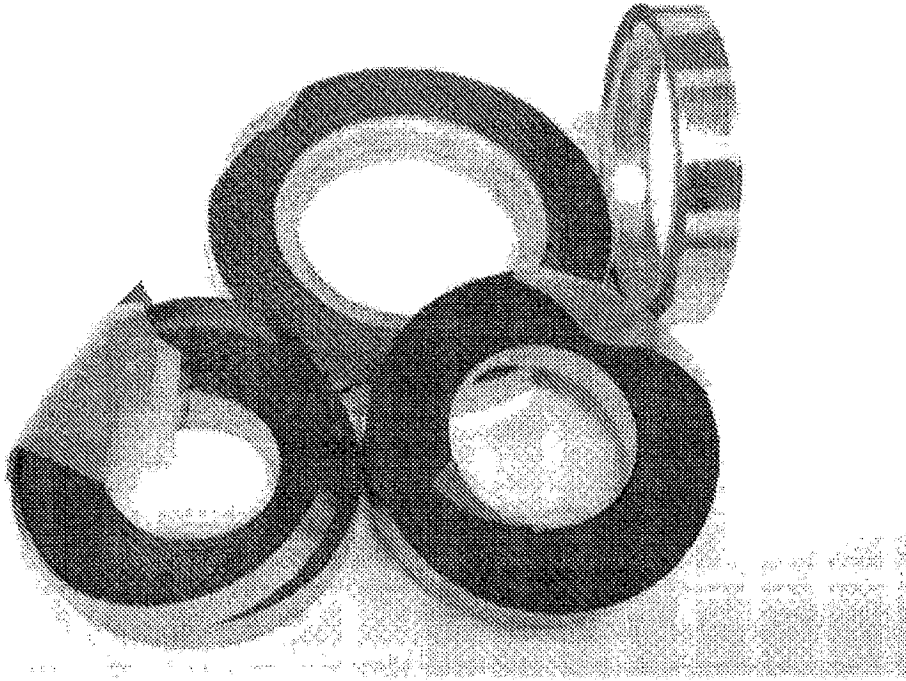


图 7

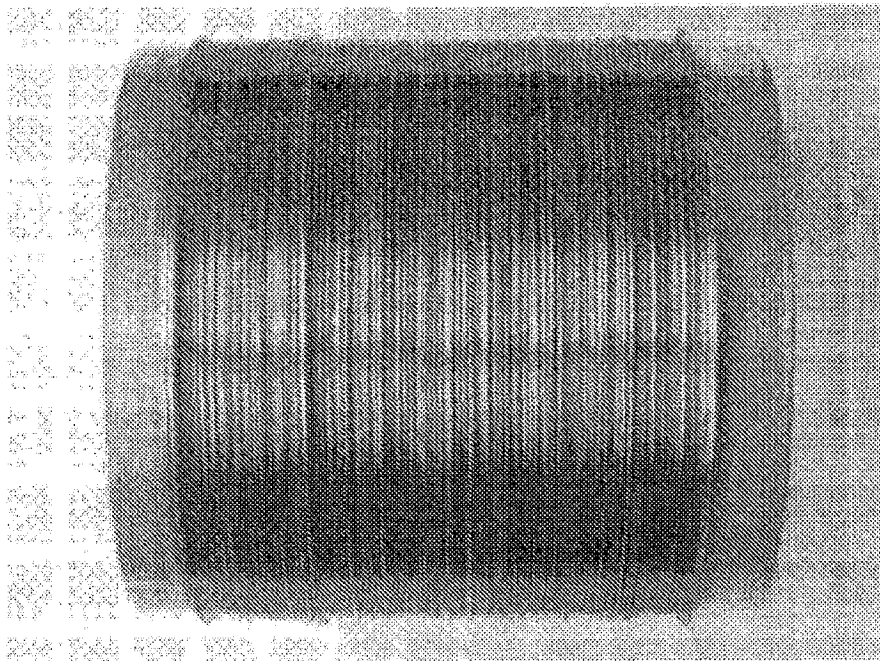


图 8a

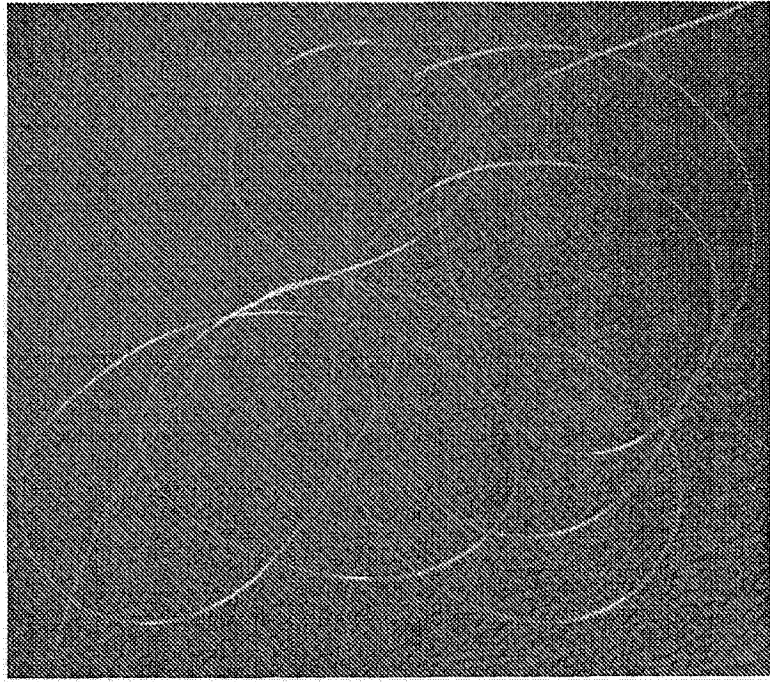


图 8b

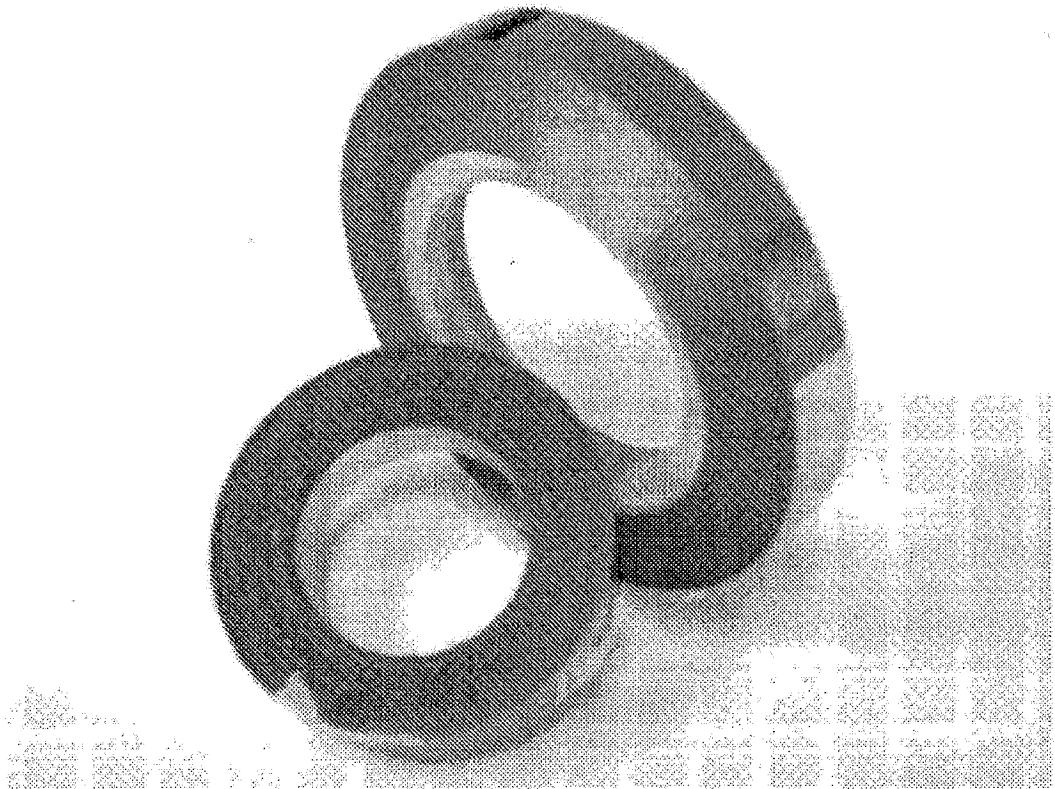


图 9



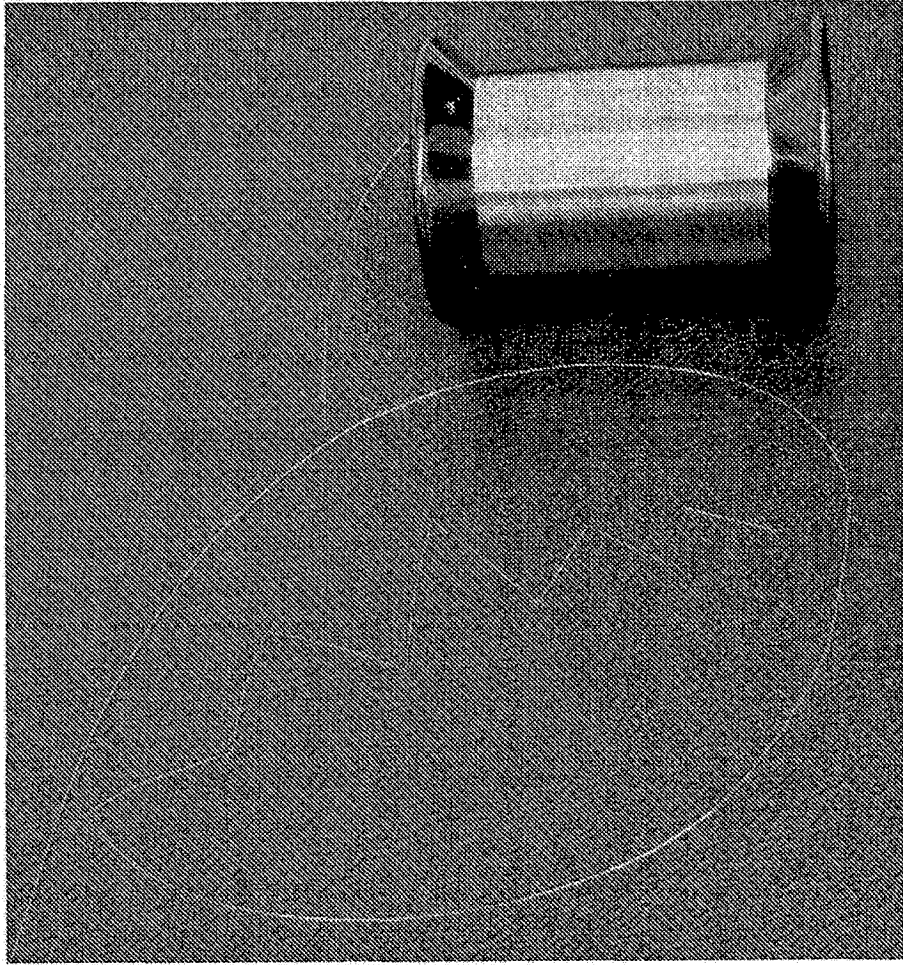


图 10

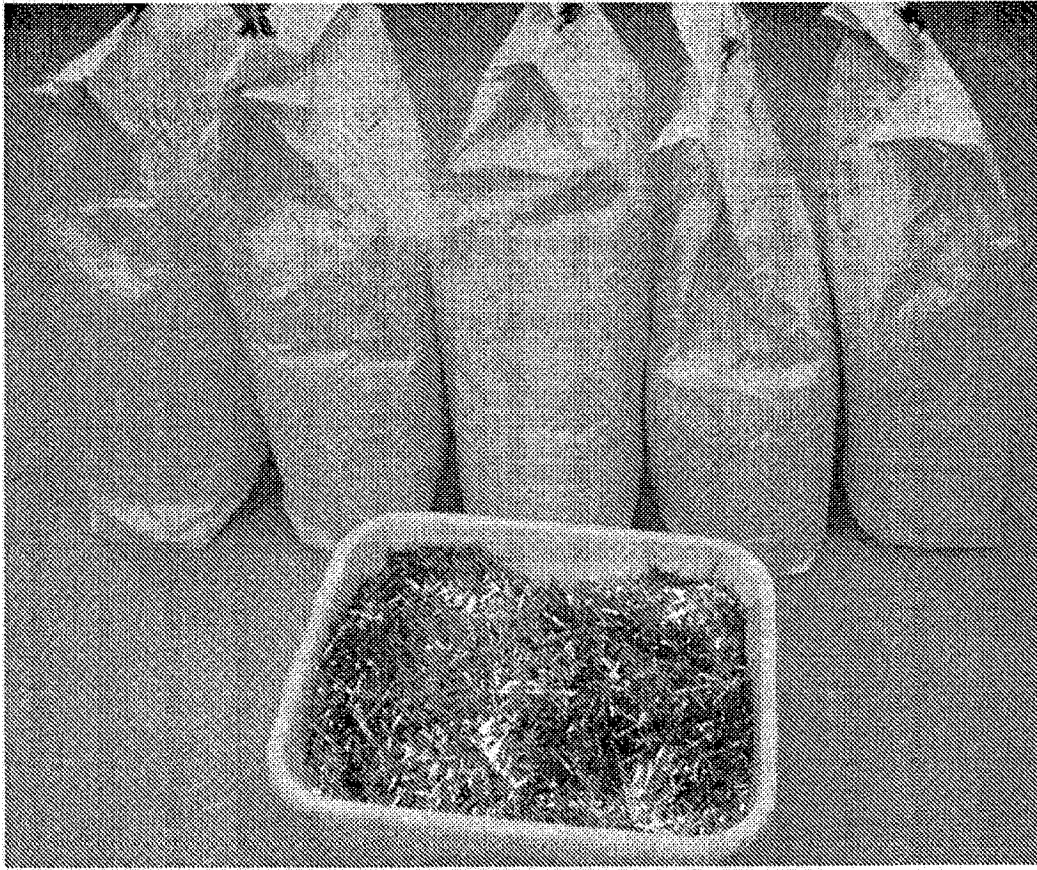


图 11

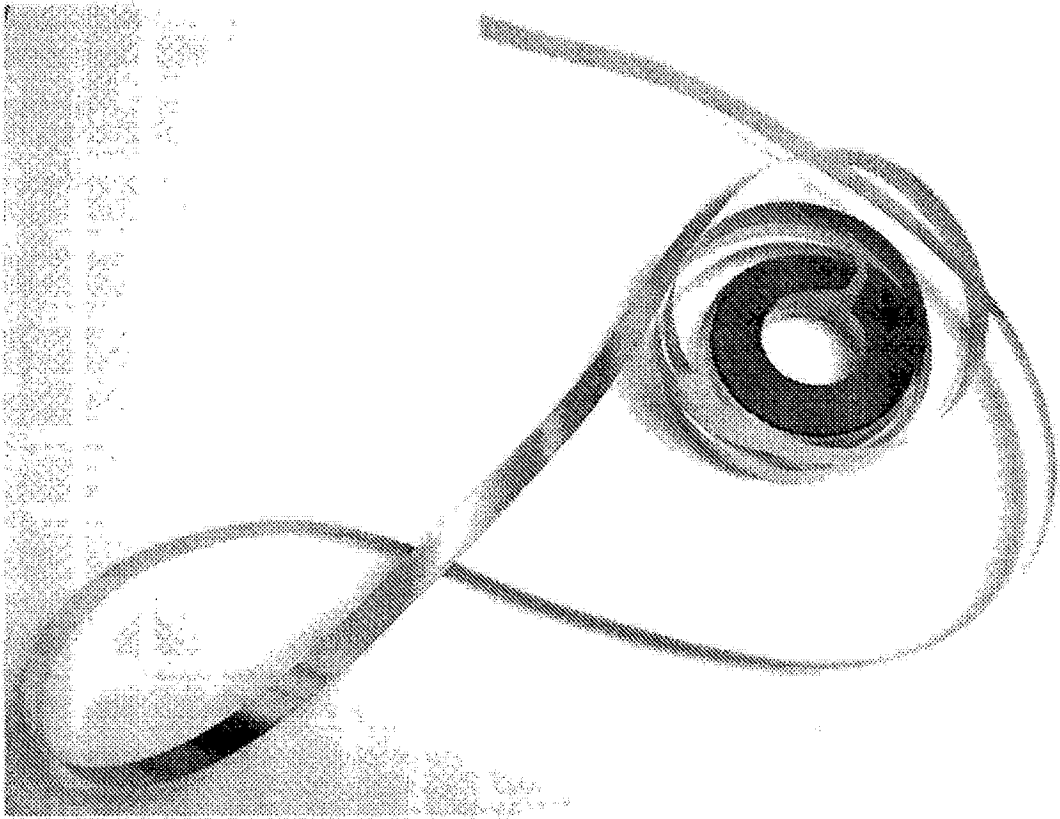


图 12

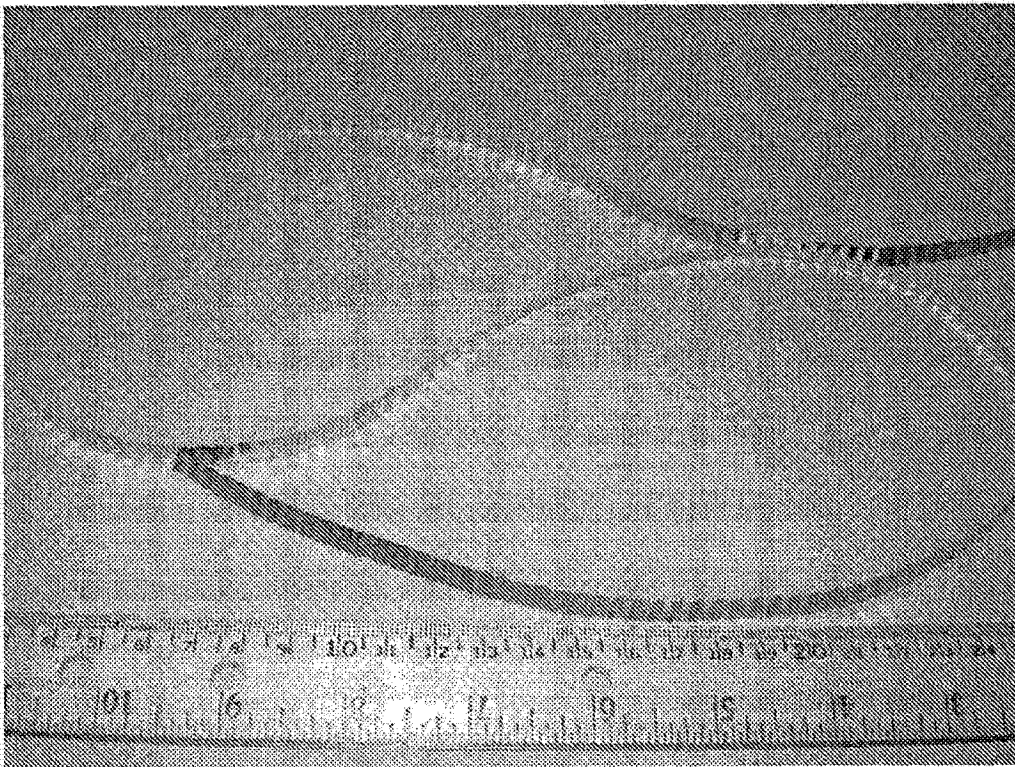


图 13

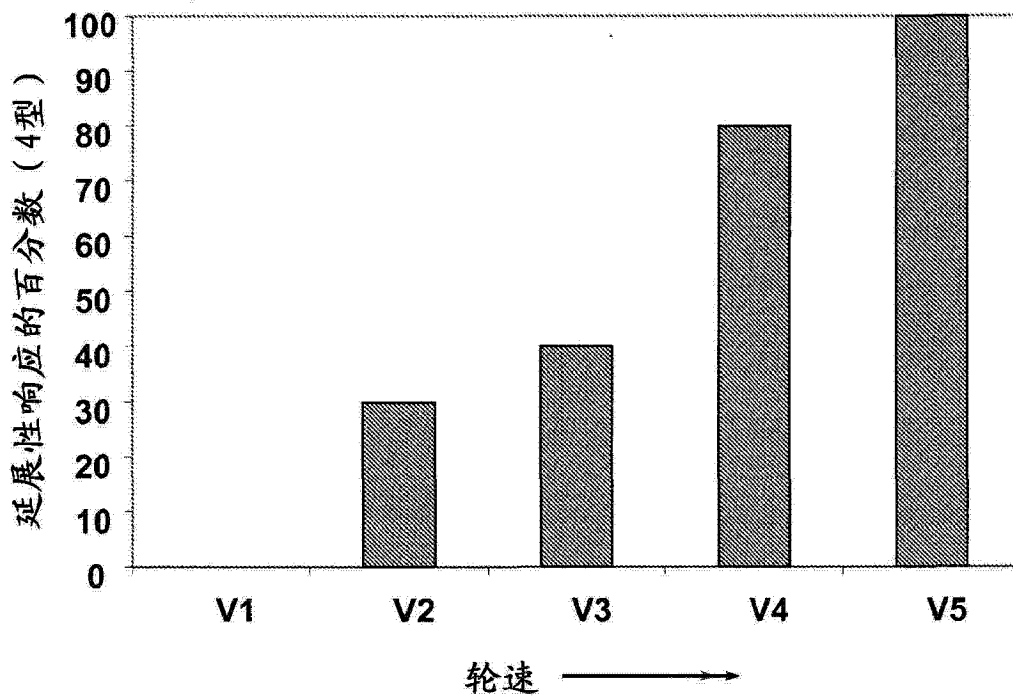


图 14

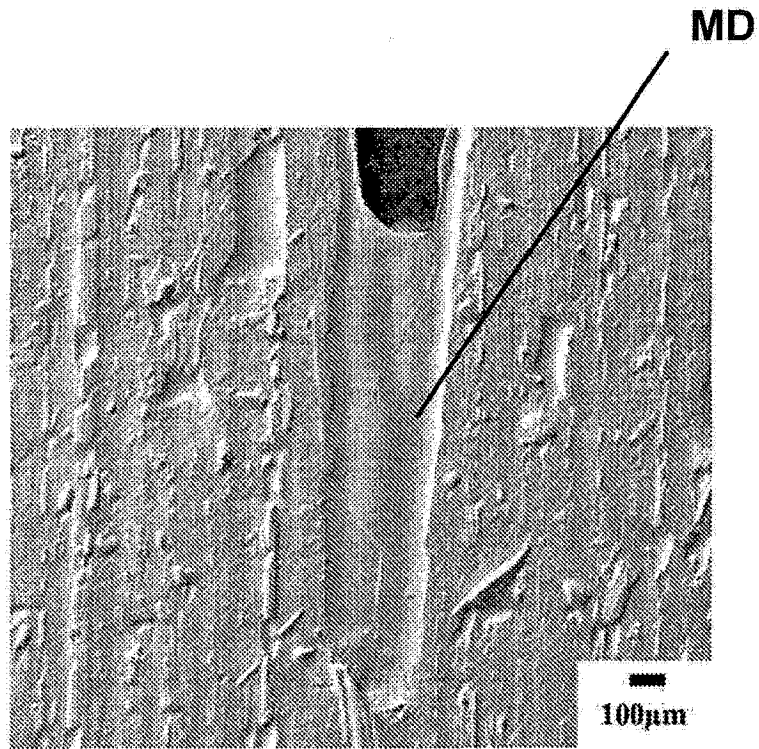


图 15a

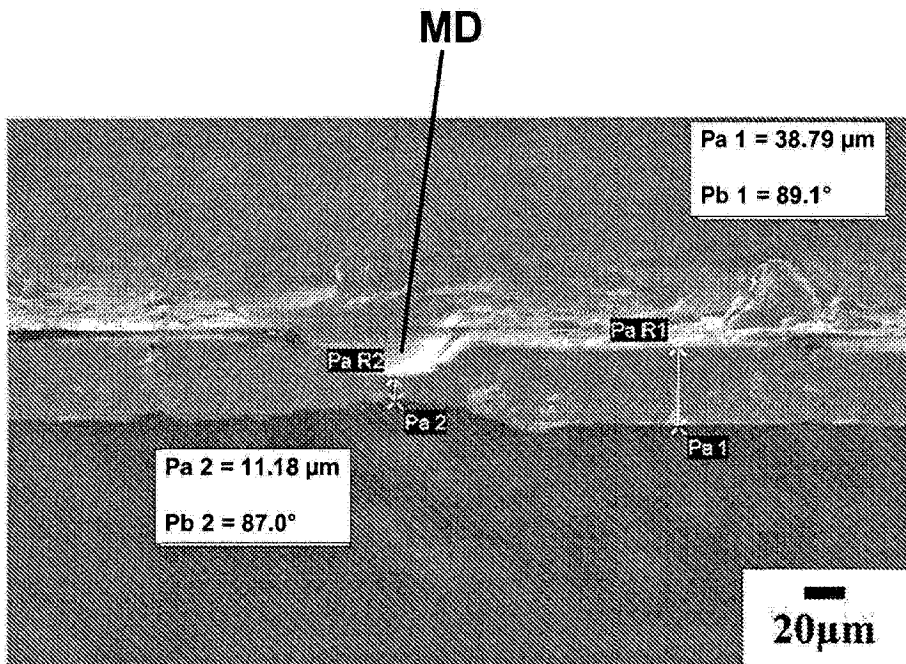


图 15b

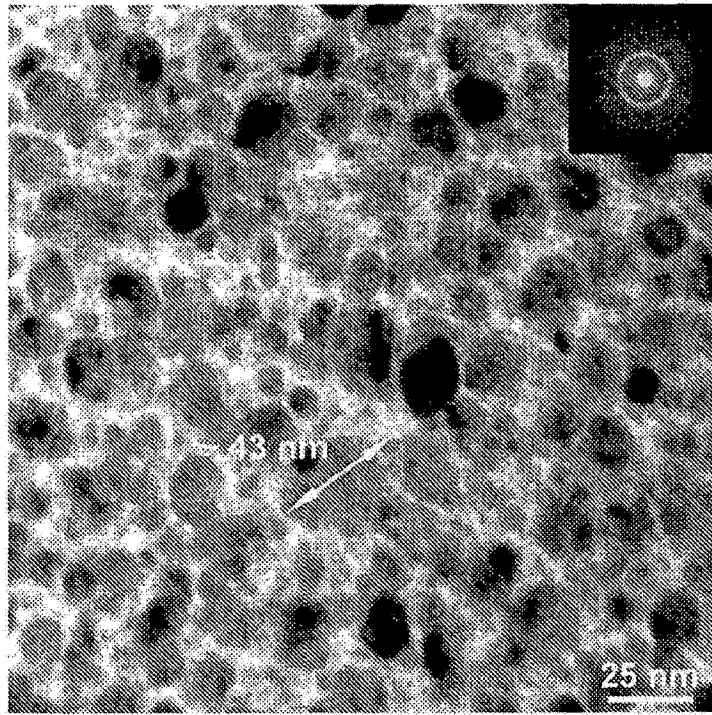


图 16a

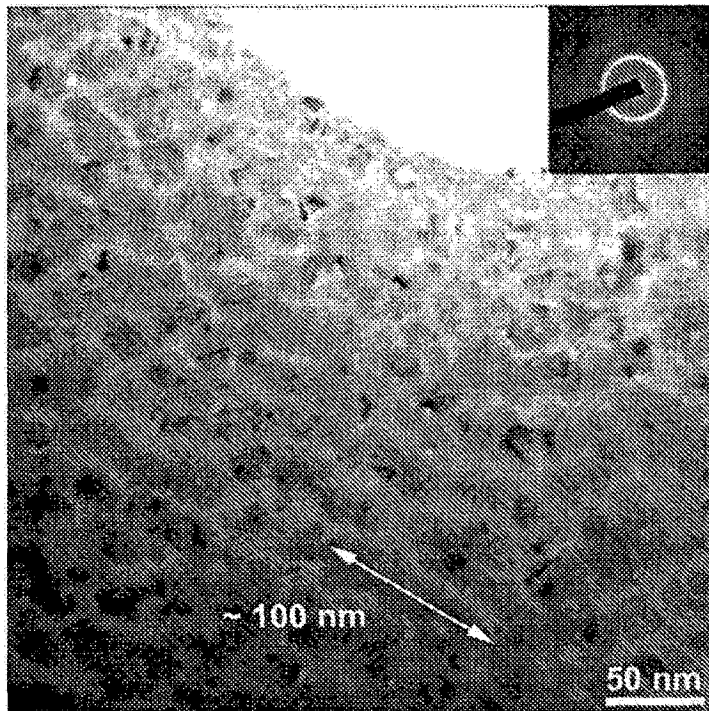


图 16b

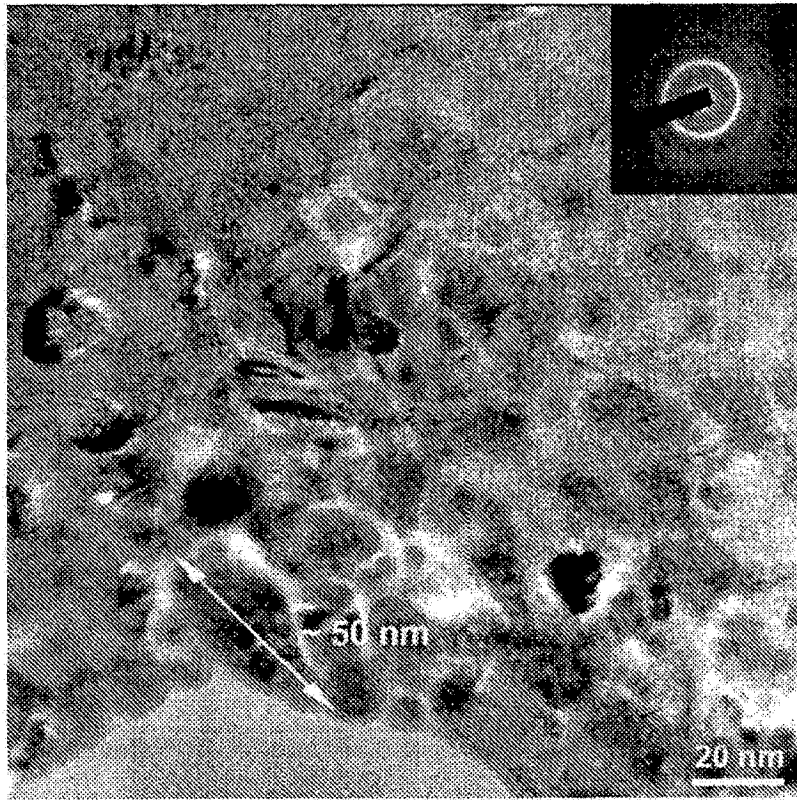


图 16c

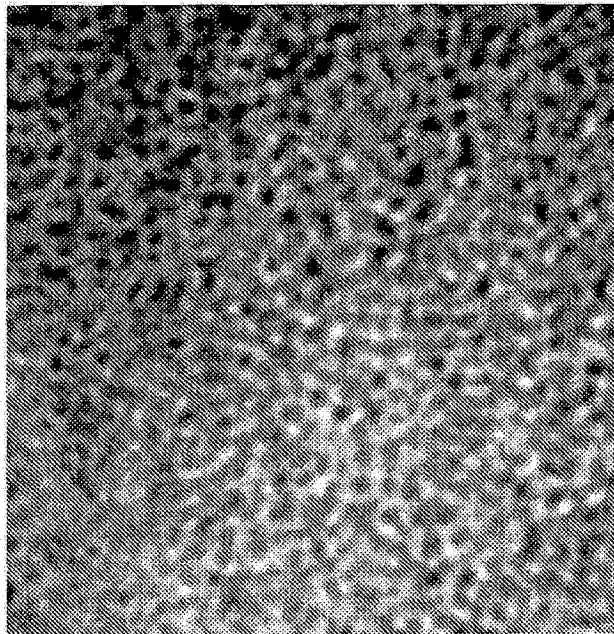


图 17ai

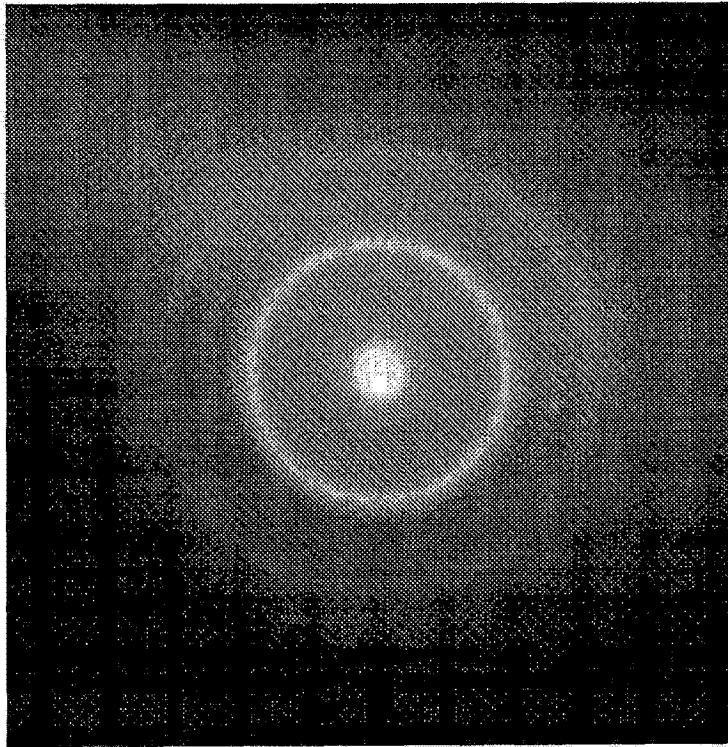


图 17ai

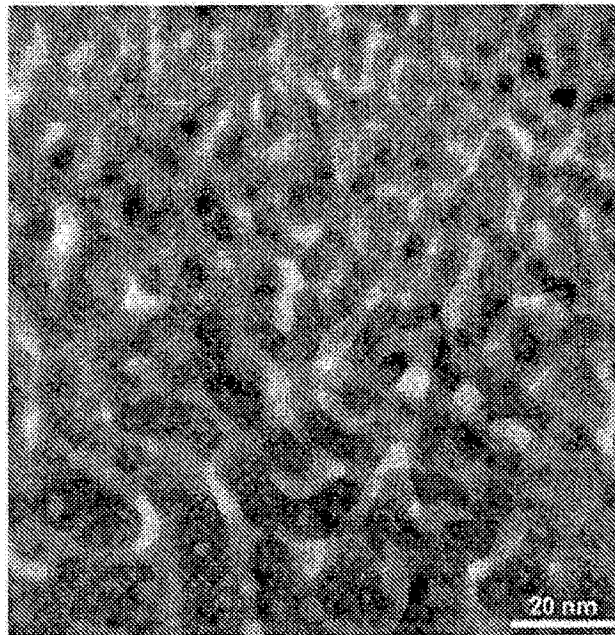


图 17bi



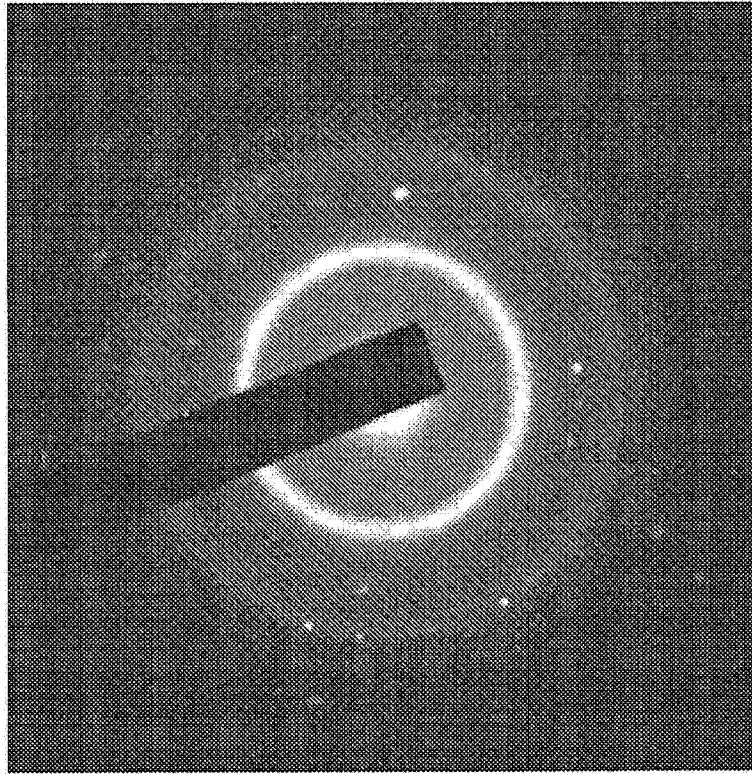


图 17bii

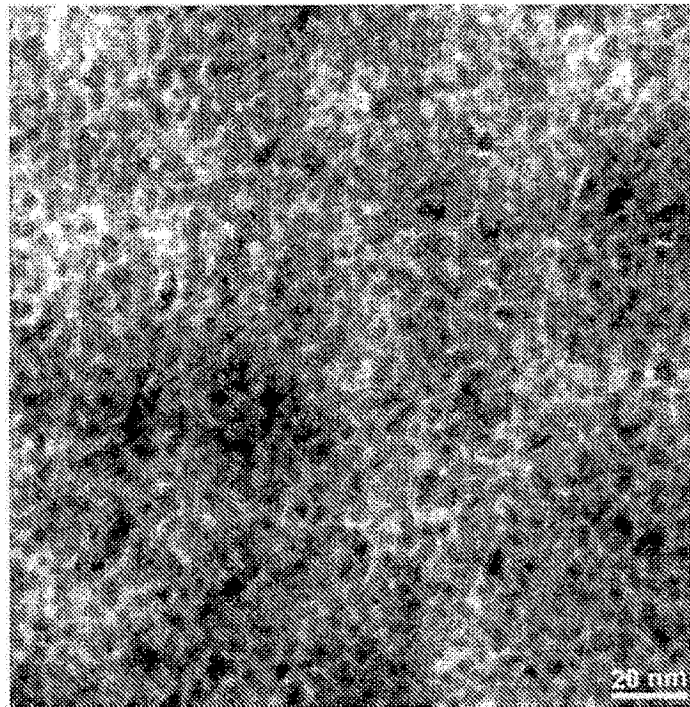


图 17ci

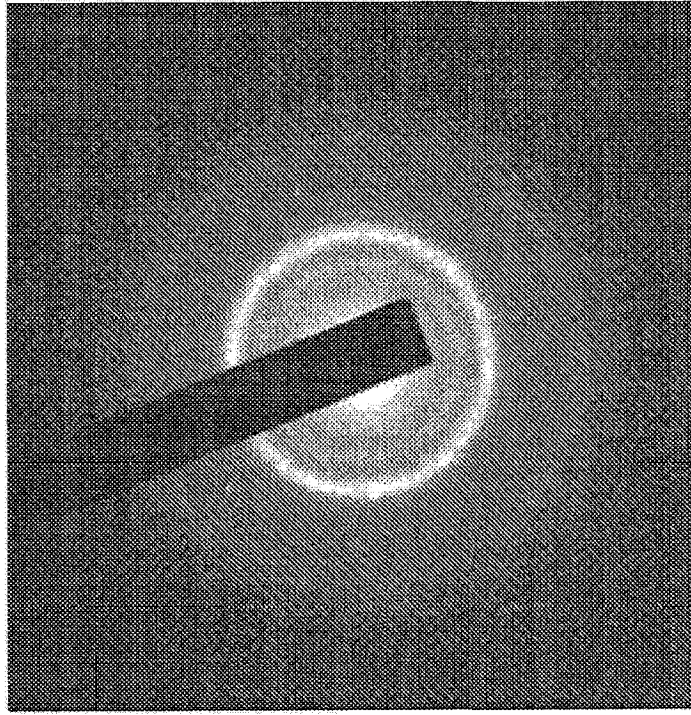


图 17cii

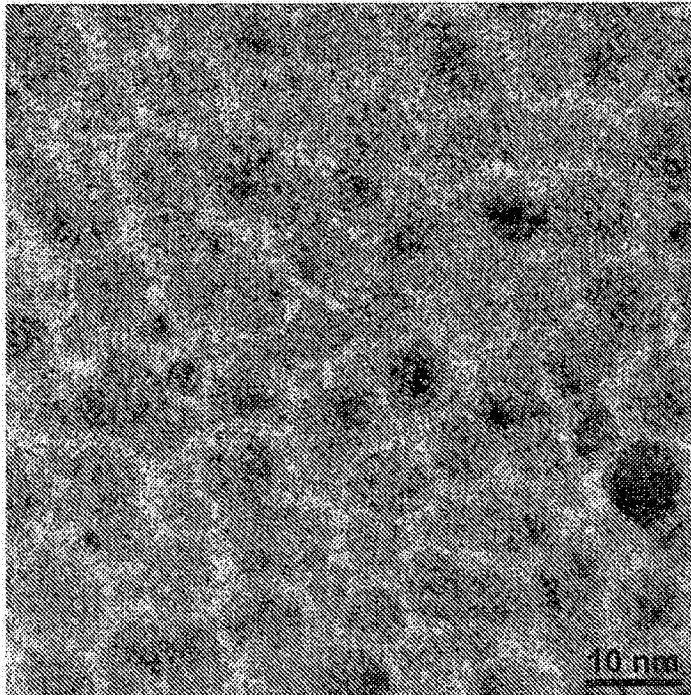


图 18a

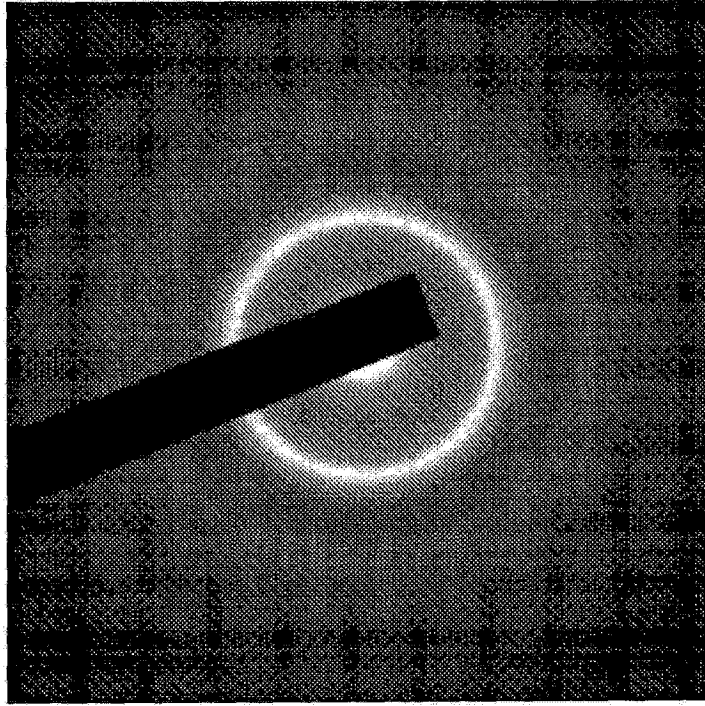


图 18b

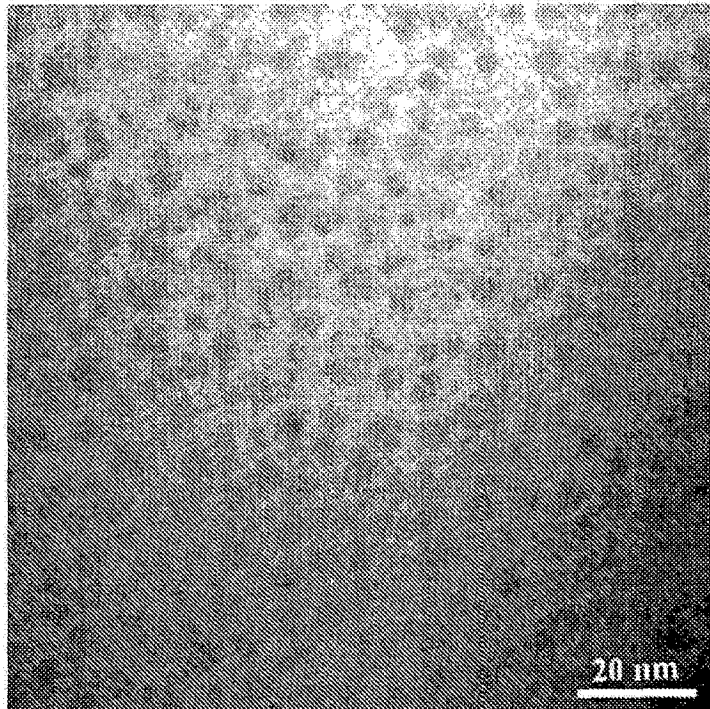


图 19a

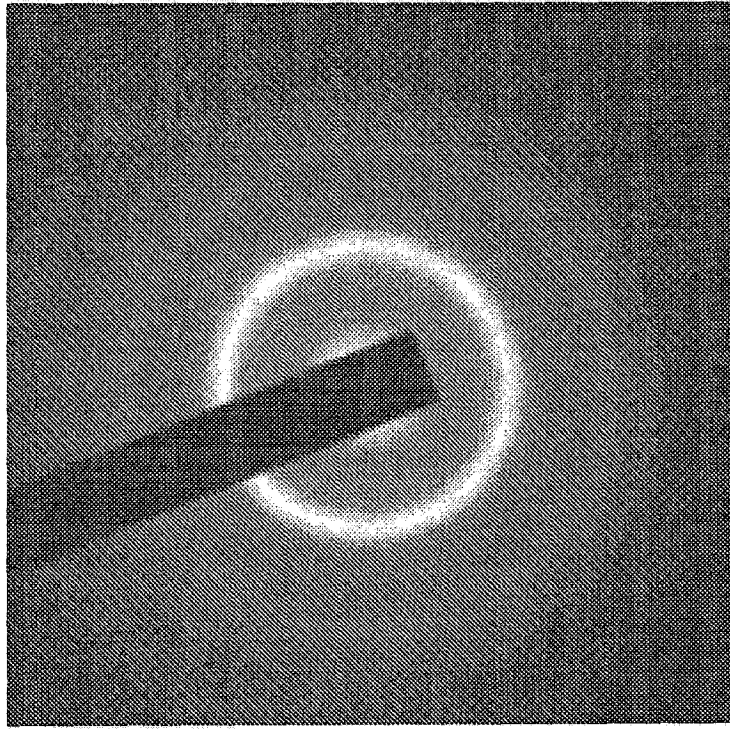


图 19b

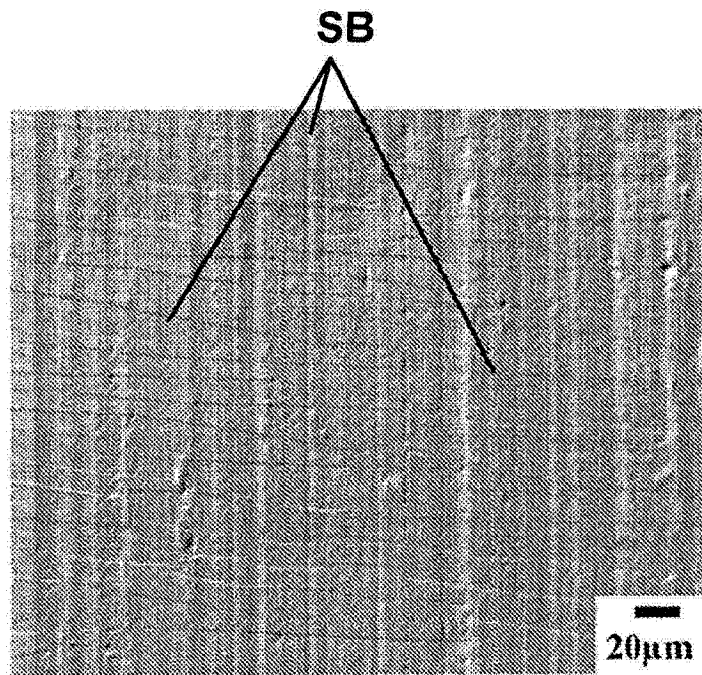


图 20a

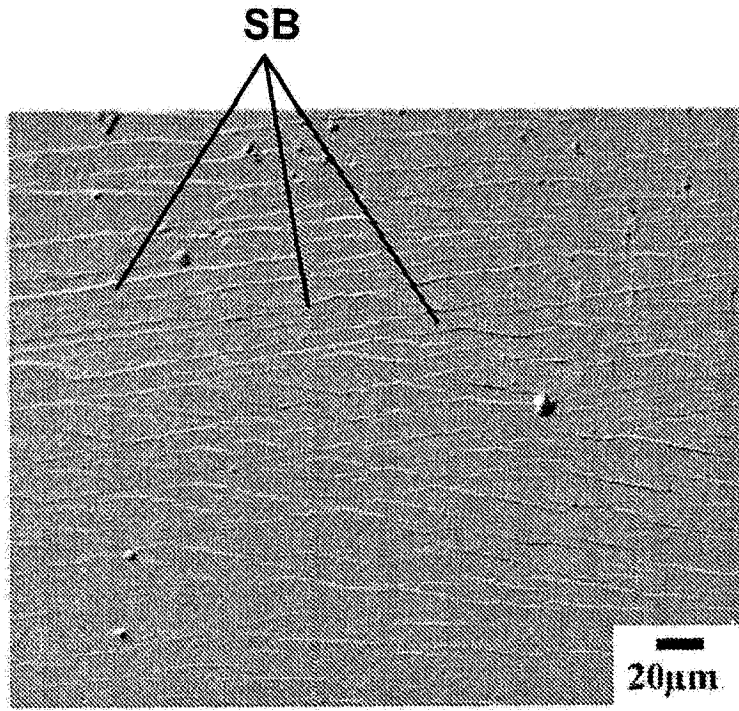


图 20b

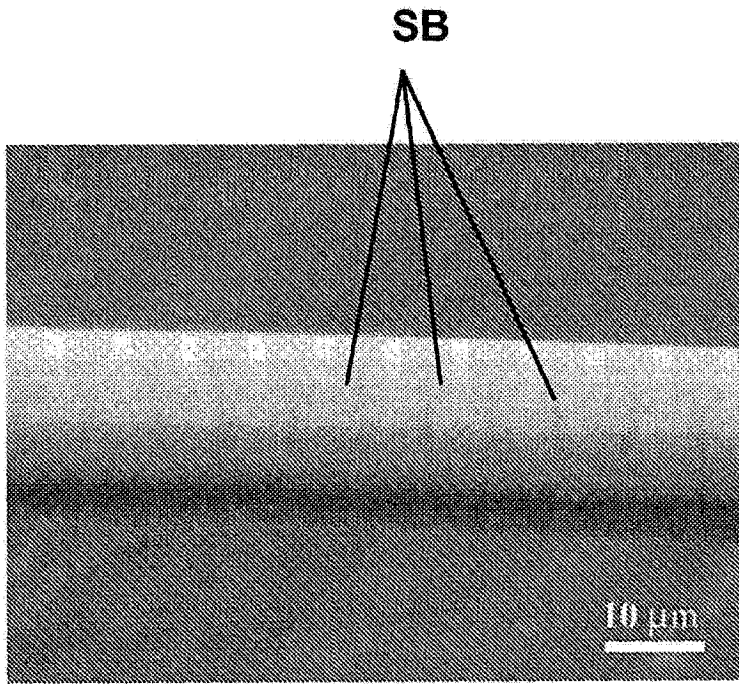


图 21a

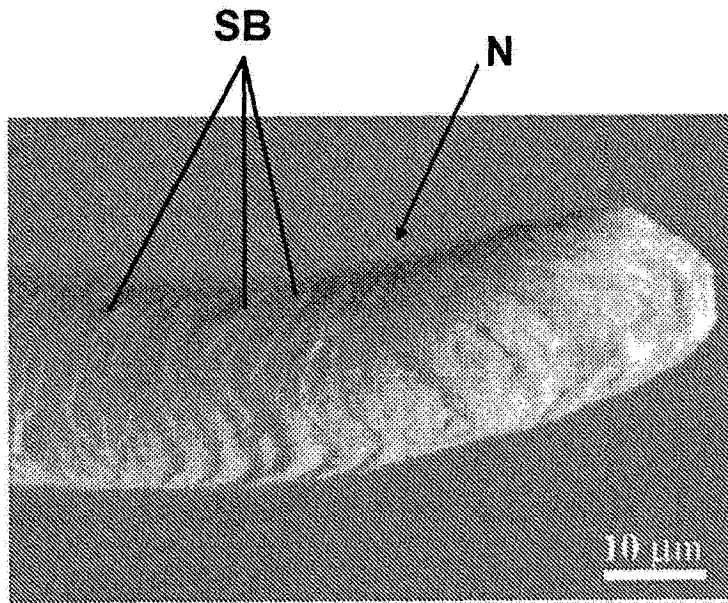


图 21b

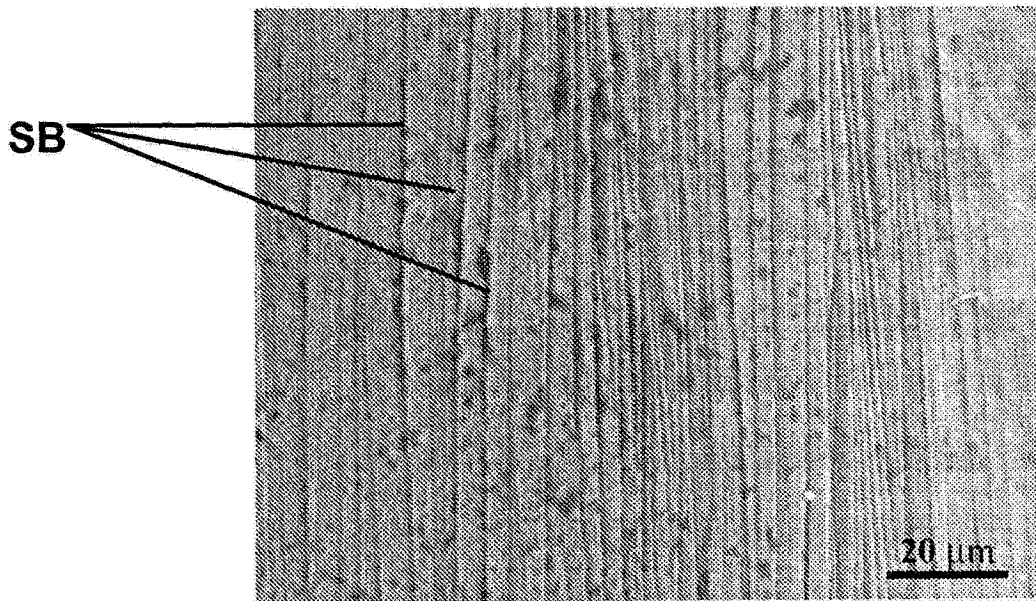


图 22

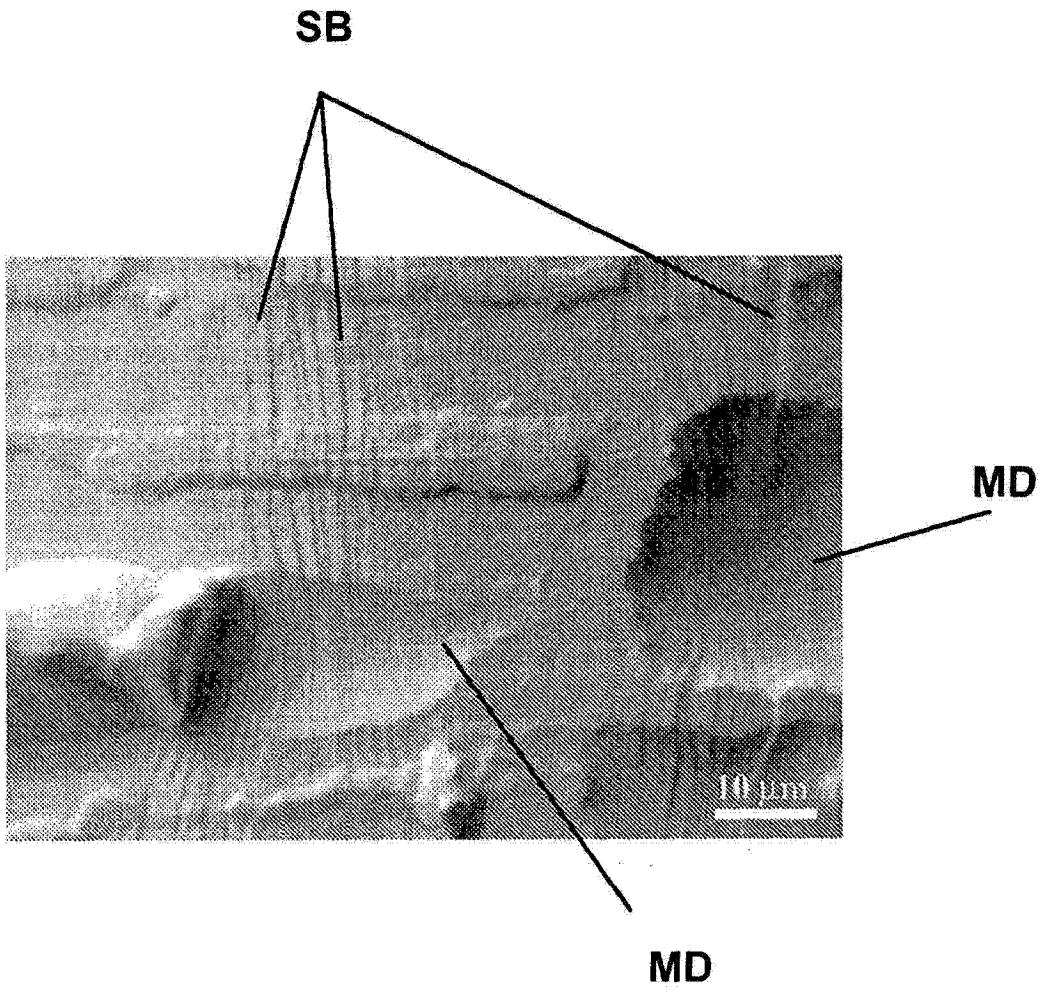


图 23

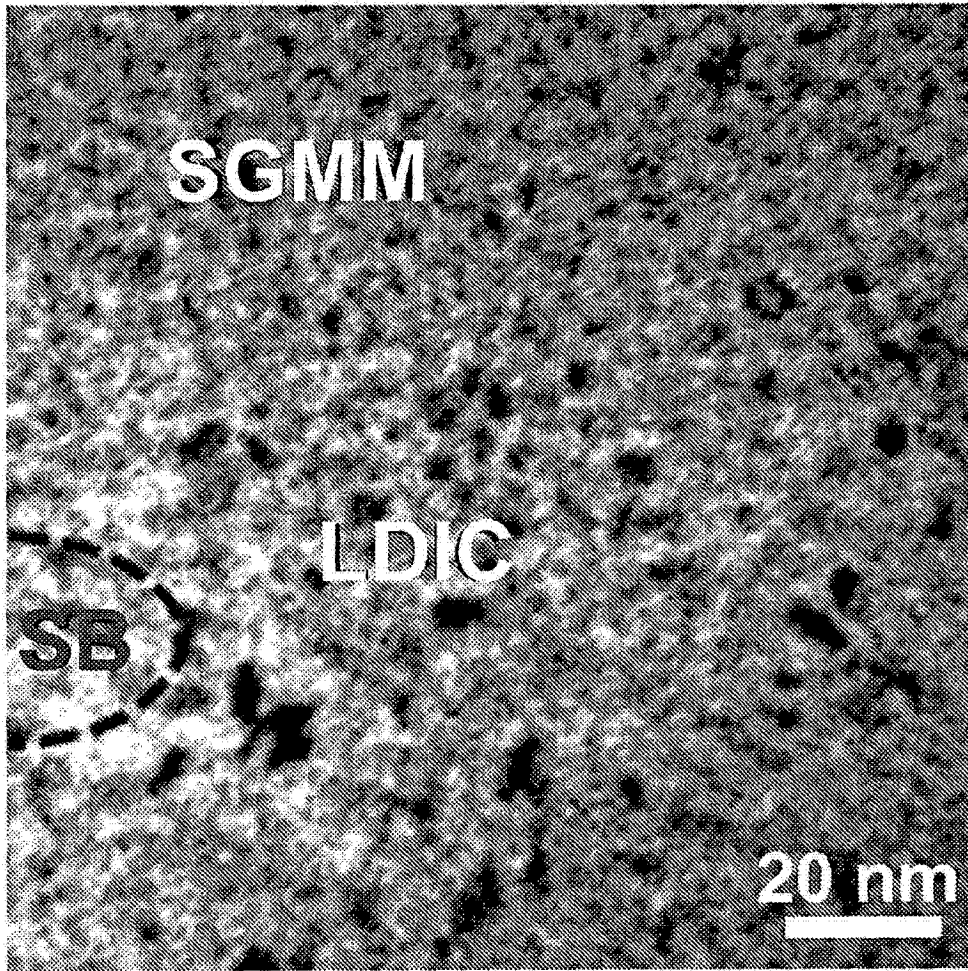


图 24



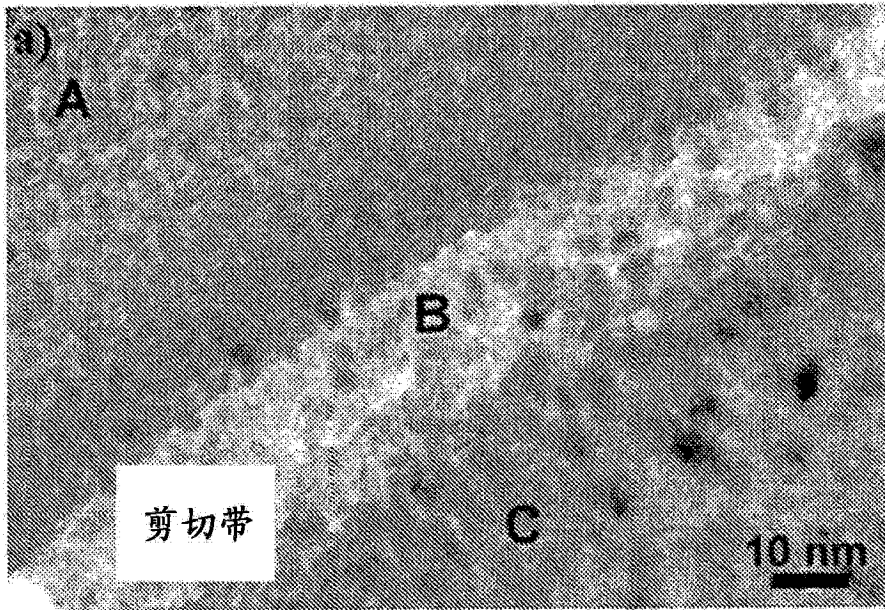


图 25a

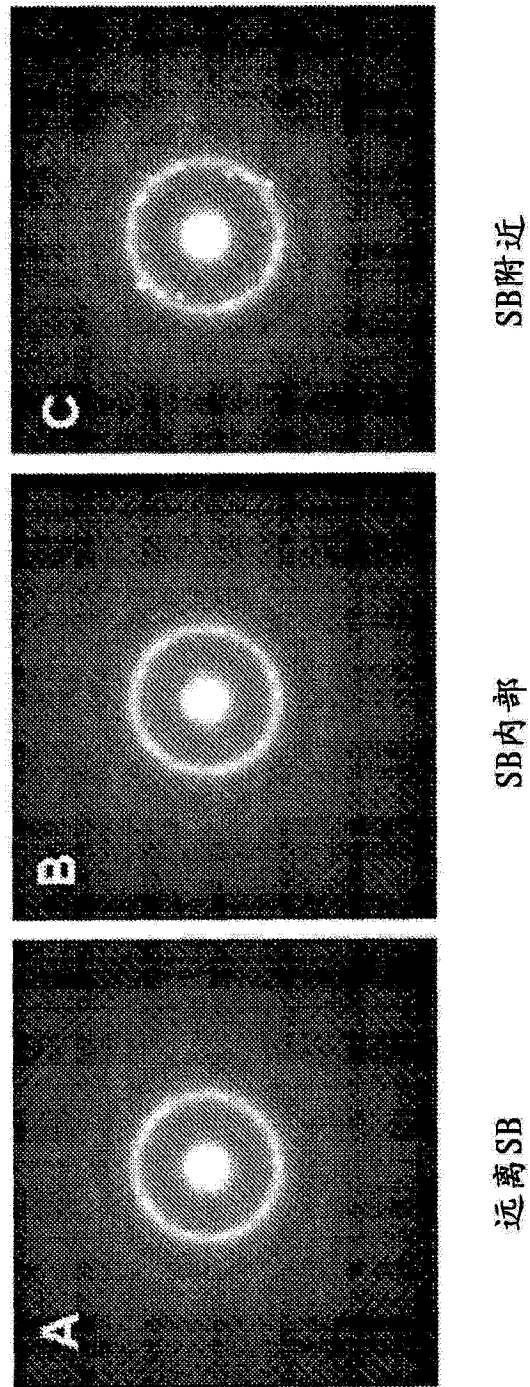


图 25b

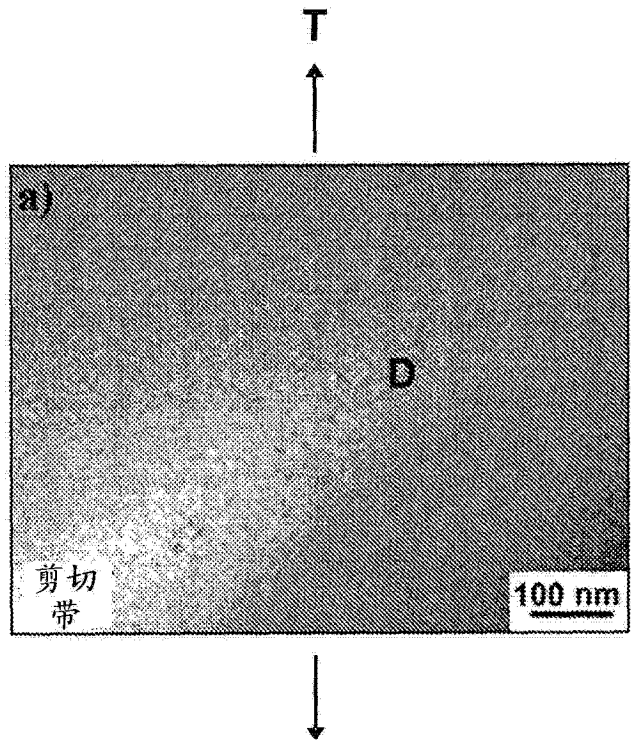


图 26a

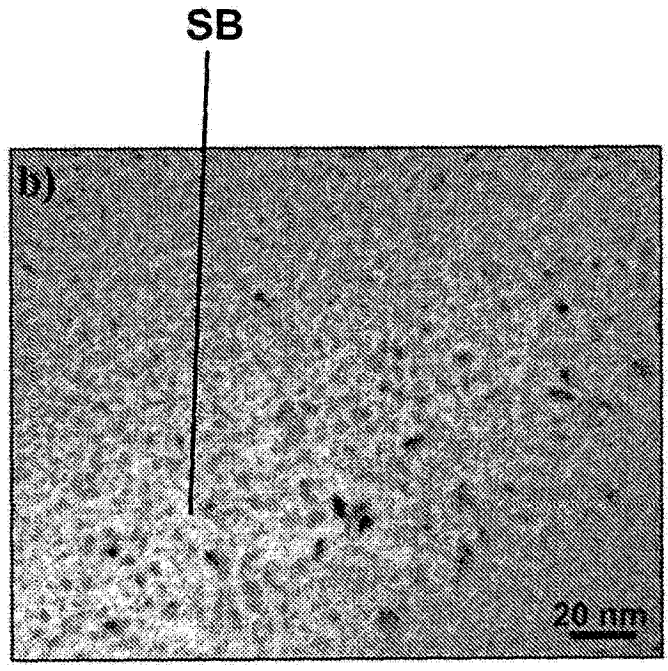


图 26b

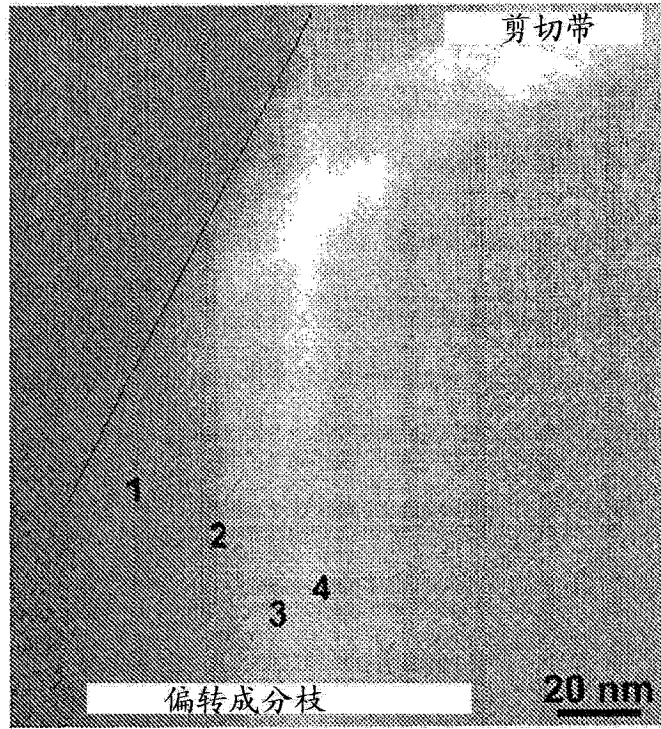


图 27a

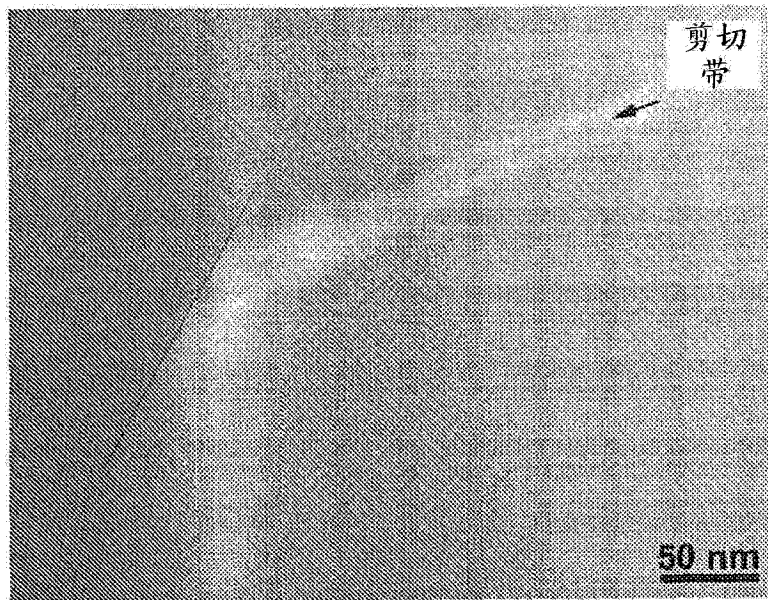


图 27b

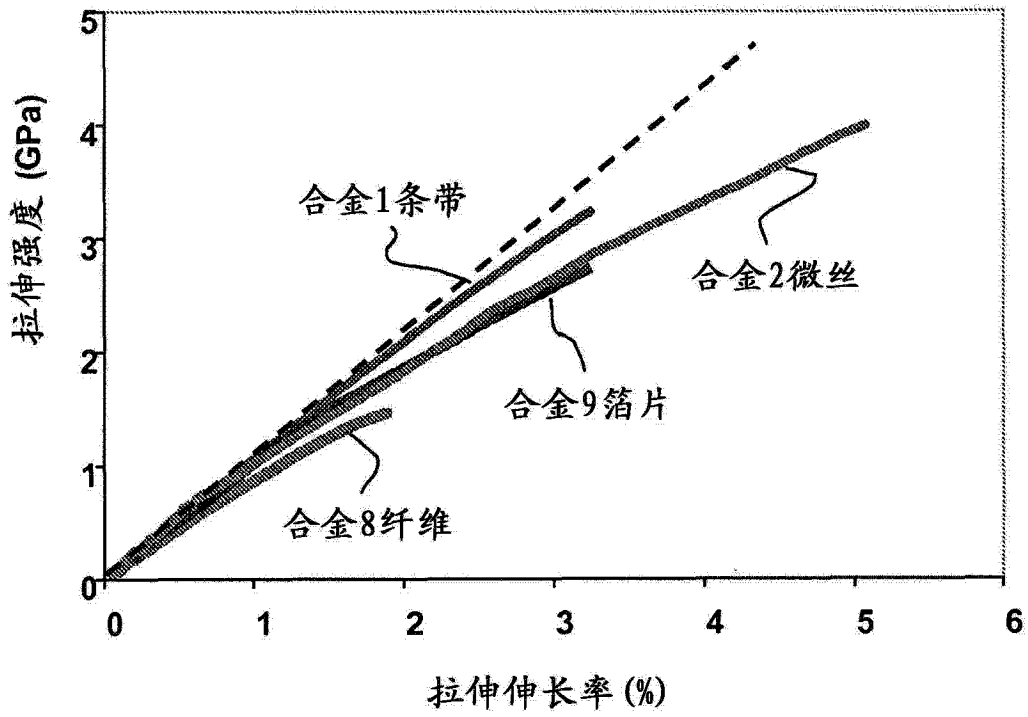


图 28



图 29