

# 金属玻璃研究简史<sup>\*</sup>

汪卫华<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

**摘要** 金属玻璃的发明和研究已经整整 50 年了. 半个世纪以来, 金属玻璃不但成为性能独特的新材料, 同时也是研究材料科学和凝聚态物理中一些重要问题的模型体系. 金属玻璃的研究已经成为凝聚态物理的一个重要分支. 文章简要介绍了金属玻璃的研究历史以及最新的进展, 并扼要介绍了这门学科的发展前景.

**关键词** 金属玻璃, 合成方法, 物理性能, 发展历史

## A brief history of metallic glasses

WANG Wei-Hua<sup>†</sup>

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

**Abstract** Metallic glasses have been in development over the last half century, and are currently at the cutting edge of research. As a new type of glassy material, they are of considerable significance in condensed matter physics, materials science, and engineering. Their unique structural features and outstanding mechanical, physical and chemical properties provide a model system for studying certain long-standing fundamental issues, and have potential engineering and functional applications. We present a comprehensive review of the history of metallic glasses, followed by a brief account of recent progress in fundamental research and applications in this rapidly moving field.

**Keywords** metallic glasses, preparation, physical properties, history

### 1 引言

玻璃是人类历史上最偶然的材料发明之一, 也是人类使用最古老、最广泛的材料之一. 正如陶瓷材料贯穿中华文明和文化一样, 玻璃材料自被发现(据推测约公元前 3000 年, 古巴比伦人发明玻璃)以来, 横贯古希腊文明, 罗马文明, 文艺复兴, 欧洲启蒙运动, 工业革命等历史时期, 直至当代, 对西方文明的万象产生了极大的影响. 玻璃已成为继陶瓷之后, 第二种重要的非金属材料<sup>[1]</sup>. 同时, 玻璃材料在东西方文化和文明的差异、分歧中扮演了至关重要的角色.

我们生活在由玻璃制造和充斥的世界, 我们的生活离不开玻璃. 然而, 我们对奇特的玻璃已经习焉不察, 对于玻璃的了解非常有限. 玻璃材料家族世界

非常丰富, 玻璃材料的种类繁多. 金属玻璃是玻璃家族的新成员, 但是具有很多不同于传统玻璃材料的独特的性质. 金属玻璃兼有玻璃、金属、固体和液体的某些特性. 比如: 金属玻璃是迄今为止最强的材料之一, 一根直径 4mm 粗的金属玻璃丝可以悬吊起 3 吨的重物; 将它浸在强酸、强碱性液体中, 仍能完好无损; 具有接近陶瓷的硬度却在一定温度下能像橡皮泥那样的柔软、像液体那样流动. 金属玻璃还是迄今为止发现的最强的穿甲材料, 是最理想的微纳米加工材料之一. 那么金属玻璃是玻璃吗? 它是如何合成的, 为什么与其他玻璃相比这么晚才被发明?

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB731600; 2007CB613904)、国家自然科学基金(批准号: 50921091)资助项目  
2011-10-19 收到

<sup>†</sup> Email: whw@aphy. iphy. ac. cn

它有怎样的发展历史?与其他材料玻璃相比它有什么特别之处?它的用途是什么?它与我们的生产、生活有什么关系?它的最新进展如何?金属玻璃中重要的科学问题是什么?本文将围绕这些问题做简要的介绍。

## 2 什么是金属玻璃?

金属玻璃(又称非晶合金)是采用现代快速凝固冶金技术合成的,兼有一般金属和玻璃优异的力学、物理和化学性能的新型合金材料<sup>[2]</sup>。金属玻璃中的“金属”,是指这种材料是由金属原材料熔炼而成;“玻璃”不是指我们日常生活中常见的“玻璃”,而是指这种材料的结构是一种玻璃态结构。从理论上讲,玻璃是液体冷却成固体的过程中没有发生结晶过程的材料。在一般情况下,金属合金在冷却过程中会结晶,材料内部原子会遵循一定的规则有序排列,这样凝固而成的合金就是我们经常见到的钢铁等晶态金属材料。而快速凝固阻止金属熔体凝固过程中晶体相的形成,使原子来不及形成有序排列的晶体结构,这样金属熔体原子无序的混乱排列状态就被冻结下来。所以,在微观结构上,金属玻璃更像是非常黏稠的液体。金属玻璃因此又被称作“被冻结的熔体”<sup>[2,3]</sup>。

人们日常见到的材料如塑料、玻璃、松香、石蜡、沥青、橡胶等都是玻璃态固体。它们共同的结构特征是,内部原子或分子的排列呈现杂乱无章的高度无序分布状态。如果说钢铁等晶态固体的原子排序好比列队整齐的阅兵式阵列,那么,玻璃等非晶态固体的原子排序就像是王府井大街上熙熙攘攘的人群。我们常见的窗户玻璃是硅与氧等元素合成的,塑料则是高分子玻璃,金属玻璃则是由不同金属元素原子组成的金属合金。比如锆基金属玻璃就是以锆为主要成分,再加上金属铜、铝、钛等合成的玻璃。金属玻璃由于其独特的无序结构,因而具有很多优异的力学、物理和化学性能<sup>[4]</sup>。

## 3 早期玻璃材料的利用和研究

自然界存在许多天然的非晶态固体材料,如火山灰、琥珀、松香等,人类的许多食物也是非晶态物质。生物体如动物、植物也大多是由非晶态物质所组成。其中玻璃(glass)是一种典型的非晶态材料,现在人们习惯上常用玻璃来指称非晶态固体。古希腊人用“流动、融化的石头”和“透明、澄澈”来描述玻

璃。人类最早利用的材料之一就是天然非晶态材料,如石器、木器等,其历史可以一直追溯到史前时代,那时我们的祖先就已经开始使用一种叫做黑曜岩的火山玻璃来制作匕首和箭头<sup>[5]</sup>。

玻璃可能是人类最早由人工制造出的非晶态材料。世界上第一块人造玻璃可追溯到距今 5000 年前。据说是由伊拉克的美索不达米亚平原上古巴比伦人制造出来的。另一种说法是 3000 多年前,一艘欧洲腓尼基人的满载着晶体矿物“天然苏打”的商船搁浅了。于是船员们就在沙滩上用几块“天然苏打”支起大锅做起饭来。撤退时他们发现锅下面的沙地上有一些晶莹剔透、闪闪发光的东西!这些闪亮的物体就是最早的人工玻璃。玻璃在古代即在各文明间遍布流传,但是玻璃的制备工艺的整个发展过程非常漫长<sup>[5]</sup>。公元前 16 世纪,埃及匠人发明了制造玻璃容器的方法。他们将石英与适当的氧化物熔剂一起熔化制造出传统的硅酸盐玻璃,并制成玻璃装饰品和简单玻璃器皿,如玻璃珠子和玻璃镶嵌片。约在公元前 1200 年之前,埃及建立了第一个玻璃工厂。图 1 为考古学家在位于尼罗河三角洲东部的宽蒂尔—皮拉米西斯出土的玻璃器皿。这些玻璃器皿可能被用做香水瓶和其他液体的容器。当时只有有色玻璃。古罗马人曾利用火山灰这类非晶物质(类似水泥)作为建筑材料<sup>[5]</sup>。



图 1 在位于尼罗河三角洲东部的宽蒂尔—皮拉米西斯出土的 1200 年前的玻璃器皿

国外最早的制备玻璃的记载是公元前 650 年。公元前一世纪里,中东人发明了玻璃的吹制技术,后来由罗马人发扬光大。有详细工艺描述和记录的玻璃制造是 1673—1676 年铅玻璃的发明(发明人是 Ravenscroft)。直到公元 12 世纪,才出现了商品玻璃,并开始成为工业材料。到了文艺复兴时期,玻璃的制造和使用达到全面鼎盛。到 12 世纪 90 年代,意大利的玻璃制造技术已经非常发达。但当时玻璃制造技术是绝密的“高技术”。意大利为了不把玻璃制造技术泄漏出去,将所有的玻璃制造工匠都集中在

一起,送到威尼斯附近一个与世隔绝的孤岛上生产玻璃,他们一生都不能离开这座孤岛.1688年,一名叫纳夫的人发明了制作大块玻璃的工艺,从此,玻璃成了普通的物品.18世纪,为适应研制望远镜的需要,制出了光学玻璃.有人甚至认为,正是在玻璃的参与下,西方才发生了近代科学革命,因为由玻璃制成的各种科学仪器(如望远镜、显微镜、棱镜)以及各类玻璃试管等容器是物理学、天文学、化学以及生物学发展的必需设备.1873年,比利时首先制出平板玻璃.1906年,美国制出批量生产平板玻璃机器.此后,随着玻璃生产的工业化和规模化,各种用途和各种性能的玻璃相继问世.由于玻璃所特有的各种光学、化学、物理等优异的特殊性能,玻璃不仅应用于建筑、交通运输、包装和照明等日常生产生活,而且还是光学、电子学、光电子学等科学技术领域不可缺少的重要材料.非晶材料发展的又一次重大革命是20世纪塑料的发明.大多数塑料是非晶物质,塑料的发明不但极大地促进了工农业和科学的发展,甚至改变和丰富了人们的生活方式,现代生活是与塑料紧密联系的.

在中国,玻璃制造至少也有2000多年的历史<sup>[1]</sup>.中国最早有关玻璃的记载始见于《尚书·禹贡》,书中称冶铸青铜时所形成类似于玉的玻璃副产品被称为“繆琳”.玻璃一词在魏晋南北朝时期随着印度佛经的汉译而出现.约在公元前1000年,中国制造出无色玻璃,又称作琉璃.在公元前3—4世纪,我国已有琉璃珠的发明.闻名于世的出土文物“金缕玉衣”的头部两侧,各放置一尊湖绿色的“曲水流觞”耳杯,这是迄今为止我国发现的最早的玻璃(古琉璃)制品(约2000多年前).春秋时代著名的越王剑上就镶嵌有玻璃装饰(见图2).在我国,玻璃最初是由陶瓷生产演变而来,陶瓷表面的釉层就是一种易熔炼的玻璃.后来发明了用釉做成装饰品.由于当时技术条件的限制,玻璃熔炼的温度不高,所以早期的玻璃都是有颜色的,并不透明.王充在《论衡》中记载了我国在东汉时期能制造一种较厚的透明玻璃叫“阳燧”,可在日光下聚光取火.这表明东汉时我国已开始用玻璃透镜了.在古代,西方玻璃就被广泛地用在日常生活、建筑装饰等领域,但是在中国古代玻璃材料发展滞缓,其原因主要可能在于玻璃很脆;另外,当时中国青铜、陶瓷等制造技术的高度发达也抑制了玻璃的发展.

今天,玻璃制品在建筑、医疗、通信、印刷以及我们日常生活的方方面面都发挥着重要作用.玻璃的发展和广泛应用曾在科学发展史上起到重大作用,



图2 越王剑上的玻璃装饰<sup>[1]</sup>

如伽利略利用玻璃做成望远镜,发现了一系列重大的天文现象,大大促进了现代科学的发展;牛顿用玻璃制成三棱镜发现了光的色散原理.后来显微镜的发明,一系列玻璃器皿的制造,大大促进了化学、生物学和物理学的发展.在现代,玻璃的一个重要应用是光纤.高锟对玻璃纤维进行理论和实用方面的研究,设想出利用玻璃纤维传送激光脉冲以代替用金属电缆输出电脉冲的通信方法.1966年,高锟发表了利用极高纯度的玻璃作为媒介,传送光波,作为通信之用的基础理论.他预言,只要解决好玻璃纯度和成分等问题,就能够利用玻璃制作光学纤维实现高效信息传输.后来终于造出了足够纯净的玻璃纤维.今天,光纤构成了支撑我们信息社会的环路系统.这种低损耗性的玻璃纤维推动了诸如互联网等全球宽带通信系统的发展,全世界掀起了一场光纤通信的革命.高锟因此获诺贝尔物理学奖.诺贝尔奖评委会这样描述说:“光流动在细小如线的玻璃丝中,它携带着各种信息数据传递向每一个方向,文本、音乐、图片和视频因此能在瞬间传遍全球.”

金属材料也是人类最广泛使用的材料之一,在工业、农业、国防以及日常生活中起到极其重要的作用.但是,在人类利用金属材料的8000年历史中,所使用的金属材料几乎都是晶态.金属和合金由于其独特的微观结构,很难形成非晶态.迄今为止,自然界还没有发现天然的金属玻璃.由于材料的性能决定于其微观结构,科学家相信,如果能将金属制成玻璃,由于其独特的无序结构,它们一定会具有独特而优异的物理、化学性能.能否制备出金属玻璃是近代金属材料科学要着重解决的难题和重要研究方向之一.

#### 4 金属玻璃的发明、制备、研究和应用历史

金属和合金由于其独特的键合结构,很难形成

玻璃态. 为了制备出金属玻璃, 人们进行了长期艰苦的努力. 金属玻璃的制备、研究和应用大致可分为 4 个时期, 现分别介绍如下:

#### 4.1 金属玻璃探索时期(约 1920—1960 年)

这个时期研究的核心问题是: 能否人工制备金属玻璃. 很久以前就有人指出: 气态冷凝至固态时, 要连续经历液态和各种晶态相才能最终达到平衡结晶相. 如果冷却速率足够快, 这些晶态相来不及形成, 液态相可能被冻结为玻璃态. 早在 20 世纪 20 年代, 科学家已经开始探索人工制备金属玻璃的方法和途径. 最早报道制备出金属玻璃的是德国科学家 Krammer<sup>[6]</sup>, 他采用气相沉积法首次制得金属玻璃膜. 1950 年, Brenner 等人<sup>[7]</sup> 采用了完全不同的方法——电沉积法制出了 Ni-P 金属玻璃. 这种方法至今仍被用于制备耐磨和耐腐蚀的非晶合金涂层. 1954 年, Buckel 和 Hilsch<sup>[8]</sup> 用气相沉积法, 将纯金属 Ga 和 Bi 的混合蒸汽快速冷凝到温度为 2K 的冷板上, 也获得了金属玻璃薄膜. 但是这些非晶薄膜的晶化温度都低于室温, 不能成为实用的材料, 也很难对其各种性能进行研究. 因此人们对金属玻璃的科学问题、非晶态物理以及结构的研究远不及晶态材料那样深入. 1955 年, 人们研究了含 As, Te 非晶半导体的制备方法, 并发现非晶半导体具有特殊性能<sup>[9]</sup>. 在金属玻璃制备和探索的同时, 非晶态形成理论的研究在 20 世纪 50 年代取得重大突破. Turnbull 等人研究了合金液态过冷度对金属玻璃形成的影响, 提出了金属玻璃的形成判据, 初步建立了金属玻璃的形成理论, 为金属玻璃材料及物理的发展奠定了基础, 揭开了金属玻璃物理研究的序幕<sup>[10]</sup>. P. W. Anderson<sup>[11]</sup> 研究了非晶固体的电子态, 提出非晶固体中电子“定域”特性, 并因此获得 1977 年诺贝尔物理学奖. 1958 年, 在美国 Alfred 召开了第一次非晶态固体国际会议, 进一步推动了非晶材料和物理的发展, 迎来了 20 世纪 60 年代非晶发展的高潮. 这个时期非晶研究的主要成就为: (1) 实验证实可以获得金属玻璃; (2) 以 Turnbull, Anderson 为代表的科学家发展了金属玻璃形成和电子结构理论.

#### 4.2 金属玻璃发展的第一个高潮期(1960—1980 年)

1960 年, 加州理工学院杜威兹 (Duwez) 教授等人<sup>[12]</sup> 发明了熔体快速冷却的凝固方法(急冷法), 即将高温合金熔体喷射到高速旋转的铜辊上, 以每秒约 100 万度的超高速冷却熔体, 使得金属熔体中无序的原子来不及重排, 从而首先制得了 Au-Si 金属玻璃条带. 这种不透亮的玻璃合金开创了金属玻

璃研究和应用的新纪元, 掀起了非晶物理和材料研究的高潮. 几乎与此同时, 苏联科学家也报道了金属玻璃制备的类似装置<sup>[13]</sup>. 一个新生事物的出现往往要受到抵制和嘲弄, Duwez 的 Au-Si 金属玻璃就曾被人们称作“愚蠢的合金”. 直到不久, Pond 和 Maddin<sup>[14]</sup> 发明了制备具有一定连续长度的非晶合金条带的技术, 使这种材料能够廉价地大量生产, 人们才逐渐认识到这类材料的重要性, 逐渐形成了金属玻璃发展的第一个高潮期. 20 世纪 70 年代, 金属玻璃的研究在学术上和应用上都是非常活跃的领域. 很多不同体系和种类的二元或三元金属玻璃(如临界冷却速率较低的 Zr 基、Pd 基, 具有很高强度的 Al 基等)被合成出来. 1971 年, H. S. Chen (陈鹤寿) 等人采用快冷连铸轧辊法制成多种铁基非晶态合金的薄带和细丝, 并正式命名为“金属玻璃 (Met-glas™)”, 以商品形式出售, 在世界上引起很大反响. 此后又制备出许多软磁性能优异的非晶薄带, 如 Fe 基金属玻璃具有优良的软磁性能和高有效磁导率, 但电阻率远比晶态合金高, 因此可大大降低变压器的损耗和重量, 提高使用频率, 目前已经在电力转换(如变压器)等领域得到了广泛应用. 美国 Allied Chemical Corporation 公司研发出每分钟 2000m 的高速金属玻璃连续生产线, 从而达到商业化目的<sup>[15]</sup>. 1994 年, 金属玻璃的年产量达到了 4 万吨. 最近, 我国钢铁研究总院非晶和微晶研究工程中心也研制成功万吨级非晶条带生产线, 大大促进了金属玻璃材料在我国各领域的应用. 大型金属玻璃变压器已经在日本开始了商业应用, 而国内一些企业也对此开始了重点攻关和研究.

金属玻璃材料在制备上的进展促进了对金属玻璃的力学、热学、磁性、超导电性、催化等物理、化学性能的研究. 这一时期金属玻璃材料在科学和工程方面都积累了大量数据, 进一步促进了金属玻璃材料在更多领域中的应用, 并取得了可观的经济效益. 如美国 Xerox 公司利用非晶 Se 的光导特性, 发展了新的静电复印技术<sup>[16]</sup>.

在金属玻璃形成规律研究方面, Turnbull<sup>[17]</sup> 等人根据实验和经典形核理论总结出一些金属玻璃形成的经验规律和评估非晶形成能力的方法, 他采用玻璃转变温度  $T_g$  与合金熔化温度  $T_m$  的比值  $T_{rg} = T_g/T_m$ , 即约化的玻璃转变温度来描述合金系的玻璃形成能力. 如果  $T_{rg} > 2/3$ , 合金在过冷液区的均匀形核速率变得很低, 非晶相形成所需的临界冷却速率就会变得很低, 合金系因而将具有很强的玻璃

形成能力. 后来又有人提出很多其他金属玻璃形成的判据<sup>[3,4]</sup>, 但实践证明, 约化玻璃转变温度不但能较好地表征合金的非晶形成能力, 简便实用, 而且对寻找新的金属玻璃系起到了指导作用.

### 4.3 块体金属玻璃探索时期(1980—1990年)

由于金属玻璃的形成需要大于  $10^6$  K/秒的冷却速率, 使得形成的合金呈很薄的条带或细丝状, 因而限制了这类材料的应用范围, 同时也影响了对其许多性能进行系统、精确的研究. 寻求具有很强玻璃形成能力, 大块状金属玻璃一直是非晶物理和材料领域科学家们追求的目标, 并为此做出了艰苦的努力. 20世纪80年代, 人们发展出一系列制备原理与急冷法完全不同的制备金属玻璃的新方法, 但也没有根本解决制得大块金属玻璃这一难题<sup>[18]</sup>. 不过这些新方法提供了制备金属玻璃材料的新途径, 加深了对金属玻璃形成机制的理解. 现简要介绍如下:

#### 4.3.1 多层膜界面固相反应方法

1983年, Schwarz和Johnson发展了固态反应非平衡相变制备金属玻璃的方法. 他们在晶态La和Au交迭沉积组成的多层膜中, 通过低温(50—80℃)真空退火, 获得了La-Au非晶相<sup>[19]</sup>. 多层膜系统的高密度界面使其具有较高的体自由能(见图3), 从而驱使体系通过低温退火发生缓慢固相反应(高密度界面上的元素非对称互扩散), 向一系列较低能态过渡, 导致了远离平衡态的非晶相形成. 多层膜界面固相反应方法不仅提供了一种制备金属玻璃的有效方法, 同时也为研究固相反应非平衡过程的动力学和热力学提供了可能. 该方法在几十种过渡族的金属/金属、金属/硅多层膜中实现了固相反应非晶化<sup>[18-20]</sup>. 发生固相反应非晶化的条件为: 两组元之间必须有较大的负混合热为界面上的固相反应提供反应驱动力; 两组元之间的互扩散是非对称型的, 这种扩散为固相反应提供动力学上的保证. 由于多层膜固相反应非平衡相变相对于传统的快淬等不同的远离平衡过程要缓慢得多(一般在几个小时以上), 在相变中暴露的亚稳相很容易被冻结, 这为制备包括金属玻璃在内的亚温材料开辟了新途径. 与此同时, 人们还发展了几种反应机制与固相反应非平衡相变相近的其他固相反应方法.

#### 4.3.2 机械合金化法(MA)

机械合金化法是将2种或多种元素粉末通过机械球磨使之产生合金化反应形成非晶或纳米晶<sup>[21]</sup>. 图4为机械合金化法装置及制备非晶合金的示意图. 该方法技术上简便、有效. 目前人们采用MA方

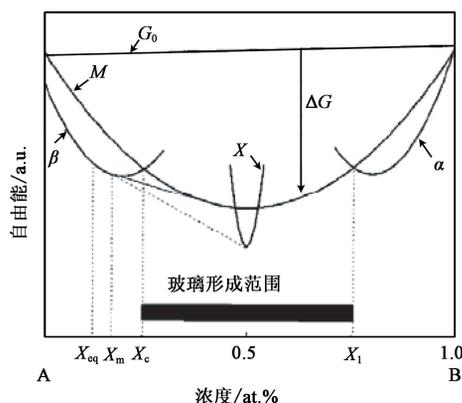


图3 A,B二元多层膜固相反应自由能图. 图中 $G_0$ 为初始态自由能, $M$ 为非晶态自由能, $\alpha, \beta$ 为固溶体自由能, $X$ 为金属间化合物自由能, $\Delta G$ 为固相反应驱动力

法在很多二元、多元合金体系上制备出非晶、纳米晶、过饱和固溶体、准晶等常规条件难以获得的亚稳相<sup>[22]</sup>. 机械合金化的金属玻璃形成机理比较复杂, 这是由于在反应过程中多种因素都对其有影响. 目前, MA方法形成非晶的机理有两种比较合理的观点: 一种观点认为, 由球与球及器壁的大量的无规则碰撞引起材料局部瞬间熔化, 并快速凝固得到非晶(称为熔化—快速冷凝机制); 另一种观点认为, 其反应机制类似于多层膜固相反应非晶化过程<sup>[22]</sup>.

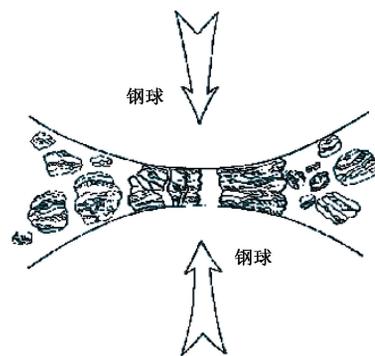


图4 机械合金化法制备金属玻璃的示意图

#### 4.3.3 反熔化方法

反熔化是Ti-Cr, Nb-Cr, Fe-W等体心立方(b.c.c)超饱和固溶体合金在低温退火过程中转变为玻璃的现象<sup>[23,24]</sup>. 一般情况下, 超饱和固溶体不会转变为非晶结构, 而是分解为次饱和和b.c.c相结构和非晶相. 超饱和固溶体转变成非晶相也称自发非晶化, 其转变机制也是受动力学和热力学因素控制的.

#### 4.3.4 离子束混合和电子辐照法

应用一定能量的离子轰击或电子辐照金属薄膜材料, 可以产生非晶化反应<sup>[25]</sup>. 其原理为高能粒子轰击到样品中, 将很大的能量迅速传递给原子或分

子,从而破坏原来的晶格导致非晶化。

#### 4.3.5 氢化法

将某些(如  $L_{12}$  型和  $C_{15}$  型)金属间化合物粉末在室温附近置于一定的压力的氢气环境中,当吸氢达到一定程度后,即发生了非晶化反应,而去掉氢源后,氢气又释放出来,而原有的粉末仍保持非晶状态<sup>[26]</sup>。其形成机制可能是原子半径较小的氢原子在过渡族金属元素晶格内具有很高的扩散率,在一定的条件下,能够使金属晶格遭到破坏,形成无序的结构。

#### 4.3.6 压致非晶化方法

McDonald 等发现,  $GsSbI$  在高压下可形成金属相  $GaSbII$ , 冷却到液氮温度后,卸去压力,然后再升至室温,这  $GaSbII$  相不转变成原始的  $GaSbI$  相,而是形成了非晶相,这种现象就是压致非晶化<sup>[27]</sup>。王文魁<sup>[28]</sup>等根据对多种合金系的研究,提出用高压暴露亚稳相和非晶相方法。  $Zn-Sb$ ,  $Cd-Sb$ ,  $Ga-Sb$ ,  $Al-Ge$  等很多合金及元素  $Sb$ ,  $Ge$ ,  $Si$ ,  $Bi$  等在高压下能玻璃化。

### 4.4 块体金属玻璃的发现和发展——金属玻璃研究的第二个高潮

块体金属玻璃(bulk metallic glass)通常是指 3 维尺寸都在毫米以上的金属玻璃,20 世纪 70 年代,陈鹤寿(H. S. Chen)及其合作者用简单的吸铸法在相当低的冷速( $10^3 K/s$  范围内)下制备出毫米直径的  $Pd-Cu-Si$  金属玻璃棒。该体系是最先发现的块体金属玻璃体系<sup>[29]</sup>。20 世纪 80 年代初,Turnbull 和他的学生翟显荣(W. H. Kui)采用一种叫助溶剂包裹的方法(Fluxing 方法),制备出最大尺寸近厘米的  $PdNiP$  非晶合金<sup>[30]</sup>。随后用同样的方法又发现一系列毫米级  $Pd$  基,  $Pt$  基金属玻璃。  $Pd$  基非晶合金具有很强的非晶形成能力,可以称之为第一代大块金属玻璃。但是  $Pd$ ,  $Pt$  都很昂贵,加上制备工艺复杂,难以工业化推广。这类大块金属玻璃只能用于非晶物理的基础研究,应用价值较小。但这项工作证明,在合金中可以获得大块金属玻璃材料。

寻找大块金属玻璃新体系的工作是相当艰苦的。金属玻璃材料及物理的研究在 20 世纪 80 年代曾一度从热门变成冷门研究课题。那时候,只有为数不多的研究组仍在这一领域坚持工作。日本东北大学金属研究所的 A. Inoue 和美国加州理工学院的 W. L. Johnson 就是这类研究组。到 20 世纪 80 年代末,Inoue<sup>[31]</sup>等人终于取得突破。他们改变了过去重点关注从工艺条件来改进玻璃形成能力的方法和思路,而从合金的成分设计角度来提高合金系本身的

玻璃形成能力,即通过多组元合金混合来提高合金系本身的玻璃形成能力。他们采用金属模浇铸(metal mold casting)方法系统评估一系列由过渡金属组成的多组元合金玻璃形成能力,获得了  $La-Al-Ni-Cu$ ,  $Mg-Y-Ni-Cu$ ,  $Zr-Al-Ni-Cu$  等具有很强玻璃形成能力的第二代块体金属玻璃体系(呈直径为 1—10mm 的棒状、条状)。在此基础上,1993 年,Johnson 等人<sup>[32]</sup>通过掺金属  $Be$  的方法,发现了玻璃形成能力超强的  $Zr-Ti-Cu-Ni-Be$  合金系。以  $Zr$  基大块金属玻璃为代表的第二代金属玻璃,由常用金属元素组成,其形成能力接近传统氧化物玻璃,尺寸最大达直径 8cm,最低临界冷却速率低于  $1K/s$ (见图 5)。



图 5 中国科学院物理研究所研制的大块金属玻璃的照片

第二代大块金属玻璃的制备工艺更加简单,合金系种类也更多。这些大块金属玻璃不仅包括了传统金属玻璃的特点,同时具有更高的热稳定性和优异的力学、物理性能,所以具有很大应用潜力。Johnson 等人在发现  $ZrTiCuNiBe$  大块金属玻璃系列后,很快组建了“液态金属公司(Liquidmetal Technologies)”来开发应用大块金属玻璃。由于  $Zr$  基大块金属玻璃具有高强度(显微硬度为  $6GPa$ , 屈服强度为  $1900MPa$ (不锈钢为  $850MPa$ ,  $Ti-6Al-4V$  钛合金为  $800MPa$ ),断裂韧性为  $55MPa \cdot m^{-1/2}$ (和高强度钢相当,已接近工程陶瓷材料)),高弹性(弹性极限为 2%),密度介于钛和钢之间的特点,它首先被用于制造高尔夫球具<sup>[33]</sup>。球头的能量传递特性是高尔夫球具一个主要指标。 $Zr$  基大块金属玻璃制成的球头能够传递 90% 以上的能量到球上(见图 6)。高尔夫球是一项很时髦的体育运动,全世界每年高尔夫产业就有数十亿美元的产值。金属玻璃在高尔夫球具上的成功应用,很快引起了人们甚至普通人对金属玻璃新材料的关注。金属玻璃因此很快在滑雪、棒球、滑冰、网球拍、自行车和潜水装置等许多体育项目中得到应用。钨丝增强的锆/钛基大块金属玻璃,其钨丝的体积分数可以达到 80%,其杨氏模量可以达到

350GPa,密度可以达到  $16.7\text{g/cm}^3$ ,具有类似于贫铀合金的高绝热剪切敏感性.这种特殊性能使得金属玻璃被用来制造穿甲弹弹芯材料.目前,日本、美国、欧洲、中国都在致力于金属玻璃的应用开发和商业化.在生活中,磁敏感的金属玻璃用于书、光盘的防盗标签,金属玻璃已成为高档手表、手机、手提电脑的外壳,甚至在未来,佩戴金属玻璃手饰可能成为时尚风向标.

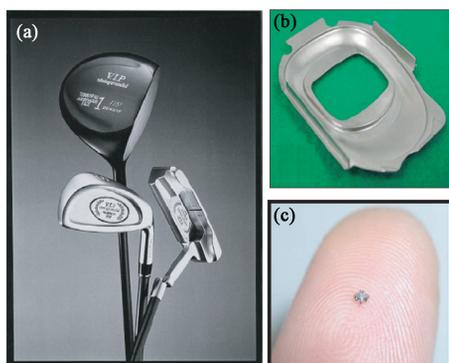


图6 (a)Zr基块体金属玻璃制造的商业化高尔夫球头;(b)用块体金属玻璃制备的手机的外壳;(c)放在手指上的由块体金属玻璃制备的微小齿轮

金属玻璃另一个重要特性是,具有明显的玻璃转变及很宽的过冷液态温区.图7是Zr基大块金属玻璃的热分析(DSC)曲线<sup>[34]</sup>.图7中的DSC曲线在晶化前都有一个很宽的吸热峰,该峰的起始位置为玻璃转变点,过冷液区的宽度为晶化温度 $T_x$ 与玻璃转变温度 $T_g$ 的差值 $\Delta T = T_x - T_g$ ,该值很大,最宽的如ZrAlNiCu金属玻璃的过冷液区高达127K<sup>[33]</sup>.在过冷液区内,金属玻璃可像橡皮泥一样粘滞流动.利用这个特性,金属玻璃可拉伸形变超过15000%;可像玻璃一样,被吹制成具有很好表面光泽的金属玻璃球、加工精密器件,甚至进行微纳米加工.中国科学院物理研究所在2005年研制出了新型金属玻璃(又称金属塑料)<sup>[35]</sup>.金属塑料在很低的温度表现出类似塑料的超塑性,比如它可在开水中变软,人们可以容易地对该材料进行成型、弯曲、拉伸、压缩和复印等形变,形成各种不同的形状(见图8);当温度恢复到室温时,它又恢复了一般金属玻璃所具有的高强度等优良的力学和导电性能.2009年,耶鲁大学的Schroers等人<sup>[36]</sup>利用这类具有低 $T_g$ 点的金属塑料,采用模压方法制造出复杂形状物体,最小尺寸可到纳米级.这是一般晶态合金材料无法实现的.

金属玻璃是一种高性能材料,同时也具有玻璃材料的共同缺陷——脆.如何克服玻璃材料的脆性一直是材料学家面临的难题.传说有人给古罗马皇

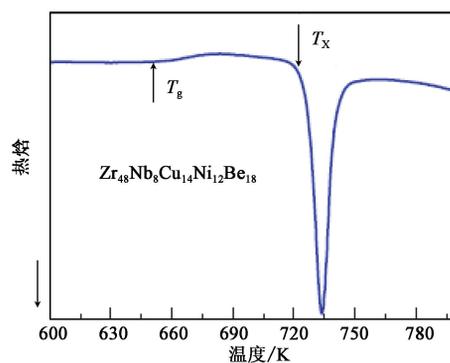


图7 Zr基大块非晶合金的DSC曲线



图8 金属塑料在开水中这种简单条件下压印的中国科学院物理研究所的所徽图案,直径为20mm

帝Tiberius(公元前42—37年)看一只摔不碎的高脚玻璃酒杯.杯子的制作者骄傲地宣称,他独自拥有制做这种玻璃的秘密.皇帝想:“这种玻璃技艺要是传开来,金子和银子将要变得同粪土一样毫无价值”.于是,他就下令把这位工匠处死,让这秘密随它的主人长眠地下!这个故事说明提高玻璃材料韧性的重要性.近十多年来,为提高金属玻璃的塑性和韧性,人们进行了艰苦的努力.2005年,德国德累斯顿材料研究所与中国科学院物理研究所合作研究,发现了 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 金属玻璃的大塑性和在塑性变形过程中的“加工硬化”现象<sup>[37,38]</sup>.2007年,中国科学院物理研究所的柳延辉等通过对ZrCuNiAl金属玻璃成分的微调发现了一系列超大塑性金属玻璃<sup>[39]</sup>.日本Yokoyama等<sup>[40]</sup>于2009年通过提高Zr基金属玻璃体系中Zr的含量到70%,发现了泊松比高达0.393的偏共晶 $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$ 金属玻璃.该金属玻璃具有1.3%的拉伸塑性.2010年,德国Pauly等<sup>[41]</sup>通过对CuZrAl合金成分的调整,使其在变形过程中析出马氏体相,从而发现了单相金属玻璃的拉伸塑性.美国加州理工学院通过在金属玻璃中复合晶体相,研制出了具有拉伸塑性、断裂韧性超过所有金属材料的金属玻璃复合材料<sup>[42]</sup>.最近又发现Pd基和 $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{26}\text{Al}_{10}$ 金属玻璃具有远大于一般金属合金的断裂韧性<sup>[43,44]</sup>.这些工作改变了人们普遍认为

脆性是金属玻璃本征特性的观点. 另外大块金属玻璃还具有耐磨、抗疲劳、抗腐蚀等优良的性质. 相信不久的将来, 随着工艺的不断改进, 成本的降低, 块体金属玻璃作为力学性能优异的结构材料会在越来越多的领域得到应用.

金属玻璃材料及物理的研究也很快成为材料科学及凝聚态物理研究的热点之一. 宽的过冷液区和明显的玻璃转变, 为研究过冷熔体、玻璃转变等基本问题提供了可能. 块体金属玻璃成为研究凝聚态物理基本问题的理想体系. 最近, 人们对金属玻璃中两个基本问题(玻璃转变(弛豫)和形变)的关系进行了一系列研究. 研究结果都表明, 玻璃转变和形变这两个表面上看似完全不同的过程, 实际上都是玻璃对外加能量(温度和力)的反映, 其本质上没有什么不同, 都是外加能量造成的玻璃和液态之间的转变或者流变. 外加的力有方向性, 所以力的作用导致局域在剪切形变区和剪切带中的玻璃和液态之间的转变, 而温度可以造成大范围的玻璃和液态之间的转变. 在此基础上, 提出了统一理解金属玻璃形成、形变、弛豫的问题的弹性模型. 该模型认为, 金属玻璃的形成、形变和弛豫可用流变的物理图像加以描述, 其流变的势垒由弹性模量控制, 并和弹性模量成正比. 该模型揭示了弹性模量是控制非晶合金的形成、性能和稳定性的关键物理因素<sup>[45]</sup>. 块体金属玻璃的发现将推动非晶物理研究的发展.

值得一提的是, 在金属玻璃材料和物理发展过程中, 中国人做出了重要贡献. 早在 1960 年代, 在 Pd 基、Pt 基金属玻璃研制、特性及物理性能研究中, 陈鹤寿、翟显荣做出了许多开创性工作<sup>[29]</sup>. 陈采用助溶剂包裹的方法发现了一系列非晶合金. Pd 基金属玻璃至今仍是非晶形成能力最好的体系之一, 被广泛用于研究非晶物理和材料科学中的一些基本问题. 此外, 张涛作为 Inoue 的学生在第二代块体金属玻璃发现工作中做出了重要贡献. 中国科学院物理研究所王文魁在高压下非晶的晶化和制备方面做出了原创性工作<sup>[28]</sup>.

近年来, 我国对块体金属玻璃的研究取得了令人瞩目的进展. 块体金属玻璃的研究先后获得过多项国家自然科学基金项目、国家重点基础研究发展计划项目和国家高技术研究发展计划项目的重点支持, 此外, 军工部门也设立了相关的项目. 中国科学院物理研究所在国家自然科学基金委的建议和资助下, 于 2001 年召开了国内第一届块体金属玻璃研讨会, 参会人员有 100 余人, 这次会议对块体金属玻璃

在中国的发展起到重要的推动作用. 之后, 每年都有块体金属玻璃研讨会. 2003 年和 2007 年在北京成功举办了第三届和第六届“块体非晶态合金国际会议”. 2006 年, 中国材料研究学会成立了非晶态合金专业委员会, 推动了金属玻璃研究在我国的进一步开展. 近年来, 我国科学家在金属玻璃的基础研究与合金发展领域做出了一些有影响的工作.

## 5 发展前景

预计一个学科的发展前景很困难. 但我们可结合金属玻璃材料, 特别是块体金属玻璃材料的发展历史以及其发展给人们的启示, 对金属玻璃材料及物理的发展提出一些看法.

块体金属玻璃材料作为一类材料, 它的生命力取决于它的应用前景与不同学科的结合与交叉. 这可从金属玻璃材料的发展历史看出. 非晶态物理的发展很大程度上取决于金属玻璃材料的发展. 第二代块体金属玻璃应用和发展的关键问题是高成本, 因为制备过程需要在高真空条件下进行. 这些都极大地限制了块体金属玻璃的广泛应用. 金属玻璃制备工艺和方法的技术改进至关重要. 目前, 各国都在致力于块体金属玻璃的研究和开发应用工作. 一些大的跨国公司如苹果、富士康等介入金属玻璃的应用开发, 相信不久金属玻璃的应用领域会大大拓展.

金属玻璃研究的发展是与制备方法的不断进步分不开的. 从急冷法制备出金属玻璃条带, 到助熔剂方法首先获得大块金属玻璃, 再到铜模浇注、多组元混合制备出第二代块体金属玻璃, 每一次金属玻璃材料的突破都是方法的发展引起的. 目前, 新一代块体金属玻璃材料的研究已经开始, 其目的是发展新一代高性能、高玻璃形成能力、低成本的 Fe-, Cu-, Al-, Mg-基等块体金属玻璃材料, 开发非晶钢. 要实现这一目标需要在金属玻璃制备新方法上取得突破, 需要在玻璃转变、玻璃形成能力等基本问题理解上取得突破, 获得能够有效进行金属玻璃成分设计和性能控制的判据. 另外一个目标是, 发展具有功能特性的块体金属玻璃材料, 拓展金属玻璃的应用范围. 以上目标的实现将是金属材料中的重大进展, 具有重大的应用和科学价值.

在基础研究方面, 非晶的结构表征、玻璃转变以及形变机制是金属玻璃中三大有挑战性的基本科学问题, 至今仍然是未解之谜, 它们制约了块体金属玻璃材料研究的进一步发展. 这些问题的解决也是凝

聚态物理的重要进展. 金属玻璃从液态到玻璃态虽然没有传统意义上的相变发生, 但是其弛豫时间尺度却从液态的  $\sim 10^{-10}$  s 变化到玻璃态的  $\sim 100$  s; 其宏观性能与原子尺度特征结构在空间尺度上存在约  $10^7$ — $10^9$  的尺度差异. 由于金属玻璃的无序结构缺少明显的微观尺度的结构特征, 能量上的亚稳特征, 宏观性能与原子尺度特征, 以及结构跨尺度等特征, 表征与建立其结构与性能的相关性从基本理论到实验手段上都极其困难. 近年来, 非晶材料的结构表征主要依赖于同步辐射、中子散射及计算机模拟. 由于重构的 3 维原子结构只是基于 1 维的衍射信息, 成分和加工过程引起的材料结构变化往往不能够被准确地探测到, 其微观组织与材料性能的相关性还不清楚, 从而严重制约了金属玻璃材料的探索、设计、加工以及工程应用, 也影响对其中基本科学问题的认识. 建立金属玻璃结构和性能之间的关系, 研究玻璃形成和形变机理与玻璃转变的关系将是今后非晶物理的前沿课题. 以上这些挑战, 对于中国从事金属玻璃材料和物理的科技工作者也是一次难得的机会.

### 参考文献

- [1] 干福熹. 丝绸之路上的古代玻璃研究. 上海: 复旦大学出版社, 2011
- [2] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984
- [3] Wang W H, Dong C, Shek C H. Mater. Sci. Eng. R, 2004, 44: 45
- [4] Greer A L. Science, 1995, 267: 1947
- [5] Bourhis E L. Glass: Mechanics and Technology. Weheim: WILEY-VCH Inc. 2008
- [6] Kramer J. Z. Phys., 1937, 106: 675; Annln. Phys., 1934, 19: 37
- [7] Brenner A, Couch D E, Williams E K. J. Res. Natn. Bur. Stand., 1950, 44: 109
- [8] Buckel W, Hilsch R. Z. Phys., 1954, 138: 109
- [9] Kolomiets B T. Phys. Status solidi, 1964, 7: 359
- [10] Turnbull D, Cohen M H. J. Chem. Phys., 1958, 29: 1049
- [11] Anderson P W. Phys. Rev., 1958, 109: 1492
- [12] Klement W, Willens R, Duwez P. Nature, 1960, 187: 869
- [13] Miroshnichenko I S, Salli I V. Ind. Lab, 1959, 25: 1398
- [14] Pond R, Maddin R. TMS—AIME, 1969, 245: 2475
- [15] Gilman J J. J. Appl. Phys., 1973, 44: 675
- [16] Chen I, Mrot J, Tabak M D. IEEE Trans on Elec. Device, 1972, ED19: 413
- [17] Turnbull D. Contem. Phys., 1969, 10: 473
- [18] Johnson W L. Prog. Mater. Sci., 1986, 30: 81
- [19] Schwarz R B, Johnson W L. Phys. Rev. Lett., 1983, 51: 415
- [20] Wang W H, Bai H Y, Wang W K. Mater. Sci. Eng. A, 1994, 179—180: 229
- [21] Koch C C, Carvin O B, Scarbrongh J O. Appl. Phys. Lett., 1983, 43: 1017
- [22] Suryanarayana C. Prog. Mater. Sci., 2001, 46: 1
- [23] Blatter A, Allmen M Von. Phys. Rev. Lett., 1985, 54: 2103
- [24] Bai H Y, Michaelsen C, Bormann R. Phy. Rev. B, 1997, 56: R11361
- [25] Moine P, Jaouen C. J. Alloy and Comps, 1993, 194: 373
- [26] Xu G B, Okamoto P R, Rehn L E. J. Alloy Compd, 1993, 194: 401
- [27] Medonald T R R, Sard R, Gregory E. Science, 1965, 147: 1441
- [28] Wang W K, Iwasaki H, Fukamichi K. J. Mater. Sci., 1980, 15: 2701
- [29] Chen H S, Krause J T, Coleman E. J. Non-cryst. Solids, 1975, 18: 157
- [30] Kui H W, Greer A L, Turnbull D. Appl. Phys. Lett., 1982, 41: 716
- [31] Inoue A. Mater. Trans. JIM, 1995, 36: 866
- [32] Peker A, Johnson W L. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 2342
- [33] Johnson W L. MRS Bull., 1999, 24: 42
- [34] Wang W H, Wei Q, Friedrich S. Phys. Rev. B, 1998, 57: 8211
- [35] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 205502
- [36] Kumar G, Schroeres J. Nature, 2008, 457: 868
- [37] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X *et al.* Chin. Phys. Lett., 2004, 21: 901
- [38] Das J, Tang M B, Wang W H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 205501
- [39] Liu Y H, Wang G, Pan M X *et al.* Science, 2007, 315: 1385
- [40] Yokoyama Y, Yavari A R, Inoue A. Phil. Mag. Lett., 2009, 89: 322
- [41] Pauly S, Gorantla S, Wang G *et al.* Nature Mater., 2010, 9: 473
- [42] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A *et al.* Nature, 2008, 451: 1085
- [43] Demetriou M D. Nature Mater., 2011, 10: 123
- [44] He Q, Cheng Y Q, Ma E *et al.* Acta Mater., 2011, 59: 202
- [45] Wang W H. J. Appl. Phys., 2011, 110: 053521