



## 非晶合金专题 · 前言

# 前言 · 从无序中发现有序, 在纷繁和复杂中寻求简单和美

非晶合金是美国加州理工大学 Duwez 在研究晶体结构和化合价极其不同的两个元素能否形成固溶体时偶然发现的新材料<sup>[1,2]</sup>。半个世纪以来, 非晶合金已经从“愚蠢的合金”<sup>[3]</sup>, 发展成为航天、航空等高技术和高档手表、手机、手提电脑等时尚品争相选用的时尚材料。作为兼有玻璃、金属、固体和液体特性的新型金属材料, 非晶合金保持了金属材料的很多记录: 比如, 非晶合金是迄今为止最强的金属材料 and 最软的金属材料之一(最强的 Co 基非晶合金的强度高达到创纪录的 6.0 GPa, 最软的 Sr 基非晶合金的强度低至 300 MPa); 非晶合金是迄今为止发现的最强的穿甲材料, 最容易加工成型的金属材料, 最耐蚀的金属材料, 最理想的微、纳米加工材料之一; 非晶合金还具有遗传、记忆、软磁、大磁熵等特性<sup>[4-13]</sup>。非晶合金不但是性能独特的新材料, 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。近十几年来, 非晶合金材料的发展和把非晶结构、物理性能及相关的物理问题的研究推向凝聚态物理和材料科学领域的前沿。但是, 非晶合金的发展过程并不是一帆风顺的, 而是几起几落。是因为许多大家熟知的科学家和大师们的艰辛努力, 他们犹如一群开山架桥的人, 为我们开辟了可以攀援的道路, 非晶合金才发展到今天。非晶合金的发展历史告诉我们, 非晶合金领域的工作和成果并不是天才的工作, 而是具有耐心的平凡人通过艰苦努力、持续的工作做出的杰出成就。其实, 任何一项成果和发现何尝不是如此, 都是对科学家意志和耐心的巨大考验!

近年来, 在国家自然科学基金委员会、中国科学技术部和中国科学院的支持下, 我国非晶合金研究取得了令人瞩目的进展, 在非晶合金的基础研究与合金开发领域做出了一批有影响的工作<sup>[4-6]</sup>。《中国科学》和《科学通报》杂志为及时报道、展示国内非晶研究进展, 做了大量的工作, 先后出版 4 期专辑<sup>[4-6]</sup>。本期是第一本块体非晶合金中文文章专题, 汇集了国内众多单位在非晶合金形成机理、结构特征、结构相变和玻璃转变、物理和力学性能及非晶材料应用等方面的工作进展。基本反映了国内非晶合金领域的研究现状、动态及趋势。可贵的是从该专题可以看出, 国内非晶合金领域年轻一代已经逐渐成长起来, 他们是国内非晶研究的未来, 他们将促使国内非晶研究实现从量到质的转变, 必将引领非晶研究的潮流。

非晶合金材料研究的发展取决于它的应用前景, 非晶态物理的繁荣很大程度上取决于非晶材料的发展。目前, 块体非晶合金应用的关键问题是高成本, 具有高形成能力成分的合金体系太少。所以, 非晶合金制备方法、制备工艺和技术改进至关重要。从非晶合金材料的发展历史看, 非晶合金材料的发展是与制备方法的不断进步分不开的。从急冷法制备出非晶条带, 到助熔剂方法首先获得大块非晶, 再到铜模浇注、多组元成分设计制备出块体非晶合金, 每一次非晶材料的突破都是方法的发展引起的。发展新一代高性能、高玻璃形成能力、低成本的 Fe-, Al-, Mg-基非晶合金材料应该是一个发展趋势。要实现这一目标, 必须实现基础研究和材料工艺的有机结合, 需要在非晶合金制备方法和加工工艺上取得突破, 需要在玻璃转变、玻璃形成能力等基本问题认识上取得突破。另外一个趋势是发展具有功能特性的块体非晶材料, 如具有特殊物理性能的稀土基非晶合金。非晶合金领域的生命力很大程度上还取决于是不是有更多的、来自不同学科的优秀科学家(特别是年轻科

学家)对非晶感兴趣并投身于其中, 取决于能否有更多的大师出现。

近二十年来, 块体非晶合金材料领域主要是以材料开发研究为主, 并在非晶新材料探索及形成规律, 力学性能研究以及应用方面取得一系列重要进展<sup>[1-5]</sup>。近年来, 非晶合金中的基本科学问题受到物理和材料学家越来越多的关注, 非晶合金领域科学和技术的有机结合更加紧密, 这将大大促进非晶合金领域的发展和深入。目前, 非晶合金中最受关注的四大基本科学问题是: (1) 玻璃转变的机制, 即合金液体是如何凝聚成结构无序, 能量上亚稳的玻璃态的; (2) 非晶合金的形变机制, 即结构无序合金体系是如何耗散外力作用, 如何发生形变的; (3) 非晶合金的结构特征表征; (4) 非晶合金结构和性能、玻璃转变、形变之间的关系<sup>[7-14]</sup>。长期以来, 非晶物理的研究基本围绕着这些重要问题, 但是进展缓慢。非晶合金材料和物理研究的快速发展和非晶合金材料的广泛应用迫切需要对这些问题进行深入研究, 因为现有理论和模型不能很好解释发现的新现象和新问题, 无法有效地指导人们探索新的非晶材料, 无法满足人们改善和使用非晶合金材料的需求。这些挑战性的科学问题至今仍然是未解之迷, 它们制约了非晶合金研究的进一步发展。这些问题的解决将是凝聚态物理和材料领域的重要进展。

非晶研究具有挑战性的原因在于非晶合金是很复杂的凝聚态物质。首先, 非晶合金是原子无序堆积的凝聚态物质。宏观上, 它各向同性、均匀, 但是, 非晶合金在微观上又具有纳米和微米尺度的结构不均匀和动力学不均匀性, 其宏观性能与原子尺度特征结构在空间尺度上存在约  $10^7$ - $10^9$  的差异。另外, 非晶合金在能量上是亚稳态, 弛豫是非晶的本征特性, 其弛豫时间从液态的约  $10^{-10}$  s 变化到玻璃态的  $>100$  s, 存在约 12-14 个数量级的巨大时间尺度差异; 非晶合金的这些特点说明它是非常复杂的体系, 这注定表征与建立非晶合金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。而结构表征是理解和认识其他非晶重要物理问题的基础。所以, 非晶结构研究的困难是制约非晶物理和材料发展的瓶颈。

非晶合金在原子和纳米尺度上的本质不均匀性表现在其弹性的背底上存在堆积密度、强度相对较低, 自由体积更多的纳米级的区域。这些区域中的原子流动更容易, 在力和温度作用下会优先发生流动(或者形变)。模拟和最近的一些实验表明, 这些区域和形变的单元以及弛豫有密切关系, 它们是形变和弛豫的微观结构起源, 被称作潜在的“流变单元”。非晶合金中基本流变单元的研究和表征是上述基本问题研究取得突破的关键之一。但是目前这方面的工作国内外开展的不多, 也不够深入。虽然有关非晶合金的形变和玻璃转变机理已有很多理论模型。比如基于 Turnbull 和 Cohen 的自由体积概念, Spaepen<sup>[14]</sup>提出了自由体积产生和湮没的理论; Falk 和 Langer<sup>[10]</sup>, Argon<sup>[15]</sup>, Peng 等人<sup>[16]</sup>, Schuh<sup>[17]</sup>基于自由体积理论的物理图像发展了“剪切转变区”(Shear-Transformation-Zones)理论。但是这些模型都不能完全解释和理解非晶合金的形变和弛豫特征, 根本原因在于非晶态系统(结构、组元和结合键)是极其复杂而繁多。现有微观分析手段所描述的非晶态系统微观组织结构过于简单化, 还不能建立原子尺度上的无序性和其化学和物理性能的对对应关系, 缺乏对非晶态本征微观组织结构的真正认识。另一方面是材料的原因, 由于一般金属熔体温度高, 容易氧化, 过冷度低, 一般非晶合金的过冷液相范围窄。这些都是影响非晶基本科学问题研究突破的障碍。

近几年来非晶合金领域的发展, 为非晶合金中基本流变单元的研究提供了可能。从结构角度认识上述非晶合金中的基本问题带来希望。从材料的角度来说, 一系列具有很强非晶形成能力的非晶合金被研制出来, 这类非晶合金的熔体具有很稳定的过冷液相区, 过冷液态的时间和温度窗口很宽(比如 Zr 基大块非晶合金的过冷液区达到  $150$  K<sup>[1,2]</sup>), 为研究合金过冷液体提供理想的模型体系<sup>[1,2]</sup>。另一方面, 发展了一系列独特的表征非晶材料从原子、纳米到微观尺度的结构和性能及其内在的相关性的实验技术。比如利用消球差电子显微技术开发出了埃尺度相干电子衍射方法(Coherent Angstrom Beam Electron Diffraction, CABED), 并在真实空间探测到非晶合金材料原子近邻及次近邻结构<sup>[18]</sup>。通过改进动态原子力显微技术(Dynamic Atomic Force Microscopy, DFM)实现了直接测

量纳米尺度非晶材料结构<sup>[19]</sup>, 超声显微镜可以分辨非晶合金纳米尺度的模量不均匀性, 初步实现在纳米尺度建立非晶合金结构和性能的相关性<sup>[20]</sup>. 最近发展的固体核磁共振测量高温非晶合金形成液态及玻璃态的结构和动力学特性的技术, 使得从原子和电子层次研究非晶合金结构和性能关系、动力学特征成为可能<sup>[21-23]</sup>; 发展用动态模量分析技术测量非晶合金损耗模量, 内耗方法研究非晶和过冷液体弛豫特征, 非晶基本流变单元激发过程和能量的技术<sup>[24,25]</sup>. 这些新的跨尺度结构表征和性能研究的实验技术的成功开发, 为系统地研究非晶结构的特征及其和液态的相关性, 非晶材料结构与性能的相关性提供了可能性和有利的条件, 为认识非晶的本质、形成机理、玻璃转变、非晶新材料的开发和性能的改善提供实验方法和研究基础.

非晶合金研究目前还面临很多其他的困难和挑战. 对很多基本问题的认识还存在激烈的争论和不确定性. 非晶合金尤其是块体非晶合金近年的研究, 产生了大量的信息, 我们淹没在这些细节的信息中, 急需普适和简单的框架将大量的细节事实关联、组织起来, 大家期待大师的出现, 给非晶一个总体的物理图像. 不同领域科学家特别是很多优秀年轻科学家的参与、不同学科在非晶领域的交叉和碰撞, 各类盲人摸象式的学术观点的争论, 将使得非晶领域的探索工作卓有成效和更具魅力. 这些挑战既是困难, 也是难得的机遇. 可以相信, 非晶领域的未来一定属于那些能在这个领域坚持不懈, 敢于和善于面对挑战的人.

自然界的至美往往存在于她所呈现的复杂的一面, 自然界的序往往存在于表面上纷繁杂乱无序之中. 生命体就是自然界造就的最复杂也是最美、最成功的一类物质. 研究表明复杂的非晶态物质也有很多基本而独特的特性, 充满了美和序. 非晶的研究就是从无序中发现有序, 在纷繁和复杂中寻求简单和美. 对非晶物质的探索和认知将是21世纪凝聚态物理和材料的重要前沿, 值得年轻人为之奋斗!

汪卫华

中国科学院物理研究所

## 参考文献

- Greer A L. Metallic glasses. *Science*, 1995, 267: 1947-1949
- Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng R*, 2004, 44: 45-89
- Wang W H. A brief history of metallic glasses (in Chinese). *Physics*, 2011, 40: 701-710 [汪卫华. 金属玻璃简史. *物理*, 2011, 40: 701-710]
- Special Issue on Bulk Metallic Glasses. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, 51: 337-450
- Special Issue on Bulk Metallic Glasses. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2010, 53: 389-423
- Special Issue on Metallic Glasses. *Chin Sci Bull*, 2011, 56(36): 3895-3973
- Langer J. The mysterious glass transition. *Phys Tod*, 2007, (2): 8-9
- Torquato S. Glass transition-hard knock for thermodynamics. *Nature*, 2000, 405: 521-523
- Donth E. *The Glass Transition*. Heidelberg: Springer, 2001
- Falk M L, Langer J S. Dynamic of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys Rev E*, 1998, 57(6): 7192-7205
- Wang W H. Elastic moduli, elastic model and elastic perspectives of metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 487-656
- Wang W H. Family traits. *Nat Mater*, 2012, 11: 275-276
- Wang W H. Correlation between relaxation and deformation in metallic glasses. *J Appl Phys*, 2011, 110: 053521
- Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall*, 1977, 25: 407-417
- Argon A S. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Mater*, 1979, 27: 47-58
- Peng H L, Li M Z, Wang W H, et al. Effect of local structure and atomic packing on glass forming ability in  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 021901

- 17 Schuh C A. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater*, 2007, 55: 4067–4098
- 18 Hirata A, Chen M W, Inoue A, et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nat Mater*, 2011, 10: 28–31
- 19 Liu Y H, Chen M W, Inoue A. Thermodynamic origins of shear band formation and universal scaling law of metallic glass strength. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 125504
- 20 Wagner H, Zhang B, Samwer K, et al. Local elastic properties of a metallic glass. *Nat Mater*, 2011, 10: 439–443
- 21 Tang X P, Wu Y. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. *Nature*, 1999, 402: 160–162
- 22 Xi X K, Wang W H, Wu Y. Correlation of atomic cluster symmetry and glass-forming ability of metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 095501
- 23 Yuan C C, Xi X K, Wang W H. NMR signature of evolution of ductile to brittle transition in bulk metallic glasses. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 236403
- 24 Yu H B, Shen X, Wang Z, et al. Tensile plasticity in metallic glasses with pronounced  $\beta$  relaxations. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 015504
- 25 Yu H B, Wang W H, Bai H Y, et al. Relating activation of shear transformation zones to  $\beta$ -relaxations in metallic glasses. *Phys Rev B*, 2010, 81: 220201