

不透明玻璃显现出的曙光——块体金属玻璃的发现与应用*

潘明祥[†] 汪卫华

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 在足够高的冷却速度下,如同其他大多数物质一样,金属合金熔体在冷却到室温的过程中能够经过玻璃化转变过程变成非晶态固体——金属玻璃。金属玻璃因其具有许多优异和独特的物理、化学和力学性能而一直受到很大的关注。在过去,由于玻璃形成能力的限制,金属合金只能制成厚度为数十微米的薄带状金属玻璃,因而其应用范围受到极大的限制。通过对金属合金的组成、熔体的过冷与稳定性及玻璃形成能力的关系研究,人们用常规的方法在较低的冷却速度下就能在许多金属合金体系中形成三维尺度都达毫米至数厘米的块体金属玻璃,这为金属玻璃获得广泛的应用奠定了基础。

关键词 玻璃化转变 块体金属玻璃 应用

LIGHT THROUGH OPAQUE GLASS —— THE DISCOVERY AND APPLICATIONS OF BULK METALLIC GLASS

PAN Ming-Xiang[†] WANG Wei-Hua

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract With rapid enough cooling, a metallic melt can change like other matter into an amorphous solid, i. e., metallic glass, through a glass transition. Metallic glass has attracted much attention since its discovery because of its excellent and novel physical, chemical and mechanical properties. In the past, metallic glass could only be produced in thin strips due to its low glass formation ability, and thus its application was restricted. By studying the relationships between the alloy components, undercooling and stability of the melt, and glass formation ability, bulk metallic glass of sizes from millimeters to several centimeters can be obtained in many alloy systems by convenient methods and with low cooling rates. This has laid a foundation for the wide application of metallic glass.

Key words glass transition, bulk metallic glass, application

1 引言

说起玻璃,人们便可追溯世界上第一块人造玻璃,是距今五千年前于伊拉克的美索不达米亚平原制造的,埃及在1500年前建立了第一个玻璃工厂。希腊人用两个词来形容玻璃——“流动、融化的石头”和“透明、澄澈”。中国在公元前三四世纪已有琉璃珠的发明,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,这便是二千多年前的中国最早的玻璃——古琉璃制品。现在,没有人不知道玻璃的存在,由于玻璃的各种光学、化学、物理等优异和特殊性能,玻璃不仅存在于艺术品、日常生活用品、建筑物中,而且在高科技领域中发挥着重要的作用。玻璃有氧化物类的,也有聚合物类的、半导体类的等多个种类,不过,这些都不

是本文的主题。这里我们要介绍的是还不为许多人所知的另一种特殊的玻璃——不透明的金属玻璃。在20世纪90年代以前,由于人们还只能生产厚度为20—30 μm 的薄带状金属玻璃,其应用领域受到很大的限制。因此,金属玻璃的存在不为一般人所知也就不足为怪了。20世纪90年代初,日本和美国相继在世界上率先研制出三维尺寸都达毫米至数厘米量级的金属玻璃^[1,2],并很快在许多领域获得了重要的应用,从“愚蠢的合金”变成了高技术战场上的穿甲弹头、太阳风的收集盘。金属玻璃的研制与应用研究成为材料领域的一个新的非常重要的热点,也有人认为块体金属玻璃的发现是继塑料之后的材料领域

* 国家自然科学基金(批准号 50031010,10174088)资助项目
2002-02-28 收到

[†] 通讯联系人. E-mail: panmx@aphy.iphy.ac.cn

的又一次革命.我们姑且对这种提法是否妥当不加评论,但从后面的进一步介绍将会使我们看到块体金属玻璃在未来不仅是高技术领域,而且在日常生活的许多方面给我们带来很大的影响.

2 玻璃与玻璃化转变

玻璃是熔融(液态)物质在冷却过程中不发生结晶而形成的非晶态物质.对透明玻璃的制造虽已从五千年前就开始,但对它的研究则主要始于20世纪初.早期的研究主要限于玻璃生产与制造技术,而物理学家的介入则使人们对玻璃化转变产生了巨大的兴趣.玻璃化转变是各种玻璃制造中几乎都涉及到的一个不可缺少的过程.尽管到目前为止人们还不能真正地理解玻璃化转变本质,但已经能够利用玻璃化转变过程,给有生命的与无生命的物质带来许多奇妙的现象和结果.

物理学上对玻璃的研究是多方面的^[3-5],这些包括玻璃态的原子或分子结构、结构弛豫与热特性研究.广泛的理论问题是玻璃态原子或分子结构是如何影响其所有的特性的,玻璃的形成热力学与相变过程的研究.这些包括各类材料形成玻璃的条件、制备方法、玻璃化转变物理本质.前者与玻璃态物质的应用紧密相关,而后者与实现物质的玻璃化转变,获得新的玻璃态物质紧密相关.

从物理上来说,玻璃化转变可以用图1所示的过程来表述.在图1(a)中,从右向左看,液体或熔体在从高温冷却到低温形成固体的过程中,可以用两种方式固化:当冷却速度低时通常经过途径I,液体→晶体的转变发生在温度 T_f ——凝固点(或熔点),可由形成晶态固体时的体积突然收缩即 $V(T)$ 上的不连续来标明.在足够高的冷却速率下,大多数物质改变它们的转变行为而经过途径II的非结晶过程连续地到非晶态固体——玻璃态.这一转变过程即为本文所讲的玻璃化转变.在经过 T_f 时没有发生相变,而且液相一直保持到较低的室温——一种粘度非常大的液体[图1(b)].这种液体-玻璃的转变发生在玻璃化转变温度 T_g 附近一个狭窄的温度区间内.这里的转变不存在体积的不连续性,而代之以 $V(T)$ 变弯以获得小的斜率.

另一方面,从低温向高温加热玻璃[从左向右看图1(c)],会发生什么现象呢?依据加热方式会按图1(c)中所示的两条途径转变成液体或熔体.沿途径I,在加热速度较慢时,玻璃会经过玻璃化转变温

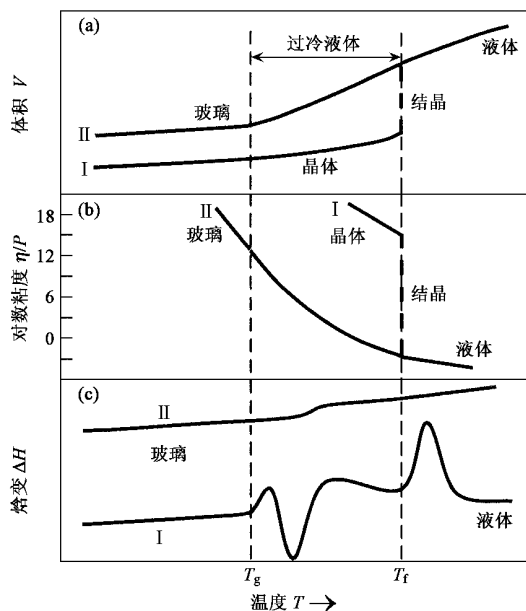


图1 液体(熔体)从高温冷却到室温所经历的结晶(a)或(b)中的途径I或玻璃化转变过程(a)或(b)中的途径II和从低温将玻璃加热到高温熔化或重新转变为液体(c)中的途径I(经过晶化过程到达平衡的液相,途径II为无晶化过程的转变). T_f 是平衡的结晶温度, T_g 为玻璃化转变温度.

度,时入过冷液相区,其后发生晶化(结晶)过程,再升高温度就使晶化后的固体熔化变成液体或熔体.玻璃在经过过冷液相区时会吸收热量,而在晶化时又放出热量,熔化时再吸收热量.而当以足够快的速度加热时,玻璃通过玻璃化转变变成过冷液态,最后变成平衡的熔体或液体而没有晶化事件的发生(途径II).

从技术上来说,将液体或熔体物质按图1(a)中途径II实现玻璃化转变将是非常有意义的工作.例如,对于金属合金来说,这意味着制备出一类新材料——金属玻璃;而对于生物体(如胚胎)、血液、淀粉等来说,则意味着能够保持生物物质的结构状态和活性,实现生物体和物质的低温保存.图1(c)中的从低温向高温加热所涉及到的转变,对于许多在玻璃态使用的材料,将会对他们的物理和力学性能产生不同的影响,或者通过部分或全部晶化还可以实现新的一类材料如大块纳米晶的制备;而对于胚胎、血液和食品等只有经过图1(c)的过程II才能将其恢复到原始的结构和特性.

3 块体金属玻璃的形成

对金属合金,从技术上实现图1(a)中途径II所

示的物理过程,就能够获得金属玻璃.从合金液的正常熔化温度 T_f 到玻璃化转变温度 T_g .这一熔体所处状态称为过冷液体.而玻璃态被认为是这种过冷液体在结构上的冻结.如何实现合金液的过冷而不发生结晶是金属实现玻璃化转变的关键.

金属玻璃首先是在 1959 年由加利福尼亚理工学院的杜威兹等人制备成功的^[6].他们采用一种快速固化工艺,即将高温合金熔体喷射到高速旋转的铜辊上,以 10^6 °C/s 的冷却速度快速冷却熔体,以致金属熔体中无序的原子来不及重排,从而制得 Au-Si 金属玻璃.这种技术已被用于大规模生产金属玻璃薄带,现已达年产万吨的生产能力.

3.1 液体过冷与金属玻璃的形成

金属合金熔化时,其原子的三维点阵排列(即长程有序)就被破坏了.熔化后处于液态时,原子在不断迅速互相扩散的位置附近松动,其特征是没有承受剪应力的能力.由于金属键是没有方向性的,所以金属熔体有高的流动性(低粘度).相反,熔融硅酸盐、硼酸盐以及类似物质的原子键是很强的共价键,从而具有很低的流动性(高粘度)的特征^[7].

由于成核能垒的原故,熔体经冷却在开始结晶之前必须过冷到结晶的平衡温度以下.它们在相当的过冷时才能均匀地成核.如果用散热器将热量传走而使熔体快速冷却,由于动力学的原因,晶核形成的影响将大大延缓.当冷速足够高时,由于没有足够的时间进行晶粒的长大,甚至无法成核,结晶被抑制,而熔体的切变粘度 η 连续上升.虽然成核的驱动力不断上升,但被原子流动性的迅速下降所抵消.在高度过冷下,后者起支配作用.最后,液体的原子组态偏离平衡.随后不久,在玻璃转变温度 T_g 时被均匀地冻结下来.这种在结构上冻结为玻璃态的现象,一般认为是在 η 大约为 10^{13} (泊)时发生的[图 1(b)].因此, T_g 和玻璃结构都依赖于冷却速度.研究认为玻璃化转变是动力学的而不是热力学的,由于没有发生一级相变,因此,可以把玻璃看成过冷的液体或粘度很大的液体.

3.2 块体金属玻璃的形成

过去,在实验上一直没有发现能够用直接冷却的方法形成三维尺度上都达毫米或更大尺寸的金属玻璃体系,人们难以扩展金属玻璃的应用范围.几十年来,认识玻璃化转变及发现能够形成块体金属玻璃的体系和寻求制备块体金属玻璃的技术一直是科学家们追求的目标.

人们在研究金属玻璃的结构、形成能力与熔体

的过冷度之间的关系时还发现,一些金属合金合金并不需要很高的冷却速度就能从熔体转变成金属玻璃,即这些合金有好的玻璃形成能力,而另一些则显得难形成金属玻璃.例如,20 世纪 80 年代,人们发现在非常清洁的条件下, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 合金以低于 1K/s 的冷却速度就能制备出厚度达 10mm 的块体金属玻璃^[8].因此,合金的组成或者说玻璃形成能力是关键.本质上来说,易形成玻璃的合金过冷液体比起晶体相更稳定.依据熵原理,溶质原子一般使得熔体变得更稳定.正是基于对这些难与易形成玻璃的体系转变过程在物理上的认识,才导致了后述的块体金属玻璃的发现.

20 世纪 90 年代以来,日本东北大学金属材料研究所的井上明久和张涛等人开始系统研究一系列多组元合金系的玻璃形成能力^[9-11].他们采用金属模浇铸方法系统评估合金转变成金属玻璃的临界冷却速率,从而获得了镧系、镁系、钡系和锆系等具有很强非晶形成能力的块体金属玻璃体系.在多元合金体系中能够形成块体非晶要满足三个经验性的准则^[12]:(1)至少要含有三个以上的组元;(2)主要组元之间的原子尺寸的差比率要高于 12%;(3)组元之间要具有负的混合热.通过选择或配置适当的成分以满足三个经验准则,在一系列的合金体系中通过不同的凝固方式已经获得了棒状和片状的块体金属玻璃,这些体系包括 Mg-La-Zr-Pd-Fe 和 Co-基等体系.美国加州理工学院的约翰逊和皮克等人发现了迄今为止玻璃形成能力最好的 Zr 基金属玻璃系^[2,13],其形成能力接近传统氧化物玻璃,能形成直径达十多厘米的棒、条状 ZrTiCuNiBe 金属玻璃,重达 20 多公斤,而所需的冷却速率低到 1°C/s 左右.约翰逊研究金属玻璃有几十年了,但此前在获得块体金属玻璃方面一直无进展,受井上明久的研究启发而很快获得突破,为此,约翰逊在发现了 Zr 基金属玻璃系后的当天晚上,在家里痛痛快快地畅饮了一晚上的酒.

实验结果显示, Zr 基等金属玻璃晶化前后的体积变化一般要小于 1%.显然,新型多组元块体金属玻璃比传统的条带金属玻璃具有更致密的原子排列,这种致密的原子堆积结构增加了熔体的粘度,减慢了原子的扩散,有利于提高合金的玻璃形成能力.依据合金的粘度与温度的关系,有人将形成玻璃的各种体系划分为强玻璃形成体系和弱玻璃形成体系,二氧化硅类氧化物玻璃属于前者,传统的只能形成薄带状的金属玻璃体系属于后者,而块体金属玻

璃形成体系更接近氧化物玻璃^[14]. 由于发现了强玻璃形成能力的体系, 使得人们用普通的方法, 如用石英管水淬法、铜模浇铸和吸铸法就能够制备出块体金属玻璃^[15].

3.3 金属玻璃的结构特征

物质就其原子排列的方式而言可划分为晶态和非晶态两类. 原子排列整齐有序的称为晶态, 原子排列混乱无序的称为非晶态. 晶体和玻璃都是真实的固体, 而且都具有固态的基本属性. 我们通常所熟知的做窗户采光用的玻璃以及我们这里所介绍的金属玻璃, 从结构上来说统称为非晶态物质, 其中的原子都是以无序的方式相排列而成. 主要差别是石英等透明玻璃中的原子间以共价键方式相连接, 而金属玻璃中原子间是以金属键方式相作用. 金属玻璃至少是由两种或更多种原子组成, 因而也称之为非晶态合金.

传统的金属玻璃条带是依靠高的冷却速度来获得非晶态结构的. 按照自由体积理论, 更多的过剩自由体积被保存到金属玻璃条带中. 当晶化时, 相对于平衡晶体, 金属玻璃要产生大约 2% 的体积收缩. 相比之下, 新型多组元块体金属玻璃在很低的冷却速度(通常小于 10K/s)下即可形成. 这些金属具有较低的过剩体积和较低的过剩自由能.

描述固体中原子配置方式时常用配位数来表示. 某一特定原子的配位数 z 是固体中该原子周围的最近邻原子数. 低配位数 ($z \leq 4$) 是氧化物玻璃中最近邻原子间共价键结合起支配作用的主要特征. 由于金属玻璃中原子是以无规密堆积的方式相邻, 因而金属玻璃具有非常高的配位数, 其平均值通常在 11.5 到 14.5 之间, 这个值与从金属液体外推的基本相一致. 对分布函数分析表明, 在金属玻璃中还存在强的化学短程有序, 例如 $_{81}\text{Ni}_{19}\text{B}_{10}$ 合金中似乎不存在着 B 原子近邻的情况^[16].

对块体金属玻璃结构的研究显示, 块体金属玻璃中存在多种原子配置方式, 而这些原子短程结构在很大程度上不同于晶化后的晶体结构^[17]. 组分子原子被束缚在这些结构中, 熔体中不论是单原子还是原子团的重排都变得相当困难. 例如, 在 Zr 基金属玻璃中包含了大量具有不同组分配比的 Laves 相结构单元. 这些结构单元构成致密的原子堆积, 导致晶化时结构的重排和组份调整的动力学过程变得极其困难.

对块体金属玻璃的径向分布函数研究发现, Zr 基等块体金属玻璃的径向分布函数曲线与液态金属

的相似, 第二峰没有明显的劈裂, 说明这些金属玻璃更多地保留了液态的结构特征. 而在传统的金属非晶条带样品中, 第二峰明显地劈裂为两个子峰. 第二峰不劈裂表明这些玻璃形成合金其高温熔体由于具有高的动力学势垒, 随温度降低难于进行结构的重排, 从而更多的液态结构特征被保存下来. 与传统的金属玻璃相比, 块体金属玻璃的原子排列状态更接近于理想非晶体的结构. 块体金属玻璃也是由常用的金属元素组成, 从颜色和外形看与普通金属材料没有什么不同, 但其力学、物理、化学研究机械性能几方面都发生了显著的变化.

4 从“愚蠢的合金”到高新技术的宠儿

1959 年, 杜威兹等人成功地制备出 Au-Si 金属玻璃后, 当时的一位物理学家看到这种合金材料时, 曾嘲讽地说这是一种“愚蠢的合金”. 殊不知这一新发明开创了后来的金属材料科学与固体物理研究的新领域. 尤其是块体金属玻璃的发现, 更是带来金属玻璃在许多领域的应用与许多与材料相关的高新技术领域的革命性变化. 在块体金属玻璃发现以前, 人们就对金属玻璃可能具有的许多物理、化学和力学等性能有所认识, 这些在许多文献中有报道^[7, 15, 18-20]. 因此, 本文不对这些做专门的叙述. 下面我们将结合几个例子对块体金属玻璃的发现给高新技术领域带来的变化予以表述.

4.1 未来战场上的“矛”和“盾”

现代战争是涉及电子、新材料等高新技术的较量. 早在 1995 年, 科学家们就发现, 金属玻璃的一些特殊性能能够明显地提高许多军工产品的性能和安全性. 例如, 用金属玻璃来制造反坦克的动能穿甲弹. 过去, 最有效的穿甲弹是用贫铀合金材料制造的. 在 1990—1991 年的海湾战争中, 以贫铀材料为主制成的导弹、炮弹和穿甲弹, 在战斗中曾大显身手. 但是, 爆炸后的贫铀弹具有放射性, 残留在土壤中对人类健康和生态环境造成了严重危害, 美国和北约部队因此受到国际舆论的普遍谴责. 贫铀弹的有效性在于其极高的密度而具有的动能, 高绝热剪切敏感性和更高的强度. 用含钨的材料做成的弹头虽然也有很高的密度, 但弹头在穿甲的过程中因其会产生蘑菇状的头子而变钝, 这样使得能够穿透的深度大大降低. 而用钨复合块体金属玻璃[图 2(a)及(b)]做成的穿甲弹头可以达到很高的密度, 很高的强度和模量, 从而可以设计具有更大长径比的金属玻璃为

弹芯的穿甲弹,并且可以增加装药量以提高弹体的初速度,具有自锐化效应[图 2(a)],也具有贫铀弹头的高绝热剪切敏感性和更高的强度,以及非常好的弹性,穿深/质量比大,穿甲性能好,优于钨弹,以小弹丸式穿甲有相当威力,成为制造穿甲弹的新材料^[21].超强金属玻璃穿甲弹将替代贫铀弹,在未来战争中将发挥重要作用.图 2(c)给出了用钨弹及钨丝增强的块体非晶基复合材料弹对 4130 装甲钢板进行的打靶试验结果比较,从图中可以看出,当弹速为 1000m/s 及弹的长度/直径比为 6 到 8 时,用金属玻璃基复合材料制成的弹体穿甲效率比钨弹提高 10%—20%.美国军方已计划将块体金属玻璃用于 M1-19 型反坦克导弹上.

研究表明,块体金属玻璃具有独特的力学和机械性能,强度高,韧性和耐磨性明显优于一般金属材料.锆/钛基块体金属玻璃的断裂强度达 2000MPa,远远高于晶态材料.块体金属玻璃适合于制造军事产品在于它具有如下主要性能:非常好的弹性极限和高的屈服强度,高硬度和比强度,非常好的耐腐蚀性能,低的热导,能直接加工成型,既能形成块体又能形成涂层.鉴于上述这些优良特性,块体金属玻璃有望在如下军工产品中获得应用:环保型动能穿甲弹,高性能复合装甲,高耐磨表面硬化和轻量化部件,抗腐蚀部件和电子器件保护套,轻量化和高强度结构部件.

由于块体金属玻璃的声阻抗特性及高弹性特性,这类材料还有可能用作复合装甲的夹层,以配备军方的坦克、战斗机、舰艇或其他装备来提高其防常规武器攻击的能力.美国军方也计划将金属玻璃用于 M-1 主战坦克、BFVS 战斗机、A-10 飞机、导弹等军事武器的制造.

4.2 探索和开发太空的金钢钻

由于金属玻璃的特殊性能,它将在未来的太空探索中发挥独特的作用.例如,美国宇航局在 2001 年发射的起源号宇宙飞船上安装了用 Zr-Al-Ni-Cu 块体金属玻璃制成的太阳风搜集器.当高能粒子撞击金属玻璃盘并进入盘中时,由于金属玻璃中的原子是随机密堆排列,没有晶体结构中存在的通道效应,因而能够有效地截留住高能粒子.金属玻璃搜集器和其他搜集器一起安装在飞船上,当飞船在磁气圈(地磁场外)的外部太阳流中漂浮的时候,撞击在搜集器上的粒子会因其能量的不同而停留在搜集器的不同深度的位置上,待将来飞船返回地面后采用酸腐蚀技术一层层地将捕获的离子释放出来.金

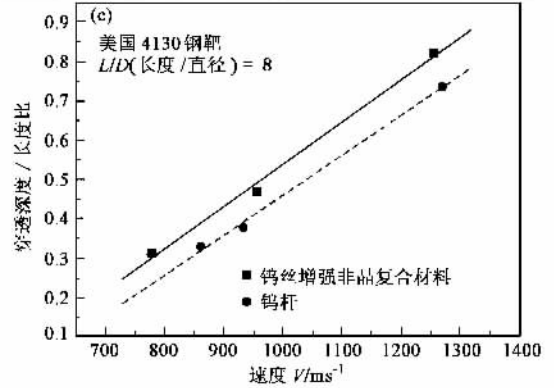
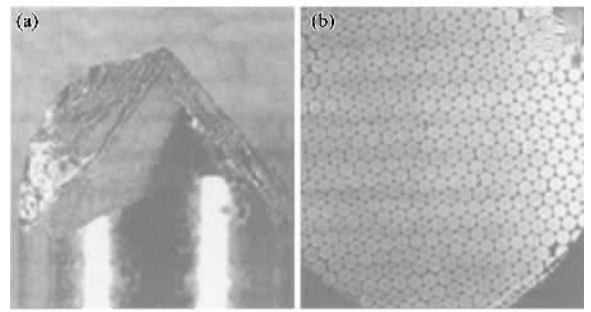


图 2 块体金属玻璃制成的穿甲弹头自锐化形成的箭头状(a)、钨丝增强的金属玻璃复合材料横截面形态(b)和与用钨弹对 4130 钢靶进行打靶试验的结果比较(c)

属玻璃搜集盘用来搜集比太阳风能量高的粒子,以测试更高能的粒子在组成上应是不同于太阳风这一想法,研究太阳外层空间中陨星、彗星、月亮等行星气氛的化学进化.

由于金属玻璃的低摩擦、高强度和增强的抗磨损特性,块体金属玻璃已经被美国宇航局选为下一个火星探测计划中钻探岩石的钻头保护壳材料.不仅如此,他们还计划在未来的一系列空间计划中选用块体金属玻璃.

4.3 高性能的体育用品

打高尔夫球被认为是一种高尚的体育运动,而全世界生产用来击球的球头每年就有数亿美元的产值.球头的能量传递特性是一个主要指标.起初用不锈钢来做能够传递约 60% 的能量给球,其余的能量因球头的形变而被球头吸收,后来改用钛合金能够传递约 70% 的能量给球. Zr 基体系的块体金属玻璃不仅具有高的抗拉强度、好的延展性、高的弹性能、高的冲击断裂性能和高的抗腐蚀性,且有非常好的能量传递特性,用其制成的球头能够传递 99% 的能量到球上.正是由于金属玻璃特殊的回弹与振动吸收性能,以至于不得不规定用 Zr 基金属玻璃制成的高尔夫球头不能用于高尔夫球职业赛.

金属玻璃用于体育用品所能提供的高性能主要

体现在如下几个方面 强度是其他材料的 3 倍 ,抗永久变形能力比普通金属高 2—3 倍 ,硬度近于是不锈钢和钛的两倍 ,弹性是超级金属的 3—4 倍 ,密度介于钛和钢之间 ,优异的固有低频振动阻尼 ,高的耐腐蚀 ,因此 ,金属玻璃也将会在滑雪、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。现在 ,日本和美国开发的这类产品已经商业化。

4.4 过冷液相区与超塑性、精密压铸

传统的薄带状金属玻璃因其过冷液相区太窄 ,难以用来研究金属玻璃在过冷液相区的行为特性。块体金属玻璃的一个重要特性是过冷液相区宽度 ΔT 一般都大于 45K ,一些超过 100K。如果把这些块体金属玻璃在过冷液相区进行塑性变形 ,由于粘性流动可获得各种各样的形状 ,即在过冷液相区可获得理想的牛顿流 ,应用这种超塑性获得的最大的延长率可达 15000% ,图 3(a) 给出的是几个超塑性变形加工的实例。块体金属玻璃在过冷液相区的可塑性就如同面团一样易于形变而用于精确地压制成型 ,而对于晶态的金属或合金材料在要保持最终的材料性能不变的情况下是无法实现的。采用金属玻璃粉末 ,在过冷液相区进行加工 ,密度非常容易超过 90% 或更高 ,形状可多变[图 3(b)] ,是一般材料的粉末冶金技术难以达到的^[22]。块体金属玻璃所具有的这些优异性能和微观上的均匀性使我们有理由相信它能成为一种新型的工程材料 ,如用于制造微电子 - 机械系统等的各种微型部件等。从生产的角度看 ,因具有高应变速率和超塑性特性 ,以及易于控制质量和费用低等优点 ,这就使进行大规模生产和提高生产量成为可能。

4.5 块体金属玻璃磁性材料

因优异软磁性能而成为各种变压器、电感器和传感器的理想铁芯材料的金属玻璃带材 ,正在成为电力、电力电子和电子信息领域不可缺少的重要基础材料 ,其制造技术已经相当成熟 ,但薄带的形状特征也始终限制着其在这一领域的许多应用。1995 年以后 ,日本的井上明久等人进一步开发出多类铁磁性块体金属玻璃^[23,24] ,并用铜模铸造法制备出环形磁芯 ,这些块体金属玻璃在晶化前具有高于 50K 的过冷液相区 ,0.96—1.15T 的高磁饱和的良好的软磁性能 ,1.1—6.4A/m 的低矫顽力以及室温下 1kHz 时高达 7000—25000 的渗透性。由于新型 Fe - 基非晶合金具有低的饱和磁致伸缩 ,使得它们的软磁性能可与传统的 Fe - Si - B 非晶合金相比拟甚至更优。

日本研制出的铁基块体金属玻璃软磁材料的磁

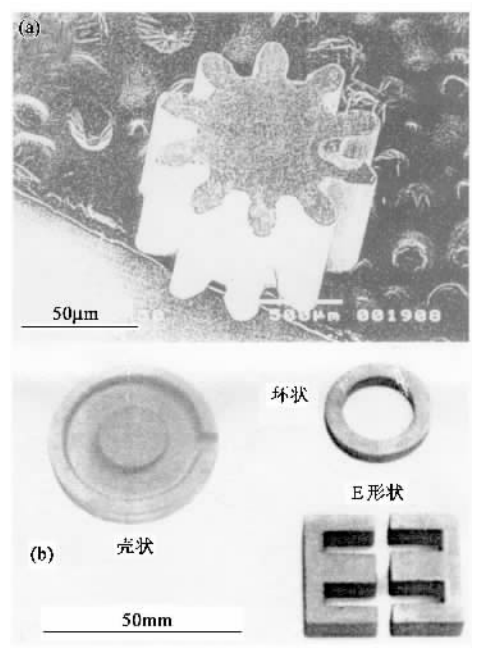


图 3 (a) 用块体金属玻璃在过冷液相区进行超塑性加工形成的微型齿轮 (b) 采用粉末冶金方法在过冷液相区压制不同形状的软磁磁芯

导率比硅钢片材料及传统的晶体结构的磁性材料高 15 倍 ,阿尔卑斯山电器公司准备在 2004 年开始商业化生产。美国洛斯阿拉莫斯国家实验室也已经制备出直径达 10mm 以上的低磁能损耗的大块铁基软磁合金。尽管目前市场上尚未正式推出块体金属软磁产品 ,但很多专家预期 ,块体金属玻璃软磁合金制品将很快应用于快速发展的高新技术领域。

在电子信息领域 ,如计算机、网络、通信和工业自动化等 ,各种电子设备大量应用开关电源 ,目前的发展方向是轻、薄、小和高度集成化 ,所采用的手段是高频电子技术。这就要求其中变压器和电感器的软磁磁芯适用于高频场合。目前常用的高频软磁材料主要是具有高电阻的铁氧体和非晶合金带材。铁氧体因饱和磁感和磁导率低 ,不利于小型化。而非晶合金带材无法制备成异型和微型铁芯(如瓦罐型或 E 型)的场合。具有高饱和磁感、高磁导率、低损耗、易于加工的块体金属玻璃有明显的优势 ,可以直接熔铸或加工成各种复杂结构的微型铁芯 ,然后制成片式或表面安装方式的变压器或电感器 ,应用于笔记本电脑和手机等电子或通信设备中。

在电磁兼容方面 ,数字化和高频化带来的副作用是电磁干扰日益严重 ,预防电磁干扰的重要手段是采用高频电感元件对数字或电源信号进行滤波处理。可饱和电感可以有效地抑制开关管产生的尖峰干扰信号 ,高质量的可饱和电感铁芯通常选用钴基物理

非晶合金卷绕的小磁珠,价格高且难加工.铁基块体金属玻璃软磁合金不仅材料成本低,而且易于加工成小磁珠,因此有望在该领域获得广泛应用.电磁兼容问题已经引起世界各国的高度重视,并纷纷制订强制认证标准.这些举措将会为电磁兼容用软磁材料带来巨大市场.

显而易见,块体金属玻璃软磁合金的应用前景和市场空间十分广阔,首先获得应用的地方是制造计算机开关电源中的可饱和磁芯,电磁干扰吸收元件,平面变压器中的E型磁芯和配电变压器的卷绕式搭接铁芯等.

除了Fe基块体金属玻璃软磁合金以外,人们还合成了Co基和Nd基块体金属玻璃.钕基薄带状金属玻璃是顺磁的^[25,26],而形成块体金属玻璃时则具有硬磁性,当把它加温晶化成晶态时又没有磁性.这种材料很容易实现玻璃态和晶态之间的相互转化,是具有特种用途的功能材料.

4.6 医学与生物

金属玻璃另一个重要的特性是高度的生物兼容性和不会引起过敏,这在医学上用于修复移植和制造外科手术器件是非常有用的.这些应用的例子是医学上用于外科手术的手术刀,人造骨头,用于电磁刺激的体内生物传感材料,人造牙齿.

当然,块体金属玻璃的新用途远不止上面列举的例子,例如,块体金属玻璃在消防、特殊用途的镜面制造、光纤通信、化工等领域都有着重要应用.

5 金属玻璃虽然还不透明,但曙光已显现

由于块体金属玻璃具有独特的性能,在科学及应用上都具有重要意义,具有很大应用潜力.因此国际上引起了广泛的重视,被认为是具有广泛应用前景的新型材料.块体金属玻璃的研究、应用和开发已在国外材料科学界及企业界引起广泛兴趣和重视,成为材料和物理领域的前沿课题之一.如块体金属玻璃材料的研究是日本文部省1998年最大的研究项目;在美国该项研究由于在航空、航天、穿甲武器等领域的巨大应用潜力已得到军事研究机械的重视和大力资助,美陆军2000年批准了一项8000万美元的研究计划,研制用块体金属玻璃材料制造穿甲弹和穿甲炸弹,以代替贫铀弹;欧共体2000年也专门立项,组织欧洲十个重要实验室联合攻关,致力于这类新材料的研究和开发应用工作.相比较,我国在块体金属玻璃方面的工作只能算是起步不久.科

索沃危机及北约导弹袭击我驻南使馆事件对我国国防安全提出新的严峻挑战.现代及未来的战争是高新技术的战争,我国必须加快国防高科技的研究开发工作.另外,在知识经济时代,军工科技的发展与国民经济的发展关系更加紧密,军用技术与民用技术兼容性大大提高.超强金属玻璃的研制将促进这类材料在其他民用领域如飞行器的构件、生物医学移植、精密光学器件甚至体育、娱乐用品上的应用,带来巨大的经济效益.这种项目研制成本低,具有重要防御作用,可以增强国防实力,有重要经济开发价值的项目,适合我国目前国防、经济、科研需求.

如果说钢是第一次现代材料工业革命的基础,是因为在1855年英格兰的贝西墨发明了进行大规模生产钢的酸性转炉炼钢方法,使得钢的价格大幅度的下降而能广泛用于工厂、汽车、铁路、桥梁、高楼大厦的建造.如果说20世纪40年代塑料成为第二次材料工业革命的基础,是因为化学家发明了热塑性塑料,尽管它的强度只有钢的五十分之一,但工厂用一个模子就能生产出许多个同样的部件,这使得塑料产品以绝对的价格优势获得了极为广泛的应用.那么,20世纪末21世纪之初发现与制备的块体金属玻璃其强度是不锈钢或钛的两倍而又具有塑料的可塑性,这种贝西墨生产方式与塑料技术的结合将带来人类生活的新变化.

从凝聚态物理研究上来说,虽然在近几年一些关于玻璃化转变的新模型被提出,但实际上到目前为止科学家们还不能理解玻璃化转变的物理本质,对玻璃化转变的理解如同人们对超导转变机制的理解一样是本世纪最具挑战性的问题之一^[14,27,28].对这一问题理解的重要意义之一在于人们能够实现凝聚态物质的状态转变的控制,非常容易地制备出具有新异性能的新材料.

参 考 文 献

- [1] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Mater. Trans. JIM, 1991, 31: 425
- [2] Peker A, Johnson W L. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 2342
- [3] Turnbull D. Contemp. Phys., 1969, 10: 473
- [4] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: John Wiley & Sons, 1983
- [5] Elliott S R. Physics of Amorphous Materials. England: Longman Scientific & Technical, 1990
- [6] Duwez P, Willens R H, Klement W Jr. J. Appl. Phys., 1960, 31: 1136
- [7] Luborsky F E. Amorphous Metallic Alloys. London: Butterworths, 1983

- [8] Drehman A J , Greer A L. *Acta Metall.* , 1984 32 323
- [9] Inoue A , Ohtera K , Kita K *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1988 , 27 12248
- [10] Inoue A , Zhang T , Masumoto T. *Mater. Trans. JIM* , 1989 30 965
- [11] Inoue A , Zhang T , Masumoto T. *Mater. Trans. JIM* , 1990 31 177
- [12] Inoue A. *Mater. Sci. Forum* , 1995 , 179/191 691
- [13] Masumoto T. *Mater. Sci. Eng.* , 1994 , A179/A180 8
- [14] Debenedetti P G , Stillinger F H. *Nature* , 2001 410 259
- [15] 汪卫华 , 王文魁. *物理* , 1998 27 398 [Wang W H , Wang W K. *Wul*(Physics) , 1998 27 398(in Chinese)]
- [16] Lamparter P , Spert W , Steeb S Bletry J. *Z. Naturforsch.* , 1982 , 37a :1223
- [17] Inoue A. *Mater. Trans. JIM* , 1995 36 866
- [18] 何圣静 , 高莉如. *非晶态材料及其应用*. 北京 : 机械工业出版社 , 1987 [He S J , Gao L R. *Amorphous Materials and Applications*. Beijing : Chinese Machine Press , 1987(in Chinese)]
- [19] 赵英俊 , 杨克冲 , 杨叔子. *非晶态合金传感器技术与应用*. 武汉 : 华中理工大学出版社 , 1998. [Zhao Y J , Yang K C , Yang S Z. *Transducer Technologies and Applications of Amorphous Alloys*. Wuhan : Huazhong Polytechnic University Press , 1998. 3(in Chinese)]
- [20] Greer A L. *Science* , 1995 267 :1947
- [21] Conner R D , Dandliker R B , Scruggs V *et al.* , *Inter. J. Impact Eng.* , 2000 24 435
- [22] Yagi M , Endo I , Otsuka I *et al.* *Mag. Mag. Mater.* , 2000 215/216 284
- [23] Inoue A , Gook J S. *Mater. Trans. JIM* , 1995 36 :1282
- [24] Inoue A , Makino A , Mizushima T. *J. Mag. Mag. Mater.* , 2000 , 215/216 284
- [25] Inoue A , Zhang T , Zhang W *et al.* *Mater. Trans. JIM* , 1996 37 : 99
- [26] Wei B C , Wang W H , Pan M X *et al.* *Phys. Rev. B* , 2001 64 : 12406
- [27] Anderson P W. *Science* , 1995 267 :1615
- [28] Torquato S. *Nature* , 2000 405 521

·前沿和动态·

量子计算机硬件设计取得进展

具有自旋角动量的粒子的行为就像微小的磁棒 , 可在外磁场作用下取向 . 传统的电子器件如晶体管只应用了电子的电荷进行工作 . 物理学家们相信 , 开发粒子如电子和原子核的自旋 , 可发展出高效率的“自旋电子学系统” .

目前 , 斯梅特 (Smet) 和他的同事们已将这种器件的研究向前推进了一步 . 他们发现在砷化镓半导体中 , 电子和原子核的自旋可由门电压予以控制 . 这就与传统的晶体管中门电极控制半导体中电子的流动类似 . 该研究组先以强磁场将所有电子的自旋取向 , 再将整个装置降温到 20mK .

通过调整磁场与门电压 , 斯梅特和他的同事们发现他们可在半导体内将电子的自旋传递给原子核 . 更为重要的是原子核的自旋变化是可逆且可重复的 . 这意味着他们可被用来存储信息 .

按德国研究组的工作 , 这种现象也是一种研究电子与原子核中的自旋相互作用的新探针 . 他们在实验中发现 , 翻转一个电子的自旋所需的能量比翻转一个原子核的自旋所需的能量要多得多 . 而当出现特殊的电子数目时 (这可由门电压予以控制) 这些电子协同翻转原子核自旋所用的能量要少于一个单独的电子翻转一个原子核自旋所需的能量 . 为了保持动量守恒 , 该效应有一反作用在电子上 , 从而改变流过半导体中的电流 . 这意味着原子核自旋的状态可通过测量半导体的电阻予以标定 .

斯梅特说 : “ 总而言之 , 我们发展了一种测量电子与原子核间自旋相互作用强度的纯粹电的测量方法 . 对这种相互作用更好的理解 , 是发展借助于移动电子控制核自旋的新方法的先决条件 . ”

这种信息作为量子态存储的思想可用于建造特别具有挑战性的超高效率量子计算机 . 斯梅特强调 , 也许要过数十年才会知道它是否确实可行 . 但发展的这种探测电与原子核自旋之间相互作用的探针技术 , 为实现该目标打下了基础 .

参 考 文 献

- [1] Katie P. *Physics Web* 2002 , 1 :16([http //physicsweb. org](http://physicsweb.org))
- [2] SMET J H , Deutschmann R A , Ertl F *et al.* *Nature* 2002 415 281

(湖南大学材料科学与工程学院 谢 中)