

专 论

神奇的金属玻璃

丁大伟 汪卫华 (中国科学院物理研究所 北京 100190)

一根直径 4 毫米粗的合金丝竟可以悬吊起 3 吨的重物;这种合金浸在强酸、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能像液体那样流动。这就是金属玻璃,一种神奇的新材料。

一、金属玻璃的概念

金属玻璃(又称非晶合金)及其复合材料是采用现代冶金技术合成的一种比普通金属强度高得多,且具有高弹性低模量等特性的新型合金材料。金属玻璃中的“金属”,是指这种新型合金材料是由金属原材料熔炼而成;“玻璃”不是普通意义上我们日常生活中常见的“玻璃”,而是指这种新材料的结构是一种玻璃态结构。

从理论上讲,玻璃是一种在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。而快速凝固阻止晶体的形成,使原子来不及恢复到通常的晶格结构固定下来,原子处于随机无序的排列状态,在微观结构上更像是非常黏稠的液体,这就是金属玻璃(又叫非晶态合金)。

人们日常常见的材料如塑料、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,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一般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。比如铜基金属玻璃就是以铜为主要成分,再加上金属锆,铝,钛,用现代冶金工艺合成的玻璃。金属玻璃由于其独特的无序结构,兼有一般金属和玻璃的特性,因而具有很多优异的力学、

物理和化学性能。

二、金属玻璃的发展

金属玻璃首先是在 20 世纪 60 年代由加利福尼亚理工学院的杜威兹等人开发成功的。他们采用一种快速凝固工艺,把合金熔体以每秒一百万度的速率快速冷却的方法(急冷法)制得 Au-Si 金属玻璃。即将高温合金熔液喷射到高速旋转的冷却铜辊上,使熔体快速冷却,以致金属熔体中原子的无序结构来不及重排,从而得到金属玻璃。在这之后,人们得到了很多不同体系和种类的金属玻璃,积累了该材料在科学和工程方面的大量数据,并在不少领域得到应用。现在这种急冷法技术已被用于大规模生产金属玻璃薄带,目前我国已达年产数万吨的生产能力。主要用于变压器芯体和传感器材料。

但是,这种方法需要每秒一百万度的冷却速率,而且形成的金属玻璃只能是很薄的带或细丝状,因而大大限制了这类材料的应用。后来发展起来的机械合金化、固相反应等制备金属玻璃的新方法虽有利于人们对金属玻璃形成机制的理解,但也没有根本解决这一难题。几十年来寻求具有很强非晶形成能力的大块状金属玻璃一直是非晶物理领域科学家们追求的目标。

20 世纪 90 年代以来,日本东北大学金属材料研究所井上明久等人开始系统研究一系列多组元合金族的玻璃形成能力。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,锆系等具有很强非晶形成能力的大块金属玻璃体系。加州理工学院约翰逊等人发现了迄今为止非晶形成能力最好的锆基金属玻璃系,其形成能力接近传统氧化物玻璃,稳定性高。它们呈直径最大达十多厘米的棒、条状,重达 20 多公斤,获得玻璃态所需的冷却速率低到每秒 1 度左右。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、铜模浇铸和吸注法就能够制备出块体金属玻璃。近年来,国内外很多研究组参与新型金属玻璃材料的开发。比如中科院物理所研制成功一系列具有功能特性的新型稀土基金属玻璃,金属塑料和具有一定塑性的高强度金属玻璃。

三、金属玻璃的性质及其应用

金属玻璃材料由常用金属元素组成,从颜色和外形看与普通金属材料没有什么不同。但与普通晶态金属材料相比,由于其独特的无序结构,兼有一般金属和玻璃的特性,因而具有很多优异的力学、物理和化学性能,具有广泛的应用前景,这正是金属玻璃的神奇之处。

在力学性质方面,合金的力学性能指标中最重要的是强度和塑性。新型大块非晶合金的抗张强度要大于同类晶态合金。如Mg基非晶合金的抗张强度在室温下高达600 MPa,大大超过抗张强度最大的晶态Mg基合金。Zr基大块非晶的显微硬度为6 GPa,其强度已接近工程陶瓷材料。由于大块非晶中不存在晶体中的滑移,在高温下具有很大的粘滞流动(viscous flow),可发生塑性应变。利用这个特性,金属玻璃非晶合金在过冷液区拉伸形变超过15 000%,这类非晶合金还可在其过冷液区像玻璃一样,被吹制成具有很好表面光泽的非晶合金球,加工成具有很好表面光泽的微型齿轮,这是一般超塑性晶态合金无法实现的。具有低温热塑性的非晶合金也称金属塑料既有类似塑料的热塑性、稳定性和形成能力,又有金属合金优良的力学和导电性能。可在较低的温度下(如在开水中)进行成型、弯曲、拉伸和复印等形变;当温度回到室温又能恢复合金所具有的优良的力学和导电性能。这种兼有金属和塑料某些特性的合金的发现为金属合金的加工提供新的思路,在纳米、微米加工和模印等领域也有潜在应用价值。另外大块非晶还具有耐磨,抗疲劳,抗腐蚀等性质。最近,Ti基大块非晶合金被制备出来,这种轻型、高弹性、抗辐照、高强度的非晶合金在航天领域有很大的应用前景。

金属玻璃是亚稳液态结构的固态金属,在电导方面表现为金属性,但有很高的电阻值,而且电阻与温度的关系与普通合金不同。Fe-TM-B(TM为过渡族金属)大块非晶不但具有高强度,抗腐蚀性,还有优良的软磁性能。通过碳掺杂及晶化的方法可由大块非晶合金得到大块纳米晶材料,这些纳米晶材料表现出优良的力学性质,硬、软磁性及高催化性能。

从以上大块非晶合金的性能不难看出这种新材料的工业应用潜力及前景。

金属玻璃有非常高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。

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,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一层的将捕获的粒子释放出来。金属玻璃搜集盘用来搜集比太阳风能量高的粒子,以验证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。

四、金属玻璃的研究展望

正因为金属玻璃有如此多的神奇性能,使得金属玻璃的应用和开发已在国际材料科学界及企业界引起广泛兴趣和重视,成为材料和物理科学领域的前沿课题之一,金属玻璃的研究这些年也取得了很大的进展。

中国科学院物理研究所非晶材料和物理研究组一直在从事高性能金属玻璃的设计、内部结构及性能表征方面的研究工作。通过近十几年的研究,该组发展了通过调控非晶材料弹性模量来控制非晶合金性能和形成的弹性模量判据;发现了兼有金属和塑料重要特性的非晶合金材料——金属塑料;在根

据弹性模量判据探索新型稀土非晶材料方面也取得了一些优秀的成果。2011 年 1 月 14 日,在国家科学技术奖励大会上,中国科学院物理研究所非晶材料和物理研究组独立完成的“非晶合金形成机理研究及新型稀土基块体非晶合金研制”项目荣获 2010 年度国家自然科学二等奖。

虽然现在对金属玻璃的研究已经广泛开展起来,并且取得了一些可喜成果,但与已基本成熟的晶态物理相比,它仍处在发展初期。不论是基础理论,还是微观结构、宏观性能及新材料探索方面,还都有大量的问题有待解决。

金属玻璃领域目前的重要研究方向和要解决的关键科学问题是:

(1) 材料科学问题:非晶形成能力及非晶合金的成分设计

非晶形成能力涉及熔体自身抑制结晶的基本科学问题。目前人们希望由非晶态合金无序结构中有序结构的特征和表征出发,从原子、热力学及动力学层次上建立合金成分与有序结构的特征关系,建立有效判据,确定非晶态合金的最佳成分区间,建立合金设计方法。进而获得高性能新材料,真正实现材料的成分和性能设计。

(2) 非晶合金的结构及结构模型

非晶固体由于其原子结构混乱无序,是非常复杂的体系,至今还没有完善的非晶结构模型,这制约了对非晶性能特征的深入认识。另外,处于高度无序的结构亚稳态的非晶态固体为何能稳定存在?其优越的物理性能与内部原子高度无序相关性?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。这些问题的解开将给玻璃新材料之梦插上飞翔的翅膀。

(3) 非晶态合金的形变机理

独特的原子结构使得非晶态合金具有不同于传统结晶材料的形变与断裂特征。对非晶态合金的强度理论、形变机制、断裂机制和提高强韧性等关键问题进行研究,是认识影响非晶态合金的强度、形变机制、延韧性的主要因素和提高强韧性的关键。建立

超强非晶态合金的成分—结构—力性关系,在原子尺寸量级、纳米级、微米级等不同层次上实现非晶态合金原子团簇结构和微观组织的控制。

(4) 玻璃的脆性断裂问题

玻璃的应用则和其脆性断裂行为密切相关。玻璃的断裂现象是一个非常古老的话题,人类很早就已经开始关注玻璃的断裂行为。事实上,利用断裂过程来制造最原始的工具是人类文明开始发展的一个重要标志。过去手工业者在制造陶釉制品的过程中在其表面镶嵌入大量的裂纹来装饰其成品,这是裂纹最初的应用。随着工业发展,在工程领域人们开始关注玻璃的断裂行为。由于工程结构材料往往出现裂纹形成并扩展从而导致灾难性断裂,因此人们开始对玻璃的变形及断裂行为有了一些经验的积累。除此而外,在地质的演变过程中也常常出现脆性断裂,如,矿物开裂、地震等。随着近代新材料的诞生,如,高强度金属、陶瓷、玻璃、高分子材料及复合材料等,对新材料断裂行为的研究也逐步深入。然而,虽然随着工程应用对断裂行为的研究产生了迫切的需要,但是早期的研究局限于对现象的观察及信息的积累,以及对实际问题的解决,因此对科学理论的研究相对欠缺。直到 20 世纪 20 年代,Griffith 提出了断裂过程中的能量平衡概念,以玻璃为代表的脆性材料的断裂才引起研究者的关注。以此为基础,玻璃断裂行为研究逐渐发展成为一个科学问题。

这些新的课题同时也带来新的希望,展示金属玻璃的广阔前景。目前,新型大块非晶合金正从实验室走向应用。美国加州理工学院工程材料实验室,日本东北大学金属材料所,德国德累斯顿材料研究所等单位已成立大块非晶合金的开发应用公司致力于这方面的工作。高强度的金属玻璃已被应用于滑雪板、网球拍、自行车、潜水装置等体育装备上;磁敏感的金属玻璃也用于书、光盘的防盗标签……不久的将来,金属玻璃制成的手表表壳、手提电脑和手机外壳,金属玻璃首饰可能成为时尚风向标。对这些新材料的基础研究也会增加人们对晶体的形核、熔体固化到磁性、热力学等领域的知识积累。有理由相信对金属玻璃的深入研究,会有更广阔的前景。