

玻璃家族的新成员——金属玻璃

吴渊[†] 刘雄军 吕昭平

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室 北京 100083)

2022-10-08 收到

[†] email: wuyuan@ustb.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20221003

A new member of the glass family——metallic glass

WU Yuan[†] LIU Xiong-Jun LU Zhao-Ping

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology
Beijing, Beijing 100083, China)

摘要 金属玻璃由金属键构成但又具有玻璃材料长程无序的原子排列, 因其具有的独特结构和性能特点, 激发了科学家们广泛的研究兴趣, 也带动了非晶态物理和材料科学的蓬勃发展。以“国际玻璃年”为契机, 文章简要介绍了金属玻璃的发现和性能特点、结构特点以及应用前景, 并对金属玻璃研究存在的挑战进行了探讨。

关键词 金属玻璃, 性能, 结构—性能关联

Abstract Metallic glasses are formed by metallic bonds but have long-range disordered atomic packing, which endows them unique structures and properties. This has stimulated intensive research interest and the vigorous development of amorphous physics and materials science. On the occasion of the International Year of Glass, we briefly review the discovery and development of metallic glass, and its properties, structure and applications. The scientific challenges awaiting research will also be addressed.

Keywords metallic glasses, properties, structure—performance relationship

1 金属玻璃的发现和性能

玻璃材料如氧化物玻璃由于其共价键有方向性和饱和性, 不易规则排列, 不能形成长程有序结构, 因而容易形成无序的玻璃态结构。而金属材料由于其金属键无方向性等特征, 极易发生结晶形成简单的晶体结构, 如体心立方(BCC)、面心立方(FCC)或密堆六方(HCP)等, 因此曾被认为不能制得非晶态的金属合金。直到1960年, 美国加州理工学院的Duwez将完全融化的Au-Si二元合金喷射至冷的金属表面制得了几十微米厚度的非晶合金薄带, 并将其整理成一篇很短的文章“Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon

Alloys”发表在*Nature*上^[1]。从此之后, 人们才逐渐认识到这类新型的金属材料。非晶态合金是由熔融的液体经过快速冷却后, 发生“玻璃化转变”所形成的非晶态固体, 也被称为“金属玻璃”(metallic glass)。

早期的非晶合金都是通过提高冷却速度, 譬如铜辊快冷或熔体快淬得到金属玻璃薄带或丝材。但提高合金液体冷却速度的能力受到设备开发和样品尺寸的限制, 随着试样尺寸的变大, 试样芯部的冷却速度会大幅下降, 因而无法获得块体金属玻璃(通常认为三维尺寸在1 mm以上)。在20世纪80年代初, Turnbull和他的学生Kui等用B₂O₃对Pd基合金进行了净化处理, 以消除合金熔体中的非均匀形核抑制结晶, 通过优化合金成分成功

制备出了厘米级的Pd-Ni-P以及Pt-Ni-P系金属玻璃^[2]。块体Pd基金属玻璃虽然成本高昂多用于非晶物理的基础研究,但是该发现证明了通过改变合金成分可以在不提高冷却速度的条件下获得较大尺寸的金属玻璃。终于在20世纪80年代末,块体金属玻璃领域迎来了两位大师:美国加州理工学院的Johnson教授和日本东北大学的Inoue教授。他们改变了过去从工艺条件方面提高冷却速度来获得非晶结构的方法和思路,从合金成分设计的角度出发,通过多组元混合来提高合金系统本身的复杂性和粘度,也即提高合金的玻璃形成能力(glass forming ability, GFA),从而可以在较低冷速的条件下制备得到直径超过1 mm,甚至达到10 mm的块体金属玻璃,开发出Zr-Ti-Cu-Ni-Be, La-Al-Ni-Cu, Mg-Y-Ni-Cu, Zr-Al-Ni-Cu等新型块体金属玻璃体系^[3-8]。

此后,通过合金设计获得具有更大GFA的合金体系,从而在更低的冷却速度下获得更大尺寸的金属玻璃成为了研究的重要目标之一。人们也总结提出了进行合金设计的多种准则和判据。Inoue课题组通过大量研究多种具备较大非晶形成能力的非晶合金体系,提出了著名的Inoue非晶形成能力三原则判据^[9]:(1)由三个或三个以上的元素组成合金系;(2)组成合金体系的组元之间有较大的原子尺寸差,其中主要组成元素之间的原子尺寸差应大于12%;(3)主要组成元素之间的混合热应为负值。根据金属玻璃的物理性能和温度特征等一系列物理参数,科学家们也提出了一些简单的非晶形成判据。

(1)约化玻璃转变温度 T_{rg}

$$T_{rg} = T_g/T_l, \quad (1)$$

其中 T_g 为玻璃转变温度, T_l 为液相线温度。这个准则是基于Turnbull的非平衡凝固理论提出的,即处于熔点的熔体是内平衡的,当冷却到熔点以下,就存在结晶驱动力,驱动力的大小随过冷度的大小而变^[10]。根据这个判据, T_{rg} 值越大,表示合金的玻璃形成能力越强。这个判据在90年代被广泛使用,并在许多合金中得到了验证。但是,随着越来越多的金属玻璃体系被开发出来,研究

者们逐渐发现在一些复杂的金属玻璃系中, T_{rg} 参数存在较大的偏差,不能很好地表征合金的GFA。

(2)过冷液相区 ΔT_x

$$\Delta T_x = T_x - T_g, \quad (2)$$

其中 T_x 为晶化开始温度。1990年,Inoue等人^[11]基于稳定的过冷液相区能抑制晶化的考虑,首次提出了过冷液相区判据。根据这个判据, ΔT_x 值越大,合金的过冷液相区稳定性越高,其GFA越大。虽然这个判据在Pd₄₀Ni_{40-x}Cu_xP₂₀(0 ≤ x ≤ 20)等合金系中表现出了良好的玻璃表征能力,在一定程度上弥补了约化玻璃转变温度判据上的不足,但是在Zr-Ti-Cu-Ni-Be等合金系中却出现偏差。

(3) γ 参数

由于金属玻璃的形成是一个复杂的过程,以前的约化玻璃转变温度判据和过冷液相区判据都还存在不足。因此,吕昭平等人^[12]在前人工作的基础上,提出了新的 γ 参数GFA判据:

$$\gamma = T_x/(T_g + T_l). \quad (3)$$

根据这个判据,对于 γ 值在0.35—0.5之间的合金系都可以形成块体金属玻璃。 γ 参数判据是在统计大量以前工作的基础上提出的,并且又在Pd-Si, Ce-Ni-Cu-Al, Fe-Y-(Zr, Co)-(Mn, Mo, Ni)-Nb-B, Ca-Mg-Zn, Cu-Zr-Al-Ag, Ni-Zr-Ti-Si, Ti-Cu-Ni-Sn-Be-Zr和Mg-Cu-Gd等各种金属玻璃体系中得到了证实^[13]。

根据这些参数,可以更好地探索设计出具有更高玻璃形成能力的合金成分,目前开发出的块体金属玻璃合金体系已经比较丰富,但设计出具有更高玻璃形成能力,能够更易做出更大尺寸的合金体系依然是人们追求的目标之一。

2 金属玻璃独特的性能特点

由于金属玻璃具有独特的无序原子结构,与传统晶态合金材料相比,金属玻璃在多方面具有独特的性能特点。

(1)优异的力学性能。金属玻璃普遍具有高强、高硬、高断裂韧性的特点。迄今为止,块体金属材料强度的最高纪录是Co-Fe-Ta-B块体金属

玻璃的压缩强度 5185 MPa^[14]，最高的断裂韧性是 Pd 基金属玻璃的 200 MPa·m^{1/2} [15]。此外，金属玻璃不仅在断裂过程中具有自锐的特征，而且在高速载荷作用下的动态变形过程中，其断裂韧性会随着应变速率的增加而增大，是目前发现的最为优异的穿甲弹弹芯材料之一。这些优异的力学性能使得金属玻璃在结构材料方面展现了诱人的应用前景，目前，采用金属玻璃制备的微齿轮和折叠手机铰链等高精度产品已经逐步在高端 3C 电子产品上得到推广应用。

(2)大弹性极限。非晶合金的最大弹性应变变量可达 2.2%，而传统晶体材料的弹性极限通常小于 0.5%，因此非晶合金具有更高的弹性比功，例如 Zr 基大块非晶合金的弹性比功为 19 mJ/m²，比弹性最好的弹簧钢的弹性比功(2.24 mJ/m²)高出约 9 倍^[16]。

(3)过冷液相区的超塑性。金属玻璃在过冷液相区内表现出粘性流动行为，呈现出超塑性变形的特征，有些合金成分的延伸率甚至大于 15000%^[17]。利用超塑性，金属玻璃可以在此温度区间内被精确地压制成型，实现近净成型，因此也被广泛应用于各种精密零部件的生产。

(4)优异的软磁性能。由于磁性近邻交换相互作用，金属玻璃表现出宏观上的铁磁性。此外，结构上的各向同性使其具有较小的各向异性，这也是它具有优异软磁性能的重要原因之一。在众多软磁性能中，目前学者主要集中于铁基金属玻璃的高饱和磁感应强度 B_s 、低矫顽力 H_c 、高磁导率 μ_c 以及低损耗的研究。

(5)优异的耐腐蚀性能。耐腐蚀性是工程结构材料的重要评价指标之一。金属玻璃中不存在晶态材料中易腐蚀的晶界、相界等晶体缺陷，同时成分均匀，可以大量包含易形成稳定钝化膜的元素。此外，金属玻璃硬度高，钝化膜结合力强，不易发生剥落分离。因此，自从金属玻璃问世以来，它所具有的优异耐蚀性被人们广泛关注。

(6)优异的抗辐照性能。随着碳达峰、碳中和战略的提出，核能的应用获得了更加广泛的关注，这进一步增加了对具有优异抗辐照性能材料的需

求。不同于传统晶体材料在辐照条件下会出现离位损伤，金属玻璃所具有的独特的拓扑无序结构，使其具有优异的抗辐照性能。其中，铁基金属玻璃同时具有高强度、高硬度、高耐蚀、较高的玻璃化转变温度和热稳定性、低活性等性能特点，且制备成本低廉，制备条件相对宽松，因而在核电领域具有广泛的应用前景。

(7)优异的电催化性能。金属玻璃可以作为通过脱合金制备电催化材料的前驱体，具有多方面的优势：(i)简单结构有利于合成具有均匀孔结构的纳米多孔金属；(ii)多组元组成的前驱体，成分范围宽，组元可调，便于通过合金化策略实现孔结构调控；(iii)前驱体本身具备优良的柔韧性，可以结合适当的脱合金工艺实现柔性自支撑电极的制备。通过对前驱体成分进行调控，可以实现二元乃至多组元的纳米多孔金属材料的合成，兼具结构稳定性与催化活性。

就像一个硬币的两面一样，金属玻璃长程无序的原子排列带来了独特的性能特点，也带来了一些关键的挑战，譬如如何对它的三维结构进行描述，如何建立定量的结构—性能关联，如何克服室温脆性的问题等。

3 金属玻璃独特的结构特点：无序中蕴含有序、均匀中蕴含不均匀

晶态金属材料的原子排列具有旋转对称和平移对称，因而可以采用单胞代表材料的结构，而且位错理论、孪晶变形理论等经过很多年的发展，使得人们对其结构—性能关联理解得相对比较清晰。由于金属玻璃的原子排列不具有晶态金属材料的长程有序对称结构，无法像晶态合金那样通过点阵类型和点阵常数就确定出所有原子的位置，更无法用一个单胞代表材料的结构。因此其三维结构始终是金属玻璃的研究热点和难点。到目前为止，金属玻璃结构的精确实验测定还存在着局限性，常用的研究方法如 X 射线衍射技术、高分辨透射电子显微镜、小角散射技术等还无法精确测定原子的三维空间排列，仍然需要借助先进的

计算模拟方法，例如基于密度泛函理论的第一性原理计算、分子动力学模拟等。

采用什么样的结构模型来描述无序结构特征，是理解金属玻璃的重要问题。科学家们相继提出了多种结构模型，例如微晶模型、硬球无规密堆模型、连续无规网络模型、有效密堆团簇模型等^[18-24]。国际著名材料学者马恩教授根据 Miracle 教授等人的有效密堆积团簇模型提出了准等同团簇密堆模型。通过结合同步辐射技术和计算模拟方法，成功获得了过渡族金属—类金属合金系、过渡族金属—过渡族金属合金系和金属—过渡族金属合金系($Al_{75}Ni_{25}$, $Al_{25}Zr_{75}$)的原子构型，基于实验和计算的模型结果认为构成金属玻璃的基本单元是各种各样的沃罗努瓦(Voronoi)多面体形成的团簇，其中以二十面体团簇或者类二十面体团簇占主导，这些团簇以共点、共面，或者共边的方式连接成类二十面体堆积的结构，形成了非晶合金的中程序(图1)^[25, 26]。

刘雄军等人通过对金属玻璃双体分布函数

(PDF)的统计分析，发现了金属玻璃原子排列的共性规律^[27]：球周期(SPO)与局部平移对称性(LTS)相结合的原子堆垛特征，即金属玻璃原子堆垛是在球周期对称分布上叠加中程尺度上的一维平移对称分布。因而，金属玻璃的原子排列具有长程无序而中短程有序的特征，在三维宏观上表现出均匀的各向同性，但存在局域不均匀性，有些区域排列紧密，而有些区域排列疏松，这些不均匀性会显著影响金属玻璃的变形行为和力学性能，甚至被称作金属玻璃的“灵魂”。

4 金属玻璃丰富的动力学弛豫行为

虽然对于金属玻璃的三维原子结构研究还存在困难，其量化的结构—性能关系建立还有待努力，但通过统计物理学和动力学的研究方法能够为探索金属玻璃奇妙的内在结构和行为特征提供一条有效的途径。例如，对金属玻璃弛豫行为的研究是揭示非晶结构特征和理解力学响应机制

的重要手段。研究表明，金属玻璃及过冷液体中的主要弛豫模式有 α 、 β 和快 β 三种^[28, 29]，如图2所示。 α 弛豫是体系多数粒子大尺度的运动，主要存在于过冷液体中。经过玻璃转变， α 弛豫或者大规模粒子的平移运动在非晶态被冻结，所以 α 弛豫的冻结或解冻对应于玻璃转变。 β 弛豫是由于非晶结构的非均匀性受到热激活作用的影响，在非晶固态中没有被完全冻结住的纳米区域内发生的原子运动。目前的研究结果更倾向于 α 弛豫是由很多 β 弛豫过程自组织而成的。非晶合金中 β 弛豫的发现为研究非晶合金中流变结构起源、形变和玻璃转变的关系提供了重要的基础和切入点。 β 弛豫可以反映金属玻璃中结构不均匀性的大致分布和激活能等信息。 β 弛豫的激活能与金

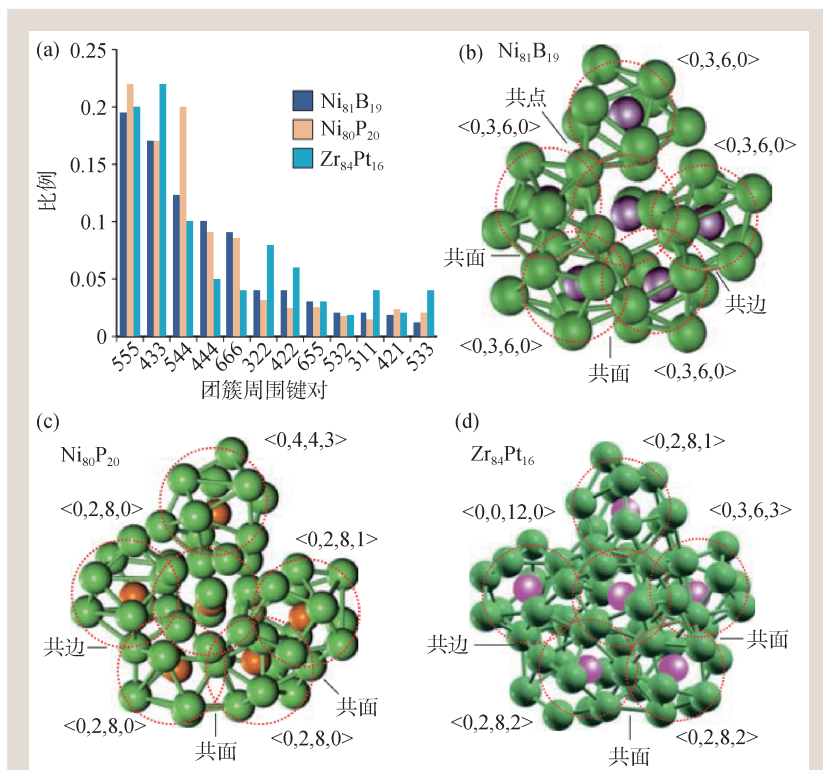


图1 典型非晶成分的准团簇密堆模型^[25] (a) 近邻团簇分析结果表明，非晶中符合二十面体有序特征的555类型键对占主导；(b)–(d) Ni₈₁B₁₉, Ni₈₀P₂₀, Zr₈₄Pt₁₆金属玻璃的团簇连接模型

属玻璃中的基本变形单元剪切转变区(STZ)的激活能高度一致,表明金属玻璃中的 β 弛豫和其力学性能有密切关系。

通过进一步分析La系等体系的金属玻璃在不同温度和频率下的弛豫波谱,可以在更低的温度条件下观察到 α 和 β 以外的弛豫峰,即快 β 弛豫(图2中的 β')^[28]。它与金属玻璃中的局部重排紧密相关,可以更清楚地揭示金属玻璃中复杂的动力学行为和塑性的起源。通过激活金属玻璃中的快 β 弛豫行为,可以促进多重剪切带的形成,从而澄清了某些金属玻璃体系在不同温度下出现韧-脆转变的原子机制。最近,通过结合广泛的动力学实验与计算机模拟,人们发现快 β 弛豫的激活能和高温液体动力学的激活能保持一致,说明金属玻璃中存在继承了高温液体动力学行为的类液体原子。这些类液体原子并没有被冻结,他们在室温下仍然可以快速地扩散,有效粘度只有10 Pa·s,比金属玻璃通常的粘度低了至少6个数量级^[30]。这一发现突破了玻璃的传统微观图像,即玻璃态其实是一种部分为固态、部分为类液态的奇异状态。

事实上,在玻璃转变温度点以下的温区,金属玻璃的自由表面仍处于类液体状态。这是由于在金属玻璃的自由表面处,原子受到来自周围邻近原子的“动力学限制”比体内弱,使其表面原子扩散速率约比体内原子快 10^5 倍以上。这种高的表面动力学效应会导致在低于玻璃转变温度时金属玻璃的表面也可以很快晶化,其表面晶化速度是块体中的100多倍^[31]。汪卫华等采用在低于 T_g 的温度长时间等温退火方法,在 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 金属玻璃表面上实现了大面积、大晶格周期、类超晶格调制结构的稳定生长。这种方法的生长条件简单且无需衬底辅助,极大地简化了超晶格的制备工艺,降低了制造成本。因此,金属玻璃的这种类液体的表面特性对于低维材料的开发和应用至关重要。此外,金属玻璃高的表面动力学效应还意味着金属玻璃可以拥有比传统合金更优异的连接性能和更快的连接速度。马将等人证实利用金属玻璃独特的表面动力学特性,可以通过超声波将小尺寸金属玻璃焊接获得大尺寸金属玻

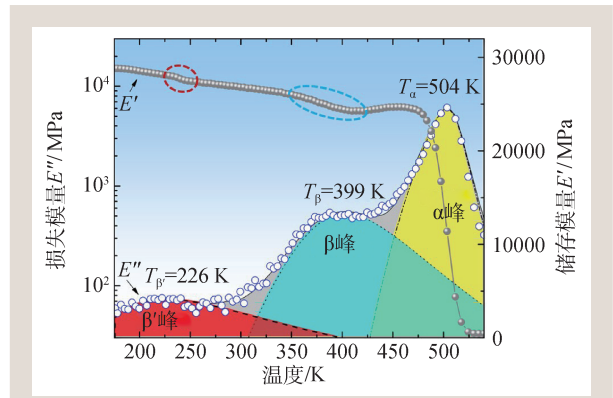


图2 金属玻璃中发现的三种弛豫行为^[28]

璃^[32, 33]。这种方法仅激活金属玻璃表面的类液体特性就可以使其焊接,实现了多种体系金属玻璃尤其一些GFA较差体系的超声制造以制备块体金属玻璃。

5 金属玻璃局域化的变形机制特点

金属玻璃的变形机制不同于氧化物玻璃和晶态金属。氧化物玻璃的塑性变形伴随着共价键断开和宏观断裂,晶态金属通过位错和孪晶可以产生宏观均匀塑性和加工硬化,金属玻璃虽会发生塑性变形但高度局域化。学者们对金属玻璃的变形机制做了大量的研究,从非晶独特的结构特征出发提出了多种微观模型来解释金属玻璃的变形机制。Spaepen提出了以单原子跃迁为基础的“自由体积涨落”模型^[34],此模型建立在Cohen和Turnbull的理想硬球熔体的原子扩散的理论基础上,认为原子从一个位置扩散至另一个位置周围需要有足够的空间,显然这种过程容易在金属玻璃中原子排列较松散的地方进行。虽然在非均匀变形中,单个原子的跃迁对宏观剪切变形的贡献很小,但自由体积模型还是提供了一个描述金属玻璃塑性变形的相对完整且简单实用的理论体系。Argon等提出了以原子团簇协作剪切运动为基础的“剪切转变区”模型^[35],该模型描述的是局部塑性或者滞弹性原子团簇重排产生的流变,基本的变形单元被认为是原子团簇或原子集团,而不是单一原子或自由体积。局部的塑性流变,会引起周围材料的局部变形,从而引发更多的剪切形

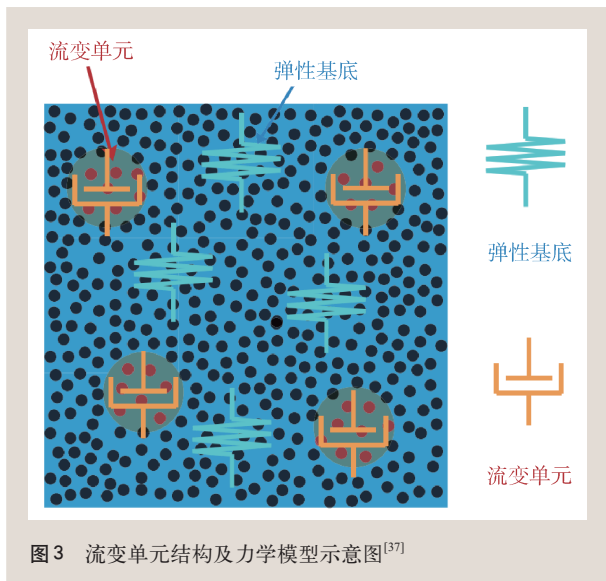


图3 流变单元结构及力学模型示意图^[37]

变区和较大的剪切转变区平面带，最终演化为宏观尺度的剪切带。

中国科学院力学研究所蒋敏强等提出了“拉伸转变区”模型，认为原子集团的运动不再是剪切控制，而是由体积膨胀控制，承受显著的静水拉应力，伴随着微弱的剪切变形^[36]。这种由静水拉应力驱动的局部原子集团运动事件，被定义为“拉伸转变区”。汪卫华提出了“流变单元”模型^[37]，认为金属玻璃中存在空间结构和动力学都异于基体的、类似晶体中缺陷的微观区域，相比非晶态结构中的其他区域，具有较低的模量和强度、较低的黏滞系数和较高的能量及原子流动性，对应原子排布较为疏松或原子间结合较弱的区域。根据流变单元理论，金属玻璃由较硬的弹性基体和较软的流变单元组成(图3)，分别称为“硬区”和“软区”，或者“类固区”和“类液区”，其中的硬区可储存外加能量，软区流变单元可耗散能量。这种流变单元的激发、演化和相互作用等过程可以看成是类液相在基底上的形核、长大过程。

6 金属玻璃的室温脆性挑战及韧塑化

金属玻璃的变形不像氧化物玻璃那么脆，但也无法像晶态金属那样可以通过位错孪晶等产生宏观均匀塑性变形和加工硬化。因而，尽管金属玻璃具有非常高的强度，其在室温条件下的塑性

变形能力有限，拉伸塑性几乎为零，而压缩塑性一般也不超过2%^[38, 39]，导致金属玻璃的实际工程应用受到室温脆性的影响和制约。主要原因是金属玻璃的室温塑性变形主要通过高度局域化的剪切进行，材料发生屈服后，塑性变形主要集中于数量有限且初始厚度仅有几十纳米的剪切带中，不能承受后续的加载，常表现出灾难性的脆性断裂特征。因此，室温脆性已经成为金属玻璃的“阿喀琉斯之踵”，这使其高强度高断裂韧性等优异的力学性能在实际服役过程中无法体现出来，极大地限制了金属玻璃作为结构材料的工程应用与推广。提高金属玻璃的塑性变形能力是其在结构材料甚至功能材料方面广泛应用所面临的重要挑战。

基于金属玻璃在塑性变形中高度局域化的不均匀剪切变形特征，目前主要通过调节其内禀特性如弹性常数、自由体积、多尺度的非均匀结构以及利用尺寸效应，或以原位生成或外加的方式引入晶体相，使其在变形过程中有效地阻碍单一剪切带的快速扩展，进而促进多重剪切带的萌生、增殖与相互交叉，以提高金属玻璃中剪切带的数量，降低非均匀变形的局域化程度，使合金的变形趋于均匀，从而控制材料的形变与断裂行为，这是目前金属玻璃材料韧塑化的主要手段。

从金属玻璃的能量及微观结构出发，对于单相结构金属玻璃内禀特性的调控目前有多种多样的方式。譬如，调控金属玻璃中的自由体积：金属玻璃中的自由体积含量越高，则其塑性变形能力越强。通过调控金属玻璃制备过程中的冷却过程，可以实现对自由体积的调节，从而实现其塑性变形能力的提高。还可以调控金属玻璃的结构不均匀性^[40]，通过合理地利用外场，可以实现本征弛豫过程的逆过程，即金属玻璃结构的“年轻化”：增加了金属玻璃中的结构不均匀性程度。金属玻璃结构的“年轻化”是从能量的角度提高金属玻璃中“软模”或“类液区”的含量(图4)，以降低局域剪切过程的激活能，促进剪切带的形核，从而提高金属玻璃的塑性变形能力^[40]。金属玻璃“年轻化”的方式包括循环生冷、离子辐照、表面喷丸、大整体或表面的结构不均匀性，使金属玻

璃的能量从较低的能量势垒向较高的能量状态转移。

作为结构弛豫的逆过程，回春处理可以有效提高金属玻璃的能量状态，引入更多自由体积和流变单元，提高室温塑性。李毅等人通过引入三维应力状态，使得非晶合金在大尺寸(毫米级)范围内发生剧烈的软化和回春，有效抑制了剪切变形，使得金属玻璃在室温压缩条件下均匀变形，所储存的变形能接近30%，是传统单轴压缩方法的3倍^[41, 42]。为了进一步促进体系通过结构回春后能量和结构无序度的增大，汪卫华等人通过机械合金化构筑了类纳米非晶型核壳结构基元，利用核壳结构的界面势垒特性，成功获得了兼具高能态和高稳定性的金属玻璃，解决了回春材料的稳定性问题^[43]。

提高块体金属玻璃结构不均匀性的常规手段为增加局域疏松区。最近，吴渊等人发现通过增加局域密排区也可提高金属玻璃的结构不均匀性，进而提出了一种金属玻璃强韧化的新策略，即通过适量非金属小原子的掺杂，在金属玻璃中形成局域密排区(图5)^[44]。这种提高结构不均匀性的方法可以促进溶质周围原子在较高的应力水平下参与塑性变形，同时提高材料的强度和塑性。目前这种新的合金设计理念已经在多个体系中得到了证实^[44]。

通过在金属玻璃基体中内生或外加的方法引入第二相，阻碍单一剪切带的扩展，促进多重剪切带的萌生、扩展以及相互交叉，也可以极大地提高金属玻璃的塑性和韧性。通过调整第二相的结构、尺寸、体积分数和分布等，可以优化复合材料的综合力学性能。

通过外加第二相方法制备的块体非晶复合材料，可以较好

地控制外加第二相在非晶基体中的分布，在一定程度上可以提高块体金属玻璃的压缩塑性变形能力，强度较单相金属玻璃材料也稍有提高。但是，外加第二相和非晶基体的界面结合质量往往不如内生块体非晶复合材料好，目前尚无这类材料拉伸塑性的报道，且罕有加工硬化现象。

为了获得更加优异的综合力学性能，研究人员尝试在金属玻璃中内生形成晶体第二相，以获得良好的界面结合和宏观性能。加州理工大学的

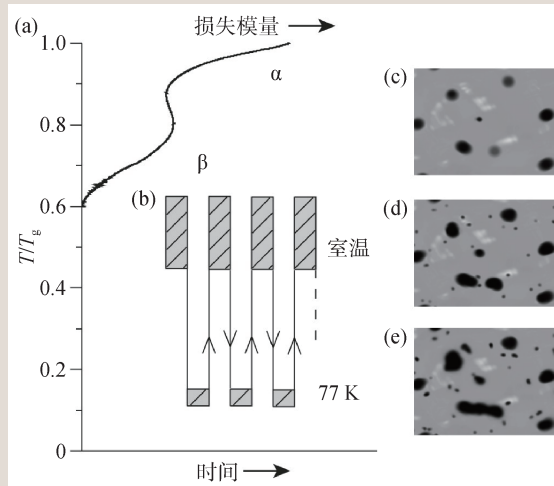


图4 运用低温冷热循环调控非晶合金中的结构不均匀性^[40] (a) 损失模量 T/T_g 随时间变化; (b) 热循环流程; (c)—(e) 铸态金属玻璃不均匀性程度的示意图

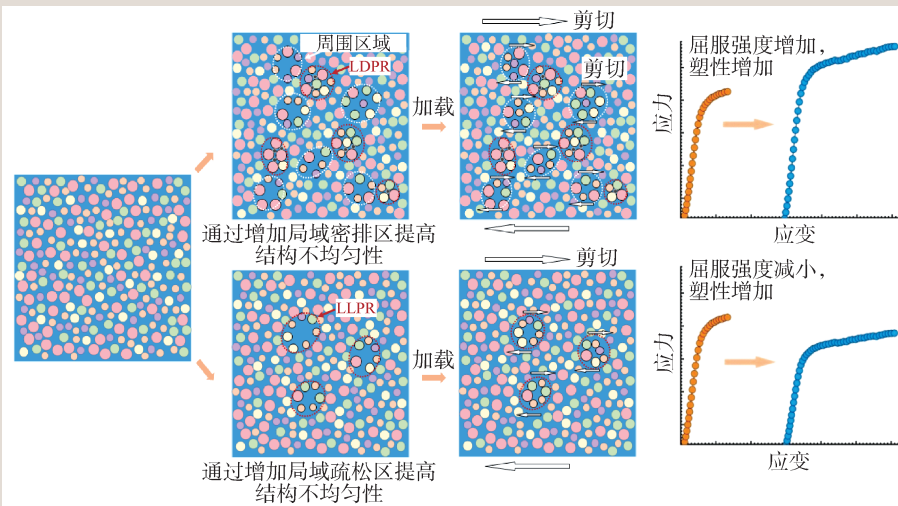


图5 两种增强金属玻璃结构不均匀性的方式示意图^[44]。一种如图中下一行所示，通过预变形等方法增加局域疏松排列区域(LLPRs)，会提高塑性，但会损失强度；另一种如图中上一行所示，通过掺杂类金属小原子来增加局域密排区(LDPRs)，能够同时提高强度和塑性。不同颜色和大小的小球代表了多组分金属玻璃中不同的组成元素

Johnson课题组通过非晶基体中内生枝晶相，首次在金属玻璃材料中获得了拉伸塑性，但拉伸塑性主要来源于颈缩所产生的局部变形。屈服之后，应力随着应变的增加而下降，材料表现为应变软化^[45]。吴渊等人^[46]将传统合金中的相变诱导塑性 (TRIP) 效应引入到块体非晶复合材料中，成功开发出了一系列具有优异拉伸塑性以及良好加工硬化能力的 TRIP 效应韧塑化块体非晶复合材料(图 6)。大幅提升的综合力学性能主要归因于马氏体相变的贡献，变形过程中，非晶基体内剪切带的大量激活导致应变软化发生，而 B2 晶体内马氏体相变生成的 B19' 马氏体硬度相对 B2 相更高，弥补了非晶基体的应变软化。同时，马氏体相的硬度和模量增加，对变形的抵抗能力也增强，塑性变形会倾向于转移到仍未发生相变的地方，抑制局部变形，从而促使非晶复合材料发生均匀变形。

7 金属玻璃广阔的应用前景

社会的发展和科技的进步对各种特殊性能新材料的需求越来越多，金属玻璃所具有的多种独特性能将找到更多的用武之地，其应用领域将会不断扩展，与之相关的新部件、新产品将不断涌现，对金属玻璃的需求量也将会持续扩大。

(1) 软磁应用

金属玻璃及其衍生的纳米晶产品主要应用于变压器、智能电网中的智能电表、太阳能并网发电的光伏逆变器和新能源汽车等。金属玻璃研发的新产品主要有第 3 代高性能纳米晶薄带(带厚低于 22 μm)、高端共模电感铁芯、高频功率变压器铁芯、C 型铁芯和高效电机非晶定子铁芯^[47]。金属玻璃材料应用的另一个新兴领域是非晶高效电

机。非晶电机具有高扭矩密度、高效率、小体积和大功率等特点，因而开发非晶高效电机对我国工业电机系统有着巨大的节能意义。目前国际上采用金属玻璃定子铁芯开发研制的非晶高效电机，其运行效率可达到 95.0%，具有巨大的节能潜力。

(2) 生物医用

传统的晶态医用合金还面临一些挑战，例如低强度、高弹性模量、低的耐磨性、容易发生缝隙腐蚀、点蚀以及应力腐蚀开裂和高循环疲劳失效，X 射线或磁共振成像不相容性等。生物医用金属玻璃，具有生物玻璃和生物金属的组合特性，高强度和低弹性模量的特点使其在理论上非常适合生物医用。特别是其弹性极限为 2%，高于骨骼的弹性极限(1%)，因而金属玻璃比现有的医用材料应力分布更加均匀，可以减少应力集中和应力遮挡效应，从而实现患者更快的康复愈合。在过去的几十年中，一些应用于生物医学的特殊非晶合金被开发出来，并作为生物材料开展了体外和体内试验

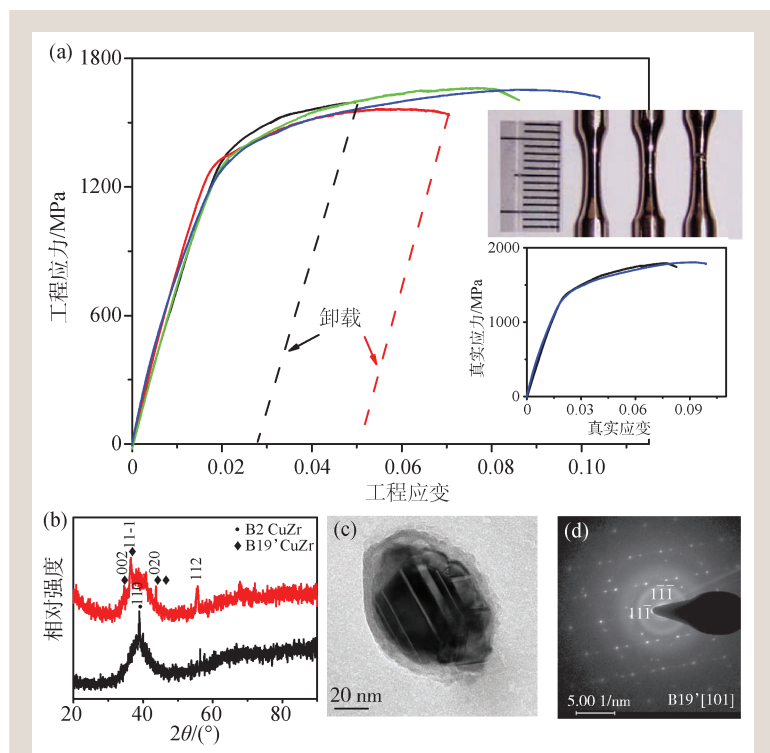


图 6 $Zr_{48}Cu_{47.5}Co_{0.5}Al_4$ TRIP 效应韧塑化块体非晶复合材料^[46] (a) 拉伸工程应力应变曲线，虚线表示卸载过程，右侧小图中上半部分为拉伸试样在不同预应变阶段的外观，下半部分为真实的拉伸应力—应变曲线，显示了明显的加工硬化行为；(b) 变形前后 X 射线衍射图谱，黑色曲线为变形前，红色曲线为变形后；(c) 变形后的 B2 纳米晶的透射电子显微镜图像；(d) B19' 马氏体相的选区电子衍射斑点

以及可行性评估。应用领域包括整形外科、心血管、植入物和填充物等。

(3) 电子零部件

由于金属玻璃的优良成型特性,其最终成型产品在尺寸精度和重复性方面具有独特的优势,可以满足手机折叠屏和手机人脸识别支架等微型复杂零部件的开发和应用。2019年,折叠式金属玻璃手机铰链正式进入市场。目前采用Zr基块体金属玻璃材料制成的手机铰链已经在华为、Vivo和Royole等多个品牌的可折叠手机上得到实际应用。与此同时,伴随着人脸识别解锁技术的热潮,智能手机市场对人脸识别的需求也越来越高。块体非晶合金端面内径支架的几何公差为 ± 0.03 mm,成型后不会出现塑性变形,平面度可以确保在 ± 0.04 mm以下,达到了尺寸精度和平整度的要求,因此已经成为业界的宠儿。

(4) 极端环境结构应用

金属玻璃在力学、耐腐蚀、可加工性等方面的独特优势使其可以明显提高许多国防产品的性能和安全性。如采用钨纤维与块体非晶合金复合制成的穿甲弹头,不仅可以达到很高的密度、强度和模量,而且可以设计出更大长径比的以非晶为弹芯的穿甲弹,并且可以实现装药量的提高,从而实现弹体初速度的提升。此外,该复合材料还保留了非晶合金的自锐化特性,因而具有高绝热剪切敏感性和优异的穿甲性能。此外,块体金属玻璃还有望在高性能复合装甲、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等方面得到应用。

(5) 体育用品

得益于金属玻璃优异的能量传递特性,其在

体育用品方面也有着非常好的应用前景。例如,采用非晶合金制成的高尔夫球头材料,可以实现99%能量的传递,远高于传统不锈钢和钛合金制品。同时,采用金属玻璃制作的滑雪板、棒球棒、滑冰用品、网球拍等产品已经逐渐开始商业化。

8 展望

过去的半个多世纪,金属玻璃的研究几经波峰与波谷。作为金属玻璃材料发展过程中一个重要的里程碑,块体金属玻璃的出现推动了金属玻璃由过去单一的功能材料应用向集优异的物理、化学与力学性能于一体的新型功能性结构材料的跨越。但是大规模应用这个瓶颈一直没有被突破,金属玻璃的应用需要创新和艰难探索,这方面的投入和研究还远远不够。对金属玻璃的研究和理解仍像是盲人摸象,基本理论框架仍尚待建立,关于金属玻璃的结构和物理本质研究也还存在争论,这些问题和难题既是挑战也是机会。

当今基于高通量思想的成分设计与多层次材料设计理念不断革新,通过加速建立强大的建模和有效算法并与建立材料设计数据库、革新数据集群相结合,有望实现金属玻璃的模型化、数值化和可调控化设计,建立高通量集成设计计算体系,从而代替长时耗费的经验研究模式。同时,先进、独特的材料表征和实验技术的发展对金属玻璃的发展也至关重要。在深化理论构建与突破微观表征的基础上,金属玻璃的研究、设计与应用必将不断取得突破。

参考文献

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. *Nature*, 1960, 187(4740): 869
- [2] Kui H W, Greer A L, Turnbull D. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, 45(6): 615
- [3] Inoue A, Zhang T, Mosumoto T. *Materials Transactions JIM*, 1989, 30(12): 965
- [4] Inoue A, Kita K, Zhang T *et al.* *Materials Transactions JIM*, 1989, 30(9): 722
- [5] Inoue A, Yamaguchi H, Zhang T *et al.* *Materials Transactions JIM*, 1990, 31(2): 104
- [6] Inoue A, Kohinata M, Tsai A P *et al.* *Materials Transactions JIM*, 1989, 30(5): 378
- [7] Kim S G, Inoue A, Mosumoto T. *Materials Transactions JIM*, 1990, 31(11): 929
- [8] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Materials Transactions JIM*, 1990, 31(3): 177
- [9] Inoue A, Shibata T, Zhang T. *Materials Transactions JIM*, 1995, 36: 1420
- [10] Turnbull D. *Contemporary Physics*, 1969, 10(5): 473
- [11] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Journal of non-crystalline Solids*, 1993, 156: 473

- [12] Lu Z P, Liu C T. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91(11):115505
- [13] Lu Z P, Liu C T. *Acta Materialia*, 2002, 50:3501
- [14] Inoue A, Shen B L, Koshiba H *et al.* *Acta Materialia*, 2004, 52 (6):1631
- [15] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G *et al.* *Nature Materials*, 2011, 10:123
- [16] Tefford M. *Materials Today*, 2004, 7(3):36
- [17] Inoue A. *Progress in Materials Science*, 1998, 43:365
- [18] Cargill G S. *J. Appl. Phys.*, 1970, 41(1):12
- [19] Bernal J D. *Nature*, 1959, 183(4655):141
- [20] Bernal J D. *Nature*, 1960, 185(4707):68
- [21] Bernal J D, Finney J L. *Nature*, 1967, 214(5085):265
- [22] Bernal J D, Finney J L. *Discussions of the Faraday Society*, 1967, 43:62
- [23] Gaskell P H. *Nature*, 1978, 276(5687):484
- [24] Miracle D B. *Nature Materials*, 2004, 3(10):697
- [25] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M *et al.* *Nature*, 2006, 439:419
- [26] Luo W K, Sheng H W, Alamgir F M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(11):145502
- [27] Liu X J, Xu Y, Hui X *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105:155501
- [28] Wang Q, Zhang S, Yang Y *et al.* *Nature Communications*, 2015, 6:7876
- [29] Wang Q, Liu J J, Ye Y F *et al.* *Materials Today*, 2017, 20:293
- [30] Chang C, Zhang H P, Zhao R *et al.* *Nature Materials*, 2022, <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01327-w>
- [31] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 107:141606
- [32] Ma J, Yang C, Liu X *et al.* *Science Advances*, 2019, 5(11): eaax7256
- [33] Luo F, Sun F, Li K *et al.* *Materials Research Letters*, 2018, 6 (10):545
- [34] Spaepen F. *Acta Metallurgica*, 1977, 25:407
- [35] Argon A S. *Acta Metallurgica*, 1979, 27:47
- [36] Jiang M Q, Ling Z, Meng J X *et al.* *Philosophical Magazine*, 2008, 88(3):407
- [37] 王琤, 汪卫华. *物理学报*, 2017, 66:176103
- [38] Inoue A. *Acta Materialia*, 2000, 48:279
- [39] Xing L Q, Li Y, Ramesh K T *et al.* *Phys. Rev. B*, 2001, 64:180201
- [40] Ketov S, Sun Y, Nachum S *et al.* *Nature*, 2015, 524:200
- [41] Pan J, Wang Y X, Guo Q *et al.* *Nature Communications*, 2018, 9:560
- [42] Pan J, Ivanov Y P, Zhou W H *et al.* *Nature*, 2020, 578:559
- [43] Li X X, Wang J G, Ke H B *et al.* *Materials Today Physics*, 2022, 27:100782
- [44] Wu Y, Cao D, Yao Y L *et al.* *Nature Communications*, 2021, 12:6582
- [45] Hofmann D, Suh J Y, Wiest A *et al.* *Nature*, 2008, 451:1085
- [46] Wu Y, Xiao Y H, Chen G L *et al.* *Advanced Materials*, 2010, 22 (25):2770
- [47] Suryanarayana C, Inoue A. *International Materials Reviews*, 2013, 58(3):131



欧普特科技
GOLDEN WAY SCIENTIFIC

做中国专业的 光学元件与光学仪器系统集成商

TO BE A PROFESSIONAL OPTICAL COMPONENTS AND
OPTICAL INSTRUMENTS SYSTEM INTEGRATOR IN CHINA








地址: 北京市朝阳区酒仙桥东路1号M7栋东5层
E/5F M7, NO.1, JIUXIANQIAO EAST ROAD, CHAOYANG DISTRICT, BEIJING

电话: 010-8809 6218 / 8809 6099

邮箱: optics@goldway.com.cn

北京欧普特科技有限公司
Beijing Golden Way Scientific Co., Ltd.