

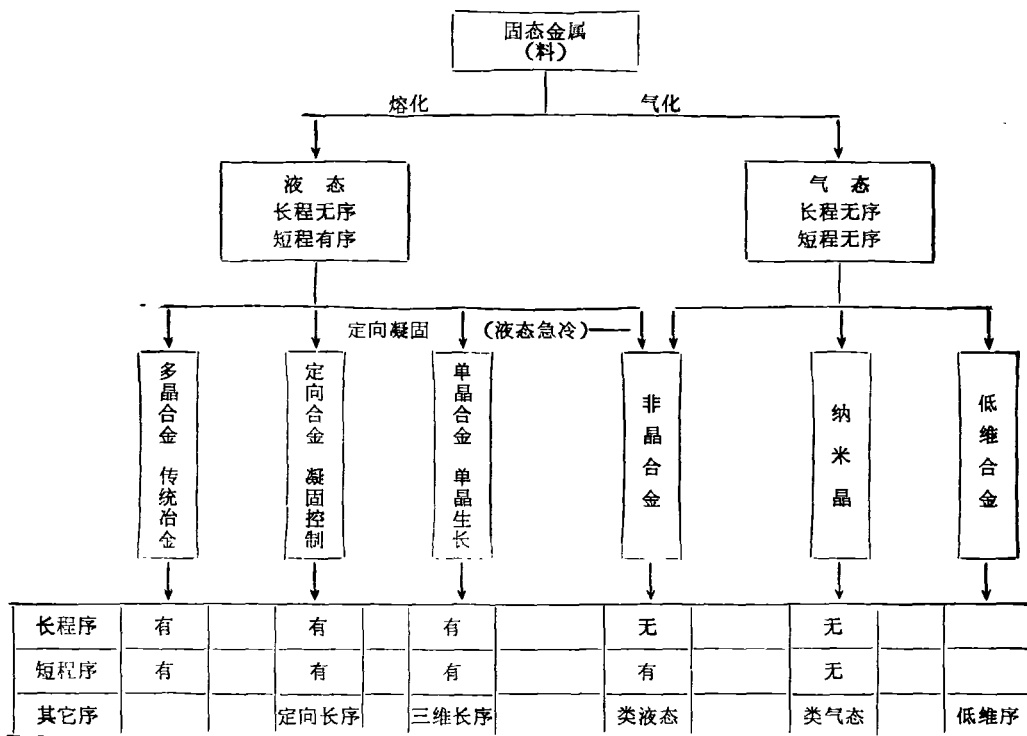
# 对材料科学发展的认识

陈 熙 琛

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

金属材料伴随着人类走过了漫长历程, 作为“材料科学”亦是经历了漫长的岁月而形成。本文初析了金属合金材料发展的途径, 展望了它光明的前景并论述了材料科学的发展与其工艺的发展是相辅相成的。因此, 称之为“材料科学与工程”是恰当的。

近 30 年来金属材料科学发展十分迅速, 相继出现了诸如金属玻璃(非晶态)、准晶、定向共晶合金、微晶、低维合金, 以及纳米晶等一系列从结构到物理力学性质均有特色的新材料。从材料的结构与形成工艺基础来考察时, 会得出以下图象。



定向合金较传统的多晶合金更具有结构的有序性(定向长序)和晶体完整性, 而单晶合金应看作是三维长序合金。金属合金这一发展方向的实质是使结构进一步有序化和完整化。这一方向的工艺特点是有效利用凝固前沿形态和动力学规律。应该说, 迄今它仍是金属合金的一个重要发展领域。

金属玻璃的出现应视为金属合金朝着结构无序化方向发展的另一重要领域。金属合金历史悠久, 始于青铜时代。就其应用状态而言, 用其平衡态者较少, 而用其非平衡亚稳态者居大多数。仅就人们最熟知的 Fe-C 合金系而言, 也不难看出这一特点。在 Fe-C 系中除了纯铁和铁素体可锻(和球墨)铸铁之外, 绝大多数的

钢和铸铁均为亚稳系 Fe-Fe<sub>3</sub>C 系产物。因此，才有以 S 曲线为中心的多年不懈的科研工作，应该说其本质是固/固相变。然而近年来随着高技术的发展，对各种优异性能的材料和材料的不同优异性能的追求越来越广泛，仅仅依靠固/固相变来达到如此广泛的目的，显然是不够的了。早在 60 年代初，人们就将注意力逐步转移到液/固转变的前沿上来了。传统的液/固转变的特点表现在用较缓慢的冷却速度力图接近平衡凝固，以求减少偏析和缺陷。然而多年的研究和生产实践指出，在实际可行的冷却速度下达到“无偏析”凝固是一件可望而不可及之事。如图 1 所示，即使是液态和固态完全互溶

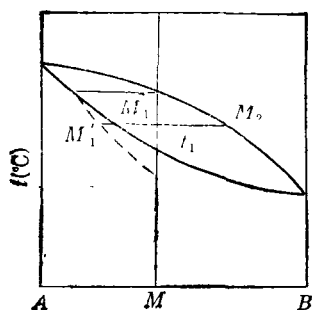


图 1 固溶体平衡图

的固溶体系，在其凝固过程中，例如当冷却至  $t_1$  时，固、液相的成分将由固相线和液相线上的  $M_1$  和  $M_2$  点，而并非由配比成分  $M$  决定。这就是晶内偏析和晶间偏析产生的根源。通过晶内扩散达到平衡是一件非常困难的事。随着冷却速度的增加，其过程更会偏离平衡。60 年代初美国的 P. Duwez<sup>[1]</sup> 和苏联的 И. В. Салли<sup>[2]</sup> 均想到利用液态急冷获得无偏析的合金。应该说 P. Duwez 是成功的，他的实验不仅获得了无偏析合金，而且出人意料地获得了金属玻璃。他的实验开创了急冷材料的新纪元。虽然当时一位美国冶金学家曾嘲弄地称之为“愚蠢的杜威兹合金”，可是就是这个“愚蠢的合金”将人们引向金属合金发展的新领域。公正地说，Салли的工作，因未能获得 Duwez 那么大的冷却速度而未能揭示出这一现象，而成为永久之遗憾！可见，实验方法在走向成功的道路上该是多么重要的一环！

物理

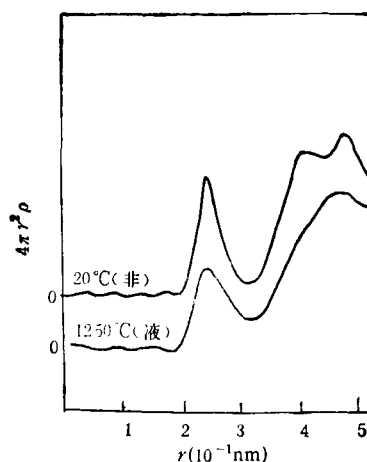


图 2 Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> 液态及非晶态径向分布函数<sup>[1]</sup>

从结构来看，金属玻璃与金属液态相近，这一点可以从图 2 的径向分布函数上看出。也就是说，在其结构中保存着短程有序，而无长程序。因此，从结构上来说，金属玻璃也称之为“类液态”合金。两者间本质的区别应看作是原子在平衡位置上的停留时间，它可用下式表达：

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta U}{kT},$$

其中  $\tau_0$  为原子振动周期  $10^{-13}$ s 量级； $\Delta U$  为激活能； $k$  为波耳兹曼常数； $T$  为绝对温度

对合金液态来说  $\tau$  在  $10^{-6}$ — $10^{-8}$ s 量级上，而对室温下的金属玻璃来说  $\tau$  在  $10^3$ — $10^5$ s 量级上。由于在液态中原子跃迁之频繁，其短程序仅是一个瞬时的概念，真是一幅瞬息万变的图象，在簇(cluster)之间没有固定的界面，而 X 射线散射谱则是其随机的平均的反映。在玻璃中情况不同，这里存在着固定的界面。如果说两者从结构上相似，也只不过金属玻璃在其结构中某种程度地保留了液态的特征而已。它绝不可能被用来描绘液态结构的动态图象。

获得金属玻璃的工艺基础在于创造  $10^6$ °C/s 以上的冷却速度。因为在这个量级以上才有可能使液态结构在一定程度上保存下来。

从连续介质液态合金中获取金属玻璃的动力学过程可借助 3T (time, temperature, transition) 曲线来进行讨论 (图 3)。当冷却速度大于  $V_c$  ( $\sim 10^6$ °C/s) 时将会获得玻璃态，而在

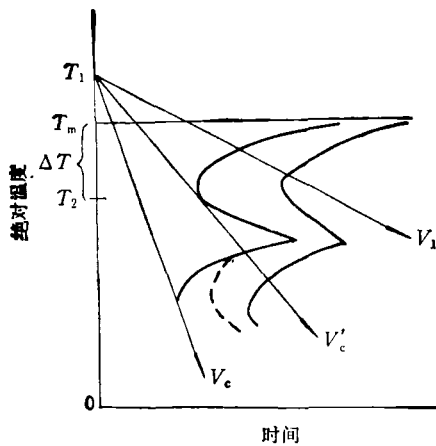


图3 3T 曲线;  $T_m$ ——熔点

$V_c, V_c'$  之间时可获得一系列亚稳相, 当小于  $V_c'$  时则会获得正常的晶态。由于  $V_c$  的限制, 目前尚难于制备三维大块非晶合金。因此近年来国内外一些人致力于大块非晶的制备研究。目前对增加液态过冷  $\Delta T$  寄予很大希望, 因为在大过冷状态下  $\Delta U$  和  $\tau$  将有所变化, 能否基于这一特点使  $V_c$  降低是目前探索的一个方面。

准晶态是一种从晶体结构上与传统晶体学规律相抵触的合金材料, 目前已确认准晶不具有长程平移有序, 但有长程取向有序。自 1984 年 Schechtman 等在快冷 Al-Mn 系中发现准晶以来, 现已发现有 20 余种合金系中存在着准晶结构。尤为引人瞩目的是, 在 Al-Fe-Cu、Al-Cu-Co、Al-Cu-Ru 等合金系中发现稳定的准晶相。目前将获得大块的准晶相的目标转向稳定准晶合金系。然而对准晶体的出现规律、原子排列方式及其与性能的关系尚待进一步探索。

以上所述及的是开头提到的图象的左半边, 即通过液/固转变得到的。值得引起大家重视的是迄今对液/固转变的母态-液态研究得甚少。当前已经跨入液态的年代, 苏、美、日等国在这方面近年来给与了极大重视。无论是熔体的结构、电子结构和物性等都直接影响到上述过程, 而人们却往往对液态结构不给予应有的重视。

通过气态的沉积获取非晶态是早为人知的

有效途径。虽然产物从结构上相近, 但究其工艺本质有着质的差别。液态急冷应视为从连续介质气体(分子、原子状)重新凝聚的过程。用这一过程获得的非晶态金属合金应称为非晶态, 并非类液态。近年来利用气相法制备多层薄膜材料、调制膜材料及梯度材料等低维合金已显示出与传统合金很不相同的功能, 目前已经成为功能新材料的广阔领域。

1988 年, 德国 H. Gleiter 利用惰性气体蒸发法成功地制造出一种新型短程无序固体  $n\text{-Si}_{75}\text{Au}_{25}$ , 称之为纳米晶体材料, 它是由尺度为 (2—10nm) 具有短程有序的非晶小颗粒凝聚而成的。由于颗粒尺寸小, 颗粒之间晶界占有相当大的比例。X 射线衍射及 EXAFS 分析均表明, 非晶小颗粒之间的界面的原子排列具有短程无序的特征。它的结构和物性完全不同于用液态急冷法制成的具有相同化学成分的  $\text{Si}_{75}\text{Au}_{25}$  金属玻璃, 而是一种有短程无序的新结构。

根据现有资料, 是否可以纳米合金做如下认识。

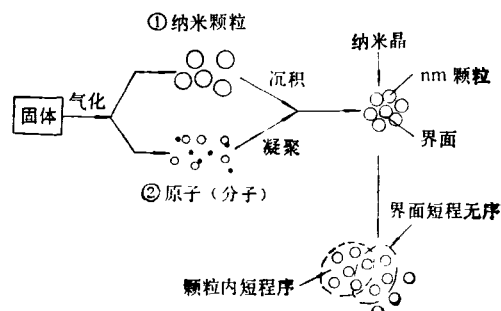


图4 纳米晶生成示意图

固体气化后, 根据条件的不同有两种存在的形态, 即 1. 呈不连续介质纳米颗粒气体或 2. 正常的分子(原子)态气体。在冷凝过程中, 前者将沉积成 nm 晶, 而后者则凝聚成纳米颗粒并沉积成 nm 晶。纳米颗粒的尺度在 1—10nm 范围, 这一颗粒的结构特点是表面原子对体内原子的比极大。例如 5nm 的颗粒大致有 50% 的原子处在表面。众所周知, 表面态存在着大量的悬键、重构等, 而使颗粒内部原子处于介稳状态。颗粒的沉积, 靠表面复杂的重构、悬键等

(下转第 745 页)