

## 块体金属玻璃

(合肥工业大学 张博 编译自 Jan Schroers. *Physics Today*, 2013, (2):32, 原文详见 <http://ptonline.org>)

块体金属玻璃是一种典型的工程材料，它拥有比钢还要高的强度，同时能够像塑料一样模压和成形。

在 2013 年 2 月出版的 *Physics Today* 杂志上刊登了耶鲁大学 Jan Schroers 教授撰写的题为《块体金属玻璃》的文章，重点介绍了块体金属玻璃优异的类似塑料一样的加工变形能力，并且对未来金属玻璃材料的研究和应用进行了展望。

制备一块金属玻璃就像与一个热力学的时钟赛跑一样。当金属液体冷却到熔点  $T_M$  以下时，这个时钟开始活动。通常，过冷金属液体的焓和体积会随着温度的降低而降低，到达玻璃转变温度  $T_G$  后，原子的重新排列十分困难，最终形成类似液体的无序玻璃态结构。换言之，要制备金属玻璃，就必须尽可能快的将液体从  $T_M$  过冷至  $T_G$ ，以保证此过程中晶体相没有机会形核和长大。现在我们知道，对于某些特定金属合金，其热力学时钟比其他金属走得慢，在比较低的冷却速度下就可以形成玻璃。这类合金就是我们通常说的块体金属玻璃 (BMGs)。近几十年来，在国际上许多研究组的努力下，已经开发了成分范围很广的块体金属玻璃体系。BMGs 材料具有诸多优异的性能，比如优良的机械性能、好的抗腐蚀性能和软磁性能等。与其机械性能及热力学性质密切相关，BMGs 展现出了十

分独特的性质：一方面，由于其非晶和无缺陷的微观结构，它成为已知强度最高的工程材料之一，同时因为它具有处于固体和液体之间的奇特的热力学状态（过冷液体状态），它可以像塑料一样被加工成无缝的中空容器和其他不能由传统金属材料加工而成的特殊形状的物体。

### 块体金属玻璃热塑性成形

晶体的失效行为主要与其晶格点阵中的缺陷——位错的数量、分布及性质有关。作为非晶态结构的材料，BMGs 中不存在位错及相关的缺陷。因此，它们拥有一些独特的性能，比如高的强度和弹性。事实上，BMGs 是已知的强度最高的工程材料之一，其强度通常比钢高。另一个衡量材料的生存能力的重要力学指标是韧性，即材料抵抗裂纹扩展的能力。BMGs 在这个指标上表现出比较大的差异：有些金属玻璃非常脆，小裂纹就很容易扩展成大裂缝；另外一些则韧性极高。此外，BMGs 还有一个很难处理的性质，就是它的塑性。所谓塑性，就是材料发生塑性变形而不断裂的能力，例如发生弯曲却不断裂。通常，只有当 BMGs 的厚度小于临界裂纹长度（临界裂纹长度是指在材料强度显著降低之前能承受的最大裂纹的长

度）的 10 倍时，它才有塑性。对于大多数 BMGs 而言，其临界裂纹长度大约为  $100\mu\text{m}$ ，所以为了获得弯曲塑性就要求其铸件厚度为 1mm 或更少。以上这些关于力学性能的讨论适用于室温和远低于  $T_G$  的温度范围，对大多数 BMGs 来说，在  $150\text{—}350^\circ\text{C}$  范围内。一般来说，在远低于  $T_G$  的温度范围，多数 BMGs 具有高的弹性和强度，但是却没有好的塑性，具有典型的脆性材料的特征。

然而，当温度升高到  $T_G$  附近及以上时，情况发生了戏剧性的变化。当将 BMGs 重新加热到  $T_G$  上方的过冷液相区时，它会慢慢向液态弛豫，形成一种亚稳态的高粘度的过冷液体。科学上，这一区域非常有趣，因为它使对热力学上远离平衡态的高粘度熔体进行基础研究变得可能。同时，在技术上，它产生了一种独特的金属成形方法。在过冷液相区，通过一个热塑性成形过程，BMGs 可以像塑料一样成形和模塑。首先，合金熔体被冷却至发生玻璃化转变，形成金属玻璃。其次，金属玻璃被重新加热到过冷液相区。然后，施加一个外力在过冷液相区将材料加工成所需的形状。这个力可以以多种形式出现，比如压缩、注塑、挤出、热轧、吹塑或拉拔。最

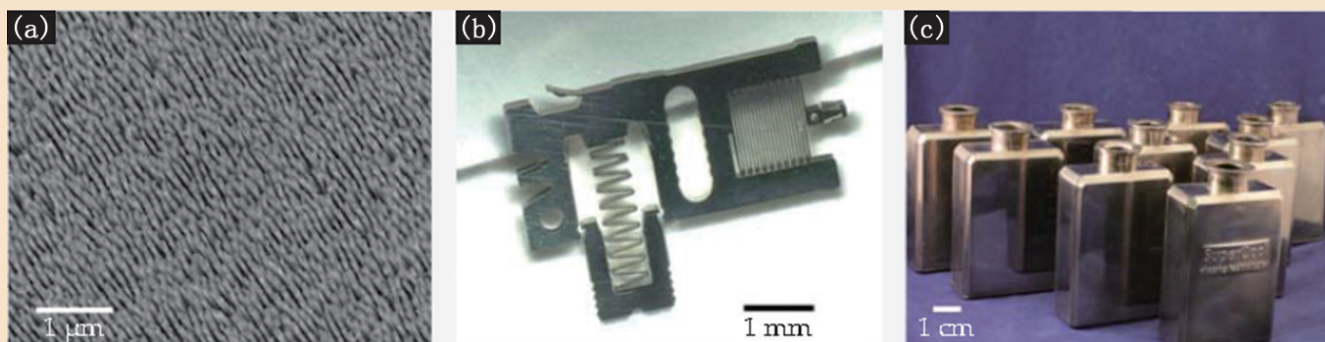


图 1 块体金属玻璃(BMGs)可以在纳米级到宏观的长度量级范围内进行加工 (a)热塑性成形可用于将直径小到 10 nm、长径比为 1 到 200 的金属玻璃复刻成形;(b)复杂的设备,如在这里所示的具有多种不同长度尺度的加速度计,可通过一个单一的加工步骤模压而成;(c)金属玻璃可以吹塑成空心、无缝容器和其他不能由传统金属材料加工的特殊形状的物体

后,将合金重新冷却到 $T_g$ 以下。金属玻璃进行热塑性成形的首例出现在 1978 年,最近发现的高可成形性的 BMGs 加速了此技术的发展<sup>1)</sup>。该技术已成功实现对微观亚纳米尺度及宏观米尺度的 BMGs 进行复刻和变形(见图 1)。

#### 未来与展望

BMGs 展现出了以前被认为是相互矛盾的物质属性。传统的金属材料强度高,但是加工困难——在固态下,它们硬度太高;在液态下,又太软。热塑性塑料的加工容易但是强度不高。不同于传统材料, BMGs 不仅强度高,而且易于加工,因此它们有许多有趣的应用。

BMGs 的一个关键特点是,它们没有一个固有长度标度。在晶体金属里,晶粒的尺寸即为特征长度标度,其大小通常在 50nm 和 50 $\mu$ m 之间。聚合物的固有长度标度为其链长度,大小通常为几个纳米。但是,由于 BMGs 的结构在微观上是无序的,它们几乎可以在任意小的长度标度上成

形。例如,含有钯或铂的具有催化活性的 BMGs 可形成纳米尺度的形状,常被使用在燃料电池和传感器等要求比表面积大的场合。

另一种有前景的应用是压印,尤其是在微米和纳米尺度上。这时,如果温度远小于 $T_g$ , BMGs 可以作为坚硬耐用的压印工具,在温度靠近 $T_g$ 时,则可以作为一种软压印材料使用。最有潜力的方案是将 BMGs 作为模具来复刻热塑性材料。

阻碍 BMGs 广泛应用的一个限制是材料成本。即使是构成 BMGs 的最经济的材料,其费用也需约 100 美元/公斤,而普通钢材平均约为 1 美元/公斤。目前, BMGs 的价格限制了它的高增值应用。限制其经济实用的因素是其加工成本,而非材料。此类应用包括电子外壳、医疗植入物及设备、催化剂、表壳及组件、微电子机械谐振器和传感器、压印工具和珠宝。

当前 BMGs 的发展是基于科学的直觉,而不是基础理论。进展来源于时间密集型的试验和错误:仅仅配制

和描述一个合金成分就几乎要花费一整天的时间。因此,到目前为止已经开发的 BMGs 仍只是可能的 BMGs 形成成分中很小的一部分。为了研究大量的剩余成分,我们需要更有效的技术,如几种方法的联合和高产量的方法。

计算方法可以帮助人们理解已知的 BMGs 的结构,但尚不能有效地用于发展新的 BMGs。部分原因是,使用分子动力学模拟玻璃的形成和结晶困难大且耗时:可实现的时间最长的分子模拟仍然比实际的玻璃形成和结晶所需要的时间短几个数量级。此外,对化学键的正确处理必须考虑量子效应,这进一步增加了计算要求。

总之,近几十年里,人们已经发现了 BMGs 越来越多的应用。但是, BMGs 的应用范围能否继续扩大和以怎样的速度扩大,将取决于以热塑性为基础的大规模工业应用技术的发展以及科学界寻找下一代具有人们所期待的激动人心的应用型 BMGs 的能力。

1) 中国科学院物理研究所的研究人员在 2005 年就报道了在开水中对块体金属玻璃材料进行多种热塑性变形和成形的工作,并基于这种特性将其称为“非晶金属塑料”材料,已有研究证明,非晶金属塑料有越来越多的潜在应用(参见:物理,2006,35(2):91; *Phys.Rev.Lett.*, 2005, 94: 205502)。

——译者注