

非晶、纳米晶材料的历史与现状

刘应开 侯德东

(云南师大 650092)

周效锋

(曲靖师专)

刘佐权

(云南大学 650091)

一、非晶金属的发现

人类使用了八千多年的金属(从青铜开始)且一直都是多晶态金属,1934年,克拉默在真空中把金属蒸发到冷基底(玻璃)上,经X射线测定,发现这种金属膜中原子的周期性消失了,这是人们第一次发现非晶金属.此后不久,布伦纳(1937)用电解沉积法得到了Ni-P非晶合金.这些非晶都是附着于某种基底上的非晶膜,很难单独研究它们的特性,也没有引起人们多大的重视.1959年及次年,前苏联的Miroshniachenko和美国的Duwez各自独立地采用熔体快冷技术(10^4 — 10^6 度/秒),得到了非晶合金材料,它的优异特性(最直观的是力学特性)立即引起了人们的高度重视,迅速成为物理、化学、材料各类科学研究领域中的热门课题,短短几年内除了进行广泛的基础研究之外,还发明了大量的非晶金属和合金.经过约10年的努力,1969年,美国的庞德和马丁发明了单辊快淬法生产连续非晶条带技术.70年代初又开发出双辊技术,从此,非晶金属迅速进入科技工程界,这是材料科学发展中的一次重大革命.目前,美、日等国的年产量均在10万吨以上,拥有上百个牌号的正式产品.

我国对“非晶态金属”的研究,由于“文革”原因,起步较晚(1976年),但是发展很快.1978年在无锡召开了第一届非晶金属学术会议.此后,非晶金属材料一直作为“六五”、“七五”、“八五”的重点攻关课题,现在年产量已在千吨以上.

二、纳米材料的诞生

许多科学的重大发明与发现,都很难确定一个确切的诞生日期.它往往是许多人在不同地区、不同岁月从不同侧面共同努力的结果.不过一般人们还是喜欢举出一些重要的事件作

为一种进程的“里程碑”,纳米材料也是如此.

1. 超微粒、团簇、介观科学和胶体化学的建立

上个世纪中叶,胶体化学的建立,开拓了对直径为1—100nm的粒子(称为超微粒(UFP))系统的研究.随后的100年中,创造了许多制造(合成)UFP的方法(物理的、化学的).并且对它们开展了广泛深入的研究,在这些方法中,Uyeda(1963)采用真空气体冷凝获得了表面“干净”的UFP(金属),具有十分重要的意义.

以上研究引起了一些具有敏锐观察力的科学家的重视.诺贝尔物理奖获得者R.费曼,早在1959年在美国加州理工学院召开的美国物理学会的演讲中就高瞻远瞩地说:“我毫不怀疑,当我们能在很小尺寸上控制物体的结构时,我们就可以使材料具有极其丰富多彩的性质”.60年代初,日本东京大学久保亮等五位教授提出了“量子约束”理论体系,他们指出,在金属超微粒中的电子,费米统计不再适用!此后,人们才开始理解这种UFP及系统可能具有与传统物质不同的结构和特性.于是产生了世界范围的研究UFP的热潮和70年代开展的对比UFP更小(≈ 1 nm)的团簇的研究,形成了现代诸学科——团簇物理、化学和介观科学.

2. 纳米材料

上述研究与发现,自然产生了这样的兴趣——以纳米尺寸(1—100nm)的复合物作砖块去制作新材料.德国科学家Gleiter教授对这一工作有重大贡献.他采用惰性气体凝聚超高真空原位加压,得到了晶粒尺寸为纳米的块体,1986年宣告了纳米材料的诞生.Gleiter用气体冷凝和加压致密等技术获得超微粒,把徘徊了半个多世纪的“晶粒极限”一下减小了3—4个数量级,实现了人们长达一个多世纪的追求“超

微晶材料”的宿愿。

纳米晶材料由于晶粒细而使材料的强度和塑性同时提高(例如:纳米 TiO_2 陶瓷变成韧性材料,在室温下可以弯曲,塑性形变高 100%;纳米 Fe 的强度提高几倍! 塑性不但不损失,还有所增加)。这些材料科学工作者长期的梦想竟成了现实! 其实,晶粒尺寸纳米化的意义绝非于此,像海中巨大的冰山一样,它深刻的科学意义和广阔的科学内涵还在水下。世界著名材料学家 Cahn 称纳米材料的出现是材料科学上一个战略性的突破。晶粒纳米化最重要的两个直接结果是:(1)极高的晶界浓度 (10^{18} — 10^{19} / cm^3), 大量 (~50%) 原子处于晶界状态。(2)物质的连续能带分裂为准分子轨道能级,从而导致小尺寸量子效应的产生。这两个原因,使纳米材料获得了一系列新特性。如能带分裂、声子模软化,界面熵增加。这种晶粒尺寸等于甚至小于传导电子自由程或关联长度时,还将出现一系列奇异的电磁特性。现在所指的纳米材料比起 10 年前 Gleiter 的定义已扩展了许多。按照西格爾的定义;泛指至少在一个维度上具有纳米尺度的材料,因此厚度为纳米量级的薄膜、多层膜、超晶格;直径为纳米级的纤维和管线材料,以及纳米量级的微粒(如颗粒膜)、微晶及其所组成的材料。在这些材料里,人们可以通过调节膜厚,多层膜周期、颗粒大小,晶粒尺寸等,对材料进行人工剪裁与设计,来实现从微观量子效应到宏观物理性能各方面的极其丰富多彩的性质! 其应用之广泛、意义之深远是现在还难以完全想象的。因此,人们广泛地称它为下个世纪的新材料,是今后功能材料的主题。

我国对纳米材料极为重视。90 年代初就在国家科委、国家自然科学基金委员会和国防科工委的组织、资助下研究。并在攀登项目中专门列出“纳米科学”专项,纳米材料、纳米科学被列为“九五”重点项目。现在沈阳金属所已经应用 Gleiter 方法生产日产量数千克的纳米材料。

Gleiter 方法技术要求很高,纳米材料产量很低,难于推广。于是,在短短十来年的时间内发展出了大量的纳米新技术:“气相合成”,“溶

胶凝胶”、“气相沉积”、“激光热解”、“超声分解”、“机械球磨”、“高压相变”、化学还原、“离子喷雾”以及最近东北工业大学开发的“非晶脉冲加热”、云南大学发现的“微波诱导非晶晶化”等。这些方法许多是制造超细粉末胶体化学的传统工艺的改进。由此得到的纳米级颗粒再加压、加温而制成的纳米材料,比 Gleiter 技术简单。但是纳米专家认为 Gleiter 技术的最重要特点是:纳米微粒界面的高洁净度;这样才能保证在加压烧结(原位)时,物质输运路径缩短,热力学驱动力的增加,确保形成无污染的界面。

三、“非晶退火晶化法”

1988 年日本 Yoshiyawa 等发现 Finemet 成分的非晶合金可以通过退火晶化而形成纳米晶结构。几乎同时,我国金属所卢柯等也在 Fe-Si-B 中发现同样现象,由非晶经退火合成纳米晶技术现称为“非晶退火晶化法”。自此这一技术受到了特别的重视,并取得了迅速的发展。我国已应用这一技术生产纳米晶软磁材料。

于是这两个 60 年代、80 年代的新材料合在一起,形成了 90 年代的新技术——“非晶-低温退火合成-纳米晶”。它是当前纳米技术的主流。

这在 1996 年举行的第二次纳米材料国际会议和第九次国际快淬会议上都充分反应出这一点。这不仅是因为这一方法(退火晶化法)比 Gleiter 方法的生产率提高了千百倍,也基本上没有其他方法中产生的晶界污染等问题,而且材料密度比 Gleiter 方法高 20%,接近晶态密度。现在应用“非晶退火晶化”在国内外都已生产出大批性能优异的新材料。近年来国际论文和资料调查分析表明:从非晶晶化方面去发展材料比从其他方面更有希望。非晶金属除了已有的广泛的应用外,又出了一个更广阔的新方向。这使我们想起 60 年代非晶合金刚刚诞生的岁月,有人嘲笑是“愚蠢的 Duwez 合金”。当然这种嘲笑早已被历史所嘲笑。

“科学、技术和人类的认识总是向前发展的”。“退火纳米晶化”也是如此。非晶晶化必将发展成为 21 世纪最重要的材料技术。它已成为国际科学界和工程技术界关注的热点。