

纳米金属玻璃：一种兼括纳米尺度特征和非晶结构的新型功能材料

陈 娜

在日常生活中，人们接触的各种材料的微观结构可以按其组成原子在三维空间的排列状态分为两种，即有序结构和无序结构。根据这种结构特征，我们可以把材料分为晶体和非晶体。其中金属一般为晶体结构，其原子排列整齐规律。金属是非常重要的材料。伴随着青铜、铁、钢材、铝、钛等金属材料的发现和使用，人类的文明也飞速进步。相反，非晶体的原子或分子排列则无规律。最常见的非晶体就是玻璃，有着近 3000 年的悠久历史。玻璃这种材料，除了丰富我们的日常生活之外，还为现代科学技术的发展发挥了巨大的作用。因为光学显微镜、望远镜等精密玻璃仪器的出现，使我们突破了自身的视觉极限，从而促进人们对自然和物质世界有了更清晰、更准确地认识。

一、金属玻璃和纳米金属玻璃

近几十年来，科学研究表明，非晶体的金属也是可以制造的，被称为非晶态合金，也称为金属玻璃。金属玻璃原子在三维空间呈拓扑无序状排列，不存在长程周期性，但在几个原子间距的范围内，原子的排列仍然有着一定的规律，因此可以认为非晶态合金的原子结构为“长程无序，短程有序”。晶态和玻璃态都属于金属合金的结构形式。能否获得玻璃结构主要取决于合金熔体的冷却速度。如图 1 所示，当合金熔体缓慢冷却到熔点温度之下，合金原子进行长程扩散按照一定晶体结构规律排列起来。如果冷却速度足够快导致金属原子来不及进行长程有序排列，这样液体的无序结构就会被直接冻结，从而获得原子无规密堆的金属玻璃结构。简言之，金属玻璃就是具有非晶态结构的金属(图 2(a))。理论上只要冷却速度足够快，所有的金属单质或合金都可以制备成非晶态结构。但是制备非晶态的金属单质需要冷却速率高达每秒钟温度降低 10^{13} 度以上，以目前的技术还无法实验获得单质金属玻璃。所以通常意义上的金属玻璃指的是具有两种或两种

以上组员的金属合金，是一种相对较新的材料。1960 年，最早的金属玻璃由美国加州理工大学的杜威兹教授和他的合作者发现。这个结果随后发表于自然杂志上。尽管只有 1 页纸，却标志着一个新的材料领域的开创。制造这种玻璃的原材料可以是我们生活中常见的一些金属元素。目前文献报道的金属玻璃种类已经超过 2000 种，主要包括锆基，铜基，镁基，铁基，稀土金属基等(图 2(a))。而且随着不断开发出非晶形成能力较高的新合金，该材料尺寸已经从微米尺度的粉末、条带扩展到厘米尺度的板材、棒材等块体金属玻璃(图 2(b))。相比晶体材料，金属玻璃缺乏晶界、位错等缺陷，因而表现出更为优异的特性，例如低弹性模量、高抗压抗拉强度及很好的耐腐蚀性能等。因此自问世以来，便引起了材料学、物理学、冶金学等不同领域研究者的兴趣，成为备受瞩目的新型材料。该种材料可能会被用作新一代苹果手机的外壳，使该款手机变得更轻更薄更耐冲击(图 3)。

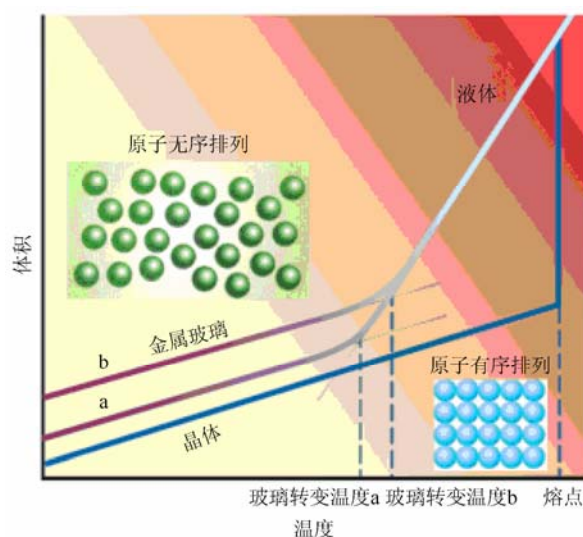
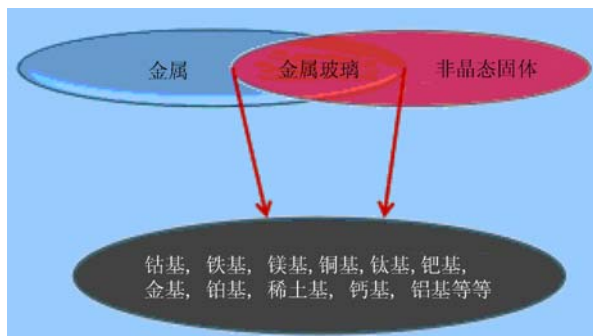
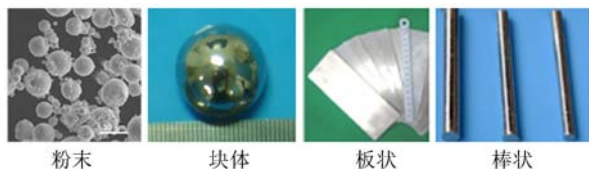


图 1 合金溶液体积或热焓随温度降低而变化的趋势

(参考文献: P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger. *Nature* 2001;410:259)



(a)



(b)

图2 (a) 金属玻璃的主要种类
(b) 金属玻璃的主要形状



图3 金属玻璃（液态金属）打造的苹果手机外壳
(图片来自互联网)

纳米材料的概念是由德国著名材料学家格莱特（Gleiter）在 20 世纪 80 年代初期提出的。他充分发挥自己的逆向思维，预测应该存在这样一种材料，其晶界缺陷成为材料的主要组成部分并对材料本身的性能产生重要的影响。我们普通人所能看到的最小物体，其直径仅有 10 个微米左右，近似于头发丝的 6 分之 1。而 1 纳米是 1 米的 10 亿分之 1，相当于把头发丝的 6 分之 1 再细分 1 万份，然后取其中之一。这个尺度大概为 10 个氧气分子的大小，或者一个糖分子那么大。事实上，如果晶粒尺度可以降低到纳米级别，比如直径为 2~10 纳米的纳米颗粒，这时就会有大概一半即 $10 \sim 10^3$ 个原子，分布在晶界或表面上。这时我们就必须考虑这些界面处原子

所带来的界面效应。现在纳米材料已经开始走进我们的生活，并且随着纳米科技的不断发展，将会给我们的生活带来更多的变化。

如果把上述纳米尺度特征和金属玻璃结构结合在一起，就会产生一种新的非晶态固体材料，这种新材料也是由格莱特教授最早提出并命名为纳米玻璃（nanoglass）。类似于纳米晶的定义，纳米金属玻璃是由尺寸小于 100 纳米的非晶颗粒和颗粒-颗粒之间的界面两部分构成，同时这些颗粒-颗粒之间的界面也为非晶结构。非晶态本身就是一种非平衡态；而纳米颗粒由于具有非常高的表面能，也是一种非平衡态。如果我们把这两种结构结合到一起，事实上是获得了一种更不稳定的结构形态。那么这种具有特殊结构的新材料：纳米金属玻璃真的存在吗？

相比于结构均匀的金属玻璃，纳米金属玻璃的特点就是引入了界面。所以要想制备出这种具有类似于纳米晶体结构的非晶固体，获得稳定的纳米玻璃，颗粒与颗粒之间的界面是不可或缺的必要条件。但事与愿违，研究者通过热力学计算模拟发现这种界面极其不稳定，违背了大自然所有事物遵循的趋向能量最小的既定准则。界面处原子处于非常高的能量状态。如图 4（a）所示，当成分相同的两个纳米颗粒相遇，其界面处原子就会很愉快的相互扩散，最终导致界面完全消失。即使是成分不同的两种纳米颗粒相遇，由于这两种颗粒的组成原子在界面处聚合形成新的化学键时为放热反应，即释放热量，使得界面处温度升高，原子的能动性增强，从而原

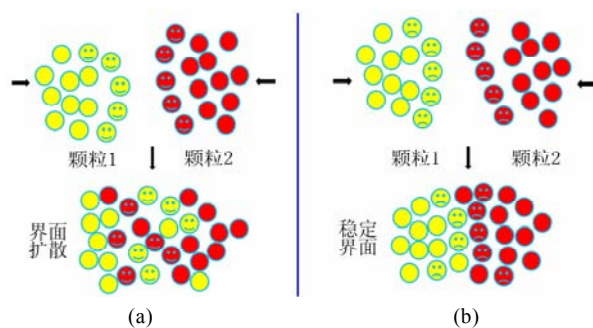


图4 (a) 两种具有相同成分或者具有不同成分但原子间键合会产生放热反应的纳米玻璃颗粒混合，(b) 键合需要吸热才能发生反应的不同成分的纳米玻璃颗粒混合。实际的纳米玻璃颗粒可能是由多种不同种类的原子组员组成。在这里只是简单示意界面处原子在颗粒接触时的运动状态，所以统一使用大小相同的原子。同时为了区分不同颗粒进行接触，所以使用颜色不同的原子来强调其在界面处的相互扩散过程

子可以非常容易地进行相互扩散,进一步降低整个体系内能。所以这种纳米结构理论上是不应该存在的。但是,这种推论能被打破吗?我们怎样才能获得稳定的纳米玻璃颗粒界面呢?为了解决这个问题,我们可以采取特殊的方式,见图4(b)。由两种不同成分且相互间排斥的纳米玻璃颗粒在外加压力作用下接触。不同的颗粒相遇后就像仇人相见,都会尽最大可能地远离对方。既然在它们之间形成这样一种扩散障碍,那么颗粒间的界面就有可能被保持住。

图5所示为一种金基纳米金属玻璃结构。我们可以非常清晰地看到纳米玻璃颗粒密堆在一起,在颗粒和颗粒之间形成了一种稳定的界面,类似于纳米晶界。插图为选区衍射图谱,这种比较宽的亮环是典型的非晶结构图谱,表明这种类似于纳米晶体的微观组织的确是是非晶结构。实验结果表明我们的确可以获得这种材料,那么制备这种材料我们需要采取哪些方法呢?

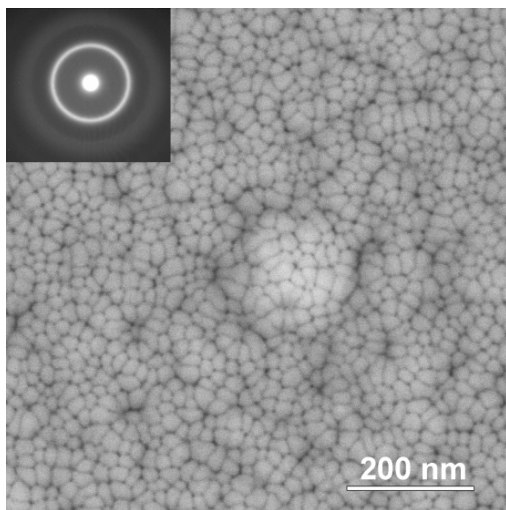


图5 金基纳米金属玻璃

二、纳米金属玻璃的制备

惰性气体凝聚原位加压成形法

这种方法最早被用来制备纳米金属晶体材料。其装置主要包括蒸发源、纳米颗粒收集系统、刮板运输系统和原位加压成形系统。其工作原理是:利用电阻加热法蒸发金属单质或合金原子,这些气体原子在上升过程中遭遇惰性气体,通常为He,与之碰撞、传热,从而凝固生成纳米颗粒。随后,这些纳米颗粒跟随气流方向到达不停旋转的冷凝壁上,最后被刮落收集到样品槽中。随后对纳米颗粒粉末

进行原位加压成形。原位加压指从纳米颗粒粉末在腔室内被收集,再由腔室内的传送棒把样品槽传送到压力棒下进行加压成形获得块体材料的整个操作过程,都是在同一腔室内完成。在此操作过程中,纳米颗粒样品始终处于腔室真空保护下,避免由于中途取出纳米颗粒粉末而导致样品在空气中氧化的危险。通过对纳米颗粒粉末原位加压获得的块体材料,可用于各种结构表征和性能研究。但是这种方法有一个局限性,就是所获得的材料的成分可控性比较差。根据赫兹-克努森蒸发方程,金属原子的蒸发速率与其蒸汽压成正比关系。而同一温度下,不同材料的蒸汽压可以相差十几个数量级。这样就给选择合适的合金成分来制备纳米玻璃造成了一定的局限。到目前为止,通过这种方法制备的纳米玻璃并不是很多,主要有Pd-Si-Fe和Fe-Sc等成分蒸汽压比较接近的金属元素组成的合金。

化学还原法

采用水热法制备非晶纳米颗粒。水热法是利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或难溶的物质溶解,或反应生成该物质的溶解产物,通过控制容器内溶液的温差使产生对流以形成过饱和状态而析出生长纳米颗粒的方法。这种方法目前被广泛用于制备纳米尺度的金属颗粒及由这些纳米颗粒自组装形成的超晶格结构,比如铁,钴等磁性纳米颗粒可以被用于研究颗粒度对磁性特征的影响。采用这种方法获得的纳米非晶颗粒非常的不稳定,一般只能保存在溶液中,一旦暴露于空气中,便会迅速氧化,有时甚至因为氧化反应放热剧烈,纳米颗粒自燃,所以这种结构内在的不稳定使得这种纳米非晶颗粒很难有实际应用的价值。

热塑性成型法

这种方法主要是利用金属玻璃合金在过冷液相区内黏度较低,可以像粘滞液体一样在压力作用下成型的特点进行纳米图案的热塑性成型加工。由于金属玻璃合金不具备晶体材料的晶界结构,所以能够成型的尺度理论上可以无限小,接近于1纳米以下的短程序结构。采用这种方法,可以在块体金属玻璃,条带或者薄膜的表面进行纳米结构成型加工,制备纳米颗粒、纳米线或者更为复杂的三维纳米结构。但是这种方法同样受到材料成分的限制,仅适用于具有过冷液相区玻璃结构相对稳定的合金体系。

气体雾化法

采用高速气流将熔融金属液体粉碎成小液滴，随后液滴冷却凝固。这种方法主要用于制备各种金属粉末，其颗粒尺度一般为微米量级。但是由于粉末形状和尺度可以通过调节工艺参数而改变，所以也可以用于制备纳米尺度的非晶合金纳米颗粒或者纳米线。相对于惰性气体原位加压成形法，化学还原方法和热塑性成型法，对于材料成分的依赖性较小，同时冷却速率可以达到每秒钟温度降低 10^6 度。但是获得纳米颗粒或者纳米线的尺度范围过大，而且目前也缺乏相应的工具用于筛选一定范围尺度的纳米粉末材料。

物理气相沉积法

最近我们开发出了一种利用传统的磁控溅射原理获得纳米金属玻璃的方法。这种方法原来主要用于沉积金属晶体材料薄膜。磁控溅射仪主要包括溅射靶材 (target)、基板 (substrate) 及产生交互作用的电磁场。其工作原理非常简单，如图 6 所示。在一相对稳定真空状态下，阴阳极间产生辉光放电，气体分子被电离。电子在电场作用下飞向基板，途中碰撞 Ar 原子使之电离为新的 Ar^+ 离子，同时产生一个新的电子。在电场阴极负电位加速作用下，高能 Ar^+ 撞击靶材使靶材原子 (t) 或分子等获得能量脱离束缚被溅射出来，并在基板表面经过吸附、凝结、表面扩散迁移、碰撞结合形成稳定晶核。然后再通过吸附使晶核长大成小岛，岛长大后互相联结，最后形成连续状薄膜。基板的选择范围很广，可以是硅片或二氧化硅，也可以是金属或单晶 NaCl 等。与传统磁控溅射方法唯一不同的地方是，我们把常用的固体靶材调整为粉末靶。通过调整工艺操作，我们不仅获得了如图 5 所示的金基纳米金属玻璃结

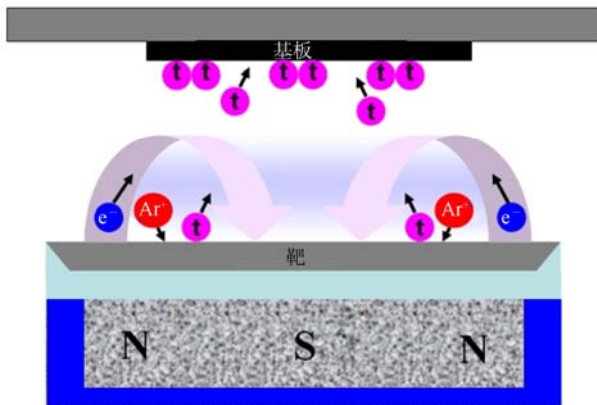


图 6 磁控溅射沉积薄膜示意图

构，同时大大缩短了制备靶材的工时及大幅度降低了成本。采取这种工艺方法简单方便，而且薄膜的质量也可以获得保障。与此同时，磁控溅射法可以提供高达每秒钟温度降低 10^{12} 度的冷却速率。在这种数量级的冷却速率下，目前所报道的金属玻璃形成成分基本上都可以被制备成金属玻璃结构。这样就大大降低了对材料成分的依赖性。

三、纳米金属玻璃的性能特征

力学性能的改善

一种材料的性能通常是由其结构来决定。金属玻璃由于其结构特征，具备很多优于其相应晶体材料的特性。比如金属玻璃具有接近于理论值的超高强度。但是也正是由于缺乏晶体中以位错为媒介的滑移变形机制，其变形主要以高度局域化的剪切流变方式进行，同时缺乏晶界等缺陷来阻碍剪切带的快速扩展或者分散变形，宏观变形主要集中于单一的剪切带中。金属玻璃通常表现为脆性断裂，宏观拉伸塑性几乎为零。这种特性使得块体金属玻璃作为结构材料获得广泛应用时受到很大局限性。所以提高金属玻璃的拉伸塑性一直以来都是该领域一个研究热点。由于纳米金属玻璃具备了类似于晶界的玻璃/玻璃界面，当剪切带迅速扩展到该界面处时就会受到一定的阻碍停止传播或者发生方向的偏转。如果纳米颗粒的尺度为几十个纳米，接近于剪切带的尺度，这时颗粒发生的变形可能就会由非晶的非均匀剪切流变转变为相对均匀的变形。宏观拉伸塑性可能会获得提高。现在已有一些报道 FeSc 纳米金属玻璃在进行纳米压痕和微米圆柱压缩时，表现出优于相同成分的条带金属玻璃的塑性，并表现出多条剪切带衍生承担变形的机制。同时我们制备的金基纳米金属玻璃，其颗粒在拉伸应力的作用下，也表现出类似均匀变形的方式，呈现出拉伸塑性特征。

生体兼容性

一直以来由于金属玻璃具有优异的力学性能、耐磨性和热塑性成型等特性，被认为可以用于取代现有金属晶体材料，作为生体植入器件的生体材料，从而在生物医学领域获得广泛应用。但是现有的块体金属玻璃为了提高其非晶形成能力，通常含有对人体有害的毒性元素，所以在使用这种先进材料作为生体材料的时候就必须格外谨慎小心。如果不包含这些有毒元素，块体金属玻璃的非晶形成能力

即决定其生成非晶结构的多大尺度的能力会降低，同时其热稳定性也会大大降低。在块体金属玻璃的表面镀上一层生体相容性比较好的非晶合金材料，比如 TiFe 合金，考虑到物理沉积方法的极快的冷却速率，即使是非晶形成能力较差的二元合金体系也能被很容易制备成非晶结构。同时由于细胞对于微纳米结构特征有很强的结合能力，所以采取镀膜的方法在块体金属玻璃表面镀上一层纳米金属玻璃薄膜，对于提高其生体相容性并应用于生物医疗领域将会具有很重要的促进作用。

四、发展前景

纳米结构材料在医药、电子工业、机械工业和环境保护等领域表现出巨大的应用价值。通过把纳米结构导入到金属玻璃材料中所获得的新型纳米金属玻璃材料，不仅可以兼具这两种材料的优点，同时还可能带来一些新的意想不到的物理、化学性能。比如利用金属玻璃中自由体积均匀分布的特征应用金属玻璃做异质催化剂，一直以来都是非晶材料很有应用前景的一项研究。由于固体催化剂作用是一种表面现象，所以催化活性与固体的比表面积有很大关系（比表面积指重量 1 克的物质的总表面积）。比表面积越大，活性越高。但是目前所获得的金属玻璃无论是条带还是块体材料，均具有比表面积小、活性太低的致命缺点，无法达到商业催化剂的要求。如果能够把纳米结构引入到非晶材料中，有效的增大其比表面积，从而获得满意的催化活性，将会是其作为工业催化剂进行大批量生产并真正获得实际

应用的突破性进展。通过我们对金基纳米金属玻璃催化活性的初步测试表明，纳米金属玻璃借助其独特的纳米结构特征，可以作为异质催化剂反复进行利用，而且表现出催化活性不断增强的趋势。在促进反应进行的过程中，还可抑制传统催化剂导致的污染性副产品的产生，是非常理想的绿色催化剂备选材料。另一方面，具有优异软磁性能的金属玻璃带材已经广泛应用于各种变压器、电感器和传感器，成为电力、电子和信息领域不可缺少的重要基础材料。将非晶带材用于电力系统配电变压器中，以替代硅钢材料，可降低空载损耗 60%~70%，是一种典型的绿色制造与绿色应用相结合的“双绿色”高效节能材料。当把磁性金属玻璃制备成 20 个纳米尺度的纳米玻璃颗粒时，其软磁性能预计能获得大幅度提高。

尽管纳米金属玻璃的概念是由格莱特教授于 20 年前提出的，由于制备方法比较困难，同时对于这种新材料的表征也不是很直观，一直以来都是材料领域里边一个很少人涉足的较新的方向。因此对于纳米金属玻璃的形成机制和物理本质还缺乏深入系统的研究和认知。但是随着这种材料的特殊性能比如力学性能、催化活性、生物相容性及独特的物理特征，比如磁性方面的研究不断涌现，我们相信这种材料可能成为金属玻璃材料领域里边的一个新的研究分支和热点。

（日本东北大学原子分子材料科学高等研究机构）



科苑快讯

膀胱的生物钟

在 8 小时工作时间内，你必须至少去卫生间小便一次。那么为什么我们在夜间睡眠时却几乎不去卫生间呢？最近研究人员发现原来膀胱有自己的生物钟，一种分子定时器在控制着一天的睡眠清醒周期。研究者通过基因工程方法去掉一些小鼠的两个生物钟基因（Cryptochrome-1 和 Cryptochrome-2），它们就因此失去了正常的生物节律。研究者对比正常鼠和工程鼠的尿量和频次。发现一个名为 Rev-erba 的生物钟基因控制着调节膀胱的蛋白质 Cx43。正常鼠在清醒时比睡眠时小便更频繁，而工程鼠则不是这样，但

二者每日的尿量是一样的。他们的研究结果已经发表于《自然通讯》（*Nature Communications*）网站。

研究者注意到在正常鼠清醒时，随着 Rev-erba 使 Cx43 浓度增加，导致膀胱的容量变小。更多的 Cx43 意味着膀胱的容量更小了，所以研究者推测虽然正常鼠熟睡时不会停止产生尿液，但由于 Cx43 浓度的降低致使膀胱容量变大，因此正常鼠排尿的次数就减少了。这一研究表明，儿童夜间尿床和老人夜间不能起床排尿也是生物节律失调使然。

（高凌云编译自 2012 年 3 月 1 日 www.sciencemag.org）