名 经 杂志 第 42 卷第 2 期 ■科技进展

doi:10.3969/j.issn.0253-9608.2020.02.008

非晶合金的超声制造与成型^{*}

李信,马将*

深圳大学 机电与控制工程学院, 广东 深圳 518060

摘要 超声波是一种频率高于20 kHz的声波,以其方向性好、穿透能力强、传递声学能量较高而被广泛用于焊接、清洁、 检测、测距、消毒等。对于具有无序结构的金属玻璃(非晶合金)而言,其可视为被冰封的液体,而超声波的施加将在一定程 度上使其迅速解冻从而软化。正是因为这一特性,在超声波的作用下制造金属玻璃并对其进行冲裁、成型等,是一种低成 本、高效率制造金属玻璃材料的方法。

关键词 非晶合金; 超声波; 制造; 亚稳态

人类使用玻璃的历史已有4 000多年,第一 块人造玻璃由古埃及人制造出来, 但是玻璃制备 工艺的发展非常缓慢。直到公元前1世纪,各种 精美的玻璃器皿的出现才引发人们对于玻璃材料 的广泛重视。到了1688年,大批量制造玻璃的工 艺的出现,让玻璃真正地步入寻常百姓家。如 今,这种晶莹剔透的非晶无机非金属材料对人类 生活起到了极大的作用,很难想象如果我们的生 活中没有了玻璃将会如何。与玻璃具有相同微观 结构的金属玻璃直到20世纪中叶才被发现,但在 21世纪的今天已在工业、军事等领域被广泛地使 用。金属玻璃在短短几十年的发展过程中,已展 现出超乎寻常的发展潜力。如今,金属玻璃产业 化应用多以粉末、条带等形式存在,金属玻璃块 体及结构件因其制造难度较大,难以量产,故而 较少使用。而超声波作为一种低成本、高效率的 加工方式,或将在金属玻璃的制造及加工领域大 放异彩。

1 如何制造金属玻璃?

对于宏观的固体材料而言,按照其中微观

粒子的分布结构可分为长程有序的晶态固体和与 液态类似的长程无序的非晶态固体。数千年来, 晶态与非晶态固体共同存在,构成了我们多姿多 彩的现实世界。典型的晶态固体有大部分矿物宝 石、传统的金属、食盐等等,而非晶态固体的家 族也并不小,包括各种玻璃、沥青、塑料、石蜡 等,其分类如图1所示。其中玻璃可能是最早的 人工制造使用的非晶态材料。这里的玻璃主要是 指传统的氧化物玻璃,它是一种以氧化硅为主要 成分的非晶无机非金属材料。每当火山喷发时, 其岩浆遇水快速冷却就形成了一种非纯晶质的宝 石——黑曜石。黑曜石作为一种最为常见的天然 玻璃,在石器时代就已被人类作为切削工具来使 用,而且在现代生活中作为外科刀片在临床手术 中仍有使用。人类使用玻璃的历史相当漫长,而 随着玻璃制备工艺的不断成熟,现代人工玻璃在 科学研究和日常生活中扮演了更为重要的角色。 玻璃与科学发展关系之密切,犹如显微镜之于生 物学、望远镜之于天文学、光导纤维之于信息科 学。在日常生活中,玻璃的应用则更为广泛,例 如屏幕、眼镜、镜子、玻璃器皿等等,它们的出

*国家自然科学基金面上项目(51871157); 深圳市学科布局项目(JCYJ20170412111216258) †通信作者,研究方向: 非晶态合金。E-mail: majiang@szu.edu.cn

Chinese Journal of Nature | Vol. 42 No. 2 | **PROGRESS**

现让我们能更加迅速、清楚、全面地认识和享受 这个五彩缤纷的世界。目前,玻璃产业在世界经 济发展中也占据重要的一席地位,仅我国氧化物 玻璃年产量就已有数千万吨。但是,这并不意味 着仅有非金属材料才能制成玻璃,玻璃的定义是 能从熔融态淬火至固态而未结晶的所有材料。如 果金属材料能够制备成为非晶态结构的玻璃,那 么它不但能够拓宽非晶态材料的领域,而且金属 材料与玻璃结构的优异性能也更值得期待。



图1 非晶态固体与玻璃的分类

直到20世纪60年代,一种非晶态的合金材 料才被首次发现,这标志着人类仅使用晶态金属 材料的8 000年的历史结束^[1]。这种合金材料因其 微观结构与玻璃的非晶态结构一致,而被命名 为金属玻璃(metallic glass),其高强度、高耐磨 性、耐腐蚀性等一系列独特的性能亦因此结构而 来^[2-3]。图2展示了不同历史时期的各种各样玻璃 形态。那么金属又是如何从晶态金属转变为金属 玻璃的呢?正如传统氧化物玻璃的生产工艺一 样,目前几乎所有的金属玻璃的制备工艺都是先 将金属熔化至熔融态而后在高速冷却下"冻住" 其亚稳态非晶结构,因此如何快速、稳定地"冻 住"它成了制造金属玻璃的一大难题。金属玻璃 最开始的制备方法为快淬法,其制备获取的金属 玻璃三维尺寸过小而且需要的冷却速度极高(10⁶ K/s), 故而少有用处^[1]。到了20世纪70年代, 科 学家们发明了一种能够制备一定长度的金属玻璃 条带的方法,这种金属玻璃材料才引发科学家们 的重视^[4]。到了1982年,一种名为助溶剂包裹法 的制备方法出现,并制造出厘米级的Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属玻璃^[5]。该种金属玻璃具有极强的玻璃形成 能力(GFA),但是由于Pd的价格比较昂贵加之制 备工艺的复杂,其难以大批量生产,目前仅用于 金属玻璃的科学研究。然而这种方法从原理上 证明,大块金属玻璃可以从合金中直接获取。 随后,日本科学家发现使用稀土元素组成的多 组元合金能够在低冷速的情况下制备块体金属 玻璃。根据这一现象,他们不断调整组元、配 比,开发出了数厘米级的La-Al-Cu-Ni、Zr-Al-Ni-Cu等多组元金属玻璃体系^[6]。这一制造方法 启发了一众科学家,纷纷使用此理论开发出各种 成型能力优异的金属玻璃,例如目前研究广泛的 Zr41Ti14Cu125Ni10Be225(vit1)金属玻璃以及玻璃形 成能力最好的合金系 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}^{[7-8]}$ 。过去的 几十年,人们一直在努力理解和改进金属玻璃的 形成能力,并通过各种手段克服现有金属玻璃 的形成能力极限,但目前优越的玻璃形成能力 只存在于有限的系统中,如Pd(钯)、Zr(锆)和Ti (钛)基金属玻璃。自从发现具有极低临界冷却速 率的合金系列后,由液相直接获得块体金属玻璃 的方法逐渐流行^[9]。可以这样说,金属玻璃的发 展实际上是金属玻璃的制备方法的发展, 当涌现 出新的制备方法时,金属玻璃也会朝着更大、更 强、更稳定的方向前进一步。目前金属玻璃更大 规模应用的阻碍仍是制备工艺以及成本问题,因 此整个金属玻璃行业都急需一种低成本、快速制 造廉价组元大尺寸金属玻璃的方法。



图2 千百年间的各式"玻璃": (a)黑曜石; (b)彩色玻璃; (c)琉璃碗; (d)透明玻璃瓶; (e)金属玻璃

大块金属玻璃具有高比强度、大弹性极限,优异的耐磨、耐腐蚀、耐辐射性能以及其他显著的工程性能,自1960年被发现以来受到了广泛的关注,在体育用品、生物医学和电子器件等领域具有广阔的应用前景。然而,与传统玻璃相比,金属玻璃的形成能力是一个长期以来制约其应用的关键瓶颈。参考超声波在非晶态结构的塑料上的应用,学者们也逐步注意到了超声波对金属玻璃制造、加工的作用,这项技术或将推动金属玻璃发展的又一高潮。

2 超声波如何工作?

蝙蝠作为唯一能够真正飞翔的哺乳动物, 虽然是现今人人喊打的"大型病毒库",但它在 几百年前却帮助人类敲开了超声波的大门。早在 18世纪,科学家斯帕拉捷就发现蝙蝠能够在漆黑 的夜空中自由地捕食,甚至蝙蝠的眼睛被弄瞎之 后仍然能够正常飞行,由此猜想蝙蝠这种生物一 定长有特殊的"眼睛"。而当他把蝙蝠的耳朵堵 住后它们跌跌撞撞地从夜空中掉下来时,他这才 发现,蝙蝠特殊的"眼睛"竟是一种人类听不 到的尖叫声(超声波)。他的发现启发了后世科学 家。到19世纪末20世纪初,自物理学家们发现能 够利用压电和反压电效应产生超声波之后,人类 才真正开始利用超声波。

我们一般将振动频率为20~106 kHz、波长 为0.01~10 cm的声波视为超声波,它具有方向 性好、能量大、穿透能力强等特性。当今,超声 波技术已被广泛用于医学、军事、工农业,主要 用于医学检测、探伤、清洗、制药等。超声波作 为一种特殊的能量传递形式,它所具有的巨大能 量使传统光、电、热等形式的能量望尘莫及。那 么超声波又是如何工作的呢?

超声波按其被使用的方式一般还可细分为 检测超声波与功率超声波。检测超声波主要是将 超声波视为一种信息传递方式,利用超声波方向 性好、穿透能力强的特点接收穿过物体的超声波 来获取它的某种信息,这种超声为了保护媒介故 而振幅一般较小。本文主要利用的是功率超声 波。功率超声波是将其作为一种像光电热一样的 能量形式来使用,振幅一般较大,能够改变物质 的微观结构、状态以及物理、化学等特性或加速 物质变化过程。功率超声波主要是靠其热作用、 机械作用、空化作用来对物质产生作用。热作用 典型的应用就是超声波焊接技术,依靠超声波的 瞬时高温将物体熔化并产生原子间接合形成一个 整体^[10]。超声波的机械、空化作用主要被使用于 超声提取技术、超声清洗,甚至对制备纳米粉体 也有一定作用^[11-12]。它主要是利用超声波对液体 中的空化泡反复挤压、释放使其破裂产生强烈的 冲击波来促进内部物质交换。

招声波技术已被用于切割和焊接金属、塑 料,且合金能够通过超声振动来细化晶粒、改 善偏析等以提高其机械性能^[13]。对于金属玻璃而 言,早在1972年,美国物理学家GOLDING B.等 人[14]就已发现金属玻璃的声学特性,并表示这个 结果对于理解金属玻璃有着相当重要的意义。 1978年,能够将50 um厚的金属玻璃条带与铜焊 接起来的技术也已经开发出来[15],随后针对超声 波对金属玻璃的作用的各项研究全面展开。近 年来,超声波已被开发出如条带焊接^[16-18]、微成 型^[19-20], 甚至能够通过超声波的空化作用制备金 属玻璃微粒[21-22]的技术。这些成果说明超声波对 金属玻璃具有良好的适用性。此外,金属玻璃对 温度变化较为敏感,极易因温度超过玻璃转变点 而晶化,而超声波作为一种作用时间短的能量, 能够活化金属玻璃的占有体积并且有效地避免高 温下的结晶从而达到所需的目的。

3 超声波加工金属玻璃

3.1 超声波制造

根据国内科学家的报道,金属玻璃的温度 在远低于玻璃转变点的情况下,其表面的原子扩 散速度仍然会高于相应的晶体合金数百万倍^[23]。 这就意味着金属玻璃拥有着比传统合金更佳的连 接性能、更快的连接速度,但是这也并不意味着 金属玻璃能够在室温下直接连接。因此,利用快 速表面动力学行为,人们期望能够将不同类型的 金属玻璃通过合适的技术途径进行压制黏合从而 形成大块样品。超声波作为一种特殊的能量形 式,它或许能够帮助我们去完成金属玻璃的低温 连接。我们准备了数种金属玻璃条带碎块置于超 声波振动下,并通过X射线衍射(XRD)、透射电 镜(TEM)、X射线能谱(EDS)分析等对其表征, 以观察金属玻璃在超声波作用下的连接性能。

我们选取了三种不同的金属玻璃来证明 我们的想法,它们分别为LassAlssNisCuuCos、 Pd40Cu30P20Ni10和Zr35Ti30Cu825Be2675金属玻璃条 带。首先我们将按比例混合好的合金通过电弧 炉熔炼成母合金。单质金属的纯度分别为: La, 99.5%: Al, 99.99%: Ni, 99.98%: Cu, 99.95%: Pd, 99.95%; P, 99.9%; Zr, 99.95%; Ti, 99.995%; Be, 99.9%。然后通过甩带机制成金属玻璃条 带,经过XRD设备的表征确认其非晶态结构后 将条带剪碎成毫米级大小的碎片。我们在超声实 验中使用的是工作频率为20 kHz的超声焊接机, 并使用如图3(a)所示的定制化冲头,冲头直径为 5 mm。三种金属玻璃条带碎块经过超声焊接都 能够黏接成一个完整的块体。我们比较铸态块体 和焊接块体的密度得知,焊接获得的块体密度可 达铸态块体的99%左右,如图3(b)中所示。除此 之外,所获得的焊接块体的一些机械性能也类似 于铸态块体,例如焊接块体的平均硬度值也与铸 态块体相差无几,如图3(c)所示。另外,我们还 尝试将不同种类的金属玻璃碎块混合来进行超 声波焊接以获取多相金属玻璃,分别为Zr-Pd、 Pd-La双相金属玻璃和Zr-Pd-La三相金属玻璃, 结果也同样喜人。图4就是利用超声波焊接的方 式获得金属玻璃块体的实物图与XRD图,图中 平滑的曲线表示我们获取的金属玻璃经过超声仍 然保持着非晶态结构。

为了进一步验证我们获取的金属玻璃块体 的非晶态结构以及连接情况,我们还采用扫描电 子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)对样品进行表 征,并做了X射线能谱(EDS)分析。以Pd-La双相 金属玻璃为例,图4(e)和4(f)展示了Pd-La双相金 属玻璃块体的SEM、TEM图像。从图中我们可 以看出, Pd基金属玻璃与La基金属玻璃有着明 显的界限但还是紧密地连接在一起, 这表明超声 波焊接仅激活了金属玻璃带的表面使二者沾合。 在图4(g)中各区域的电子衍射图都显示出有明显 的衍射晕,这就与XRD的结果相互印证,表明 各金属玻璃仍属非晶态结构。图4(h)为边界处的 EDS面扫描图,结果显示,边界内外有明显的界 限。同时,我们为了验证金属玻璃块体是由急剧 的原子扩散获得的,对样品进行定量的EDS分析 (图4(a)和4(b))。结果显示,虽然有明显的边界, 但是还可以看出有各组元原子的互相扩散行为, 例如Al元素有在Pd基区域存在,而P元素在La基 区域存在。另外,从EDS图中还可以看出氧元素 在边界位置有富集行为,这是因为在金属玻璃的 原始条带上难以避免地发生金属氧化从而留存了 部分O原子。其他多相金属玻璃的情况也与此类 似,都确认存在着完整的金属玻璃块体。

综上所述,我们采用的基于金属玻璃独特 的表面动力学特性的超声波焊接条带获取金属玻 璃的方法是可行的,特别是一些玻璃形成能力较 差的体系也能够采用这种方式来制作块体。另外 有一些结果,例如异种金属玻璃间存在的一些界



图3 (a)超声波焊接简图;铸态块体和焊接块体的密度(b)及硬度(c)比较表

有处杂志 第42卷第2期 ■科技进展



图4 (a)La基与Pd基双相金属玻璃焊接块体SEM图像; (b)图(a)红线处的路径扫描EDS图; (c、d)各焊接块体的XRD扫描曲线 图; (e)La基和Pd基双相金属玻璃的SEM图像; (f)双相金属玻璃的高分辨透射电镜(HRTEM)图像; (g)选定区域R1、R2 和R3的衍射图案; (h)用EDS分析双相金属玻璃的元素分布

限,也能够在一定程度上证明超声波焊接金属玻 璃是一种低温、低应力的连接方式。这种方式为 金属玻璃的制备和"设计"提供了一个新方法和 新视角,甚至有望解决金属玻璃的一个重大难题 ——大块化^[24]。

3.2 超声波成型

我们常以金属玻璃独特的机械性能为傲, 例如高强度、高硬度等等,但这些同样也给金属 玻璃带来了极大的加工难度。因为金属玻璃在低 温下的延展性极差,非常地脆,这对金属玻璃的 加工成型极不友好,甚至每当施加大于屈服强度 的应力时,材料就会被不可修复地破坏。正是 因为金属玻璃的这一特性,也就意味着传统的 拉拔、挤压、轧制等机械加工方式将很难运用于 金属玻璃这种材料。目前科学家们在金属玻璃的 加工方式上做了许多努力,其中冲孔工艺已被证 明可以用于钛基金属玻璃的加工当中。但是,目 前的工作大多集中于对大尺寸金属玻璃的成型, 而对于金属玻璃的微冲裁较少有涉及,而且微型 金属玻璃器件的开发需求较大且大尺寸冲裁工艺 精度较差,因此我们有必要针对金属玻璃的微冲 裁做进一步的开发。这就又回到了金属玻璃的脆 性问题。如果我们仍采用常规的冲孔工艺,材料 难免会因承受压力过大而被撕裂,因而我们采用 工作压力更低的超声波辅助微剪切冲孔(UMSP) 的工艺来完成对金属玻璃的微冲孔。我们选用 10 mm×10 mm、25 um厚的Fe₇₈Si₀B₁₃金属玻璃 薄片——它是目前我们使用量较大的金属玻璃。 同时,为了进一步降低招声波施加的压力对材 料的损伤,我们选择将300 um的乙烯醋酸乙烯 酯(EVA)塑料粉末覆盖于材料上,当超声波工作 时,粉末将变成熔融塑料以充当柔性冲头,装置 见图5(a)。此柔性冲头工作时将对金属玻璃施加 均匀应力,并将其按一定形状冲落。我们制作了 直径为0.3~0.75 mm的微圆孔模具,这样可以通 过比较不同尺寸的成品来总结微冲裁工艺的特 点。图5(b)是各尺寸的工件与母板的SEM图片, 图中明显可以看出工件的形状、面积与母板的微 孔是相符合的,这就说明金属玻璃的微冲裁工艺 损耗极小且质量较高。另外需要注意的一点是各



图5 (a)金属玻璃的UMSP工艺示意图; (b)加工后金属玻璃条带块的SEM图; (c)慢走丝线切割制作的超声波模具; (d)UMSP 制作的工件横截面; (e)图(d)的放大图; (f)金属玻璃拉伸实验后的工件横截面SEM图

工件均有一凸起,以0.5 mm工件最为明显,这是 因为我们使用的模具为慢走丝线切割制作的,所 以不可避免地有一条进刀路径,如图5(b)所示凸 起正是因为这个引起的。同时,我们对比冲裁工 件(图5(d)和5(e))与拉伸试样横截面(图5(f))的微 结构可得,工件的截面相当平整且光滑,几乎没 有加工痕迹。这是因为在超声波冲孔的过程中, 工件的边缘先受到冲头经熔融塑料传递而来的高 频振动而产生黏性流动并逐渐变软,最后导致整 个工件从母板上脱落下来。由于工件所受到的力 比较小,它不像力学拉伸那样会因为所受应力突 破了弹性极限而断裂并产生如图5(f)中的静脉纹 理。由此可得,UMSP的微冲孔成型是由于超声 波的施加导致了金属玻璃的软化从而实现工件与 母板的完美分离^[25]。

除此之外,我们不仅利用UMSP技术完成了金 属玻璃的微孔加工,还制作了一些具有特殊结构的 金属玻璃工件以及Al₈₆Ni₉La₅、La₅₅Al₂₅Ni₅Cu₁₀Co₅、 Fe₇₈Si₉B₁₃、La₆₀Al₂₀Ni₂₀、Cu₅₀Zr₅₀多种金属玻璃的 "B""M""G""工""大"字样的工件,如 图6所示。这表示UMSP技术对金属玻璃具有广泛 的适用性。目前绝大多数工艺都是通过慢走丝线 切割的方式来完成特定形状的加工,这既耗费人 力且速度并不快,成本也相对更高昂,而快速、 低成本的UMSP技术的出现对于金属玻璃工件制 造具有重大意义,尤其是能够降低目前使用量较 大的Fe基金属玻璃工件的加工成本和时间^[26]。

虽然金属玻璃的常温塑性极差以至于传统

加工工艺难以被利用,但是当它被加热到自己 的黄金温度区间——过冷液相区(即玻璃转变温 度至晶化温度范围内)后,它将会获得一种新的 优异特性,这也是金属玻璃最吸引人的特性之 一。在这一区间它将被赋予极强的流动性——热 塑性。但是, 随着加热时间不断增加, 金属玻璃 内部原子结构将逐渐由无序转为有序,材料将逐 渐晶化,这个过程我们称之为结构弛豫。这一现 象存在于任何玻璃态材料的所有时期,都会有亚 稳态转变为平衡态的过程,而由于过冷液相区内 原子的活动较频繁,转变速度也更加迅速,也更 容易晶化。这是我们利用金属玻璃热塑性的一大 阻碍,将导致我们处理材料的时间缩短,而常规 加工方式往往需要先将材料加热至一定温度,之 后再施加压力利用其热塑性成型,这就难免会浪 费掉我们本就极短的黄金时间。超声波加工能够 将加热与加压同时进行,而且超声波因为能量大 故而软化速度也将更快,这将有效地缩短加工时 间,对避免金属玻璃加工过程中的结晶和氧化具 有重大意义。

同时,有科学家报道金属玻璃的热塑成型 工艺在制造几十厘米甚至数纳米的工件上有着独 特的优势,于是我们准备了从宏观尺度的狗骨头 以及方形的不锈钢模具到微米尺度的硅模具以及 纳米尺度的阳极氧化铝(AAO)模具。我们选用了 8 mm×5 mm×1 mm的Zr₃₅Ti₃₀Cu_{8.25}Be_{26.75}大块金 属玻璃板材为例来证明超声波对金属玻璃塑性成 型的作用。这种成型方法我们称为超声振动成型



图6 各种金属玻璃通过UMSP制作的"B""M""G""工""大"字符工件及其模具图

(UBF),实验装置如图7(a)所示。抛光后的金属 玻璃板直接压靠在模具上,模具兼顾固定材料 与散热的作用。然后,超声波冲头工作时直接与 金属玻璃板相接触并释放超声波。另外,我们还 设法通过热电偶测量金属玻璃的实时温度。结果 表明,金属玻璃不到1 s便达到峰值温度377℃, 如图7(c)所示。根据我们使用差示扫描量热仪 (DSC)获取的样品热曲线,如图7(e)所示,该温 度处于该金属玻璃的过冷液相区范围内;同时, 从温度曲线中看出超声波作用时间约为0.5 s。从 这两点我们可以保证金属玻璃在超声波作用下 并未发生晶化,X射线衍射(XRD)曲线的馒头峰 也能够证明这一点,如图7(d)所示。从图8(a)和 8(b)中宏观尺寸下的方形与狗骨形金属玻璃,我 们可以明显地看见金属玻璃就像嵌入到模具中一 样,严丝合缝而且还保留了材料的金属光泽。这 说明UBF技术在快速、低成本地制造宏观工件方 面不存在问题。再到图8(c)~8(e),这是微米尺 度的成型测试。由于尺寸较小,我们使用扫描 电镜(SEM)来辅助观察成型情况。我们使用电镜 计算硅模上的圆柱直径约为20.56 µm,成型到金 属玻璃上的微孔直径约为20.34 µm,与硅膜尺寸 相差无几,且微孔充型完美,排布均匀。图8(f) ~8(h)分别为AAO模板、金属玻璃工件及其放



图7 (a)金属玻璃的UBF工艺示意图; (b)加工前后金属玻璃块体的实物图; (c)热电偶测试金属玻璃加工过程中温度变化; (d)UBF工件XRD曲线图; (e)UBF工件DSC曲线图

Chinese Journal of Nature | Vol. 42 No. 2 | **PROGRESS**



图8 (a、b)加工后金属玻璃工件及模具; (c~e)UBF处理后硅模具及其金属玻璃工件的SEM图像; (f~h)UBF处理后AAO模板 及其金属玻璃工件的SEM图像。其中(e)、(h)图分别为(d)、(g)的斜视图, (c)和(d)、(f)和(g)分别共享相同的比例尺

大图。AAO模板上纳米微孔平均直径为80~100 μm,而金属玻璃工件能够复制模板上的绝大多数结构。这说明UBF工艺在微纳尺度上同样适 用,而且成型速度更快(仅需0.5 s左右),成本也 更低,更重要的是它能够很好地抵抗晶化以及氧 化^[27]。

4 结论

金属玻璃因其处于亚稳态而具有独特的力 学性能,亦因其亚稳态结构而在实际应用中受较 大限制。这一结构给金属玻璃的制备带来了一个 巨大的问题,如何控制好金属玻璃形成能力与成 本之间的关系成了阻碍金属玻璃进一步发展的难 题。我们可以说,金属玻璃的发展实际上是金属 玻璃的制备方法的发展。而超声波加工作为一种 低成本、高效率的加工方式,它所展现的无穷魅 力不只限于本文中提到的超声焊接多相金属玻璃 法、超声波辅助微剪切冲孔(UMSP)、超声振动 成型(UBF),超声波之于金属玻璃还有很大的开 发潜力。超声波能量迅速而又集中,这正击中了 金属玻璃制备难题的关键。它不但能够降低金属 玻璃工件的制造成本,加快制造速度,而且能够 制造出所需形状的金属玻璃,这将有效拓宽金属 玻璃的应用领域。

(2020年2月25日收稿)

参考文献

- KLEMENT W, WILLENS R, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys [J]. Nature, 1960, 187(4740): 869-870.
- [2] SCHUH C A, HUFNAGEL T C, RAMAMURTY U J A M. Mechanical behavior of amorphous alloys [J]. Acta Materialia, 2007, 55(12): 4067-4109.
- [3] ZHANG J, ESTÉVEZ D, ZHAO Y-Y, et al. Flexural strength and weibull analysis of bulk metallic glasses [J]. Journal of Materials Science, 2016, 32(2): 129-133.
- [4] POND R J R, MADDIN R. A method of producing rapidly solidified filamentary castings [J]. TMS AIME, 1969, 245(11): 2475-2476.

- [5] DREHMAN A, GREER A, TURNBULL D. Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ [J]. Applied Physics Letters, 1982, 41(8): 716-717.
- [6] INOUE A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates [J]. Materials Transactions, JIM, 1995, 36(7): 866-875.
- [8] INOUE A, NISHIYAMA N. Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys [J]. Materials Science Engineering: A, 1997, 226-228: 401-405.
- [9] 李彦灼, 汪卫华. 无序材料中的待解之谜——金属玻璃研究进展[J]. 自然杂志, 2013, 35(3): 157-166.
- [10] 刘晓兵,李鹏,夏慧,等. 金属超声波焊接技术及其应用[J]. 热加工工艺, 2015, 15: 14-18.
- [11] 席细平,马重芳,王伟. 超声波技术应用现状[J]. 山西化工,2007, 27(1):25-29.
- [12] 郭孝武. 一种提取中草药化学成分的方法——超声提取法[J]. 天然 产物研究与开发, 1999, 11(3): 37-40.
- [13] GAO D, LI Z, HAN Q, et al. Effect of ultrasonic power on microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy [J]. Materials Science Engineering: A, 2009, 502(1/2): 2-5.
- [14] GOLDING B, BAGLEY B G, HSU F S L. Soft transverse phonons in a metallic glass [J]. Phys Rev Lett, 1972, 29(1): 68-70.
- [15] KREYE H, HAMMERSCHMIDT M, REINERS G. Ultrasonic welding of metallic alloy glass to copper [J]. Scripta Metallurgica, 1978, 12(11): 1059-1061.
- [16] WU W, JIANG J, LI G, et al. Ultrasonic additive manufacturing of bulk Ni-based metallic glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 506: 1-5.
- [17] MAEDA M, YAMASAKI T, TAKAHASHI Y, et al. Interfacial

俞坐杂志 第42卷第2期 ■科技进展

microstructure and thermal stability of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ metallic glass joints formed by ultrasonic bonding [J]. Materials Transactions, 2009, 50(6): 1263-1268.

- [18] BALLE F, WAGNER G, EIFLER D. Ultrasonic metal welding of aluminium sheets to carbon fibre reinforced thermoplastic composites [J]. Advanced Engineering Materials, 2009, 11(1/2): 35-39.
- [19] HAN G, PENG Z, XU L, et al. Ultrasonic vibration facilitates the micro-formability of a Zr-based metallic glass [J]. Materials, 2018, 11(12): 2568.
- [20] LIANG X, MA J, WU X, et al. Micro injection of metallic glasses parts under ultrasonic vibration [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(7): 703-707.
- [21] RAABE D, HESSLING D. Synthesis of hollow metallic particles via ultrasonic treatment of a metal emulsion [J]. Scripta Materialia, 2010, 62(9): 690-692.
- [22] SUSLICK K S, CHOE S-B, CICHOWLAS A A, et al. Sonochemical synthesis of amorphous iron [J]. Nature, 1991, 353(6343): 414-416.
- [23] CAO C, LU Y, BAI H, et al. High surface mobility and fast surface enhanced crystallization of metallic glass [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(14): 141606.
- [24] MA J, YANG C, LIU X, et al. Fast surface dynamics enabled cold joining of metallic glasses [J]. Science Advances, 2019, 5(11): eaax7256.
- [25] LUO F, SUN F, LI K, et al. Ultrasonic assisted micro-shear punching of amorphous alloy [J]. Materials Research Letters, 2018, 6(10): 545-551.
- [26] LI H, YAN Y, SUN F, et al. Shear punching of amorphous alloys under high-frequency vibrations [J]. Metals, 2019, 9(11): 1158.
- [27] MA J, LIANG X, WU X, et al. Sub-second thermoplastic forming of bulk metallic glasses by ultrasonic beating [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 1-6.

Ultrasound manufacture and forming of amorphous alloy

LI Xin, MA Jiang

College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, China

Abstract Ultrasonic is a kind of wave with a frequency higher than 20 kHz. It is widely used in welding, cleaning, testing, ranging, disinfection and so on because of its good directivity, strong penetrability and high acoustic energy transmission. For metallic glasses (amorphous alloys) with disordered structure, the application of ultrasonic wave will make it thaw quickly and soften to a certain extent. Based on this property, we could manufacture and form metallic glasses under the beating of ultrasonic stress.

Key words amorphous alloy, ultrasound wave, manufacture, metastable state

(编辑:沈美芳)