

文章编号:1673-2812(2012) 02-0291-15

非晶合金泡沫材料的研究进展

魏 秀,蒋敏强,陈军红,戴兰宏

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室,北京 100190)

【摘要】 非晶合金泡沫是结合金属泡沫与非晶合金两者优点而发展起来的一类新型结构材料。作为轻质与强韧的完美统一,非晶合金泡沫材料近年来受到国内外学者越来越多的关注。本文简要综述了非晶合金泡沫的发展、制备以及力学性能的研究进展,提出当前工作中存在的问题,并就本领域今后值得关注的问题进行展望。

【关键词】 非晶合金泡沫;金属泡沫;非晶合金

中图分类号:TB31

文献标识码:A

Recent Progress in Amorphous Metal Foams

WEI Xiu, JIANG Min-qiang, CHEN Jun-hong, DAI Lan-hong

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

【Abstract】 In recent years, there have been strong demands of the resources with light weight and high strength materials. Amorphous metal foams, as a new type of structural and functional materials, have attracted much attention due to their excellent properties such as low Young's modulus, high yield strength, good energy absorption ability, and excellent corrosion resistance. The developments in the preparation, properties, and potential applications of the amorphous metal foams are reviewed briefly. Moreover, some current unsolved problems in this field and suggestions that deserve further investigation are proposed.

【Key words】 amorphous metal foam; metal foam; amorphous alloy

1 引言

Apfel 和 Qiu^[1]于 1995 年首次提出可以采用气体膨胀的方法制备非晶合金泡沫材料。2003 年加州理工学院 Johnson 教授研究组^[2]采用熔体发泡法制备出了多孔 Pd 基非晶合金材料,这是首次得到真正意义上的非晶合金泡沫材料。随后,科学家展开一系列的工作,探索非晶合金泡沫材料的制备方法,并对这类材料的各种性能进行研究。研究表明,非晶合金泡沫材料兼具金属泡沫和非晶合金双重特性,如轻质、较高的屈服强度、良好的能量吸收性能等。这使其在航空航

天、武器装备、交通运输以及生物医学等领域表现出广泛的应用前景。因此,作为一种新型的功能结构材料,近年来备受国内外材料、力学、物理等领域学者的关注,并已逐步成为研究的热点。

2 非晶合金泡沫的发展

2.1 金属泡沫

多孔材料普遍存在于自然界中,如木材、蜂窝、珊瑚、海绵和动物骨骼等。人类应用这些材料已有数千年历史,早在古罗马时代人们就将软木用于酒瓶塞,其优异的承载能力引起了材料以及工程力学领域学者的

收稿日期:2011-05-19;修订日期:2011-07-04

基金项目:博士后基金资助项目(20100480483),国家杰出青年科学基金资助项目(10725211),国家青年科学基金资助项目(11002144),NSAF 基金重点资助项目(10976100),国家创新研究群体科学基金资助项目(11021262),中国科学院知识创新工程重要方向性资助项目(KJ CX2-YW-M04)

作者简介:魏 秀(1981—),博士后,主要从事非晶态合金以及非晶合金泡沫材料的制备与性能研究,E-mail:xiuwei@lnm.imech.ac.cn.

通讯作者:戴兰宏,研究员,E-mail:lhdai@lnm.imech.ac.cn

广泛兴趣和关注^[3]。随着社会的不断发展,自然界中的多孔材料已远远不能满足工业的发展和人们生活的需要。因此,一些人造多孔材料应运而生,如聚酯泡沫、泡沫陶瓷以及金属泡沫等。更为人们所熟悉的是始于 20 世纪 50 年代商业化的聚合物泡沫材料^[4],它们可用于任何场合,如可降解的咖啡杯、飞机座舱的冲击垫。泡沫陶瓷材料^[5]的发展始于 20 世纪 70 年代,由于其具有耐高温,强度高,性能优异,因此在化工、冶金等领域有着广泛的应用。但是如果构件需要承受高的载荷,聚合物强度不够,陶瓷易碎,而强度与延性兼备的金属则成了最好的选择。

1948 年, Sosnick^[6]首次尝试采用向熔融铝液中充入汞蒸汽制备闭孔泡沫铝,使人类第一次有了金属发泡体的概念。由于挥发性金属汞有毒性且价格高,因此从未在实际生产中应用过。直到 1956 年, Elliot^[7]采用可热分解气体作为发泡剂代替汞成功制备出铝的金属泡沫,这标志着金属泡沫研制的开始。此后,一些重要的发泡剂应运而生,如 TiH_2 、 ZrH_2 等。1959 年, Allen^[8]发明了粉末致密化发泡技术制备铝金属泡沫。20 世纪 60 年代,采用将熔融液态的铝液倒入盐堆积的预制型中首次制备出了开孔泡沫铝^[9],该方法一直用于商业泡沫金属的开发。然而,自金属泡沫概念的提出到 20 世纪 80 年代初的 30 多年间,对于金属泡沫的研究始终处于不活跃阶段。1983 年, Davies^[10]发表了一篇关于金属泡沫制备、性能和应用方面的综述文章,又重新燃起了人们对于这类材料的研究兴趣。20 世纪 80 年代末 90 年代初,金属泡沫的研究取得了重大突破。1991 年,美国杜克大学 Cox 教授^[11]利用“哥伦比亚”号航天飞机在微重力条件下制造出微孔泡沫金属。日本九州工业研究院于同年开发出了泡沫铝工业化生产线。目前采用金属熔体发泡法和渗流法已能生产各种类型的零件。从 1995 年开始,美国国防高等研究署(DARPA)和海军研究局(ONR)共同资助哈佛大学、剑桥大学和麻省理工学院联合进行有关超轻金属泡沫的研究^[12]。1997 年, Banhart 等创立了泡沫金属国际性学术机构,每年举办国际学术会议等活动。1999 年,德国德意志研究联合会(DFG)设立“胞状金属”的优先研究计划,联合高校和研究所对泡沫金属的制备与性能开展研究,并侧重于汽车工业方面的应用^[13]。此外,美国能源部依托橡树岭国家实验室在 2000 年启动了 Freedom Car 项目,开发轻质结构材料^[12]。随着对金属泡沫需求的不断增加,一批金属泡沫产品的公司相继涌现,如:日本的 Shinko-Wire 公司,加拿大的 Cymat 公司,美国的 ERG 公司、德国 Fraunhofer 材料研究所等。我国对泡沫金属的研究

起步较晚,始于 20 世纪 80 年代后期,但是已取得了一系列的研究成果。如东南大学^[14]、哈尔滨工业大学^[15]、清华大学^[16-17]、中国科学院固体物理研究所^[18-19]、西安交通大学^[20]等单位在泡沫金属的制备、性能优化等方面取得了一定的成绩。

金属泡沫材料既具有金属的性质,结构上又与泡沫相似。根据孔是否连通,可将金属泡沫分为开孔型和闭孔型两类。通常情况下,开孔和闭孔往往同时存在于金属泡沫中。多孔泡沫金属材料实际上是金属与气体的复合材料,有的泡沫金属呈骨架结构,有的泡沫金属呈蜂窝状结构,正是由于这种特殊的结构,使其具有一系列的优异性能^[21],如低密度、高的比强度和比刚度,这使其在汽车、飞行器、船舶、以及建筑方面有着较为重要的用途。由于泡沫金属材料压缩应力应变曲线上表现出一个稳定的平台区,因此是一种理想的缓冲吸能材料,这使得其在汽车保险杠、航空仪表的保护外壳、航天飞机的起落架等系统的安全缓冲器方面有着广泛的应用前景。比如,美国波音公司正在研究泡沫铝夹芯板在直升机尾梁上的应用^[5]。另外,该材料还具有良好的吸声性能、高的换热散热能力、优异的电磁波吸收性以及阻燃、耐热耐火性等性能^[21-23]。

由于受金属熔点以及生产工艺的限制,目前广泛用于生产的泡沫金属多为泡沫铝。以高熔点金属(如 Ni 和 Ti)为基体的金属泡沫,受本身熔点较高以及制备工艺和成型复杂性的限制,目前尚处于初级研究阶段。然而,随着人们对低密度、更高强度材料的需求,普通金属泡沫由于受强度和成型性之间平衡的限制,如含泡沫铝的轻质复合装甲系统,由于较低的屈服强度和吸能本领而使之应用受到极大限制。因此,探索具有高强度的泡沫金属材料显得尤为重要。众所周知,影响多孔材料力学性能的因素主要有金属基体的强度以及孔结构。基本的孔结构参数有孔隙率、孔径、相对密度以及比表面等。根据 Gibson-Ashby 模型^[24],多孔固体的压缩屈服应力与其基体压缩屈服应力遵守如下关系:

$$\sigma_p = \sigma_s C (\rho_p / \rho_s)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{开孔})$$

$$\sigma_p = \sigma_s C (\rho_p / \rho_s)^{\frac{3}{2}} + \sigma_s C' (\rho_p / \rho_s) \quad (\text{闭孔})$$

式中, σ_p 和 σ_s 分别为多孔固体和致密基体的屈服强度, ρ_p 和 ρ_s 分别为多孔固体的表观密度和致密基体的密度, C 和 C' 为常数。由此可以看出,当多孔材料的相对密度一定时,其强度与基体材料的强度直接相关。因此,泡沫金属的强化一般只能通过基体的强化实现。目前所采取的强化方法主要是基体合金化或复合化,但因受到合金体系和制备工艺的限制,强化效果并

不明显^[23]。因此,迫切需要找到一种合适的基体材料。

2.2 非晶合金

非晶合金又称为金属玻璃,具有短程有序、长程无序的原子结构。早在上世纪 50 年代,美国物理学家 Turnbull 教授^[25]基于水银过冷实验,预言液态金属在一定条件下可以发生玻璃态转变成非晶^[26]。1960 年,加州理工学院的 Duwez 教授研究组^[27]采用熔体快速冷却的方法首次制备得到了 Au-Si 非晶条带,实现了 Turnbull 的预言。此后,科学家们展开一系列的研究,但受合金体系玻璃态形成能力以及冷却速率的限制,在很长的一段时间内,非晶合金只能以贵金属的薄带,细丝等形式存在^[28],这在很大程度上限制了其在实际生产中的应用。20 世纪 90 年代初美国加州理工学院 Johnson 教授研究组^[29]和日本东北大学金属研究所 Inoue 教授研究组^[30]分别采用多组元合金体系,在较低的冷却速率下制备出毫米级甚至厘米级尺寸的非晶合金,掀起了块体非晶合金 (bulk metallic glasses, BMGs) 研究的热潮,各种基体的块体非晶合金相继问世,如 Zr 基^[29]、Pd 基^[30]、Fe 基^[31]、Cu 基^[32]、Ni 基^[33]、Mg 基^[34]、Ti 基^[35]、Re 基^[36]。我国在块体非晶合金的制备方面虽起步较晚,但取得了一系列重要成果^[37-40]。与晶态合金相比,非晶合金中的原子排列是无序的,不存在晶体所具有的晶界、双晶、堆垛层错、偏析和析出物等缺陷,是一种组织更为均一并

具有各向同性的材料。因此,非晶合金表现出高强度、高硬度、高弹性极限、高断裂韧性、耐磨性和耐腐蚀性等晶体结构所达不到的一些优异性能。图 1 给出非晶合金与普通金属合金的力学性能对照图^[41-42]。图 1 (a) 为非晶合金以及晶态合金的杨氏模量与断裂强度的关系曲线。从图中可以看出,非晶合金的弹性极限为 2%, 远远高于普通晶态合金的弹性极限 0.65%。相比于晶体材料,非晶合金具有更高的强度、较低的杨氏模量。如 Zr 基和 Pd 基块体非晶合金的强度达 2GPa, 而其杨氏模量与硬铝合金的杨氏模量接近。另外,非晶合金还具有较高的屈服强度和断裂韧性。图 1 (b) 给出了非晶合金、普通晶态合金以及工程陶瓷等材料的屈服强度和断裂韧性的关系曲线。从图中可以看出,非晶合金的屈服强度均大于 1GPa, 远远高于普通晶态合金,甚至可与工程陶瓷的屈服强度相媲美。更为重要的是非晶合金在具有较高的屈服强度的同时还保持着良好的断裂韧性。如某些 Zr 基非晶合金的断裂韧性高达 85~90MPa·m^{1/2} 以上^[43-44]。此外,非晶合金表现出优异的耐腐蚀性,这是由于非晶态合金显微组织均匀,不包含位错、晶界等缺陷。同时,非晶态合金本身的活性很高,能够在表面迅速形成表面钝化膜,即使钝化膜局部破裂也能及时恢复。研究表明,在中性盐溶液和酸溶液中,非晶态合金的耐腐蚀性远高于不锈钢^[45]。

这些优异的性能,使非晶合金在国防、航空航天等

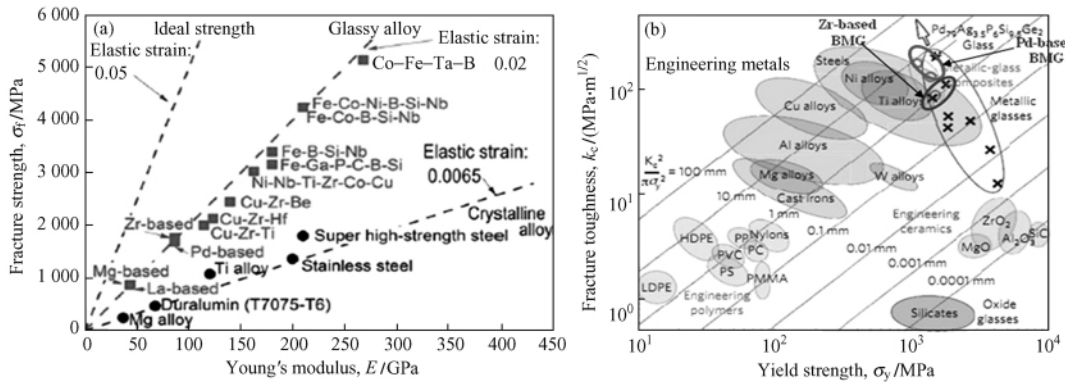


图 1 非晶合金与其它材料的力学性能对照图(a)杨氏模量与断裂强度的关系曲线^[41]; (b)屈服强度与断裂韧性的 Ashby 图^[42]

Fig. 1 Comparison of mechanical properties between BMGs and other materials

(a) Relationship between fracture strength and Young's modulus; (b) Ashby map of the toughness versus strength

高新技术领域显示出广阔的应用前景^[28-46-47]。如钨纤维增强的非晶合金复合材料^[48]具有类似贫钨合金的剪切自锐效应,其穿甲能力比普通钨合金弹头提高 10%~20%。除了可用作穿甲弹弹芯材料外,块体非晶合金还有望在高性能复合材料,高耐磨表面硬化以及轻量化部件等方面得以应用。另外,由于非晶合金在过冷液相区可以进行超塑性变形,因此可以通过理

想的黏性流动形成各种复杂的形状^[49-52],使其在精密机械等领域有着较好的应用前景。

由此可见,非晶合金具有的高强度、高弹性极限、高断裂韧性、低杨氏模量等优异的力学性能使其成为改善金属泡沫强韧性基体材料的最佳选择。另外,由于非晶合金具有良好的耐腐蚀性能,能够提高金属泡沫的耐腐蚀性,可以拓展其应用范围。

2.3 非晶合金泡沫

1995 年,美国耶鲁大学 Apfel 和 Qiu^[1] 通过向有机熔体(P 三联苯)中通入水蒸气随后降压冷却首次制备出非晶固体泡沫。基于引入孔隙将增加材料的比表面积,进而显著地提高合金熔体在冷却过程中的冷却速率,从而有利于非晶态形成的考虑,他们提出一个大胆的设想,如果采用类似的方法能够将多孔结构引入到合金熔体中,那么有可能会形成大尺寸的非晶合金材料^[53]。这种想法实际上从概念上提出了非晶合金泡沫的制备。2003 年 Johnson 研究组^[2] 采用熔体发泡法首次真正意义上制备出密度为 1.4g/cm³、孔隙率为 84% 的闭孔 Pd₄₃Ni₁₀Cu₂₇P₂₀ 非晶合金泡沫材料,如图 2(a)所示。由于气体的热扩散系数远小于合金液体的热扩散系数,因此,实际上制备出的非晶合金泡沫的临界尺寸约为同等成分非晶块体临界尺寸的 65%。同年,Inoue 研究组^[54] 采用合金锭与 NaCl 颗粒混合熔化后水淬得到了开孔 Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu₃₀P₂₀ 非晶合金泡沫,如图 2(b)所示。压缩应力应变曲线表明,该非晶合金泡沫具有较高的屈服强度(75MPa)、高弹性极限(1.8%)以及低的杨氏模量(5.2GPa),压缩应变高达 80% 以上,能量吸收超过 46MJ/m³。可见,非晶合金泡沫材料优异的力学性能有效地弥补了普通金属泡沫在作为承载结构材料方面的不足,高的能量吸收本领使其在轻质和缓冲结构中更具有优势。此后,这种新型结构功能材料引起广大科研工作者的关注,并对其展开了一系列的研究,制备出了不同基体的非晶合金泡沫材料。表 1 给出了各种基体的非晶合金泡沫材料的尺寸、密度以及首次报道的年份。由于孔的加入,使得非晶合金泡沫材料的密度远低于相应的块体非晶合金。非晶合金泡沫材料的制备始于玻璃态形成能力较强的 Pd 基、Zr 基非晶合金。随后 Mg 基、Ni 基、Fe 基以及 Cu 基等非晶合金泡沫材料相继问世。

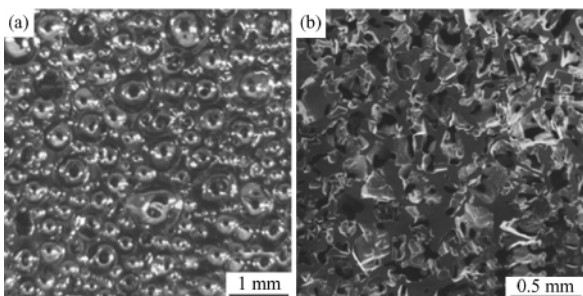


图 2 Pd 基非晶合金泡沫的 SEM 形貌图 (a) 闭孔^[2]; (b) 开孔^[54]
Fig.2 SEM micrographs of Pd-based amorphous metal foams with (a) closed cell (b) open cell

表 1 非晶合金泡沫的发展年代

Table 1 Typical amorphous alloy foams reported up to date together with the calendar years when the first paper of each foam system was published

Compositions	Size/mm	Density/ g · cm ⁻³	Year	Reference
Pd _{42.5} Cu ₃₀ Ni _{7.5} P ₂₀		1.4	2003	[2]
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	5	3.4	2004	[55]
Pd ₃₅ Pt ₁₅ Cu ₃₀ P ₂₀	30	6.16	2005	[56]
Ni ₅₉ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Si ₂ Sn ₃	12	4.62	2006	[57]
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	20		2006	[58]
Mg ₆₀ Cu ₂₁ Ag ₇ Gd ₁₂		2.25	2007	[59]
Cu ₄₇ Ti ₃₃ Zr ₁₁ Ni ₈ Si ₁	12	5.03	2006	[60]
Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ Y ₂ C ₁₅ B ₆	7		2007	[61]

3 非晶合金泡沫材料的制备技术

非晶合金泡沫材料的制备要遵循三个原则:(1)确保孔在引入的过程中能够稳定存在于非晶合金基体中;(2)避免造孔剂与非晶合金基体发生反应,即兼容性原则;(3)抑制非晶合金泡沫在制备过程中的晶化行为。根据造孔剂引入的方式可以将非晶合金泡沫的制备方法分为:熔体发泡法、易溶颗粒渗流铸造法以及粉末烧结法。

3.1 熔体发泡法

熔体发泡的基本思路是在熔体中产生气泡,这可以通过发泡剂分解产生气体或者气体直接注入来实现,随后将其冷却,即可得到泡沫材料。熔体发泡法是制备闭孔泡沫材料最通用的方法,其关键技术是要保证熔体的黏度、发泡剂的选择符合兼容性原则以及气孔均匀性控制。需要特别指出的是,根据 Stokes 定律^[23]可知泡沫的形成和扩展与黏度有关。黏度过小,气泡容易逸出;过大将导致孔难以引入。因此,黏度在一个适当的范围内时才能保证孔能够滞留在非晶合金基体中。对普通金属发泡来说,由于其在熔点的黏度较小,一般为 10⁻³ Pas^[62],因此在发泡的过程中需要加入增粘剂,如陶瓷颗粒,起到阻止气泡逸出同时稳定孔壁的作用。而非晶合金的黏度在液相线温度时为 1Pas,在过冷液相区温度为 10⁵~10¹² Pas^[63],因此,与纯金属的发泡相比,在动力学上非晶合金中的泡沫更加稳定。

3.1.1 原位气体发生法 原位气体发生法是将发泡剂加入熔融的液态合金中,利用析出的气体产生气泡,急冷后即可得到非晶合金泡沫。通常采用的发泡剂有水合 B₂O₃, TiH₂, ZrH₂, CaH₂ 等。工艺流程如图

3 所示。首先将非晶合金锭和发泡剂放入石英管中, 抽真空并保持一定的压力或者充入一定压强 (P_0) 的保护性气体; 然后加热熔化合金锭, 并使发泡剂充分挥发; 保温一定时间后将整个石英管进行急速冷却得到泡沫预制型。接着将泡沫预制型加热(二次加热过程)到一定温度后, 快速减小压强 P_1 ($P_1 < P_0$) 并保持一定的时间后进行水淬, 即可得到非晶合金泡沫材料。

在二次加热过程中, 可采用两种方式得到不同孔隙率的非晶合金泡沫。第一种方式是将泡沫预制型加热到液相线温度以上进行降压急冷, 如图 4(a) 所示; 第二种方式是将预制型泡沫加热到过冷液相区温度范围内某一温度, 然后进行降压冷却, 如图 4(b) 所示。第二种方法的优点在于: 避免了合金在二次加热过程中再次受冷却速率的限制。

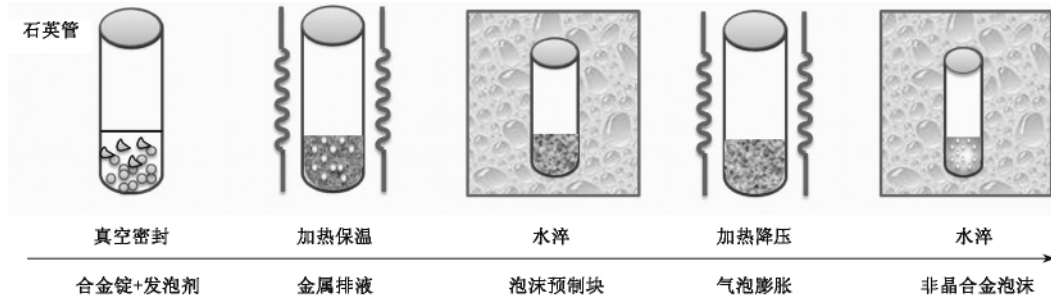


图 3 原位气体发生法工艺流程图

Fig. 3 Process of direct foaming of melts with blowing agent

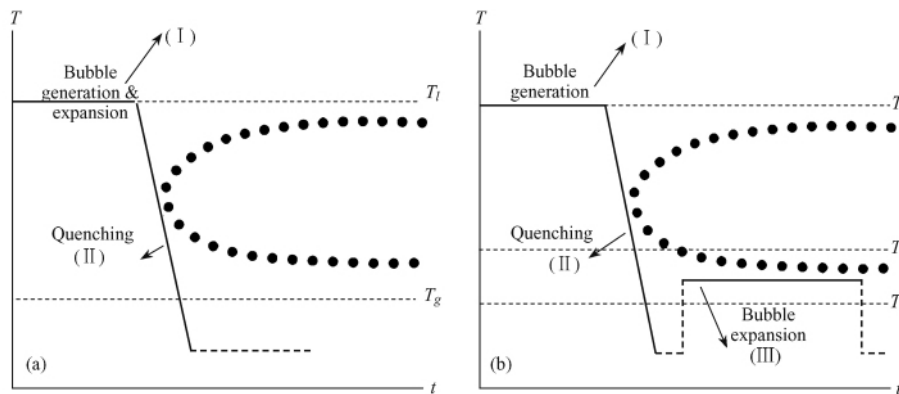


图 4 Pd 基非晶合金泡沫的发泡过程^[64](a) (I) 预发泡, 在平衡液态下产生大量小气泡, (II) 淬火; (b) (I) 预发泡, (II) 淬火, (III) 过冷液相区加热发泡, 气体压力远低于预发泡时的压力。 T_l 为液相线温度, T_x 为晶化温度, T_g 为玻璃态转变温度。

Fig. 4 Foaming process of Pd-based amorphous alloy foams (a) Bubble creation in liquid state and then quenching of the foamed liquid to its amorphous state; (b) Bubble creation in liquid state; subsequent quenching of the foamed liquid to its amorphous state; and then amorphous prefoam is reheated to the supercooled liquid region and the pressure is substantially reduced to activate bubble expansion. Symbols T_l , T_x , T_g denote liquidus, crystallization and glass transition temperatures, respectively.

2003 年, Johnson 课题组^[2]首次采用水合 B_2O_3 颗粒作为发泡剂, 以第一种方式得到密度为 2.2 g/cm^3 (孔隙率为 76%) 闭孔 $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ 非晶合金泡沫, 孔尺寸为 $0.2 \sim 1 \text{ mm}$, 其 SEM 形貌图如 2(a) 所示。为得到更高孔隙率同时避免合金在二次加热过程中受冷却速率的限制, 该小组于 2004 年采用第二种方式^[64]通过在过冷液相区温度范围内的气泡膨胀得到孔隙率为 85% 的非晶合金泡沫, 其 SEM 形貌如图 5 所示。此后, 采用氯化锆作为发泡剂、孔隙率为 65% 的 Fe 基非晶合金泡沫^[61]通过同样的方法成功制备。

这种方法得到的材料的孔尺寸不均匀, 孔分布一般都是混乱无序的。由于气泡是在液体中分散而形成

的, 液体中气泡的变形取决于气泡间的相互作用。在发泡过程中形成的金属-气体界面必然产生表面能, 泡沫的多孔结构处于非平衡态, 因此气泡具有通过减小表面来降低内能的趋势, 也就是说, 泡沫的多孔结构随时间而变化, 其实际结构取决于工艺过程。因受过程中热和力的影响, 在原位发泡过程中, 必将牵扯到气泡的形核以及随后的长大膨胀等演化问题。气泡的膨胀演化过程是通过气泡生长来控制的。在初始阶段形成了高密度的气泡核心, 随着温度的升高, 泡沫开始长大, 当气泡长大超过某一临界值时, 将会导致气泡膜的破裂而产生气泡合并, 从而引起气泡膨胀。此后, 膨胀演化机制由开始的单个气泡长大机制控制, 转变为气

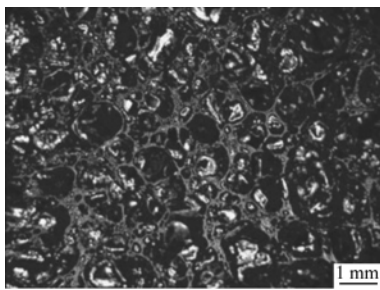


图 5 孔隙率为 85% 的 Pd₄₃Ni₁₀Cu₂₇P₂₀ 非晶合金泡沫的 SEM 形貌图^[64]

Fig. 5 SEM image of Pd₄₃Ni₁₀Cu₂₇P₂₀ amorphous metal foams with porosity of 85%

泡团簇长大机制控制。由于在深过冷液相区,泡沫是足以发生膨胀的^[64-65],因此,材料中并不存在由于气泡沉积而引起的密度梯度,泡沫材料表面形貌的不均匀性是由于发泡过程中的温度梯度引起的。

3.1.2 气体注入法 气体注入法,即采用向合金熔体中注入气体的方法来代替发泡剂制备泡沫材料,其工艺流程如图 6 所示。该方法通常是将非晶合金锭放入石英管中后抽真空,然后对石英管加热(如通过电阻炉或感应炉进行加热),随后向熔融的液体中注入高压气体,保温一定时间后迅速降压,最后进行水淬,即得到闭孔的非晶合金泡沫材料。因此,也可称这种方法为高压注入气体熔融水冷法。通常情况下,注入的气体可以是氢气、氧气、水蒸气、氮气以及惰性气体。

2004 年,Inoue 课题组^[66]首次采用向熔体中注入 H₂ 制备出闭孔 Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ 非晶合金泡沫,其形貌如图 7(a)所示。通过控制气体的压强,可以获得不同孔隙率的非晶合金泡沫,如该课题组通过控制 H₂ 的压强制备出孔隙率为 5% 以及 45% 的 Pd₃₅Pt₁₅Cu₃₀P₂₀ 非晶合金泡沫^[56]。

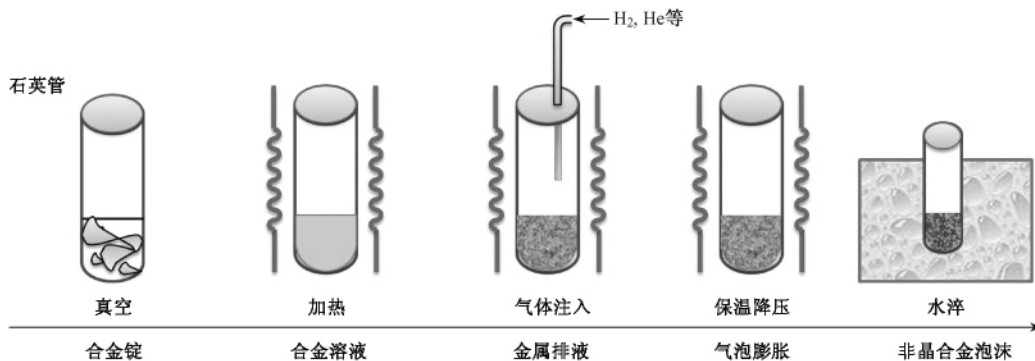


图 6 气体注入法工艺流程图

Fig. 6 Process of direct foaming of melts by gas injection under high pressure

由于 Zr 基非晶合金与 H₂, N₂ 以及 O₂ 等气体容易发生反应,因此,在 Zr 基非晶合金发泡过程中采用惰性气体作为发泡剂。图 7(b)为采用向 Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ 非晶粉末通入 He 气制备出 Zr 基非晶合金泡沫^[67],首先是采用 1MPa 压力的 He 气得到孔隙率为 3.9%、孔大小为 20μm 的预制非晶合金泡沫,随后以 0.67K/s 的升温速率对预制泡沫在 778K 处进行退火

得到孔隙率为 13% 的 Zr 基非晶合金泡沫。而采用同样的升温速率得到的 Pd 基非晶合金泡沫的孔隙率为 85%,这是由于两种基体的黏度不同造成的,即非晶合金的玻璃态转变温度、晶化温度、过冷液相区宽度以及过冷液相区的黏度随着升温速率的变化而发生改变。另外,前面提到,增强气体的压强可以提高材料的孔隙率。因此,该课题组于 2009 年通过提高通入 He 气的压强(12MPa)首先得到 7% 的泡沫预制型,随后采用 6.7K/s 的升温速率在 795K 处退火得到高达 70% 的非晶合金泡沫。这说明高的升温速率下气泡可以充分膨胀,因此可以得到更高孔隙率的泡沫材料。

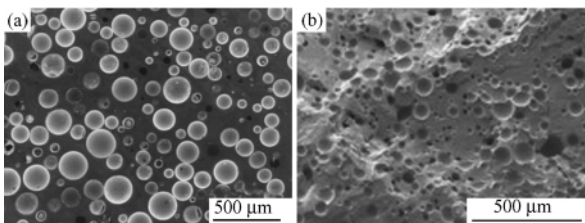


图 7 气体注入法制备得到的(a)Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀, (b)Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ 非晶态泡沫材料的 SEM 形貌图

Fig. 7 SEM micrograph of the transverse cross section of the porous glassy alloys produced by gas injection. (a) Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀; (b) Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈

较之于原位气体发生法,由于气泡是通过气体注入的,可直接产生,在预制型中没有气泡的形核和长大过程,气泡的尺寸决定于各种参数,如喷嘴几何形状以及气体的流速等。在二次发泡过程中,将会产生气泡的长大膨胀。但是不论是采用原位气体发生法还是气体直接注入法制备非晶合金泡沫,气泡很难发生长大坍塌^[68],这是由过冷液相区温度以及液相线温度时的高

黏度环境造成的。也正是由于过冷液相区阶段的可塑性, 不仅能够实现较高密度的泡沫膨胀, 而且这也恰恰是其能够进行塑性加工的关键因素。而对于普通金属发泡来说, 由于金属没有过冷阶段, 则泡沫只能在平衡液相或结晶固相中形成。由于金属液的黏度低, 在这个阶段气泡往往无法控制, 会有气孔坍塌和沉积; 在结晶固相阶段中发泡时, 其发泡过程相对容易控制, 但孔隙率受到限制且缺乏塑性变形能力。而这也恰恰证实了前面提到的在动力学上非晶合金发泡更加稳定这一论证。

不管是采用原位气体发生法还是气体注入法, 制备的泡沫均为球形孔的闭孔非晶合金泡沫。但由于受温度梯度的影响, 泡沫的孔尺寸不够均匀。

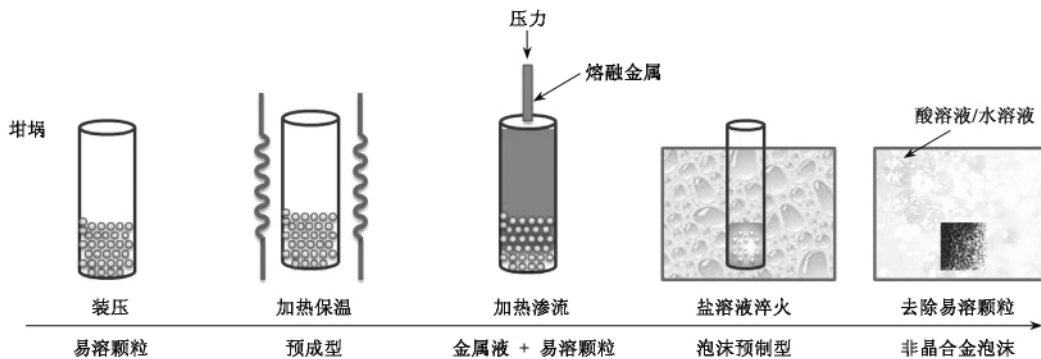


图 8 渗流铸造法工艺流程图

3.2 渗流铸造法

易溶颗粒渗流铸造法是将高温液态金属或者合金在一定的压力下渗入填料颗粒的空隙中, 快速冷凝后去除固体内部的可溶性颗粒, 即得到具有连通孔结构的非晶合金泡沫。它是制备开孔泡沫材料的最常用的方法, 其工艺流程如图 8 所示。该方法与普通金属的渗流铸造类似, 首先是将易溶颗粒作为造孔剂并装压在一定的模具中(不锈钢容器等), 随后在一定的温度烘焙造孔剂使其干燥成型, 接着在一定的压力下向模具中注入熔融的合金液体并保持一定时间后进行快速冷却, 得到泡沫预制型。然后通过特定的溶液溶解掉泡沫预制型中的造孔颗粒, 得到非晶合金泡沫材料。

Fig. 8 Melt infiltration casting process

2004 年, Dunand 组^[55]采用直径为 25~50 μm 的空心碳微粒作为造孔剂, 制备得到了密度为 3.4 g/cm³ 的 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ (Vit106) 非晶合金泡沫, 如图 9(a) 所示。但是由于无法溶解这些空心碳微粒, 得到的泡沫材料的基体实际上是一种非晶和碳的复合材料, 在两者的界面上还发现形成了部分的 ZrC 。随后, 该课题组^[69]改进采用可溶的 BaF_2 盐作为造孔剂得到密度为 1.52g/cm³ (孔隙率为 78%) 的开孔 Vit106 非晶合金泡沫, 如图 9(b) 所示。具体过程是向 Vit106 非晶熔融液体注入烧结的 BaF_2 预制块随后快速淬火, 然后采用 2mol/L 的硝酸水溶液去除 BaF_2 颗粒。随后, 其他课题组采用不同的造孔剂, 如 SrF_2 盐^[70]、 La_2O_3 ^[71]、 CaC_2 ^[72]、空心晶态铁球^[73], 制备出了 Zr 基非晶合金泡沫和 Mg 基非晶合金泡沫。最近, 我们^[74]采用易溶、经过热处理的 NaCl 颗粒作为造孔剂, 通过真空熔炼吸铸技术向堆积在铜模内的盐颗粒进行低压渗流, 随后用水溶液去除盐颗粒, 得到直径为 8 mm 的 Zr 基非晶合金泡沫, 如图 9(c) 所示。

上述得到的泡沫材料的孔结构是混乱无序的, 采用渗流铸造法还可以得到孔方向单一的藕状非晶合金以满足某些特定工程的需要。北京科技大学陈国良研究组^[75]通过将 $\text{Zr}_{47}\text{Ti}_{13}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{16}\text{Nb}_3$ 熔体在一定

压力下渗入竖直排列好的钨丝中随后急冷得到预制型, 然后采用电化学分解的方法去除 W 丝, 得到蜂窝状非晶态泡沫结构, 如图 9(d) 所示。

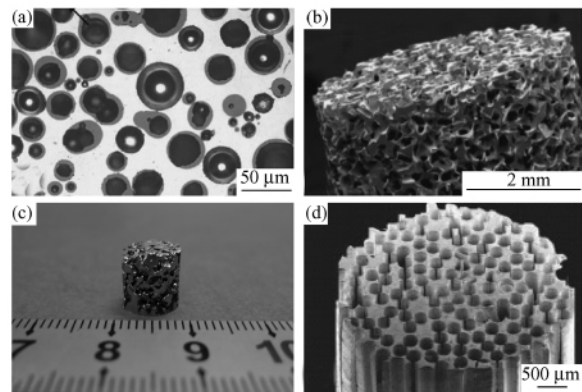


图 9 通过渗流铸造法采用 (a) 空心碳微粒^[55]、(b) BaF_2 ^[69]、(c) NaCl ^[74]、(d) W 丝^[75] 作为造孔剂得到的不同成分的 Zr 基非晶合金泡沫
Fig. 9 Zr-based amorphous alloy foams produced by melt infiltration casting choosing different space holders. (a) Hollow carbon microspheres; (b) BaF_2 powder; (c) NaCl powder; (d) Tungsten wires

从制备工艺上来讲, 采用渗流法由于避免了发泡工艺中的熔体粘度以及气孔大小控制等因素的影响, 通过选用不同形状的造孔剂能够得到孔形状可调、结

构较为均匀的非晶合金泡沫结构。然而,采用渗流法制备非晶合金泡沫的关键有以下几点:

① 造孔剂的选取。首先造孔剂要有足够的耐热性和强度,确保其在渗流温度和压力作用下不熔化,不会破坏或者变形;其次是良好的去除性,能够用溶剂或者水溶液去除。选取的溶剂不腐蚀或破坏非晶相以及在去除过程中不产生对环境有害的物质或气体;然后是化学稳定性。选取的造孔剂在渗流过程中不能污染液态金属或成为异质形核的质点;最后从应用的角度来讲,造孔剂是经济的、来源广且为环境友好材料。目前对孔支撑结构的选择多为 $BaF_2(SrF_2)$ 盐,这两种盐不仅价格昂贵,而且难于用水等一般溶剂去除,通常采用酸去除。更为重要的是在去除的过程中,一则会产生产有毒气体 HF,造成环境污染;二则在腐蚀的过程中对材料本身会有腐蚀。因此,难以实际应用。因此,选择合适的无环境污染且价格便宜的孔隙支撑材料对制备出孔结构可控的泡沫非晶合金乃至其应用是至关重要的。② 造孔剂的堆积结构。造孔剂的堆积结构直接反映了得到的泡沫材料的孔分布结构及其孔隙率的

大小,进而影响了其力学性能。通过改变造孔剂的形状、大小以及成型工艺可以控制其堆积状况。③ 渗流工艺的控制。渗流过程是一个涉及金属液体在多孔介质中的流动、热交换以及凝固的复杂过程。其主要的影响因素有渗流压力、合金熔体温度、造孔剂的预热温度、颗粒尺寸以及加压方式。因此,有效的控制这些因素来探索和完善渗流工艺是一个十分重要的问题。

3.3 粉末烧结法

粉末烧结法是将非晶合金粉末与发泡粉末混合后通过热压、挤压或者模锻轧制使之成型,然后在一定温度下将泡沫预制型进行烧结的方法,其工艺流程如图 10 所示。首先非晶合金粉末与发泡粉末按比例配制并混匀,在一定的温度或者压力下(热压、挤压或者轧制等)将其压成具有气密结构的泡沫预制品,然后将此预制型在非晶合金粉末的过冷液相区温度范围进行烧结,使发泡剂分解释放出气体使预制品膨胀或者是发泡剂在一定的溶液中析出,即可得到开孔的非晶合金泡沫材料。

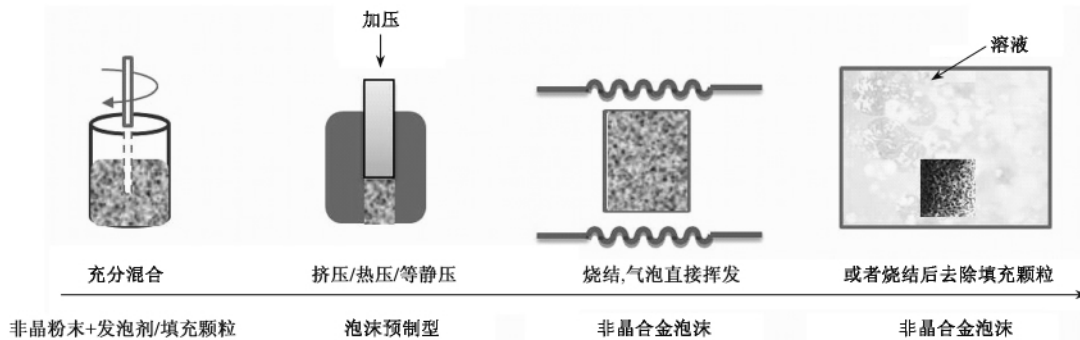


图 10 粉末烧结法工艺流程

Fig.10 Powder metallurgical process

2006 年, Lee 等^[57] 将 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ 非晶合金粉末与 Cu 粉充分混合后在过冷液相区温度范围内进行温挤压得到预制块,然后将预制块浸渍硝酸水溶液中将 Cu 颗粒腐蚀,得到密度为 $4.62g/cm^3$ (孔隙率为 40%)、孔分布均匀的 Ni 基非晶合金泡沫,其形貌如图 11 所示。沿着挤压方向(图(b)),由于在温挤压过程中 Cu 球形颗粒被拉长,因此形成了直径为 $10\sim 50\mu m$,长度为 $50\sim 200\mu m$ 的椭圆状孔。该小组采用同样的方法还制备得到孔尺寸在纳米量级、孔隙率为 25% 的 $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1$ 基非晶合金泡沫,其比表面高达 $23.5m^2/g$ ^[60]。随后,采用不同的成型烧结方式,如等离子体烧结^[58]、热等静压烧结^[59]、热压^[76]以及温等通道挤压法^[77]等,制备出了 Zr 基和 Pd 非晶合金泡沫材料。

制备工艺方面,混合、压制和烧结是粉末烧结的三

个重要环节。虽然采用粉末烧结法制备非晶合金泡沫材料避免了受冷却速率的影响,可以制备尺寸不受限制的泡沫材料,但是由于受非晶粉末制备工艺的影响以及非晶合金的过冷液相区宽度、晶化温度的影响,粉末烧结法制备非晶合金泡沫存在以下几个弊端:

① 非晶粉末的制取与存放,不论采用雾化法还是球磨法制备非晶合金粉末材料,都不可避免制备过程中存在氧气、杂质等污染;

② 压制的过程中要保证发泡剂或者填充颗粒有足够的强度,避免压制过程中被破坏。这较之于渗流法中对造孔剂的强度有更高的要求;

③ 烧结过程中,既要保证发泡剂充分挥发(发泡剂用量、发泡温度、发泡时间)或者填充颗粒不与非晶合金粉末发生反应且去除过程中不破坏非晶基体,又要确保烧结过程中非晶合金不发生晶化,更要保证烧结得到的粉末颗粒之间的结合力强以便于其满足应

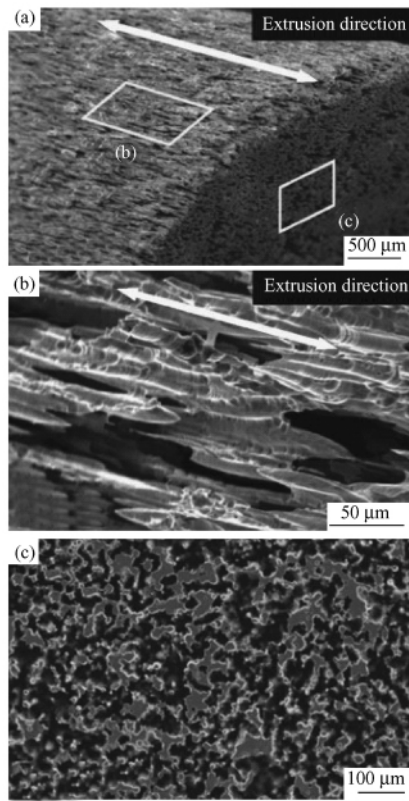


图 11 孔隙率为 40%、孔大小在 10~50 μm 的 $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$ 非晶泡沫的形貌图^[57](a)宏观形貌图 (b)纵向形貌图 (c)横截面形貌图
Fig. 11 SEM images of a $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$ amorphous alloy foam.

The volume fraction of porosity is about 40% with an average size of 10-50 μm . (a) Macrostructure; (b) Longitudinal image; (c) Transverse cross section image

用需求。

因此,采用粉末冶金法制备性能良好并能工程应用的非晶合金泡沫材料仍还面临很大挑战。

4 非晶合金泡沫材料的力学性能

非晶合金泡沫是由非晶合金与泡沫结构两者结合发展起来的新型结构功能材料,因此表现出“轻质”和“强韧”等独特性能。表 2 给出了目前制备得到的各种非晶合金泡沫材料的孔结构、特征参数及其对应的力学性能。从表中可以看出,非晶合金泡沫不仅具有轻质、高强度,而且有着良好的室温塑性进而展现良好的能量吸收性能等特性,既提高了泡沫金属的强度(泡沫 Al 的强度仅为约 2MPa),又弥补了非晶合金在室温下几乎没有塑性变形(达到 2%的弹性极限后就会发生断裂)方面的不足。非晶合金泡沫表现出的良好的力学性能与泡沫材料的基体强度、孔结构及其特征参数密切相关。孔结构的特征参数包括表观密度、相对密度、孔隙率、孔径大小以及孔形貌、孔棱和孔壁厚度。在这里,表观密度 ρ 指泡沫金属的质量与其体积之比;

相对密度 $\frac{\rho}{\rho_s}$ 是指多孔材料的表观密度与其基体材料的密度之比;孔隙率 P 是指材料中孔隙所占的体积百分数;其中,相对密度与孔隙率之间存在以下关系: $P = 1 - \frac{\rho}{\rho_s}$ 。下面主要分析孔结构及其特征参数对非晶合金泡沫材料力学性能的影响及其变形机制。

4.1 孔结构对非晶合金泡沫力学性能的影响

影响泡沫材料力学性能的关键因素之一是多孔材料的孔结构。开孔和闭孔结构存在本质的区别。图 12 为闭孔^[54]与开孔^[78] $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 非晶合金的压缩应力-应变曲线。从图中可以看出,开孔泡沫在经过弹性段后发生屈服(屈服强度 75MPa,杨氏模量 7GPa),随后出现一个波动的应力平台,当应变达到 70%时,应力迅速增加,材料进入致密化阶段,压缩应变达 90%。闭孔泡沫在低应力下表现为线弹性,随后发生压缩屈服(屈服强度约 600MPa,杨氏模量 32GPa),随着加载的进行,应力-应变曲线上表现为一个随着应变增大应力逐渐减小的坍塌平台,随后在压缩应变约为 12%时发生断裂,不存在材料致密化阶段。两种不同孔结构的泡沫材料呈现出不同的变形方式,主要是由于其不同的变形因素导致的。开孔泡沫由连接孔的空间网络组成,孔棱的弯曲在变形中起主要作用。由于开孔非晶合金泡沫的孔棱尺寸大都在亚毫米量级(0.1~1mm),可与非晶合金条带以及丝的尺寸相比拟,因此孔棱具有与非晶合金条带相似的性质^[79]:良好的弯曲延性,使得开孔泡沫材料具有较大的应变。在低孔隙率的开孔泡沫材料的变形中,除了孔棱的弯曲以外,还存在孔棱的拉伸和压缩。而在闭孔泡沫中,除了孔棱起作用外,孔壁在变形中也起着主要的作用,孔连接边之间的孔壁使材料的模量得以加强。闭孔泡沫材料的强度均比开孔泡沫材料的强度高几倍,除孔结构的作用外,闭孔泡沫材料中的孔形状对其强度也有部分贡献。闭孔泡沫的孔基本为球形孔,而开孔泡沫的孔多为不规则孔。对于金属泡沫来说^[80],相同孔隙率下,等轴孔(长径比约为 1)对应的泡沫材料的强度高于非等轴孔(长径比大于 1)对应的泡沫材料的强度。因此,可见不同的孔结构对其变形方式、强度以及应变都有着较大的影响。

4.2 孔特征参数对非晶合金泡沫力学性能的影响

对材料力学性能影响最大的特征参数是泡沫材料的孔隙率。图 13 给出采用气体注入法制备得到不同孔隙率的 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 闭孔非晶合金泡沫的压缩应力-应变曲线^[66]。从图中可以看出,压缩应力-应变曲线上均出现明显的锯齿状波纹,压缩应变随着孔隙

表 2 非晶合金泡沫材料的孔结构参数及其对应的力学性能参数

Table 2 Structure parameters of amorphous alloy foams and their corresponding mechanical properties

Composition	Structure	Porosity/%	Pore size/ μm	E/GPa	σ/MPa	$\epsilon/\%$	Reference
$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$	Open cell	55	125~250	5.2	75	90	[54]
$\text{Pd}_{35}\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$	Closed cell	45	200	27	400	>30	[56]
$\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$	Open cell	78	200~250		21	50	[69]
$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$	Closed cell	33.5		16	93		[58]
$\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{21}\text{Ag}_7\text{Gd}_{12}$	Closed cell	57.5	2000	8.5	109	90	[73]
$\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$	Open cell	40	10~50		350	3.25	[57]
$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$	Open cell	25	0.02~0.5				[60]
Al	Open cell	76			2	>70	[13]

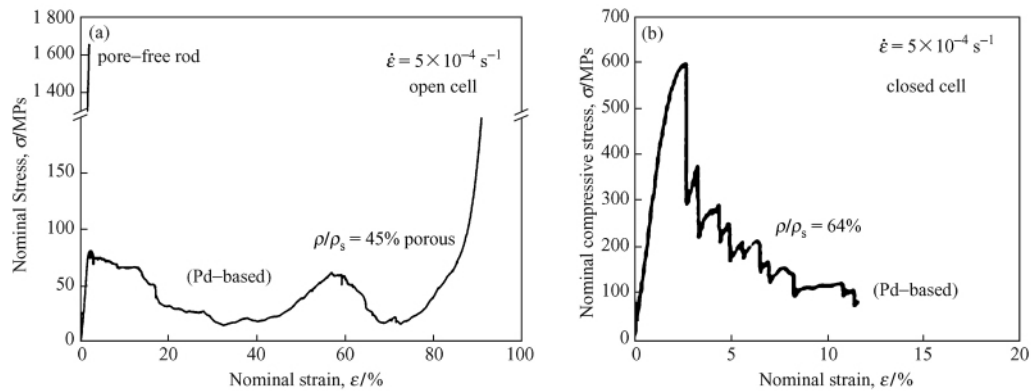


图 12 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 非晶合金泡沫的应力应变曲线 (a) 开孔 [54]; (b) 闭孔 [78]

Fig. 12 Compressive stress-strain curves of porous glassy $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ alloy rods with (a) open and (b) closed cell, respectively

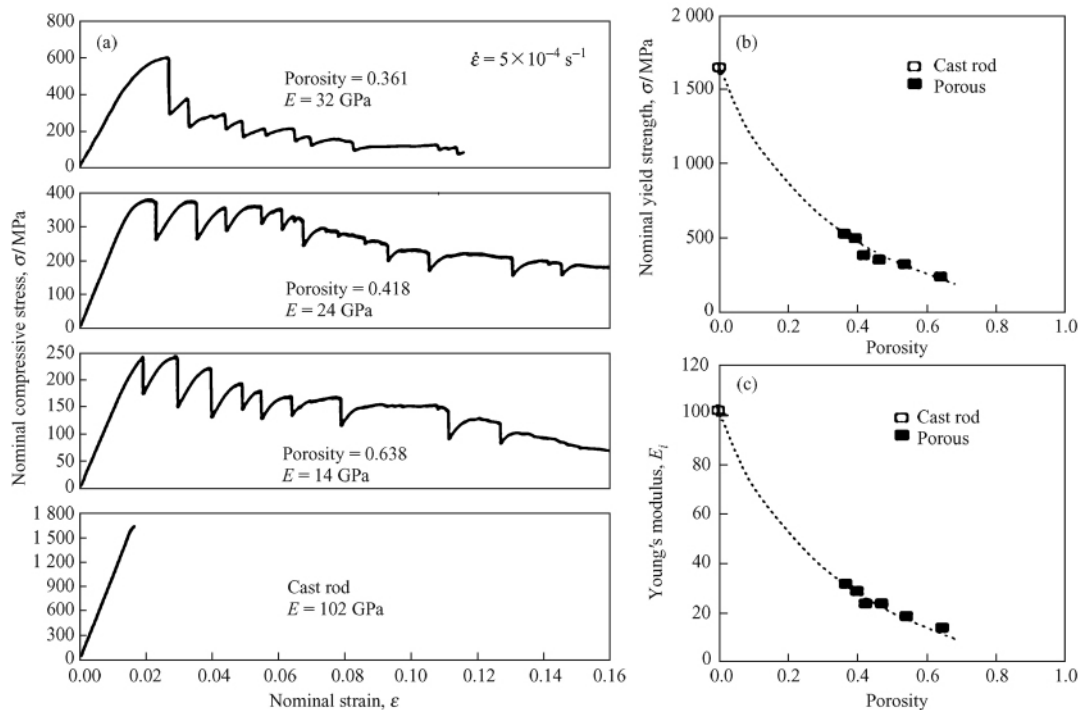


图 13 不同孔隙率的闭孔 Pd 基非晶合金泡沫的压缩应力应变曲线 [66] (a) 压缩应变; (b) 屈服强度; (c) 杨氏模量

Fig. 13 Relationship between (a) strain, (b) yield stress, (c) Young's modulus and volume fraction of pore for closed porous $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ glassy alloys

率的增大而增加,屈服强度和杨氏模量随着孔隙率的增大而减小。对 $\text{Pd}_{35}\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 非晶合金泡沫在不同

孔隙率下的压缩应力应变曲线的分析也发现了类似结果 [56]。这种现象与孔隙率对普通泡沫金属力学性能

的影响是一致的。但相对于相同孔隙率(63.8%)下的泡沫铝^[13]来说,由于基体强度的不同,普通泡沫铝的屈服强度仅为 2MPa,而 Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ 基非晶合金泡沫的屈服强度达 250MPa。与块体非晶合金相比,非晶合金泡沫材料在室温下具有较大的塑性, Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ 非晶合金泡沫的压缩应变在 16% 以上, Pd₃₅Pt₁₅Cu₃₀P₂₀ 非晶合金泡沫的压缩应变达 30% 以上。而在室温下,非晶合金由于发生剪切变形而造成应变高度局域化,合金更易于沿单一剪切带发生准脆性断裂^[81-82],表现出的室温宏观塑性变形几乎为零。因此,非晶合金泡沫不仅实现了泡沫材料的强化而且有效地提高了非晶合金的室温塑性。

当孔存在取向性时,泡沫材料对不同的加载方向有可能产生不同的应力应变响应。图 14 为对椭圆气泡进行不同方向加载时的压缩应力-应变曲线^[83]。从图中可以看出,沿着椭圆长轴方向加载,材料达到屈服后即发生灾变性断裂,而沿着短轴方向加载,气孔壁周围出现较多的剪切带,因此使得材料在宏观上表现出明显的塑性。另外,沿着长轴方向加载时,相同孔隙率下泡沫材料的屈服强度较之于沿短轴方向加载时要高。这说明该非晶合金泡沫的力学性能对孔形状的几何对称性较为敏感。

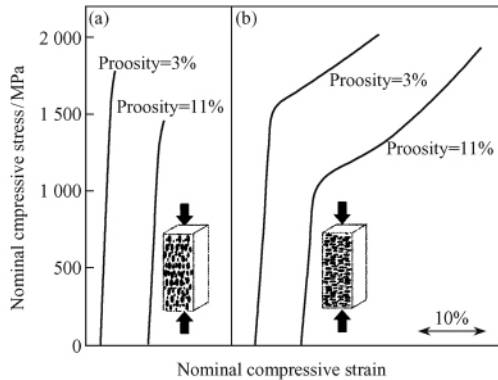


图 14 对椭圆气泡进行不同方向加载时的压缩应力应变曲线^[83]

(a) 沿着椭圆长轴方向加载; (b) 沿着椭圆短轴方向加载

Fig. 14 Nominal compressive stress strain curves of porous alloys, including pores with the longitudinal direction which is (a) parallel (b) normal to the applied stress axis

孔径是泡沫材料的另一重要参数。图 15 为相同孔隙率、不同孔径下开孔 Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀ (Vit106) 非晶合金泡沫的压缩应力-应变曲线^[84]。其应力应变曲线表现为开孔泡沫材料的三个典型阶段:弹性段、屈服段以及致密段。在低应变时,材料的压缩应力对孔径不敏感,随着应变的增加,材料的压缩应力随着孔径的减小而增大。屈服强度随孔径的减小而增加,这与对微孔镍的研究得出的结论相同^[85]。

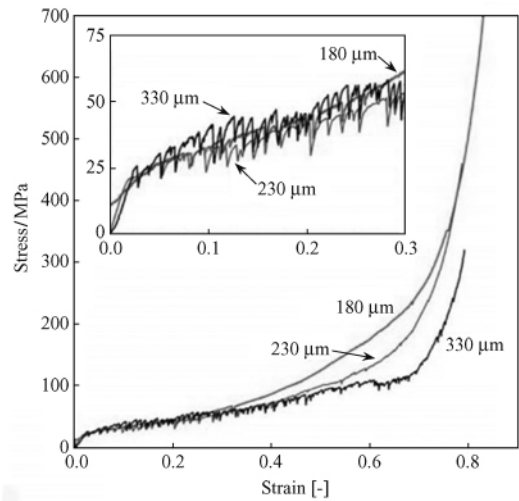


图 15 不同孔径下 Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀ (Vit106) 非晶合金泡沫的压缩应力应变曲线^[84]

Fig. 15 Compressive stress strain curves of Vit106 foams with near-constant relative density as a function of pore size. Insets magnify the low strain regions for better visualization of serrations

4.3 变形机制及其能量吸收

4.3.1 开孔非晶合金泡沫的变形机制 开孔非晶合金泡沫的压缩应力应变曲线表现为明显的锯齿状流动行为,且当应变很小时,应力应变曲线呈现线弹性;增加载荷使得泡沫强度较弱区域的孔棱发生弯曲变形,因此在应力应变曲线上表现为一个平台,这时随着应变增大而其应力几乎恒定不变;最后随着孔棱被压塌,应力随应变增加陡然上升,由此材料进入致密段。这可以从孔隙率高达 78% 的开孔 Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀ (Vit106) 非晶态合金泡沫在压缩过程中孔棱演变的 SEM 形貌图^[69]得到证实,如图 16 所示。从图中可以看出,孔棱在压缩 50% (图 16(d)和(e))时发生了严重弯曲,并伴随有高密度剪切带的形成,随后在弯曲变形中出现了邻近延性孔棱应力的重新分布。随着加载的不断进行,由于材料局部塑性变形失稳,孔棱多处出现了裂纹,如图 16(f)所示。在这里,孔棱起着应力集中器的作用,剪切带的产生与增殖以及微裂纹的产生使得材料在应力应变曲线上表现为锯齿状流动行为。

4.3.2 闭孔非晶合金泡沫的变形机制 闭孔非晶合金泡沫的应力应变曲线也表现为明显的锯齿状流动行为,且在低应力下表现为线弹性,随着加载的进行,孔壁的表面被不断延伸,从而引起气孔坍塌,进而在应力应变曲线上表现为一个长长的坍塌平台;随后由于结构不均匀变形导致局部的低应变下的应力集中,形成了一个局部变形带,最后导致材料沿着变形带发生破坏。这可以从图 17 给出的闭孔 Pd 基非晶合金泡沫变形后的 SEM 形貌图^[56-66]得到证实。由图 17(a)可以看出,材料在达到一定的压缩应变时,气孔发生

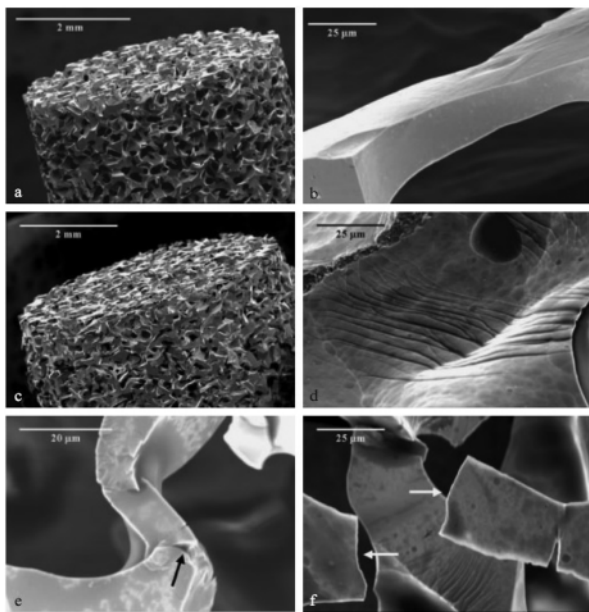


图 16 体积分数为 78% 的 Vit106 非晶合金泡沫的 SEM 相貌图^[69]

(a) 压缩前泡沫材料的宏观形貌图; (b) 初始孔棱的相貌图;

(c) 压缩 50% 的泡沫材料宏观形貌图; (d) 变形后的孔棱表面的形貌图;

(e) 弯曲后的孔棱形貌图; (f) 发生断裂的孔棱形貌图

Fig. 16 SEM images of an amorphous Vit106 foam with volume fraction of porosity 78% (a) Macrostructure of the foam prior to compression; (b) Individual strut within the undeformed foam; (c) Macrostructure of the foam after 50% compression; (d) Deformed strut in the compressed foam, showing evidence of ductility in the form of shear lips, caused by intersection of the shear bands with free surfaces; (e) Buckled strut in the compressed foam, showing evidence of shear bands as well as incipient cracks; (f) Fractured strut in the compressed foam, exhibiting fracture with on shear bands

坍塌,同时由于变形局域化引起材料沿某一轴向产生裂纹,继续加载将导致材料发生局部断裂。从图 17(b)中可以更加清晰地看出在一定的变形后,部分气孔发生坍塌并伴随有较为显著的裂纹扩展现象,同时没有被破坏的气孔的孔壁上出现了高密度的剪切带。因此,在应力-应变曲线中呈现出大变形,并出现了由于剪切带产生和裂纹扩展引起的锯齿状流动行为。前面提到块体非晶合金室温下通常由于高度局域化的剪切行为发生灾难性破坏,而在这里由于引入了多孔结构,在材料中诱发多重剪切带的产生,同时孔隙的存在又阻碍剪切带的自由扩展或者改变剪切带的扩展路径,从而在很大程度上提高了材料的室温塑性。

4.3.3 能量吸收 非晶合金泡沫材料具有的高强度和大变形促使其具有较高的应变能。对于泡沫材料来说,能量吸收和耗散是泡沫材料的一个重要特性。一般来说,非晶合金泡沫的压缩应力应变响应曲线上出现较长的塑性变形段,这表明泡沫材料在压缩过程

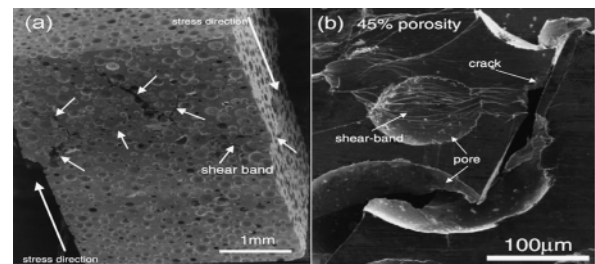


图 17 Pd 基非晶合金泡沫在一定应变下表面的 SEM 形貌图

(a) 孔隙率为 53%, 压缩应变在 6% 时的形貌图^[66];

(b) 孔隙率为 45%, 压缩应变为 5% 时的形貌图^[56]

Fig. 17 SEM revealing the outer surface of the porous Pd-based bulk glassy alloys with the porosities of (a) 55% and (b) 45% subjected to the compressive plastic deformation up to 0.06 and 0.05 strain, respectively

中能够在保持相对较低的应力下吸收大量的应变能。泡沫材料的压缩吸能性大小可用其在变形过程中单位体积内吸收的能量来表示,即

$$E_a = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (3)$$

式中 E_a 表示单位体积材料的能量吸收, ϵ 表示材料的应变。

图 18 给出了 Pd 基^[86]和 Zr 基^[84]非晶合金泡沫材料的能量吸收图。从图中可以看出, Pd 基非晶合金的能量吸收在几十乃至几百 MJ/m^3 , Zr 基非晶合金能量吸收在 $16 \sim 44 \text{MJ}/\text{m}^2$, 在相同的流动应力范围, 泡沫铝的能量吸收在 $6 \sim 20 \text{MJ}/\text{m}^3$ 。因此, 相比于金属泡沫, 非晶合金泡沫材料是一种具有低、常压应力下高能量吸收特性的轻质材料, 这使其在包装和能量控制装置等方面有着较大的潜在应用价值。

5 总结与展望

非晶合金泡沫是结合泡沫材料和非晶合金两者优点发展起来的一类新型材料。这类材料不仅继承了传统泡沫金属的轻质、吸声、散热、隔热、减振、阻尼、阻燃、电磁屏蔽等多种特性, 而且具有非晶合金的低杨氏模量、高强度、耐腐蚀性等特点。更为重要的是非晶合金泡沫具有高的平台应力和大的应变量, 进而表现出高的能量吸收性能, 使其具有高的抗冲击能力。因此, 非晶合金泡沫在航天航空、武器装备、通信、能源等领域有着良好的应用前景。如可望用于制造飞船起落架、非晶合金泡沫为骨架的复合装甲材料、汽车的缓冲减振器、小汽车衰减消音器以及热交换器等, 而且还可以制作无线电录音室、高速列车发电室及气动工具的降噪装置和电磁屏蔽室, 高速磨床防护罩和电子仪器外壳等多种部件。另外, 非晶合金泡沫材料作为一种

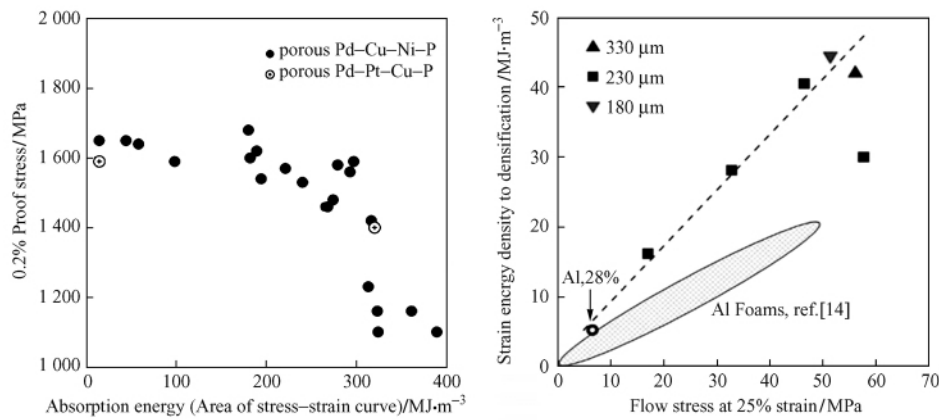


图 18 非晶合金泡沫的能量吸收 (a)Pd 基非晶合金泡沫的弹性极限强度与能量吸收之间的关系;

(b) Vit106 非晶合金泡沫材料在应变为 25% 时的流动应力与能量吸收之间的关系

Fig. 18 Absorption energy of the amorphous alloy foams (a) Relationship between 0.2% proof strength and absorption energy for porous glassy alloys in Pd-Cu-Ni-P and Pd-Pt-Cu-P system; (b) Strain energy absorbed by Vit106 foams up to densification, per unit foam volume, as a function of flow stress at a nominal strain of 25%

新型特殊的多孔复合材料,不仅保留了单相非晶合金的优异性能,如非晶合金具有很低的弹性模量、抗腐蚀性,同时还具有复合材料的变形特征和可使手术后的新组织长入孔隙中的能力,增强了与机体组织的结合力和血液循环能力^[78]。因此,在医学上也有着较好的应用前景。

但是,总体来看非晶合金泡沫的研究还刚刚起步,不论从制备技术还是其性能研究进而实现其应用等方面都还存在一系列问题。在制备技术方面,从制作材料的成本以及对环境友好两方面出发,对新实验方法、实验设备、工艺成型性以及造孔剂的选择等方面还有待展开深入的研究。(1)首先要确保非晶合金泡沫单相的生成,必须确保本征合金与造孔剂不发生反应;(2)其次由于孔结构特征参数难以控制,确保材料的良好成型性方面还面临着很大的考验。(3)由于受非晶态合金自身玻璃态形成能力的限制,目前非晶合金泡沫基体主要集中在 Zr 基和 Pd 基非晶合金,因此开发出面向工程应用的多种基体的非晶态合金泡沫材料尚有待进一步探索。

进行具体工艺探索的同时,还涉及一些基础性的科学问题:(1)材料在渗流或者发泡过程中温度梯度和压差对孔形成的影响;(2)孔结构及其分布的表征,以及对宏观性能的影响;(3)非晶合金泡沫材料在变形过程中产生剪切带的几何特征(间距、长度以及分布)、剪切带的形核、扩展以及裂纹萌生扩展的方式等问题有待澄清。在应用方面,非晶合金泡沫的后处理技术,如成型、机加工以及合适的连接技术和表面处理技术目前还没有开展工作。以上这些问题还需要进行系统深入的研究,以切实推进这类新型材料在实际工程中的广泛应用。

参 考 文 献

- [1] Qiu N, Apfel R E. Rapid Decompression of Seeded Melts for Materials Processing[J]. Rev. Sci. Instrum., 1995, 66(5): 3337~3343.
- [2] Schroers J, Veazey C, Johnson W L. Amorphous metallic foam [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(3): 370~372
- [3] Gibson L J, Ashby M F. Cellular Solids, Structure and Properties. 1988, Pergamon Press; Oxford.
- [4] 王宝春,郑威,袁秀梅. 泡沫塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10): 77~82.
- [5] 刘陪生. 多孔材料引论(第一版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [6] Sosnick B. Process for making foam like mass of metal[P]. U. S. Patent, No. 2434775, 1948.
- [7] Elliot J C. Method of producing metal foam[P]. U. S. Patent, No. 2751289, 1956.
- [8] Allen B C. Method of making foamed metal[P]. U. S. Patent, No. 3087807, 1963.
- [9] Cellular Materials: New Concepts Provide Unique Possibilities-Feature article. The Iron Age, 1962, Feb. 8; 119~121.
- [10] Dvies G J, Shu Z. Metallic foams: Their production, properties and applications[J]. J. Mater. Sci. Tech., 1993, 18(7): 1899~1911.
- [11] 孙文德. 千疮百孔的泡沫金属[J]. 金属世界, 2002, (2): 6~13.
- [12] 卢天健,何德坪,陈常青,赵长颖,方岱宁,王晓林. 超轻多孔材料的多功能特性及应用[J]. 力学进展, 2006, 36(4): 517~535.
- [13] Degischer H P, Kriszt B, 左孝青,周芸. 多孔泡沫金属[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [14] 王斌,何德坪,舒光翼. 泡沫 Al 合金的压缩性能及其能量吸收[J]. 金属学报, 2000, 36(10): 1037~1040.
- [15] Liu P S, Liang K M. Evaluating electrical resistivity for high porosity metals[J]. Mater. Sci. Tech., 2000, 16(3): 341~343

- [16] 刘言祥, 刘源. 金属、气体共晶定向凝固规则多孔金属研究进展[J]. 材料导报, 2003, 4(17): 1~4.
- [17] 方岱宁, 张一慧, 崔晓东. 轻质点阵材料力学与多功能设计[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [18] Han F S, Seiffert G, Zhao Y Y, et al. Acoustic absorption behaviour of an open-celled aluminium foam[J]. J. Phys. D- Appl. Phys., 2003, 36(3): 294~302.
- [19] 郝纲领, 韩福生, 吴杰, 王清周. 利用界面能提高多孔铝阻尼能力的一种新方法[J]. 物理学进展, 2006, 26(3~4): 393~377.
- [20] 卢天健, 徐峰, 文婷. 周期性多孔金属材料的热流性能[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [21] Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. [J]. Prog. Mater. Sci., 2001, 46(6): 559~632.
- [22] Gibson L J, Ashby M F. Cellular solids: structure and properties [M]. 2nd ed. 1997, Cambridge: Cambridge University Press.
- [23] Ashby M F, Evans A G, Fleck N A, et al. Metal foams: a design guide. 2000, Boston(MA): Butter-worth-Heinemann.
- [24] Gibson L J, Ashby M F. 多孔固体结构与性能[M]. 刘培生译, 田民波校, 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [25] Turnbull D. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets[J]. J. Chem. Phys., 1952, 20(3): 411~424.
- [26] Turnbull D, Cohen M H. Free-Volume Model of Amorphous Phase-Glass Transition[J]. J. Chem. Phys., 1961, 34(1): 120~125.
- [27] Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys[J]. Nature, 1960, 187(4740): 869~870.
- [28] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses[J]. Mater. Sci. Eng. R-Reports, 2004, 44(2~3): 45~89.
- [29] Peker A, Johnson W L. A Highly Processable Metallic Glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ [J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(17): 2342~2344.
- [30] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of bulk glassy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ alloy of 40 mm in diameter by water quenching [J]. Mater. Trans. Jim, 1996, 37(2): 181~184.
- [31] Inoue A, Shinohara Y, Gook J S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting[J]. Mater. Trans. Jim, 1995, 36(12): 1427~1433.
- [32] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R, Baier F, Wang W H, Eckert J. "Work-hardenable" ductile bulk metallic glass[J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 94(20): 205501.
- [33] Xu D H, Duan G, Johnson W L, et al. Formation and properties of new Ni-based amorphous alloys with critical casting thickness up to 5 mm[J]. Acta Mater., 2004, 52(12): 3493~3497.
- [34] Ma H, Shi L L, Xu J, et al. Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87(18): 181915.
- [35] Zhang T, Inoue A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization[J]. Mater. Trans. Jim, 1998, 39(10): 1001~1006.
- [36] Lu Z P, Goh T T, Li Y, et al. Glass formation in La-based La-Al-Ni-Cu-(Co) alloys by Bridgman solidification and their glass forming ability[J]. Acta Mater., 1999, 47(7): 2215~2224.
- [37] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Amorphous metallic plastic[J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 94(20): 205502.
- [38] 赵昆, 罗强, 汪卫华. 稀土基块体金属玻璃[J]. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2008, 38(4): 337~348.
- [39] Ma H, Zheng Q, Xu J, et al. Doubling the critical size for bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Y ternary system[J]. J. Mater. Res., 2005, 20(9): 2252~2255.
- [40] Shen J, Chen Q J, Sun J F, et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86(15): 120~125.
- [41] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G, et al. A damage-tolerant glass[J]. Nature Mater., 2011, 10: 123~128.
- [42] Inoue A, Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys[J]. Acta Mater., 2011, 59(6): 2243~2267.
- [43] Inoue A, Shibata T, Zhang T. Effect of additional elements on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys[J]. Mater. Trans. Jim, 1995, 36(12): 1420~1426.
- [44] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses[J]. Philos. Mag. Lett., 2005, 85(2): 77~87.
- [45] Schroeder V, Gilbert C J, Ritchie R O. Comparison of the corrosion behavior of a bulk amorphous metal, $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, with its crystallized form[J]. Scripta Mater., 1998, 38(10): 1481~1485.
- [46] Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology[J]. Mater Res Soc Bull, 1999, 24(10): 42~56.
- [47] Ashby M F, Greer A L. Metallic glasses as structural materials [J]. Scripta Mater., 2006, 54(3): 321~326.
- [48] 惠希东, 陈国良. 块体非晶合金[M]. 北京: 化学出版社, 2007.
- [49] Schroers J, Paton N. Amorphous metal alloys form like plastics [J]. Adv. Mater. Processes, 2006, 164(1): 61~63.
- [50] Schroers J. The superplastic forming of bulk metallic glasses [J]. JOM, 2005, 57(5): 35~39.
- [51] Liu L, Chan K C. Plastic deformation of Zr-based bulk metallic glasses under nanoindentation[J]. Mater Lett, 2005, 59(24~25): 3090~3094.
- [52] 马明臻, 宗海涛, 王海燕, 等. Zr 基大块非晶合金熔体的流动性与成型性[J]. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2008, 38(4): 399~405.
- [53] Apfel R E, Qiu N. Principle of dynamic decompression and cooling for materials processing[J]. J. Mater. Res., 1996, 11(11): 2916~2920.
- [54] Wada T, Inoue A. Fabrication, thermal stability and mechanical properties of porous bulk metallic glassy Pd-Ni-Cu-P alloys[J].

- Mater. Trans., 2003, 44(10): 2228~2231.
- [55] Brothers A H, Dunand D C. Syntactic bulk metallic glass foam [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(7): 1108~1110.
- [56] Wada T, Takenaka K, Nishiyama N, et al. Formation and mechanical properties of porous Pd-Pt-Cu-P bulk glassy alloys [J]. Mater. Trans., 2005, 46(12): 2777~2780.
- [57] Lee M H, Soredelet D J. Synthesis of bulk metallic glass foam by powder extrusion with a fugitive second phase[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(2): 021921.
- [58] Xie G Q, Zhang W, Louzguine-Luzgin D V, et al. Fabrication of porous Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glass by spark plasma sintering process[J]. Scripta Mater., 2006, 55(8): 687~690.
- [59] Demetriou M D, Schramm J P, Veazey C, et al. High porosity metallic glass foam: A powder metallurgy route [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 91(16): 161903.
- [60] Lee M H, Soredelet D J. Nanoporous metallic glass with high surface area[J]. Scripta Mater., 2006, 55(10): 947~950.
- [61] Demetriou M D, Duan G, Veazey C, et al. Amorphous Fe-based metal foam[J]. Scripta Mater., 2007, 57(1): 9~12.
- [62] Iida T, Guthrie R I L. The physical properties of liquid metals [M]. Clarendon Press; Oxford, 1988.
- [63] Waniuk T, Schroers J, Johnson W L. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloys[J]. Phys. Rev. B, 2003, 67(18): 184203.
- [64] Schroers J, Veazey C, Demetriou M D, et al. Synthesis method for amorphous metallic foam [J]. J. Appl. Phys., 2004, 96(12): 7723~7730.
- [65] Demetriou M D, Veazey C, Schroers J, et al. Expansion evolution during foaming of amorphous metals[J]. Mater. Sci. Eng. A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007, 449~451: 863~867.
- [66] Wada T, Inoue A. Formation of porous Pd-based bulk glassy alloys by a high hydrogen pressure melting-water quenching method and their mechanical properties [J]. Mater. Trans., 2004, 45(8): 2761~2765.
- [67] Wada T, Wang X M, Kimura H, et al. Preparation of a Zr-based bulk glassy alloy foam [J]. Scripta Mater., 2008, 59(10): 1071~1074.
- [68] Wada T, Inoue A. Production of bulk glassy alloy foams by high pressure hydrogen[J]. Mater. Sci. Eng. A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007, 447(1~2): 254~260.
- [69] Brothers A H, Dunand D C. Ductile bulk metallic glass foams [J]. Adv. Mater., 2005, 17(4): 484~486.
- [70] Brothers A H, Scheunemann R, DeFouw J D, et al. Processing and structure of open-celled amorphous metal foams[J]. Scripta Mater., 2005, 52(4): 335~339.
- [71] Wada T, Qin F, Wang X, Inoue A, Yoshimura M. Preparation of open-cell porous Zr-based bulk glassy alloy [J]. Mater. Trans., 2007, 48(9): 2381~2384.
- [72] 邱克强,赵宇航,任英磊,张士程,张涛. Zr基非晶合金多孔材料的制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 900~903.
- [73] Brothers A H, Dunand D C, Zheng Q, Xu J. Amorphous Mg-based metal foams with ductile hollow spheres [J]. J. Appl. Phys., 2007, 102(2): 023508.
- [74] Wei X, Chen J H, Dai L H. Energy absorption mechanism of open-cell Zr-based bulk metallic glass foam [J]. Scripta Mater. 2012, DOI:10.1016/j.scriptamat.2012.01.039.
- [75] Chen X H, Zhang Y, Zhang X C, et al. A porous bulk metallic glass with unidirectional opening pores. Electrochem [J]. Solid State Lett., 2007, 10(12): E21~E23.
- [76] Qiu K Q, Yu B, Ren Y L. Porous bulk metallic glass fabricated by powder hot pressing [J]. J. Univ. Sci. Tech. Beijing, 2007, 14: 59~63.
- [77] Cox M E, Mathaudhu S N, Hartwig K T, et al. Amorphous Zr-Based Foams with Aligned, Elongated Pores. Metall. Mater. Trans [J]. A-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010, 41A(7): 1706~1713.
- [78] Brothers A H, Dunand D C. Amorphous metal foams [J]. Scripta Mater., 2006, 54(4): 513~520.
- [79] Conner R D, Johnson W L, Paton N E, et al. Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending [J]. J. Appl. Phys., 2003, 94(2): 904~911.
- [80] Goodall R, Marmottant A, Salvo L, et al. Spherical pore replicated microcellular aluminium; Processing and influence on properties [J]. Mater. Sci. Eng. A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007, 465(1~2): 124~135.
- [81] Jiang M Q, Dai L H. On the origin of shear banding instability in metallic glasses [J]. J. Mech. Phys. Solids, 2009, 57(8): 1267~1292.
- [82] Jiang M Q, Ling Z, Meng J X, et al. Energy dissipation in fracture of bulk metallic glasses via inherent competition between local softening and quasi-cleavage [J]. Philos. Mag., 2008, 88(3): 407~426.
- [83] Wada T, Kinaka M, Inoue A. Effect of volume fraction and geometry of pores on mechanical properties of porous bulk glassy Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ alloys [J]. J. Mater. Res., 2006, 21(4): 1041~1047.
- [84] Brothers A H, Dunand D C. Plasticity and damage in cellular amorphous metals [J]. Acta Mater., 2005, 53(16): 4427~4440.
- [85] Yamada Y, Li Y C, Banno T, et al. Micro-porous nickel produced by powder metallurgy [J]. Prog. Powder Metall., 2007, 534~536: 977~980.
- [86] Inoue A, Wada T, Wang X M, et al. Bulk non-equilibrium alloys and porous glassy alloys with unique mechanical characteristics [J]. Mater. Sci. Eng. A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2006, 442(1~2): 233~242.