

金属塑料的发明*

张博 赵德乾 潘明祥 汪卫华†

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 铈基非晶态金属塑料是一种新的块状非晶合金材料,它具有低于开水温度(100℃)的玻璃转变温度.室温时的强度和超高强度铝镁合金相近.该块体非晶合金在开水中表现出超塑性,可以像聚合物塑料那样进行复杂的变形加工,因此被命名为“非晶态金属塑料”(简称“金属塑料”).这种新材料不仅具有潜在的应用前景,而且具有重要的基础研究的价值,是一个理想的研究玻璃转变、玻璃形成液体性质等相关问题的新材料.另外,金属塑料作为一种新的概念,开辟了一个新的金属材料研究方向.文章简要介绍了该金属塑料的合成、性能及潜在的应用.

关键词 金属塑料,块状非晶合金,玻璃转变温度,超塑性

Invention of cerium based metallic plastics

ZHANG Bo ZHAO De-Qian PAN Ming-Xiang WANG Wei-Hua†

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Amorphous metallic plastic based on cerium is a new class of bulk metallic glasses with an ultralow glass transition temperature much lower than the boiling point of water close to room temperature, at which temperature it's high strength is comparable to that of super-strength Al-and Mg-based crystalline alloys. In near-boiling water these metallic plastics show superplasticity and good workability similar to some typical polymeric glasses, and thus have great potential in applications. A new research area devoted to this class of materials and fundamental studies of the glass transition and supercooled liquid state is now developing. In this paper we briefly describe the synthesis, properties and potential applications of cerium based metallic plastics.

Keywords metallic plastics, bulk metallic glass, glass transition temperature, superplasticity

1 引言

如果我们有机会欣赏玻璃工艺品制作大师们现场吹造型复杂的精美工艺品时,一方面会为工艺品制作大师们精湛的技术而惊叹,另一方面,我们也会为玻璃在高温所表现出的那种“神奇”般的可变形特性而感到奇妙.然而,我们知道玻璃工艺品及用品的制作早在上千年前人类就能够进行了.用一个模子就能生产出许多个相同部件的塑料制品也在上世纪早期就出现了.“塑料”是因其像玻璃那样可在上百摄氏度或几百摄氏度的高温进行反复加工成型而得此名,其结构主要是非晶态或类玻璃态.它的出现应该得益于化学家发明了塑料这种“神奇的”材

料——第二次材料工业革命的基础,带来了人类生活的新变化.可以毫不夸张地说,玻璃和塑料在我们的日常生活中无处不在.

最近我们发明了一种被命名为“非晶态金属塑料”(简称“金属塑料”)的块状铈基非晶合金材料,它具有低于开水温度(100℃)的玻璃转变温度.室温时的强度和超高强度铝镁合金相近.该块体非晶合金在开水中表现出超塑性,可像聚合物塑料那样可以进行复杂的变形加工.文章发表在美国物理评论快报上(Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 205502).

* 国家自然科学基金“创新研究群体”(批准号 50321101)资助项目

2005-08-29 收到

† 通讯联系人. Email: whw@aphy.iphys.ac.cn

2005年6月9日,美国物理评论焦点杂志(Physical Review Focus)以《在应力下玻璃态金属性能更好》(Glass-Like Metal Performs Better Under Stress)为题,英国Nature杂志以《变软》(Going Soft)为题,重点介绍了“金属塑料”。什么是金属塑料,金属塑料为什么会受如此关注?这正是本文下面要介绍的内容。

2 块体金属玻璃与可加工性

众所周知,从结构上来说,固体物质至少有晶态结构(原子、分子或分子链排列有序)与非晶态结构(原子、分子或分子链排列无序)两大类。而从熔融态冷却形成非晶态结构的固体物质通常又被特指为玻璃态或玻璃。为了从化学组成上区分不同类型的玻璃,在“玻璃”前面又冠以某种定语,如喝酒用的透明玻璃杯一般是氧化物类的,因此称为氧化物玻璃,而塑料通常是由碳-氢分子类聚合物链无序排列而成,因此又称为聚合物玻璃。氧化物或聚合物玻璃在高温的可加工性源于这些材料在高温时发生的软化特性,即可以在“某个温度”以上的“非常宽的温度范围”内能够像揉面团那样进行长时间的无限度变形加工。这里所说的“某个温度”用专业的术语讲叫玻璃转变温度(T_g),而“非常宽的温度范围”称为“过冷液相区”(ΔT_x),过冷液相区 ΔT_x 越宽越好,就越有利于加工成型,而处于该温度范围内的玻璃又称为“过冷液体”。在过冷液相区能够停留的时间越长越好,这意味着过冷液体的稳定性好,如果稳定性不好,则意味着过冷液体会很快发生晶化而无法再继续进行加工。从玻璃态而来的过冷液体不同于从高温熔融态的熔体冷却得到的过冷液体,前者可以在一定的时间之内保持一定的形状,这也是玻璃工艺品制作大师们能够进行无模吹制复杂形状工艺品的关键。金属玻璃的出现则还是20世纪60年代初的事。由于金属的特殊性,在常规的冷却条件下,金属合金熔体在冷却过程中总有结晶的倾向,从而形成晶体结构的固体。因此,在20世纪90年代以前,人们一般是采用至少高达 10^5 K/s的冷却速度来冷却合金熔体,以制备出厚度在几十到上百微米的薄带状金属玻璃,这些薄带状玻璃的过冷液相区一般都较窄或几乎没有,其应用领域受到很大的限制。人们研究发现,金属玻璃在多方面都具有其相应晶态合金所不具备的优异物理、力学与化学等特性,因而成为材料与物理学家及工业部门非常感兴趣的

开发研究的对象。人们研究金属玻璃形成的一个重要方面是金属合金的玻璃形成能力(或非晶形成能力),一个金属合金的玻璃形成能力可以简单地用所获得的最大非晶样品直径或厚度(在三维空间上是最小尺度的方向)来表示,即,所能获得的非晶样品直径或厚度越大,表示该合金的玻璃形成能力越高。作为塑料的聚合物玻璃是一种广泛使用的玻璃,相对于金属玻璃而言,它的玻璃形成能力高,玻璃转变温度低,过冷液相区宽而过冷液体的稳定性又高,表现出非常优异的热塑性是聚合物玻璃的最显著特征之一,因此聚合物玻璃(塑料)广泛应用于塑性成型工业,用于制作各种模型和零件^[1-3]。同聚合物玻璃相比,虽然金属玻璃具有优越的机械和电学等性能,但是,以往发现的金属玻璃其玻璃形成能力非常低,其可加工性能和塑性都比较差。最近十年来,对金属玻璃的研究获得了很大的进展,人们可以在多个金属合金体系获得毫米甚至厘米级尺寸的块状金属玻璃^[4-6]。由于块状金属玻璃在过冷液相区也表现出如氧化物玻璃和塑料那样的粘性流变特性,因此,人们也自然会希望块状金属玻璃能像聚合物塑料那样,在过冷液区对其进行变形和塑性加工。遗憾的是,大多数的块状金属玻璃的玻璃转变温度都很高,过冷液体的稳定性相对地说也还比较低,对它们的塑性和应用研究都受到了限制。开发出一种像聚合物塑料一样的、在很低的温度下(特别是室温附近)就表现出粘滞性和优良塑性的金属材料是材料研究人员的梦想。

3 金属塑料的合成

在国际上,进行具有优异玻璃形成能力的金属玻璃的合成探索一直是块状非晶合金研究的主要内容之一。多年来,我们在包括Cu-Zr二元块状非晶合金的合成在内的多个体系的块状非晶合金研究上取得了重要结果。近两年在稀土基块状非晶合金的合成研究上也取得了重要进展,例如,我们合成出元素周期表的镧系稀土元素中分别以8个稀土元素为基的一系列块状非晶合金。在2003年,我们就报道了具有强玻璃形成能力而玻璃转变温度 $T_g = 409$ K (136°C) [较低的PrCuNiAl块状非晶合金,过冷液相区宽度也达 43 K^[7]。2004年以来,我们在Ce基非晶合金的合成研究上又取得了重要进展,获得了具有强玻璃形成能力和玻璃转变温度极低的CeAlCu等多个成份的块状非晶合金^[8]。玻璃转变温度低到

$T_g = 341 \text{ K}$, 过冷液相区宽达 $\Delta T = 80 \text{ K}$. 因此, 该基的一系列成分的块状非晶合金可以在近开水的温度附近像塑料那样对其进行复杂的成型加工, 我们称具有这样优异可加工特性的非晶态金属合金为非晶态金属塑料(本文以下也简称为金属塑料).

对于 Ce 金属塑料的合成, 其方法与块状非晶的制备类似, 在电弧炉中熔炼母合金, 然后采用铜模吸铸或者喷铸的方法冷却成型^[8-10]. 金属 Ce 基金属塑料的成分通常是由三种、四种或五种元素组成, 而其玻璃形成能力依组成的差异而有较大的变化. 如对成分为 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 的三元合金, 可获得的样品直径至少为 2 mm, 通过成分的调整和微量元素掺杂的方法, 可获得的玻璃样品直径从 2mm 提高到 8mm, 即玻璃形成能力有很大的提高. 从实验研究上来说, 确定所制备的金属合金是否获得了完全非晶态结构, 最常用的三种鉴定是 X 射线衍射结构分析 (XRD)、差示量热扫描分析 (DSC) 和高分辨电子显微镜 (HREM) 结构观察. 图 1 给出了两种尺寸的金属塑料的样品[图 1(a)]和 DSC[图 1(b)]对它们的非晶态特性的鉴定结果. X 射线衍射曲线上显示有一个明显宽化了的一级衍射峰和一个较低的次级衍射峰, 表明该合金样品具有非晶结构特征^[8]. 但仅根据 X 射线衍射结果还不能确定样品是完全非晶态结构. 在该样品的 DSC 测量曲线上[图 1(b)], 非晶态结构的样品应显示出由于发生玻璃转变[图 1(b)的 T_g 处开始的向上凸出部分]而产生的吸热峰, 在该温度范围的非晶样品会变得非常软. 在更高温度[从图 1(b)中的 T_x 处开始的向下突变峰]表现出晶化过程的放热峰, 这样的放热峰可能不止一个. 应当提及的是, 非晶态结构的样品在高温一旦发生晶化, 样品会再一次变硬.

用上述的 XRD 和 DSC 方法来确定样品的非晶态性质还只是宏观上统计性质的. 为了从微观上确定这样的非晶样品基体中是否还存在纳米尺度的晶体结构相, 一种好的方法是借助于 HREM 观察. 一个完全非晶态结构的样品中, 用 HREM 观察到的应该是由无序的点状衬度组成的图像, 对我们的 CeAlCu 合金样品的 HREM 观察也明确了该样品的完全非晶态结构特征, 详细的结果见文献 [8].

Ce 基金属塑料的玻璃化转变温度可以很低, 如 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 的为 68°C , 低于开水的温度 (100°C), 接近于室温. 这是迄今为止已报道的玻璃转变温度最低的块状非晶合金, 比典型的 Zr-和 Pd-基块体非晶低 $200\text{—}300^\circ\text{C}$ 之多^[6], 而和许多聚合物玻璃的

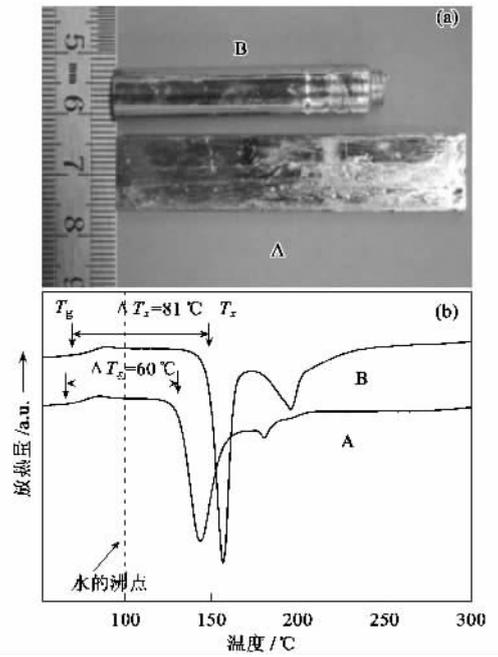


图 1 (a)铸态的 $1.5\text{mm} \times 12\text{mm} \times 70\text{mm}$ 尺寸的 $\text{Ce}_{70}\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ (A)和 8mm 的直径的 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Nb}_2$ (B)合金的照片 (b)对应的 A 和 B 金属塑料的在 $10\text{K}/\text{min}$ 扫描速度时的 DSC 曲线

类似如尼龙(大约 43°C), 甚至比许多聚合物玻璃都低如聚氯乙烯(约 $75\text{—}100^\circ\text{C}$)^[11]. 这种很低玻璃转变温度的金属塑料, 将金属玻璃和聚合物玻璃的界限打破了, 使金属玻璃和普通的聚合物塑料一样在很低的温度下就可以软化加工.

4 金属塑料的超塑性

由于该金属塑料的玻璃转变温度与通常的聚合物玻璃类似, 因此完全可以利用它的过冷液体的特性进行超塑性变形. 图 2 所示为典型的 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 金属塑料在开水中的表现出的超塑性的照片. 在室温时该金属塑料表现出和其他块状非晶相类似的脆性断裂, 几乎没有明显的压缩塑性. 室温时, 该金属塑料的断裂强度为 490 MPa , 接近于超高强度铝和镁合金的强度(如 2024 铝合金和 ZC71-T6 镁合金)^[12]. 但是当温度增加几十度, 如在 90°C 时, 该金属塑料就可以在很低的压力下实现超塑性压缩, 直径为 2mm 的圆柱很容易被压缩成直径 5mm 的薄片. Ce 基金属塑料可以如我们希望的那样在开水中十分方便地进行压缩、拉伸、扭曲、压印等塑性加工和变形. 正是由于以上这些独特的性质, 类似于聚合物玻璃的玻璃化温度和聚合物塑料的优良的可塑

性,同时兼有普通的金属玻璃所具有的性质如导电性,因此是真正的金属型塑料!

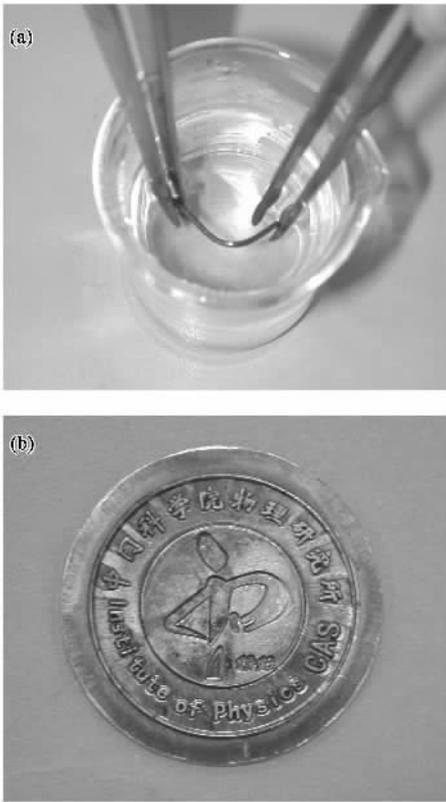


图2 (a) $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 金属塑料在开水中用镊子夹着弯曲的图片 (b) 金属塑料在开水中压印的中国科学院物理研究所的所徽图案,直径为 20mm

5 金属塑料的热稳定性

金属塑料的玻璃转变温度接近室温,因此它的热稳定性是至关重要的,它关系到该金属塑料能否在室温时稳定存在而能得以使用. 我们可以通过研究金属塑料的时间-温度-转变曲线(称之为 TTT 曲线)来考查其在室温的稳定性^[8]. 结果显示,在 85°C 晶化开始发生前的孕育时间大约是 9 小时(在某温度下等温时晶化前的孕育时间越长,说明该玻璃在此温度下越稳定),这和典型的 Zr 基金属玻璃在其玻璃化温度(大约 400°C)附近退火类似^[13]. 通过 TTT 图的结果计算外推到室温时该金属塑料发生晶化的孕育时间大约是 10^{10}s ,即约 200 年. 这说明该 Ce 基金属塑料是能够在相当长时间内稳定存在的. 在室温下放置了 3 个月的样品,在 120°C 等温条件下进行 DSC 测试,结果也发现样品没有发生明显晶化^[8]. 金属玻璃能否稳定的存在是非晶态物理

的重要问题之一. 由于该金属塑料的玻璃转变温度接近室温,因此也是一种理想的研究金属玻璃的结构转变和结构弛豫的材料.

6 金属塑料的声子也可以软化

为了进一步研究 Ce 基金属塑料的独特结构和物理特性,实验测量了晶化前后的 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ 合金的密度 ρ ,用超声波技术测量了该金属塑料的超声纵波波速 v_l 和横波波速 v_s 并依次计算出杨氏模量 E 、切变模量 G 和体模量 K ^[10]. 结果表明, $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ 金属塑料的晶化前后的 v_l (14.4%), v_s (20.9%), E (43.6%), G (47.8%) 和 K (22.9%) 的变化都很大,但是密度的变化却很小,只有 0.6%. 晶化前后的弹性模量的显著变化说明,Ce 基金属塑料相对于它的晶态材料而言,长波段的纵向和横向声子都有大的软化行为. 相反的是,通常其他的非晶材料的晶化过程(包括块状非晶合金和氧化物玻璃)都只有明显的横向声子的软化,而没有明显的纵向声子的软化^[14,15]. Ce 基金属塑料的这种异常的声子软化行为,可能与它的独特的结构有关. Ce 原子具有可变的电子结构和双重的价态,只需要较小的能量就可以改变电子能级的填充状态^[16]. 另一方面,晶化前后非常小的密度变化,说明 Ce 基金属塑料含有的自由体积小,是一种更加密堆积的结构,甚至比典型的 ZrTiCuNiBe 合金的结构堆积效率还要高.

7 金属塑料的潜在应用

在我们以前的文章中,曾介绍过块状非晶应用的诱人前景^[17]. 而作为块状非晶家庭中的一个特殊成员——金属塑料,虽然这里介绍的还仅仅是 Ce 基金属塑料,我们相信,随着块状非晶合金新体系探索的越来越广泛进行,人们将合成出更多成分的非晶态金属塑料. 由于金属塑料集塑料和金属的特点于一身,也必将更特显出其具有的潜在的科学研究和广泛的应用价值. 例如,在基础研究方面,它为人类深入认识金属玻璃的形成规律、本质特性以及过冷液体的结构等许多重要物理问题提供了理想的和更便于研究的模型材料^[18]. 在应用上,我们在此仅举几个例子来说明其价值. 我们知道,聚合物材料可以用来充当热机械存储介质,即在聚合物表面上通过瞬间电流加热的纳米探针来形成纳米压痕^[19]. 考

