

Ce 基块体非晶合金研究进展

金辰日¹, 杨素媛^{1,2}

(1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

(2. 冲击环境材料技术重点实验室, 北京 100081)

摘要: Ce 基块体非晶合金具有弹性模量低、玻璃化转变温度低、非晶形成能力良好等特点, 与传统的 Zr 基、Ti 基、Fe 基、Pd 基等体系的块体非晶合金相比, Ce 基块体非晶合金在过冷液相区内进行均匀塑性变形加工时所需的温度条件更低, 由于具有与塑料材料相似的低温热塑性行为特征, 因此也被人们称为金属塑料。本文主要介绍了 Ce-Al-M、Ce-Al-Cu-X、Ce-La 系和 Ce-Ga 系等块体非晶合金体系, 并结合 Ce 基块体非晶合金不同于传统非晶合金的独特微观结构特征和性能优势, 对其在微器件制造、数据存储等领域的应用前景进行了讨论, 同时针对 Ce 基块体非晶合金研究目前存在的问题以及未来发展的方向进行了分析。

关键词: Ce 基块体非晶合金; 金属塑料; 玻璃化转变温度; 过冷液相区; 热塑性变形

中图分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0359-10

非晶合金 (amorphous alloys) 具有长程无序、短程有序的结构特征, 没有传统晶态合金的空位、位错、晶界等晶体缺陷, 同时具备金属材料 and 玻璃材料的优异性能, 因此也被称为金属玻璃 (metallic glass)。在众多的块体非晶合金体系中, Ce 基、LaCe 基、CaLi 基、Yb 基以及 Sr 基等体系的块体非晶合金具有弹性模量低、玻璃化转变温度 (T_g) 低的特点, 可在过冷液相区内较低的温度条件下进行变形加工, 拥有与塑料材料相似的低温热塑性以及优异的室温力学性能, 因此其被人们称作“玻璃态金属塑料” (glassy metallic plastics) [1,2]。Ce 基块体非晶合金具有玻璃化转变温度低 (64~166 °C)、弹性模量低 (约 30 GPa)、过冷液相区宽 (最大可达 80 °C) 等特点, 作为典型的金属塑料之一, 兼具类似聚合物的热塑性行为特征和非晶合金本身独特的性能, 不仅具有作为结构及功能材料应用的潜力, 也使得针对过冷液体状态的研究更为方便 [3]。本文从目前开发出的主要合金体系、微观结构、性能特点以及潜在的应用场景等多个方面对 Ce 基块体非晶合金进行了介绍, 分析了现有研究存在的一些问题, 并对未来 Ce 基块体非晶合金相关研究的发展方向进行了展望。

1 Ce 基块体非晶合金的主要合金体系

金属塑料的设计理念源自典型体系非晶合金和聚合物塑料的玻璃化转变温度之间存在的空白区域, 如图 1

所示, Mg 基、Zr 基、Fe 基、Ti 基、LaAl 基、Pd 基、Co 基等体系非晶合金的 T_g 和强度均高于聚合物塑料 [4]。由于非晶合金的 T_g 与其弹性模量有关, 而合金整体的弹性模量与各组成元素的弹性模量之间也存在相关关系 (即非晶弹性模量规则) [5,6], 因此选择低弹性模量 ($E < 40$ GPa) 的金属作为基体元素, 预期可获得具有更低 T_g 的新型非晶合金。Ce 元素具有低弹性模量 (34 GPa) 的特点, 以其作为基体的非晶合金是人们发现的首种金属塑料材料体系。经过了十几年的发展, Ce 基非晶合金家族不断发展壮大, 目前报道较多的具有良好非晶形成能力的合金体系主要有 Ce-Al-M、Ce-Al-Cu-X、Ce-La 系以及 Ce-Ga 系等。

由 Ce-Al 二元合金体系发展而来的 Ce-Al-M ($M = \text{Cu, Co, Ni}$) 三元合金体系可在宽成分范围内 (例如 40at%~80at% Ce、5at%~25at% Al 和 10at%~25at% Cu) 形成铸棒直径为 1~3 mm 的完整非晶 [7]。2005 年, 中科院物理研究所汪卫华团队 [8] 首次对金属塑料—— $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 块体非晶合金进行了报道, 该非晶合金的 T_g 仅为 68 °C, 过冷液相区宽度 (ΔT_x) 为 60 °C, 不仅是当时玻璃化转变温度最低的非晶合金, 还具有较好的非晶形成能力, 可获得直径为 2 mm 的完全非晶态铸棒。

在 Ce-Al-Cu 三元合金体系的基础上, 通过添加 0.2at%~10at% 的 X 元素, 例如 Co、Fe、Ni、Nb、Zn、Si、B、C 等, 得到的 Ce-Al-Cu-X 四元合金体系可以容易地

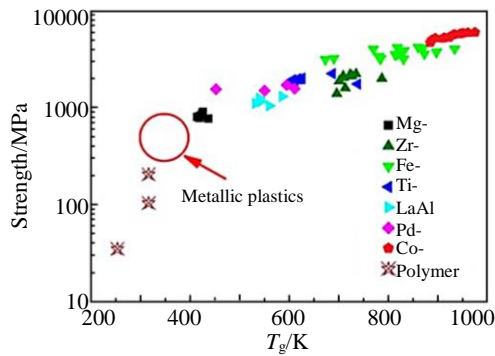


图 1 非晶合金和聚合物的玻璃化转变温度与强度的关系

Fig.1 Correlation between strength and glass transition temperature in different amorphous alloys and polymers^[4]

制得非晶态铸棒，其中一些合金体系例如 Ce-Al-Cu-Co 和 Ce-Al-Cu-Nb 具有十分优秀的非晶形成能力，其非晶铸棒直径可达 10 mm^[7]。

La 与 Ce 同属镧系元素，且在元素周期表中相邻，具有相似的原子半径和弹性模量，因此将 Ce 基块体非晶合金中的一部分 Ce 替换为 La 后可以得到一系列以 Ce 和 La 为基体的块体非晶合金^[1]。例如，在 Ce₆₈Al₁₀Cu₂₀Co₂ 块体非晶合金中用 La 部分代替 Ce 后得到 (Ce_xLa_{100-x})₆₈Al₁₀Cu₂₀Co₂ 系列块体非晶合金，其 T_g 范围为 80~101 °C^[9]。同理，由其他 Ce-Al-M 或 Ce-Al-Cu-X 合金体系也可以得到相应的 Ce-La-Al-M 或 Ce-La-Al-Cu-X 块体非晶合金。贾元波^[10]在 Ce-Al-Ni 体系的基础上开发出了一系列 Ce-La-Al-Ni 块体非晶合金，由于 Ce 和 La 的物理化学性质相近，这 2 种稀土元素的共存增加了体系的混乱度，进而导致系统熵增加，Gibbs 自由能降低，因此通过用 La 部分替代 Ce 有效地提高了合金的非晶形成能力和热稳定性。Zeng^[11]制备了 (Ce_{0.5}La_{0.5})_{60+x}Al_{20-x}Cu₁₅Ni₅ 系列块体非晶合金，其中 (Ce_{0.5}La_{0.5})₆₄Al₁₆Cu₁₅Ni₅ 的非晶形成能力最好，可制得直径为 10 mm 的非晶铸棒，同时具有较低的玻璃化转变温度 (T_g=130 °C) 和较宽的过冷液相区 (ΔT_x=58 °C)。Zhang^[12]制得 (Ce_{0.5}La_{0.5})₆₅Al₁₀Cu₂₅ 和 (Ce_{0.5}La_{0.5})₆₅Al₁₀Co₂₅ 2 种块体非晶合金的临界尺寸 d_c 分别为 8 和 12 mm，而同时含有 Co 和 Cu 2 种元素的 (Ce_{0.5}La_{0.5})₆₅Al₁₀Co₁₅Cu₁₀ 块体非晶合金的 d_c 则高达 32 mm，表明原子尺寸和化学性质相似的元素对合金的非晶形成能力具有显著影响。研究认为主要原因在于相似元素 (La-Ce 和 Co-Cu) 的共存使结晶相复杂化，合金的晶化过程受到抑制，从而使其非晶形成能力得到提高。

合肥工业大学的张博团队在 Ce-Al-Cu 三元合金体系的基础上，将 Al 元素替换为与其化学性质相似的 Ga 元素，开发出了一系列符合预期的具有良好非晶形成能

力的 Ce-Ga-Cu 块体非晶合金^[13,14]。Ce₇₀Ga_xCu_{30-x} (4≤x≤15) 系列块体非晶合金的临界尺寸 d_c 范围为 2~10 mm，其中 Ga 含量处于中间区域 (6≤x≤10) 时非晶合金的 d_c 达到最大值 10 mm。这些合金的非晶形成能力与其密度呈现出一定的相关关系，其中 Ce₇₀Ga₈Cu₂₂ 块体非晶合金的 d_c 为 10 mm, ΔT_x 为 60 °C, ρ 为 6.990 g/cm³，均为该系列非晶合金的最大值，这种优越的非晶形成能力及其特殊的密度依赖关系被认为与 Ga 合金化引入的强原子间结合以及随之发生显著改变的原子堆积状态有关。在 Ce-Ga-Cu 体系的基础上，张博团队又陆续开发出了 Ce-Ga-Ni 和 Ce-Ga-Cu-Ni 等体系的块体非晶合金^[15-17]，这些合金均具有良好的非晶形成能力、低玻璃化转变温度以及良好的热稳定性。

从 Ce 基块体非晶合金主要体系的发展历程可以看出，添加新合金元素和替换已有合金元素是 Ce 基块体非晶合金体系探索与开发的 2 个主要方向。对于一个组成元素种类确定的 Ce 基块体非晶合金体系来说，探索合金元素的最优配比对提高该合金体系的非晶形成能力具有重要意义。目前报道的研究中，Ce 基块体非晶合金体系的开发仍然采用传统的顺序迭代“试错法”，即通过不断重复“原材料准备-合金制备-结构表征-性能测试”的流程来寻找非晶形成能力较好的合金体系，整体效率较低。近些年提出的“材料基因组”理念，包含了高通量计算、高通量实验以及数据管理 3 方面内容，其目的之一就是提高新材料开发的效率^[18]，目前已有研究者利用高通量制备及表征技术开发出了性能十分优异的非晶合金^[19]。可以预见，通过借鉴材料基因组理念中的高通量实验技术，能够有效提高 Ce 基块体非晶合金新体系开发的效率。

2 Ce 基块体非晶合金的微观结构

常规的非晶合金结构表征试验方法中，X 射线衍射 (XRD) 试验仅能从较为宏观的角度获得非晶样品的结构特征，而利用透射电子显微镜 (TEM) 技术也只能观察到非晶合金内部原子的长程无序特征。为了更加深入地获取 Ce 基块体非晶合金的微观结构信息，Xi^[20]通过核磁共振技术针对 Ce 基块体非晶合金的局域原子结构进行了研究，发现非晶合金中存在紧密排列的类二十面体原子团簇结构。Zhang^[21]研究发现，压力作用下 Ce 基块体非晶合金的超声横波波速 (v_s) 与纵波波速 (v_l) 均呈现出了软化特征，这一行为与传统非晶合金不同，而更接近一些典型的氧化物玻璃，这表明 Ce 基块体非晶合金中存在共价键短程有序结构。

Zhao^[22]利用正电子湮灭技术对 Ce-Ga-Cu 块体非晶合金中的空位结构进行了测量，发现该体系非晶合金存

在 τ_1 和 τ_2 2 类湮灭时间, 其中 τ_2 在大多数非晶合金体系中均存在, 根据 τ_2 与 Ce 单质的单空位缺陷湮灭时间的数值关系可知, Ce-Ga-Cu 块体非晶合金中存在与空位尺寸大小相近的自由体积。与其他非晶合金不同的是, Ce-Ga-Cu 块体非晶合金中出现了湮灭时间 τ_1 , 表明其局域结构存在较大程度的不均匀性。Ce 基块体非晶合金中局域原子的排列结构十分复杂, 其主要原因在于 Ce 原子容易与其他原子发生相互作用从而产生复杂的电子结构, Ce-Ga-Cu 块体非晶合金中 Ga 原子与 Ce 原子之间的相互作用导致部分局域态的 Ce-4f¹ 转变为非局域态的 Ce-4f⁰, Ce 原子与 Ce 原子之间的化学键缩短, 因此 Ce-Ga-Cu 块体非晶合金的湮灭时间 τ_1 比最密堆积的面心立方 Ce 单质的无缺陷本征湮灭时间还要低得多^[4]。

目前针对 Ce 基块体非晶合金微观结构开展的相关研究并不多, 现有的实验及模拟研究成果已向人们展现出一些 Ce 基块体非晶合金不同于传统非晶合金的结构特征信息, 然而还远不足以解释其表现出的诸多独特性能。因此, 未来还需要结合更多新理论、新方法, 利用好 Ce 基块体非晶合金这一研究低 T_g 非晶合金材料微观结构的良好模型, 针对其微观结构与非晶稳定性、晶化动力学、理化性能以及力学性能等之间的影响作用进行更加深入、全面的研究。

3 Ce 基块体非晶合金的性能特点

3.1 物理性能

特殊的微观结构使 Ce 基块体非晶合金表现出不同于传统非晶合金的性能特点, 其物理领域的研究主要集中在弹性性能^[3]、玻璃化转变机制^[23,24]、弛豫行为^[25,26]、高压结构转变^[27-32]以及低温物理性能^[33-36]等方面, 下面主要对 Ce 基块体非晶合金独特的高压及低温物理特性进行介绍。

Sheng^[27]利用原位高压 XRD 技术首先发现了压力作用下 Ce₅₅Al₄₅ 非晶合金从低密度非晶态到高密度非晶态的结构转变现象, 2 种状态非晶的密度相差 14%。压力从 2.0 GPa 增加到 13.5 GPa, Ce 的 4f 电子发生了从局域态到非局域态的转变, Ce 原子半径缩小, 从而导致非晶合金的密度增大。后来人们在 Ce₇₅Al₂₅、Ce₆₀Al₂₀Cu₂₀、Ce₆₅Al₁₀Co₂₅、Ce₇₀Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀ 等多种 Ce 基非晶合金中均发现了相似的非晶结构转变现象^[28-30,32]。Luo^[30]在利用同步辐射 X 射线衍射对室温和接近 T_g 的温度条件下 Ce₆₅Al₁₀Co₂₅ 块体非晶合金的高压结构演变行为进行研究时发现, 2 种温度下非晶合金均表现为如图 2 所示的“低密度非晶态(LDAS)→中密度非晶态(MDAS)→高密度非晶态(HDAS)”的分级致密化过程(hierarchical

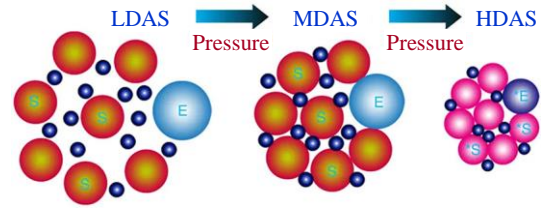


图2 Ce₆₅Al₁₀Co₂₅ 块体非晶合金分级致密化过程示意图

Fig.2 Illustration of hierarchical densification of Ce₆₅Al₁₀Co₂₅ bulk amorphous alloy^[30]

densification), 并将该现象归因于原子间相互作用的分级。Ge^[31]则发现高压处理不仅能使 Ce 基块体非晶合金发生致密化, 还能增加非晶合金中储存的能量, 这表明高压作用下, Ce 基块体非晶合金的结构变化与时效或回火处理时完全不同。

Ce 基块体非晶合金在低温条件下也会出现局部结构转变的现象, 其 Ce-4f 电子的非局域化机制与高压作用时类似, 二者的不同之处在于, 低温导致的主要是发生于拓扑短程有序和化学短程有序的结构变化, 而高压则导致中程有序结构发生显著变化^[34]。另外, 低温条件下, Ce 基块体非晶合金中 Ce 原子 4f 电子的“局域态-非局域态”转变也是其表现出独特的热、电、磁等物理性能的主要原因^[35,36]。

3.2 化学性能

目前针对 Ce 基块体非晶合金化学性能进行的研究较少, 主要为耐腐蚀性能方面的相关研究。Wang^[37]通过在 Ce-Al-Cu-Nb 块体非晶合金中添加 Y 元素, 不仅成功提高了合金的非晶形成能力, 同时还发现该非晶合金在 0.3 mol/L NaCl 溶液中的耐腐蚀性能也得到了改善。

Liu^[38]利用 Ce₆₅Al₁₀Cu₂₀Co₅ 块体非晶合金在盐酸溶液中的腐蚀特性, 对非晶合金进行表面处理获得了微纳多级多层次结构(见图 3a), 随后用具有低表面自由能的氟硅烷(FAS)涂层进行改性, 使 Ce 基块体非晶合金表面从亲水性(水接触角约为 37°, 见图 3b)转变为超疏水性(水接触角约为 157°, 见图 3c), 从而使其具备了类似于荷叶的自清洁功能。

Liu^[39]为了提高脆性(Ce_{0.5}La_{0.5})₆₅Al₁₀Cu₂₅ 块体非晶合金的塑性, 提出了表面化学腐蚀的方法。研究结果表明, 在 0.1 mol/L H₂SO₄ 水溶液的自由腐蚀条件下, 随着腐蚀时间从 5 min 增加到 30 min, 非晶合金试样的腐蚀程度增加, 大量的表面缺陷促进了多重剪切带的形成, 从而有效地改善了非晶合金的塑性变形能力。

Ce 元素的化学性质十分活泼, 在室温环境下很容易发生氧化失去光泽, 氧化后还容易发生自燃, 并且与热



图 3 盐酸处理后 $Ce_{65}Al_{10}Cu_{20}Co_5$ 块体非晶合金的表面形貌以及原始表面和改性后表面的接触角照片

Fig.3 SEM image of $Ce_{65}Al_{10}Cu_{20}Co_5$ bulk amorphous alloy surface treated with HCl (a); contact angle images of original smooth surface (b) and HCl-treated substrates after FAS modification (c)^[38]

水、酸等也容易发生反应，因此 Ce 在贮存时不仅需要密封，对环境温度也有严格要求，还需要远离热源、氧化剂、酸等。Ce 基块体非晶合金在进行使用时也面临着同样的问题，因此其实际应用受到限制，然而现有研究中针对 Ce 基块体非晶合金化学性能进行的相关工作并不多见。未来的研究工作中，一方面可以进一步探索能够改善 Ce 基块体非晶合金易氧化、耐腐蚀性较差等特征的表面改性方法途径，另一方面也可利用其本身的化学特性进行表面处理以实现预期的特殊功能。

3.3 力学性能

目前研究人员主要针对 Ce 基块体非晶合金的压痕变形、断裂韧性、室温及过冷液相区内的压缩变形行为等方面的力学性能进行研究。Zhang^[40]通过纳米压痕和显微压痕试验对 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金的室温塑性变形行为进行了研究，发现不同加载速率条件下 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金的典型载荷-位移曲线上没有出现明显的锯齿流变现象（见图 4a），而在显微压痕的变形区域观察到了大量的剪切带（见图 4b），表现出显著的非均匀变形特征。分析认为，局部蠕变先于剪切带出现造成了锯齿现象的消失。Xi^[41]对 $Ce_{60}Al_{20}Cu_{10}Ni_{10}$ 块体非晶合金的断裂韧性进行了测试，得到其 K_C 值为 $10\text{ MPa m}^{1/2}$ ，非晶合金的断口形貌如图 5 所示，呈现出脉状花样的特征。

Ce 基块体非晶合金的低玻璃化转变温度使人们在十分容易达到的加热条件下（例如在接近沸腾的热水中）即可对其进行塑性变形加工，良好的热稳定性保证了 Ce 基块体非晶合金在热塑性变形过程中能够保持原有的非晶结构而不发生严重晶化。 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金作为第 1 种金属塑料，在较低的应力和温度条件下就可以实现大的塑性变形^[7,8,42]。如图 6a 所示， $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金的室温抗压强度为 490 MPa，其真应力-真应变曲线上未出现明显的塑性变形阶段，表现出宏观脆性

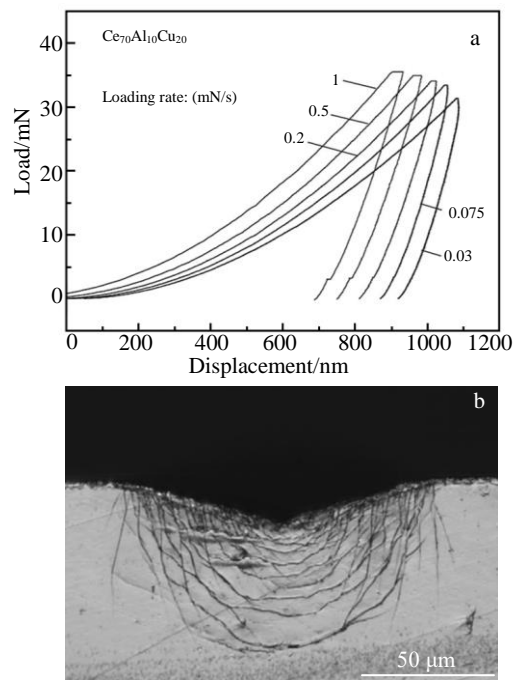


图 4 不同加载速率下 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金的典型载荷-位移曲线以及压痕变形区域的形貌

Fig.4 Typical load-depth curves for $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ bulk amorphous alloy during nanoindentation at various loading rates (a) and morphology of deformation region after indentation (b)^[40]

断裂的特征；而在过冷液相区内的 90 °C 进行压缩时，非晶合金在强度大幅下降的同时展现出了优异的塑性，图 6a 插图中展示了原始圆柱形试样和热压缩变形后的扁形试样。图 6b、6c 分别为利用 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金在过冷液相区内低强度、大塑性的特点对其细棒以及薄板样品进行热塑性成形的实物照片。

在 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金的基础上添加少量 Co 元素后，可以得到非晶形成能力更好的 $Ce_{70-x}Al_{10}Cu_{20}Co_x$

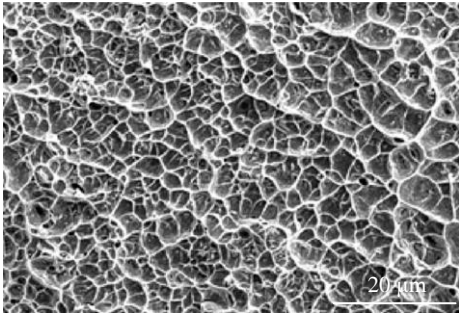


图 5 Ce₆₀Al₂₀Cu₁₀Ni₁₀ 块体非晶合金的断口形貌

Fig.5 Fracture surface of Ce₆₀Al₂₀Cu₁₀Ni₁₀ bulk amorphous alloy^[41]

块体非晶合金^[43]。图 7a 为不同 Co 含量的 Ce_{70-x}Al₁₀Cu₂₀Co_x 合金的 X 射线衍射结果。可以看出, 当含量低于 2at% 时, Co 元素十分有效地提高了合金的非晶形成能力。其中, 仅添加 0.2at% 的 Co 元素, 即可获得临界尺寸 d_c 大幅增加的 Ce_{69.8}Al₁₀Cu₂₀Co_{0.2} 块体非晶合金, 该非晶合金的铸棒直径可达 8 mm, 此时仍然可以在热水中通过手动的方式使其大幅度弯曲变形而不会发生断裂(见图 7b), 展现出了与直径 2 mm Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ 块体非晶合金铸棒相似的良好热塑性变形能力。

Ce-La 基体系中的(Ce_{0.5}La_{0.5})₆₄Al₁₆Cu₁₅Ni₅ 块体非晶合金同样表现出室温脆性和过冷液相区内(130~188 °C)

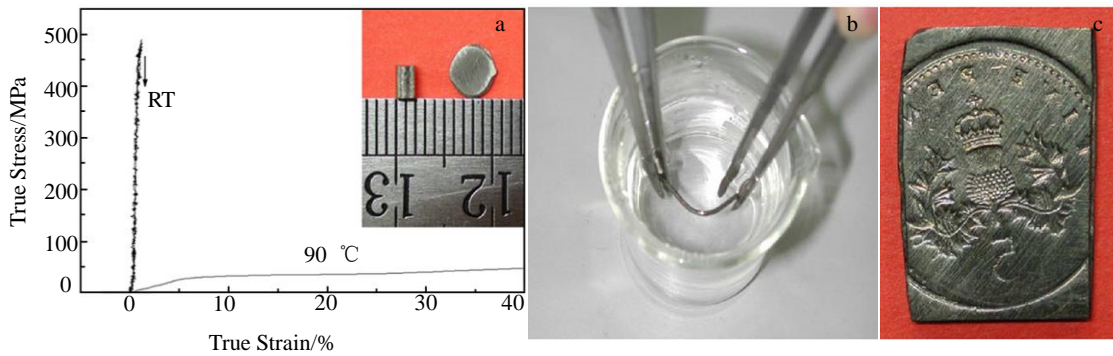


图 6 室温和 90 °C 下 Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ 块体非晶合金的压缩真应力-真应变曲线以及压缩、弯曲、压印后的样品

Fig.6 Compressive true stress-true strain curves of 2 mm diameter Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ bulk amorphous alloy rod tested at RT and 90 °C and the inset shows the starting sample and the sample compressed at 90 °C (a); amorphous alloy rod bent by tweezers in near-boiling water (b); impression of a United Kingdom five-pence coin made on the surface of the amorphous alloy sheet held in near-boiling water (c)^[8]

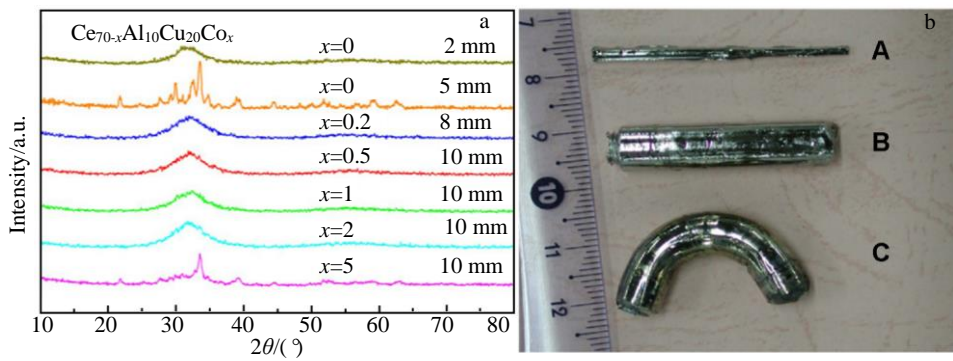


图 7 Ce_{70-x}Al₁₀Cu₂₀Co_x 系列合金的 XRD 图谱和在近沸腾热水中施加变形后的 Ce_{69.8}Al₁₀Cu₂₀Co_{0.2} 块体非晶合金棒

Fig.7 XRD patterns of various Ce_{70-x}Al₁₀Cu₂₀Co_x alloys (a); pictures of Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ bulk amorphous alloy bar ($d=2$ mm) (A), Ce_{69.8}Al₁₀Cu₂₀Co_{0.2} bulk amorphous alloy rod ($d=8$ mm) in as-cast state (B), hand-shaped form in near-boiling water (C) (b)^[43]

大塑性的特点, 在 138 °C 硅油浴的环境条件下就可以将硬币表面的图案清晰地压印到非晶合金薄片样品上^[11]。在 Ce_{69.5}Al₁₁Cu₁₈Nb_{1.5} 块体非晶合金中加入适量的 Y 元素后获得的 Ce_{69.5-x}Al₁₁Cu₁₈Nb_{1.5}Y_x 块体非晶合金, 不仅具有更低的 T_g 和更宽的 ΔT_x 范围, 其过冷液相区内的压缩

强度也有所下降^[37], 这表明合金元素的添加使非晶合金可以在更低的温度、应力条件下发生均匀的塑性变形。Ce 基块体非晶合金在过冷液相区内进行拉伸时也表现出了大塑性乃至超塑性的特征, 图 8 为 Ce₆₉Al₁₀Cu₂₀Co₁ 块体非晶合金原始试样和不同变形量拉伸后试样的长度



图 8 Ce₆₉Al₁₀Cu₂₀Co₁ 块体非晶合金的原始试样和不同变形量拉伸后的试样

Fig.8 Starting and elongated samples of Ce₆₉Al₁₀Cu₂₀Co₁ bulk amorphous alloy^[44]

对比, 可见试样变形量约 1700%时仍未发生断裂^[44]。

可以看出, 现有的研究主要围绕 Ce 基块体非晶合金在低应变率加载条件下的力学性能展开, 很少有人关注其动态力学性能。实际上, 在非晶合金数十年的发展过程中, 研究人员对高应变率下 Zr 基、Ti 基、Pd 基、Nd 基等体系块体非晶合金的力学行为都进行了大量研究^[45-48]。与 Ce 基块体非晶合金热塑性特征相似的聚合物塑料, 其动态力学性能相关研究也有所报道^[49-51]。Ce 基块体非晶合金作为结构材料进行工程实际应用时, 可能会处于复杂的载荷环境中, 甚至会涉及冲击载荷问题, 因此十分有必要针对其动态力学性能展开研究。

图 9a 为利用分离式霍普金森压杆测试系统获得的不同应变率加载条件下 Ce-La-Cu-Co-Al 块体非晶合金的室温动态压缩真应力-真应变曲线。由图可见, Ce 基块体非晶合金的动态压缩变形过程表现出无明显塑性阶段的宏观脆性断裂特征。从图 9b 可以看出, 在 10^{-3} ~ 10^3 s⁻¹ 宽应变率范围内, Ce 基块体非晶合金的抗压强度表现出了显著的负应变率效应。另外, 在 Ce 基块体非晶合金动态压缩回收试样的断口表面可观察到大量熔覆物 (见图 10), 可见随着加载应变率的增加, Ce 基块体非晶合金剪切带局部区域的绝热温升程度增大, 引起非晶合金粘度的降低, 进而导致剪切带以更快的速度进行扩展, 非晶合金在较低的应力水平就发生了断裂破坏。

当然, 想要探究更高应变率下 ($>10^4$ s⁻¹) Ce 基块体非晶合金的动态力学性能, 还需要借助 Taylor 撞击、平板撞击等技术手段, 目前这方面的相关研究仍是一片空白。一方面, 由于 Ce 基块体非晶合金具有比传统非晶合金低得多的玻璃化转变温度, 冲击加载条件下其热软化效应和晶化现象理论上会更显著; 另一方面, 鉴于 Ce 基块体非晶合金在高压作用下会发生非晶结构转变, 超高速撞击时在冲击应力的作用下也很可能会发生高压相变, 而微观结构的转变对其动态力学性能的影响十分重要。因此, 尽管针对 Zr 基、Ti 基

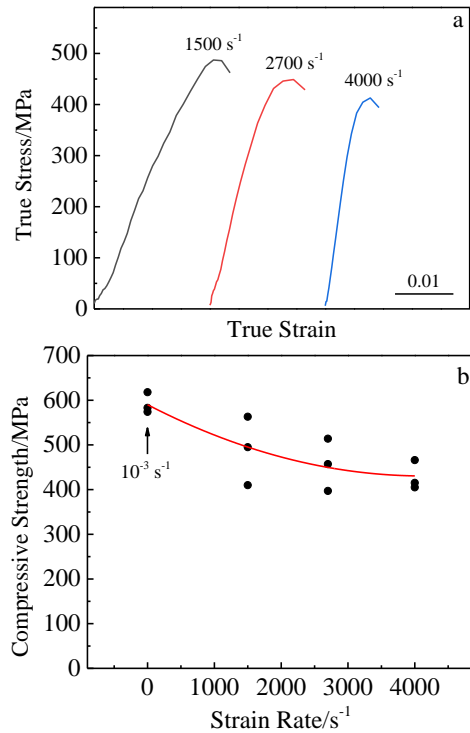


图 9 Ce 基块体非晶合金的室温动态压缩真应力-真应变曲线和抗压强度-应变率关系

Fig.9 Dynamic compressive true stress-true strain curves of Ce-based bulk amorphous alloy tested at RT (a) and relationship between compressive strength and strain rate (b)

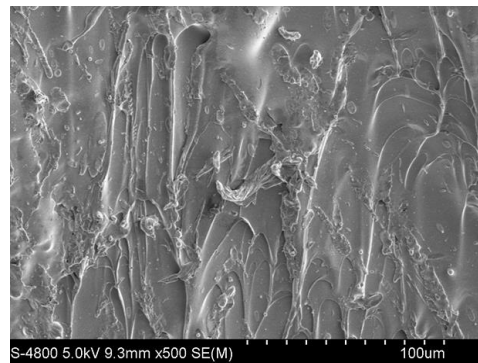


图 10 Ce 基块体非晶合金的动态压缩断口形貌

Fig.10 Dynamic compression fracture morphology of Ce-based bulk amorphous alloy

等传统块体非晶合金体系动态力学性能进行的研究已有很多进展, 但不论是从完善低 T_g 块体非晶合金体系动态力学行为理论研究的角度, 还是从推动 Ce 基块体非晶合金在复杂载荷环境下进行实际应用的角度, 针对高应变率下 Ce 基块体非晶合金的力学行为展开系统研究仍然很有价值。

4 Ce 基块体非晶合金的应用前景

过冷液相区内的 Ce 基块体非晶合金处于牛顿流体状态, 将其填充在硅模具中变形后能够完美地复制模具的形状, 成形尺寸为 $3\sim 75\ \mu\text{m}$ ^[42], 展现出了十分优异的成形性, 可以用来制造微型器件。图 11a 为利用热塑性挤压工艺制备 Ce 基块体非晶合金微型齿轮的设备示意图^[4]。通过工业光刻技术在石英玻璃的中心位置刻出齿轮形状的型腔并以此作为模具, 下方利用垫板封住型腔, 将 Ce 基块体非晶合金样品置于铜质装载容器中并通过 T 形压头施加载荷。在 $140\ ^\circ\text{C}$ 、 $18\ \text{N}$ 这样较低的温度及压力条件下, 非晶合金样品就能很好地充满模具内的型腔, 冷却后得到了轮廓清晰、尺寸精确的非晶小齿轮(见

图 11b), 表现出了良好的充型能力。齿轮的 X 射线衍射图谱见图 11c, 呈现出宽化漫散射峰的特征, 可见 Ce 基块体非晶合金在过冷液相区内的变形过程中未发生明显的晶化, 仍保持非晶状态。

不过, 有研究表明, 非晶合金内部含有体积分数较低的小尺寸纳米级晶化相时, 其 X 射线衍射图谱也会呈现出漫散射峰的特征^[52]。因此, 过冷液相区内变形后 Ce 基块体非晶合金是否仍为完全非晶状态, 还需要结合其他微观结构表征手段(如 TEM)来进一步验证。此外, 经过热塑性变形加工后 Ce 基块体非晶合金的力学性能相比铸态非晶合金发生了怎样的变化, 目前还鲜有这方面的研究报道, 同样值得人们关注。

图 12a、12b 分别为 Ce-La-Cu-Co-Al 块体非晶合金

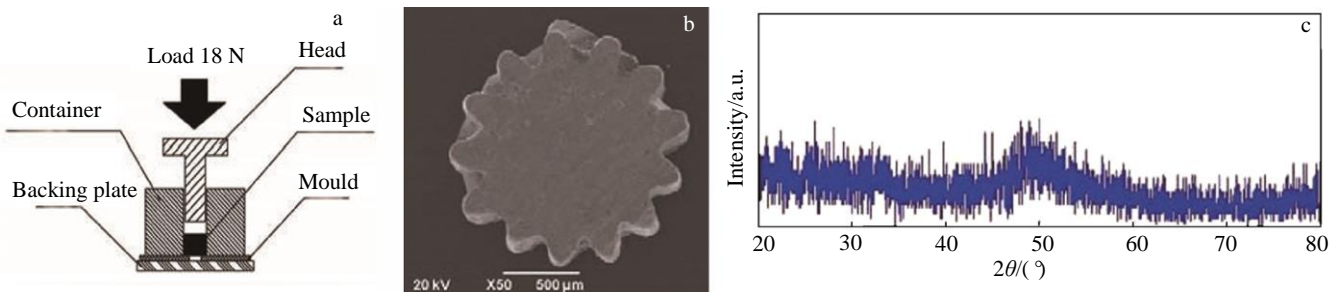


图 11 制备 Ce 基块体非晶合金齿轮的设备示意图和齿轮成品的形貌及 XRD 图谱

Fig.11 Schematic diagram of the device to prepare Ce-based bulk amorphous alloy gear (a) and SEM morphology (b) and XRD pattern (c) of the gear^[4]

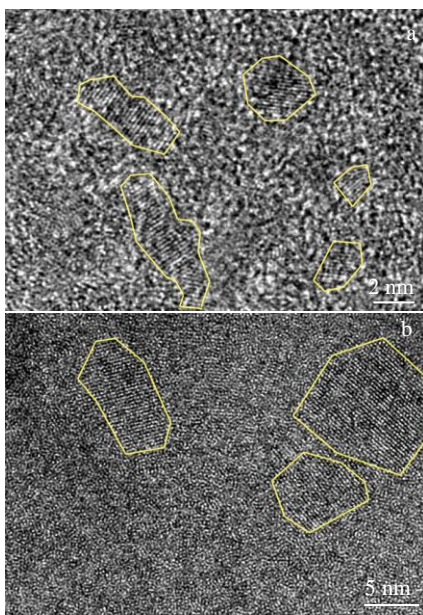


图 12 退火态和热变形态 Ce 基块体非晶合金的微观组织

Fig.12 Microstructures of annealed (a) and thermal compressed (b) Ce-based bulk amorphous alloy

在过冷液相区内 ($112\ ^\circ\text{C}$) 保温 $20\ \text{min}$ 和相同温度条件下准静态 ($1\times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$) 压缩变形 40% 后样品的高分辨像。退火态和热变形态非晶合金的内部均出现了弥散的纳米级晶化相, 晶化相的尺寸分别为 $2\sim 6\ \text{nm}$ 和 $7\sim 12\ \text{nm}$ 。热压缩过程中, Ce 基块体非晶合金在经历与退火相似的热处理过程的同时还受到了塑性变形的影响, 与退火态非晶合金样品相比, 变形态样品中纳米晶化相的尺寸呈现出增大的趋势。这表明过冷液相区内较大程度的均匀塑性流动有利于非晶合金内原子的局部重排, 从而促进了纳米晶化相的析出和长大。图 13 给出了不同应变率条件下铸态和变形态 Ce 基块体非晶合金的抗压强度。如箭头 I 所示, 在 $112\ ^\circ\text{C}$ 的温度条件下进行塑性变形处理后非晶合金的准静态抗压强度有所降低。不过, 变形态非晶合金的动态 ($10^3\ \text{s}^{-1}$) 抗压强度高于铸态合金。如箭头 II、III 所示, 不同于铸态 Ce 基块体非晶合金抗压强度的负应变率效应, 变形态非晶合金表现出了正的应变率效应。这表明较高应变率下, 变形态 Ce 基块体非晶合金中纳米晶化相的增强作用比非晶基体的软化作用更为显著, 热塑性变形处理有效地提高了 Ce 基块体非晶合金的动

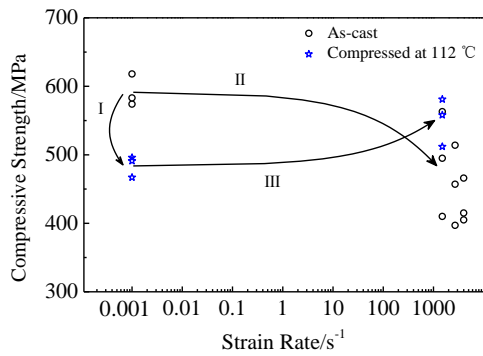


图 13 不同应变率下铸态和热变形态 Ce 基块体非晶合金的抗压强度

Fig.13 Compressive strength of as-cast and thermal compressed Ce-based bulk amorphous alloy at different strain rates

态压缩性能。

Ce 基块体非晶合金还具有良好的微米级甚至纳米级的可压印性。如图 14 所示,通过硅模压印成型的方法,在 100 °C 左右的温度条件下即可实现对 $Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$ 块体非晶合金的加工成形,得到了宽约 3 μm 的方形条纹^[1]。借鉴高分子聚合物存储介质,通过扫描纳米尖端焦耳加热形成纳米压痕来进行热机械数据存储的原理,使用弹性模量为典型聚合物 7~12 倍的 Ce 基块体非晶合金进行压印,可获得更好的加工精度,同时与聚合物相近的 T_g 意味着不需要消耗额外的能源^[8]。相比绝缘的聚合物,Ce 基块体非晶合金同时结合了良好导电性(电阻率约为 119 $\mu\Omega \cdot cm$)与可压印性,可以满足多功能应用场景的要求。

Ce 基块体非晶合金是在接近室温条件下最稳定的金属过冷液体之一,因此,可以作为研究合金结构弛豫

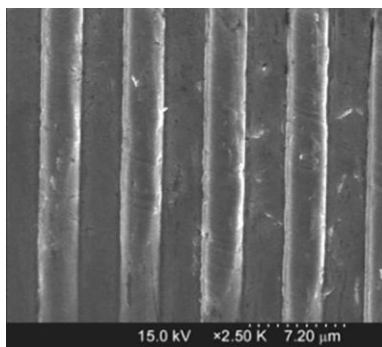


图 14 在 $Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$ 块体非晶合金上通过硅模压印得到方条形图案的 SEM 像

Fig.14 SEM image of the rectangular strip patterns obtained by microforming on the surface of $Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$ bulk amorphous alloy using silicon die^[1]

以及过冷液体状态的理想系统,为人们探索在近室温下过冷液体内在的粘性行为创造了更多可能性^[8]。比如,可对 Ce 基块体非晶合金进行持续时长为数月乃至数年的室温自然退火,用于研究非晶合金的长期时效行为,有助于解决一些长期困扰人们的非晶物质缓慢弛豫的动力学问题。

5 结 语

针对 Ce 基块体非晶合金的研究只有短短十数年的历史,大多集中在新合金体系的开发、静态力学性能、热稳定性以及高压多态转变等领域。新体系开发与成分调控大多仍采用传统的试错法,效率不高。另外,Ce 基块体非晶合金在高应变率下的力学行为、过冷液相区内塑性变形后的微观组织与力学性能等方面的报道也很少见。未来可从以下几个方面对 Ce 基块体非晶合金展开更加深入的研究:

1) 结合新兴的材料基因组理念,利用高通量制备及表征技术,加快开发性能更加优异的 Ce 基块体非晶合金新体系,从而进一步拓宽高丰度轻稀土元素的工程应用范围;

2) 热塑性变形加工时,Ce 基块体非晶合金受到温度和载荷的双重作用,因此,探索过冷液相区内塑性变形的过程中热力学耦合对 Ce 基块体非晶合金组织与性能的影响,有助于通过控制关键工艺参数实现对非晶合金微观结构的精准调控,最终获得具有良好宏观性能的塑性加工制品;

3) 借助丰富的冲击加载实验技术,对高应变率条件下 Ce 基块体非晶合金的动态力学性能以及动态损伤机制展开研究,完善低 T_g 块体非晶合金动态力学响应行为研究的理论体系,同时也有利于促进 Ce 基块体非晶合金加工产品在涉及动态加载问题的复杂载荷环境中的实际应用。

参考文献 References

[1] Li Jianfu(李建福), Wang Junqiang(王军强), Liu Xiaofeng(刘晓峰) *et al. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*(中国科学: 物理学 力学 天文学)[J], 2010, 40(6): 694

[2] Li J F, Wang J Q, Liu X F *et al. Science China Physics, Mechanics and Astronomy*[J], 2010, 53(3): 409

[3] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(3): 487

[4] Zhang Bo(张 博), Wang Weihua(汪卫华). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(17): 176 411

[5] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2004, 44(2-3): 45

[6] Zhang Z, Wang R J, Xia L *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2003, 15(25): 4503

- [7] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X *et al.* *Acta Materialia*[J], 2006, 54(11): 3025
- [8] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2005, 94(20): 205 502
- [9] Liu X F, Wang R J, Zhao D Q *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(4): 41 901
- [10] Jia Yuanbo(贾元波), Song Huafeng(宋华锋), Chao Qi(晁琦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(6): 997
- [11] Zeng Q S, Liu J F, Zhang G Q *et al.* *Intermetallics*[J], 2007, 15(5-6): 753
- [12] Zhang T, Li R, Pang S J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 483(1-2): 60
- [13] Xu B C, Xue R J, Zhang B. *Intermetallics*[J], 2013, 32: 1
- [14] Zhu Zhenxi(朱振西), Chen Cheng(陈成), Li Ning(李宁) *et al.* *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*(中国科学:物理学 力学 天文学)[J], 2015, 45(12): 126 101
- [15] Zhang Bo(张博). *Chinese Patent*(中国专利), CN201510346146.6[P], 2015
- [16] Zhang Bo(张博). *Chinese Patent*(中国专利), CN201510509650.3[P], 2015
- [17] Zhu Zhenxi(朱振西), Wang Shouyuan(王守元), Li Ning(李宁) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2016, 30(8): 92
- [18] Liu Yanhui(柳延辉). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(17): 176 106
- [19] Li M X, Zhao S F, Lu Z *et al.* *Nature*[J], 2019, 569: 99
- [20] Xi X K, Li L L, Zhang B *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2007, 99(9): 95 501
- [21] Zhang B, Wang R J, Wang W H. *Physical Review B*[J], 2005, 72(10): 104 205
- [22] Zhao Y, Li D D, Qu B Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2017, 84: 25
- [23] Zhang B, Bai H Y, Wang R J *et al.* *Physical Review B*[J], 2007, 76(1): 12 201
- [24] Zhang B B, Tang C Y, Xu W *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2013, 142(2-3): 707
- [25] Yu H B, Wang Z, Wang W H *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2012, 358(4): 869
- [26] Zhang W, Xiang Q C, Ma C Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 825: 153 997
- [27] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q *et al.* *Nature Materials*[J], 2007, 6(3): 192
- [28] Zeng Q S, Ding Y, Mao W L *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2010, 104(10): 105 702
- [29] Duarte M J, Bruna P, Pineda E *et al.* *Physical Review B*[J], 2011, 84(22): 224 116
- [30] Luo Q, Garbarino G, Sun B A *et al.* *Nature Communications*[J], 2015, 6: 5703
- [31] Ge T P, Wang C, Tan J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2017, 121(20): 205 109
- [32] Zhang L J, Sun F, Hong X G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 1180
- [33] Tang M B, Bai H Y, Wang W H *et al.* *Physical Review B*[J], 2007, 75(17): 172 201
- [34] Luo Q, Schwarz B, Swarbrick J C *et al.* *Physical Review B*[J], 2018, 97(6): 64 104
- [35] Liu R T, Zhong L X, Zhang B. *Journal of Applied Physics*[J], 2018, 123(11): 115 108
- [36] Singh Dharmendra, Singh Devinder, Tiwari R S. *AIP Advances*[J], 2018, 8(9): 95 222
- [37] Wang Chen, Li Yuan, Wang Guocai *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2014, 35(S2): 34
- [38] Liu K S, Li Z, Wang W H *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99(26): 261 905
- [39] Liu J J, Li R, Fang L X *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2016, 29(2): 129
- [40] Zhang L C, Wei B C, Xing D M *et al.* *Intermetallics*[J], 2007, 15(5-6): 791
- [41] Xi X K, Zhao D Q, Pan M X *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2005, 94(12): 125 510
- [42] Chu J P, Chiang C L, Wijaya H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2006, 55(3): 227
- [43] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2007, 52(4): 540
- [44] Luo Q, Wang W H. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355(13): 759
- [45] Bruck H A, Rosakis A J, Johnson W L. *Journal of Materials Research*[J], 1996, 11(2): 503
- [46] Zhang J, Park J M, Kim D H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 449-451: 290
- [47] Mukai T, Nieh T G, Kawamura Y *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2002, 46(1): 43
- [48] Liu L F, Dai L H, Bai Y L *et al.* *Intermetallics*[J], 2005, 13(8): 827
- [49] Chen Chunxiao(陈春晓), Peng Gang(彭刚), Feng Jiachen(冯家臣) *et al.* *Engineering Plastics Application*(工程塑料应用)[J], 2015, 43(8): 129
- [50] Mu Leijin(穆磊金). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017
- [51] Chen Chunxiao(陈春晓), Peng Gang(彭刚), Feng Jiachen(冯家臣) *et al.* *China Plastics Industry*(塑料工业)[J], 2019, 47(7): 97
- [52] Jin Chenri(金辰日), Yang Suyuan(杨素媛), Deng Xueyuan(邓学元) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(12): 1561

Research Progress of Ce-Based Bulk Amorphous Alloys

Jin Chenri¹, Yang Suyuan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials Under Shock and Impact, Beijing 100081, China)

Abstract: Ce-based bulk amorphous alloys have the characteristics of low elastic modulus, low glass transition temperature, and good glass formation ability, etc. Compared with the traditional Zr-, Ti-, Fe-, Pd-based and other bulk amorphous alloys, Ce-based bulk amorphous alloys require lower temperature conditions for uniform plastic deformation in the supercooled liquid region. Due to low-temperature thermoplastic behavior characteristics similar to plastics, Ce-based bulk amorphous alloys are also called metallic plastics. In this paper, we mainly introduced Ce-Al-M, Ce-Al-Cu-X, Ce-La series and Ce-Ga series bulk amorphous alloys. Different from the traditional amorphous alloys, these Ce-based bulk amorphous alloys exhibit unique microstructure features and performance advantages. Their application prospects in the micro-device manufacturing, data storage and other fields were discussed. The existing problems in the present research of Ce-based bulk amorphous alloys and their development directions in the future were analyzed as well.

Key words: Ce-based bulk amorphous alloys; metallic plastics; glass transition temperature; supercooled liquid region; thermoplastic deformation

Corresponding author: Yang Suyuan, Master, Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68912712, E-mail: yangsuyuan@bit.edu.cn