

金属玻璃的热塑性成型

马将 杨灿 龚峰 伍晓宇 梁雄

Thermoplastic forming of bulk metallic glasses

Ma Jiang Yang Can Gong Feng Wu Xiao-Yu Liang Xiong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 176404 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176404

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176404>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金玻璃形成能力有关的动力学参数

Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  alloys

物理学报.2016, 65(6): 066401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401>

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇

Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses

物理学报.2016, 65(9): 096402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402>

金属玻璃的键态特征与塑性起源

Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402>

非晶中结构遗传性及描述

The inherited structure of amorphous matter

物理学报.2017, 66(17): 176405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

金属玻璃液体中的强脆转变现象

Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquid

物理学报.2017, 66(17): 176403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176403>

## 专辑: 非晶物理研究进展

## 金属玻璃的热塑性成型\*

马将<sup>†</sup> 杨灿 龚峰 伍晓宇 梁雄<sup>‡</sup>

(深圳大学机电与控制工程学院, 广东省微纳光机电工程技术重点实验室, 深圳 518060)

(2017年6月2日收到; 2017年6月15日收到修改稿)

金属玻璃在其过冷液相区内表现出随着温度升高黏度逐渐降低的特性, 因此可以对其进行热塑性加工. 该性质颠覆了传统金属的加工成型方式, 使得其在远低于传统金属材料加工的温度和应力作用下可以按照人们的要求进行成型. 因此, 一些具有低玻璃转变温度的金属玻璃又被称作金属塑料. 另外, 由于金属玻璃是一种无序结构材料, 不存在位错、晶界等晶体缺陷, 且热膨胀系数小, 在热塑性成型中具有优异的尺寸精度, 因此被认为是理想的微成型材料, 有广阔的应用前景. 本文系统介绍了金属玻璃的热塑性成型性质及其应用, 从热塑性成型的基本概念出发, 阐述了金属玻璃热塑性成型能力的评估指标、热塑性成型技术、热塑性微成型及其理论、热塑性微成型的应用等, 对认识金属玻璃的热塑性及扩展其应用有重要的意义.

**关键词:** 金属玻璃, 过冷液相区, 热塑性成型**PACS:** 64.70.pe, 71.55.Jv, 81.20.Hy**DOI:** 10.7498/aps.66.176404

## 1 引言

玻璃是我们日常生活中经常见到的材料, 以氧化物玻璃为主(如二氧化硅等), 它的历史有几千年之久. 由于其优异的性能, 自发现以来, 玻璃在人们的生活中得到了非常广泛的应用. 金属是一种比玻璃更为历史久远的材料, 可以毫不夸张地说金属材料几乎伴随着人类文明发展的进程, 历史上每一次新型金属材料的使用都极大地带动了人类社会的进步. 金属玻璃(metallic glass, MG)就是其中最重要的新材料之一. 金属玻璃也称块体非晶态合金, 是一种原子在三维空间中丧失了长程有序而保持了短程有序的新型金属材料. 与晶态材料相比, 金属玻璃具有独特的结构, 这赋予了它许多独特的物理、化学和力学性能<sup>[1-3]</sup>, 近年来引起了科学界和工业界的广泛关注, 成为当今材料界和物理界最活跃的研究领域之一.

一种材料在走向应用之前必须能够加工成所需要的形状. 如前所述, 金属玻璃在室温下的高强度和脆性使得其很难像传统的金属材料一样进行机械加工, 这正是限制其使用和发展的瓶颈. 庆幸的是, 金属玻璃拥有一种传统金属材料所不具备的神奇性质, 它极大地弥补了金属玻璃在常温下力学性能的缺陷, 使我们能够比加工传统金属更为方便地加工这种材料. 金属玻璃的这种神奇性质就是它能够像玻璃或者塑料一样在加热到一定温度以后就开始软化, 被称为金属玻璃的热塑性. 金属玻璃的黏度会随着温度的升高而显著降低<sup>[4]</sup>(如图1所示), 因此将其加热到一定温度以后(也称过冷液相区), 在远低于传统金属材料加工的温度和应力作用下可以按照人们的要求进行成型. 另外, 由于金属玻璃不存在位错、晶界等晶体缺陷, 且热膨胀系数小, 能够在热塑性成型中保证优异的尺寸精度, 因此可以通过热塑性成型技术在其表面制备精密的微结构, 被认为是理想的微纳米成型材料<sup>[5-7]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 51501116, 51605304, 51575360)、广东省自然科学基金博士启动项目(批准号: 2016A030310036, 2016A030310043)、中国博士后科学基金(批准号: 2016M601423)和深圳大学青年教师科研启动项目(批准号: 2017034)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [majiang@szu.edu.cn](mailto:majiang@szu.edu.cn)

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: [xliang@szu.edu.cn](mailto:xliang@szu.edu.cn)

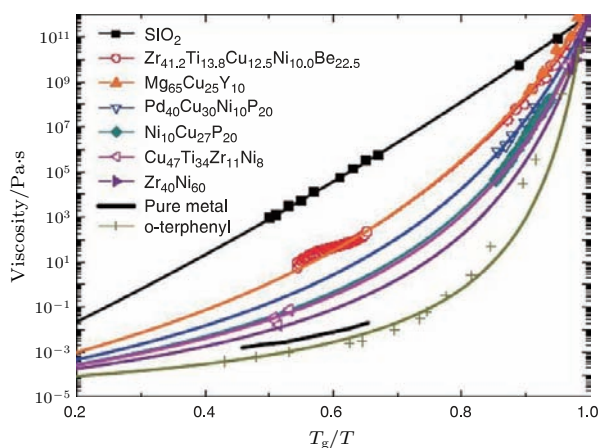


图1 不同材料的黏度随温度的变化 [4]

Fig. 1. Temperature dependence of viscosity of different materials [4].

得益于其独特的热塑性成型性质, 人们发现金属玻璃具有制备效率高(成型周期以秒为单位, 通常小于 30 s) [5,8,9]、成型精度好(尺寸误差在 2% 左右) [8-11]、表面质量优异(表面粗糙度在 10 nm 左右甚至更小) [8-10]、工艺简单以及成本低等优点 [5,10,11], 因此在医学、精密仪器尤其是正在兴起的微机电系统 (micro-electro-mechanical system, MEMS) 领域具有十分广阔的应用前景.

## 2 金属玻璃的热塑性

对于金属玻璃而言, 两个特征温度点非常重要: 玻璃转变温度  $T_g$  和晶化温度  $T_x$ . 对于几乎所有的金属玻璃, 它们在室温下是玻璃态的, 但是伴随着温度的逐渐升高, 它们会进入过冷液态, 金属玻璃从玻璃态向过冷液态转变的温度点称为玻璃转变温度. 如果在过冷液态继续升高温度到某一个温度点时, 金属玻璃会发生不可逆的晶化过程, 从过冷液态向晶态的温度转变点称为晶化温度. 玻璃转变温度  $T_g$  和晶化温度  $T_x$  可以通过差示扫描量热 (DSC) 的方法进行测量得到, 同时  $T_g$  和  $T_x$  之间的温度区间称为金属玻璃的过冷液相区, 它是衡量金属玻璃形成能力和热塑性能的重要指标之一 [12]. 金属玻璃在从玻璃态到过冷液态再到晶态的转变过程中会发生热力学、动力学等多方面的变化, 但是最有意思的是其黏度在这个过程中所发生的惊人的变化. 从图 1 可以看出金属玻璃一旦进入过冷液相区之后, 黏度随着温度的升高而急剧降低, 在此温度区间内, 黏度可以从  $10^{12}$  Pa·s 变化到

$10^{-4}$  Pa·s, 有 16 个数量级的巨大变化. 中国科学院物理研究所张博等合成出了 Ce 基块体金属玻璃, 该体系金属玻璃通过成分调制可以获得玻璃转变点在  $100^\circ\text{C}$  以下的成分, 并且在可以开水中发生软化变形. 这种金属玻璃由于这种像塑料一样升温软化的特殊性质, 也被称为“金属塑料”. 该项成果被评为当年“中国十大基础研究新闻”之一. 图 2 展示了这种具有低玻璃转变温度点的金属塑料在其过冷液相区的热塑性变形实验 [13].

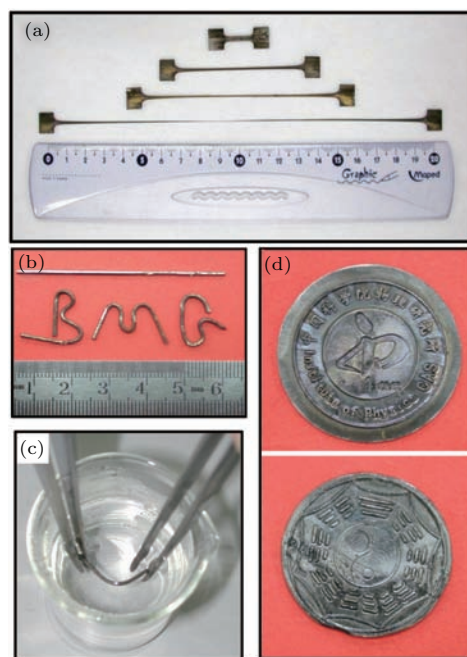


图2 Ce基金属玻璃的热塑性变形 [13] (a) 金属玻璃像“甩拉面”一样被拉长; (b) 金属玻璃被变形为“BMG”字样; (c) 金属玻璃在开水中变形; (d) 金属玻璃印出来的中国科学院物理研究所徽和八卦图

Fig. 2. Thermoplastic deformation test of a Ce-based metallic glass [13]: (a) The metallic glass is stretched; (b) the “BMG” type metallic glass; (c) the deformed metallic glass in water; (d) photos printed by metallic glass.

由此可见, 利用金属玻璃的热塑性, 我们可以将其按照我们的要求以非常方便的方式进行成型. 金属玻璃的这种性质绕过了其在室温下基本无塑性的短板, 为我们使用这种材料提供了有效的加工手段.

## 3 热塑性成型能力评估

金属玻璃是一种亚稳态材料, 在放置的过程中会有向晶态过渡的趋势, 并且这种趋势会随着金属玻璃温度的升高而逐渐增强. 因此对于金属玻璃而

言, 其热塑性成型需要注意的最关键的因素是防止晶化. 热塑性成型是需要把金属玻璃加热到过冷液相区并保温一定的时间来进行加工, 可是从理论上来说, 几乎所有的金属玻璃在一定的温度下保温一定的时间就会发生晶化, 那么究竟把金属玻璃加热到什么温度、预留多长时间进行热塑性加工才合适呢? 这个问题可以用金属玻璃的温度-时间-转变 (TTT) 曲线来回答, TTT 曲线是金属玻璃热塑性加工的重要理论指导.

一张金属玻璃的典型 TTT 曲线如图 3 所示, 由于它的形状像人的鼻子, 因此常被称为鼻型曲线, 大部分体系金属玻璃的 TTT 曲线都呈现出这样的形状 [14], 而鼻型曲线产生的原因是温度对黏度和晶化驱动力的影响有差别 [15-21]. TTT 曲线描述了在一定的温度下保温多长时间金属玻璃会发生晶化. 为了理解的方便, 在图 3 中添加了几个重要的温度线: 玻璃转变温度  $T_g$  (低于此温度称为玻璃态)、晶化温度  $T_x$  (高于此温度一般会发生晶化, 在  $T_g$  和  $T_x$  之间为过冷液态)、熔化温度  $T_l$  (高于此温度发生熔化). 当在金属玻璃的过冷液相区某个特定的温度  $T_{\text{processing}}$  对其进行热塑性成型时 (如图 3 中红色折线所示), 剩下的可加工时间窗口即如图中的  $t_{\text{processing}}$  所示. 可以看出一般情况下,  $T_{\text{processing}}$  越高, 可操作的时间  $t_{\text{processing}}$  就越短. 也就是说对于金属玻璃的热塑性成型, 温度越低越有利于操作.

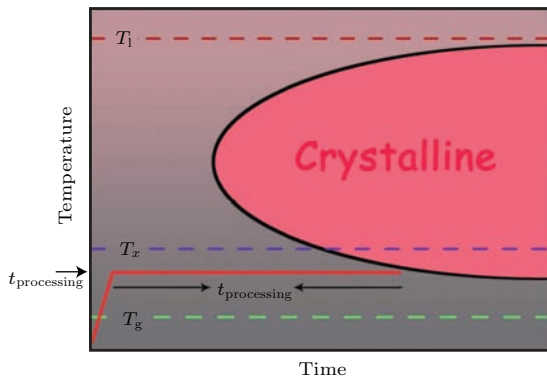


图 3 金属玻璃的典型温度-时间-转变 (TTT) 曲线  
Fig. 3. A typical temperature-time-transition curve of metallic glass.

准确来讲, 金属玻璃在其过冷液相区黏度  $\eta$  与温度  $T$  之间的关系符合 Arrhenius 关系 [22]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

其中  $\eta_0$  是一个常量,  $k_B$  是普朗克常数,  $\Delta E$  是过冷液体流动所需要克服的能垒. 从方程 (1) 也可以看出黏度对温度的依赖关系和变化趋势. 对于金属玻璃的热塑性成型而言, 最理想的黏度大小在  $10^6$  Pa·s 左右或者更小 [23], 因此要求其加工温度  $T_{\text{processing}}$  的选择上既要保证有可操作的加工时间  $t_{\text{processing}}$ , 又要保证有合适的黏度数值. 这两者对温度的要求是相互矛盾的, 需要找一个平衡点.

金属玻璃从 20 世纪 60 年代被发现以来, 人们已经开发出 80 多种不同的金属玻璃体系或成分. 然而在这众多的金属玻璃体系当中, 并不是所有的成分都适合做金属玻璃的热塑性成型, 因为有些成分在过冷液相区的黏度没有达到理想的热塑性成型范围, 或者有些成分的过冷液相区过小, 无法找到一个可操作的处理温度. 因此, 需要对金属玻璃的热塑性成型能力进行参数化评估, 以找到优化的金属玻璃成分. 目前, 已经有一系列的在黏度和晶化时间上有很好的平衡、适于做热塑性成型的金属玻璃体系被开发出来 [24-28]. 这些成分体系有不同的热塑性成型能力, 需要用具体的参数来对其热塑性成型能力进行表征.

Schroers 等提出了不同体系金属玻璃热塑性成型能力的判据:

$$S = \frac{\Delta T}{T_l - T_g}, \quad (2)$$

其中  $\Delta T$  是过冷液相区的宽度,  $T_l$  是液相线温度,  $T_g$  是玻璃转变温度. 根据该判据, 他们指出金属玻璃的热塑性成型能力还与两个参量有密切关系: 脆性系数以及玻璃转变温度值的大小. 脆性系数的大小表示金属玻璃黏度随温度的变化剧烈程度. 当  $S$  值相等时, 越脆的液体在过冷液相区的黏度越小, 从而越有利于成型. 而从加工的角度来讲, 较低的玻璃转变温度则更加有利于成型的控制. 因为低的玻璃转变温度意味着低的加工温度, 这样就不需要置备防氧化的抽真空仪器, 另外也可以减少模具的升降温周期, 从而增加模具寿命. 不同体系的金属玻璃具有不同的玻璃转变温度范围, Fe 基在  $550^\circ\text{C}$  左右 [29], Zr 基在  $350^\circ\text{C}$  左右 [30], Pd 基在  $300^\circ\text{C}$  左右 [31], Pt 基在  $230^\circ\text{C}$  左右 [32], Au 基就降到了  $130^\circ\text{C}$  左右 [33]. 但是该判断准则过于简化而不能准确地判断金属玻璃在其过冷液相区的成型能力.

后来, Schroers 等 [23] 又将热塑性成型能力判据进行了改进, 提出了一个新的参数来表征金属玻

璃在某一温度下的热塑性成型能力  $F$ :

$$F = \frac{t_{\text{onset}}}{3\eta}, \quad (3)$$

其中  $t_{\text{onset}}$  指的是在 TTT 曲线上某一温度下金属玻璃开始发生晶化的时间,  $\eta$  是其在该温度下的黏度. 该参数从牛顿流体的变形方程积分而来, 反映了金属玻璃在过冷液相区某一温度下最大的变形能力, 因而更能真实体现金属玻璃的热塑性成型能力.

易军等根据 Angell 等 [34] 对玻璃转变温度时黏度以及脆性系数的定义, 求解出金属玻璃在晶化温度的黏度,

$$\log_{10} \eta(T_x) = 12 - m \frac{T_x - T_g}{T_x}. \quad (4)$$

从 (4) 式可以看出, 当  $m \frac{T_x - T_g}{T_x}$  越大时, 金属玻璃在其晶化温度的黏度越小, 所以可将  $f = m \frac{T_x - T_g}{T_x}$  看作金属玻璃热塑性成型能力的评估参数.

关于金属玻璃热塑性成型能力的描述有多种表达方式, 但是一些决定性的因素却是得到普遍认同的: 具有优良热塑性成型能力的金属玻璃体系需要是脆性液体, 并且有大泊松比和低玻璃转变温度 [23].

## 4 热塑性成型技术

随着人们对金属玻璃过冷液体的认识不断加深, 越来越多的金属玻璃过冷液相区成型技术被开发出来. 这些不同的技术手段极大地丰富了金属玻璃可能的应用范围, 现将这些技术方法简单介绍如下.

### 4.1 热压缩

热压缩是可进行热塑性成型材料最基本的一种加工技术. 金属玻璃在过冷液相区的热压缩成型主要从塑料的加工技术中借鉴而来. 图 4(a) 简单示意了金属玻璃热压成型的过程: 金属玻璃被放入模具的型腔中并加热到其过冷液相区的某一合适温度, 然后对其施加一定的应力使其发生黏性流变并填充型腔. 早期金属玻璃的热压成型主要集中在用玻璃形成能力好的体系做一些简单图形的制备, 后来人们尝试用小颗粒状金属玻璃来热

压成型块体金属玻璃制品 [23] (如图 4(b) 和图 4(c) 所示), 这也为制备大尺寸金属玻璃提供了一种参考 [35].

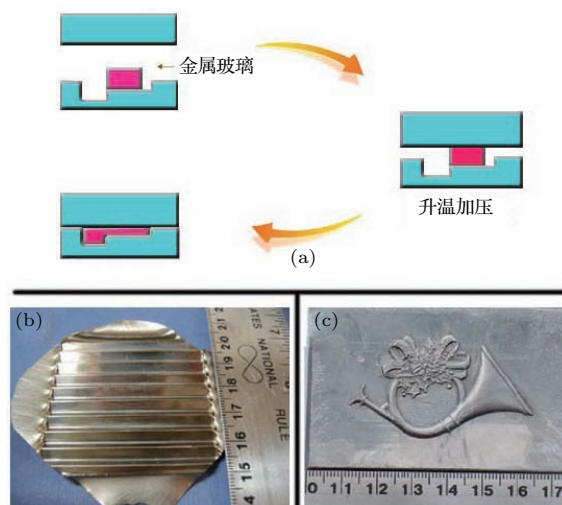


图 4 (a) 金属玻璃热压缩示意图; (b), (c) 通过热压印制备的金属玻璃结构及图案 [23]

Fig. 4. (a) Illustration of hot embossing of metallic glasses; (b) and (c) show the patterns and structures formed on metallic glasses [23].

### 4.2 热注塑

热注塑的基本原理及过程和热压缩相似, 也是最常用的热塑性成型技术之一. 与热压缩不同的是热注塑通常要求材料的黏度较低, 因而需要较高的加工温度, 所以对于金属玻璃而言, 热注塑成型是有挑战性的, 要求合适的材料体系和成型工艺参数 (如温度、压力等). 热注塑成型最大的优点是制备效率高.  $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27.5}Cu_{7.5}$  由于具有宽的过冷液相区和软化后低的黏度曾被作为金属玻璃的代表进行热塑性成型的尝试, 并取得了不错的结果 [36,37].

### 4.3 热挤出

挤出成型通常用来制备等截面、高长径比的形状. Kawamura 等 [38-42] 利用金属玻璃粉末进行挤出成型尝试, 并且将温度、压力以及挤出速度进行了归纳总结. 目前为止, 人们已经将挤出成型扩展到多种不同体系的金属玻璃 [43,44]. 热塑性成型最大的问题是这种成型方式会带来挤出膨胀, 使得其成型尺寸精度有限 [42].

#### 4.4 热轧成型

为了方便直接使用或者后续加工处理,金属材料通常被制成板材. 接近90%的金属板材是通过轧制得到的. 由于金属玻璃在其过冷液相区有很好的均匀变形能力,所以金属玻璃的热轧成型也在一些成分体系中尝试过<sup>[45-47]</sup>. 这种加工方法能够在很大的应变速率下对金属玻璃进行超塑性变形(如对 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ ,可以在 $70\text{ s}^{-1}$ 的应变速率下使其产生1400%的变形量),并且通过热轧可以得到高质量的金属玻璃板材<sup>[45]</sup>.

#### 4.5 吹塑成型

吹塑成型是利用气体压力使闭合于模具中的热塑性材料吹胀成中空制品的成型方法,用于制造中空制品<sup>[48]</sup>. 金属玻璃可以利用吹塑成型在很低的压力下成型形状复杂的三维结构<sup>[23]</sup>(如图5所示),并且这种净成型技术可以带来很好的经济、环境效益. 可以说吹塑成型作为金属玻璃的一种重要的热塑性成型手段,将会为金属玻璃的应用带来很多种可能性.



图5  $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$  金属玻璃通过吹塑成型制得的容器<sup>[23]</sup>

Fig. 5. Containers prepared by blow molding of  $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$  metallic glasses<sup>[23]</sup>.

#### 4.6 新型热塑性成型技术

随着人们对金属玻璃研究的多元化发展和对其晶化行为认识的不断深入,近年来,有不少针对金属玻璃的新型热塑性成型技术被开发出来,下面进行简单介绍.

##### 4.6.1 超快电容放电成型

金属玻璃在热塑性成型过程中是否发生晶化等有害现象的主要决定因素是对成型时间的控制. 理论上而言,如果成型时间足够短,就能绕过TTT曲线的“鼻子”,从而避免晶化产生,即使对于不具

有良好热塑性成型体系的金属玻璃也能实现热塑性加工. 基于此,加州理工大学的Johnson教授<sup>[49]</sup>发展出一项利用电容放电来对金属玻璃进行热塑性成型的技术,如图6(a)所示. 该技术能在10 ms之内对金属玻璃进行加热并成型,是迄今为止报道的效率最高的热塑性成型技术. 利用该技术,Johnson还制备出了复杂的结构件,展示了该技术的独特优势.

##### 4.6.2 基于洛伦兹力的电磁脉冲涡流成型

根据法拉第定律,当块状金属导体置于交变磁场或在固定磁场中运动时,导体内产生感应电流,此电流在导体内闭合,这种现象称为涡流效应. 利用足够大的电力在导体中产生很大的涡流,导体中电流可以发热,使金属受热甚至熔化. 基于该原理,Demetriou等<sup>[50]</sup>对金属玻璃施加电磁脉冲,通过涡流使金属玻璃到达过冷液相区,金属在电磁场中的洛伦兹力提供成型力,从而在不使用传统热源和机械应力的情况下对金属玻璃进行毫秒级的热塑性成型,如图6(b)所示. 这种超快的电磁涡流热塑性成型技术绕过了金属玻璃的晶化过程,提供了一种方便、节时节能的超强金属成型技术.

##### 4.6.3 亚秒级超声振压成型

超声波焊接是20世纪70年代发展起来的一项适用于热塑性高分子材料的焊接技术<sup>[51]</sup>,它利用高频振动波传递到两个需焊接的物体表面,在加压的情况下,使两个物体表面相互高频摩擦而形成熔合,是一种高效、洁净的装配工艺,目前已经被广泛应用于塑料加工行业. 由于金属玻璃与高分子材料在结构及性能上的相似性,受该项技术启发,深圳大学马将等<sup>[52]</sup>在金属玻璃表面施加高频超声振动,发现了其在振动过程中的软化效果并利用该性质实现了金属玻璃的亚秒级快速成型,成型结构尺寸从宏观到微米级再到纳米级,如图6(c)所示. 由于成型时间短,避免了金属玻璃在成型过程中的晶化和氧化现象,是一种高效、方便的新型热塑性成型技术.

由于独特的结构和性能,金属玻璃的热塑性成型完全颠覆了传统金属材料的加工方式. 相信经过人们的不懈努力,会有越来越多优良的金属玻璃体系以及适于金属玻璃热塑性成型的技术手段被开发出来,为该材料更大范围的实际应用提供强大的技术支撑.

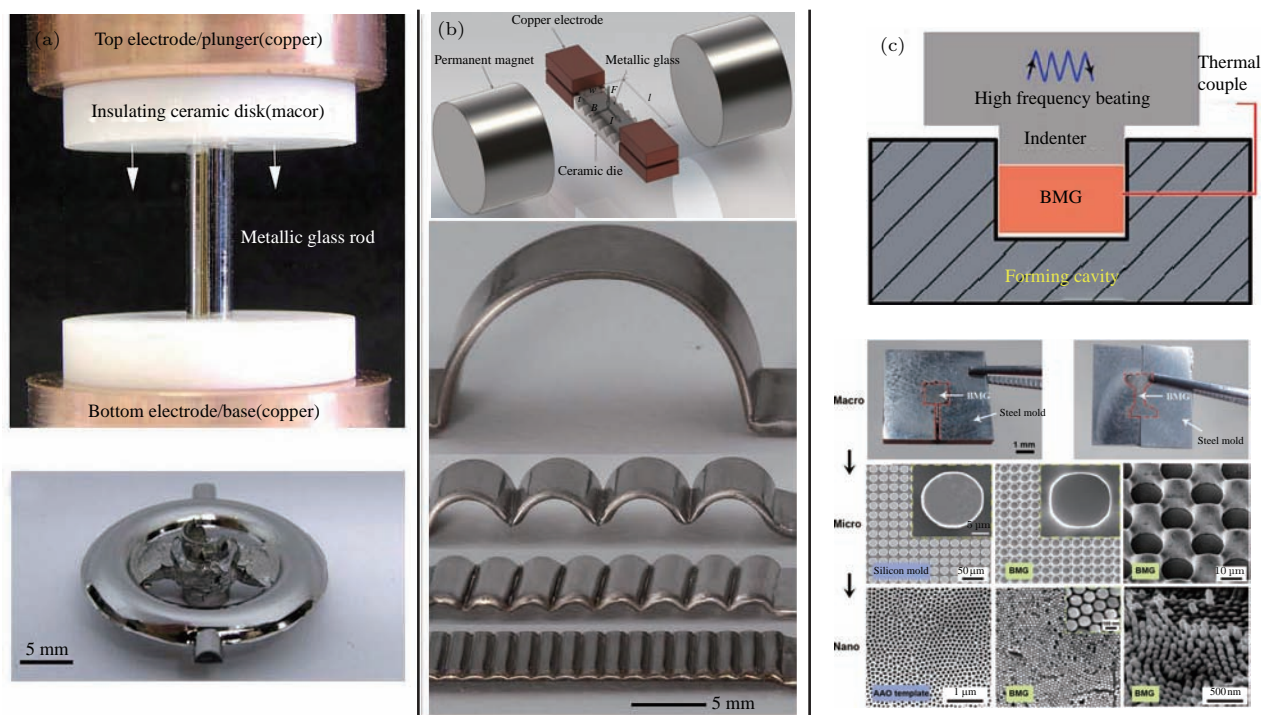


图6 金属玻璃热塑性成型新技术 (a) 超快电容放电成型; (b) 基于洛伦兹力的电磁脉冲涡流成型; (c) 亚秒级超声振压成型  
 Fig. 6. Novel techniques for thermoplastic forming of bulk metallic glasses: (a) Capacity discharge forming; (b) pulse electromagnetic forming; (c) sub-second ultrasonic forming.

## 5 热塑性微成型

由于其原子级别的均匀性和各向同性, 金属玻璃在过冷液相区内除了可以进行宏观热塑性变形外, 还可以利用它的这项独特的性质在其表面制备各种微纳结构, 称为金属玻璃的热塑性微成型, 英国剑桥大学著名学者 Greer 认为该材料未来最有前景的应用之一就是其在微纳成型加工中的应用. 它基于金属玻璃的热塑性成型性质, 因此成型原理与宏观成型相似, 是将金属玻璃加热到过冷液相区, 然后对其施加一定的应力使其变形并充型到微模具型腔内, 如图 7 所示.

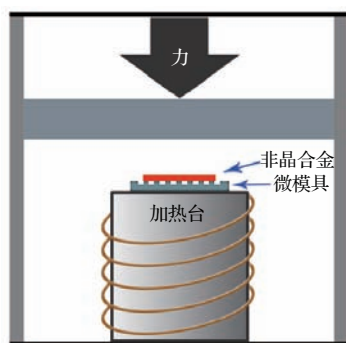


图7 金属玻璃的热塑性微成型示意图  
 Fig. 7. Illustration of micro thermoplastic forming of bulk metallic glasses.

日本群馬大学 Saotome 等<sup>[53-57]</sup> 是金属玻璃微成型的先驱者, 他们分别在不同体系的金属玻璃上成功制备了微纳结构. 在他们工作的启发下, 一系列不同形状和特征的金属玻璃微结构被制备出来, 它们具有更复杂的结构、更小的特征尺寸<sup>[58-60]</sup>, 随着金属玻璃微成型逐渐得到人们的重视, 并提出了越来越多的相应的理论<sup>[61-64]</sup>, 以更好地解释和应用金属玻璃在过冷液相区内的微成型过程.

### 5.1 热塑性微成型的充型理论

为了更好地利用金属玻璃进行微成型, 必须要从理论上了解和认识该过程. 在金属玻璃热塑性充型流动过程中, 一些客观参数起着关键作用: 如微模具的材料、微模具上微结构的大小、形状以及分布、微模具的粗糙程度等. 不同的微模具材料具有不同的表面能, 影响过冷液态金属玻璃在其表面的润湿性能<sup>[6]</sup>; 微模具的形态不同会引入尺寸效应等影响<sup>[6,7]</sup>; 微模具的表面质量会影响过冷液体的充型阻力、贴模性等. 因此, 揭示这些物理量对于过冷液态金属玻璃在微模具中充型流动过程的影响至关重要, 而该流动过程的理解又对金属玻璃在微成型领域的应用有重要的理论指导意义. 耶鲁大学

Schorers 等 [65] 对过冷液态的金属玻璃在微模具型腔中的流动行为进行了系统的研究. 他们通过设计不同直径的圆形微孔, 研究了 Zr 基金属玻璃在不同的温度下的充型长度、不同直径微孔所需压力大小的关系, 结合流体力学中的 Hagen-Poiseuille 方程, 给出了金属玻璃黏性流体在圆形微孔中流动过程中的黏度、充型时间、压力、微孔直径以及充型长度之间的关系方程 [65]:

$$p = 32v \cdot \eta \frac{L}{d^2}, \quad (5)$$

其中  $p$  代表压力,  $v$  和  $\eta$  代表黏性流体在管道中流动的速度和黏度,  $L$  代表管道的长度,  $d$  代表管道的直径. 若将流体的流动速度  $v = L/t$  代入上述方程中, 其中  $t$  代表流体的流动时间, 则有

$$p = 32v \cdot \eta \frac{L}{d^2} = 32\eta \cdot \frac{L^2}{t \cdot d^2}. \quad (6)$$

该方程在金属玻璃热塑性成型过程中的应用为其微成型提供了一定的理论指导. 若微结构的尺寸比较小, 比如达到了纳米量级, 需要引入毛细力来对该公式进行校正. 遗憾的是, 前人的工作对于金属玻璃充型行为过程的研究仅限于圆形微孔, 这对于金属玻璃的热塑性微成型的应用指导有非常大的限制作用, 因为圆形只是一种特殊的形状, 而实际中需要成型的微结构往往不是标准的圆形结构, 这种情况下前述的充型理论便不再适用. 因此, 发展一种更为普适的金属玻璃热塑性流动充型控制方程对于其在微成型领域的应用具有重要意义.

马将等从流体力学中等效水力直径的概念出发, 将非圆管道的热塑性微成型过程等效成圆形管道, 等效后的直径为  $D_e$ , 称为等效水力直径, 表达式为 [66]

$$D_e = \frac{4A}{g}, \quad (7)$$

其中  $A$  和  $g$  分别是非圆管道的面积和周长. 根据  $D_e$ , 即可以给出金属玻璃在充型过程中的雷诺数  $Re$ . 雷诺数是流体力学中最基本的物理量之一, 它的大小决定了流体的流动状态, 因此在流体力学中有非常重要的作用. 根据  $D_e$  可以得出 [66]

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_e}{\eta}, \quad (8)$$

(8) 式中,  $\rho$ ,  $v$  和  $\eta$  分别代表流体的密度、流动速度和黏度. 流体的流动状态根据  $Re$  的大小可以分为两类: 当  $Re > 2300$  时, 流动处于复杂的紊流状态; 当  $Re < 2300$  时, 流动处于层流, 该流动比较简单,

有相对成熟的理论计算. 对于金属玻璃的热塑性微成型而言, 黏度  $\eta_g$  通常约在  $10^6$ — $10^{12}$  Pa·s 量级, 流动速度在  $\mu\text{m/s}$  量级, 而管道特征尺寸  $D_e$  在微米量级, 因此可估算雷诺数  $Re \ll 1$ , 从方程 (8) 可以判断金属玻璃的热塑性微成型充型流动过程是处于简单的层流状态.

假设金属玻璃黏性流体在不规则形状管道中的充型过程被等效成等效直径为  $D_e$  的圆形管道中流动, 如图 8 (a) 所示.

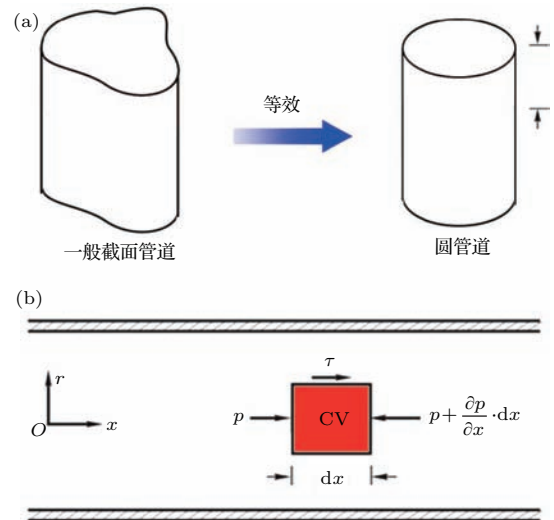


图 8 (a) 非圆管道与圆形管道等效示意图; (b) 等效管道中用于受力分析的控制体积

Fig. 8. (a) Illustration of the equivalence of the flow channel for MG supercooled liquid in a general channel and a tube; (b) the depiction of the control volume (CV) in the equivalent tube chosen for force analysis.

选取其中的一个控制体积 (CV, 如图 8 (b) 中红色部分所示) 进行受力分析. 该控制体积的长度为  $dx$ , 半径  $r$ , 在充型流动中, 控制体积所受到的合力应为 0, 通过有效的微积分计算, 可以得到在等效直径  $D_e$  中金属玻璃的充型流动方程:

$$L = \sqrt{\frac{P_{\text{total}} D_e^2}{32\eta}} t, \quad (9)$$

其中  $L$  是流体在管道中的充型长度,  $P_{\text{total}}$  是流体所受压强,  $t$  是充型时间. 方程 (9) 描述了金属玻璃黏性流体在非圆管道中的流动被等效成直径为  $D_e$  的圆形管道中流体的流动控制方程. 可以看出, 其充型流动行为是充型长度、流体黏度、压力以及充型时间的一个关系方程. 虽然毛细力对金属玻璃黏性流体的充型也有影响, 但是这种影响仅限于当微结构的尺寸特别小时 (纳米级别) 才会很明显, 因



为从其表达式  $f = \frac{4\gamma \cos \theta}{D_e}$  (其中  $\gamma$  是金属玻璃的真空界面能约  $1 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $\theta$  是黏性流体与模具的接触角 [63,64]) 可以看出, 对于  $D_e > 5$  的情况下,  $f$  最大值也仅能达到  $0.8 \text{ MPa}$ , 因此其影响与施压的压力相比可以忽略不计. 但是当微结构的尺寸达到纳米级别时, 这种影响就变得非常重要, 需要对其进行考虑.

### 5.2 热塑性微成型结构示例

金属玻璃优良的热塑性性能引起了人们广泛的研究兴趣. 基于该性质, 人们在其表面制备出了各种各样不同的微纳米结构. 图9展示了一些用金属玻璃微成型的方法所制备的图案或者零件 [23,63,65]. 可以看出, 通过热塑性成型的方法可以在金属玻璃表面制备出从微米级到纳米级的

结构及零件, 目前报道的最小结构单元尺寸可达  $13 \text{ nm}$  [63], 并且已经被引入到微齿轮、微机电系统等领域中. 近年来, 随着人们对金属玻璃热塑性微成型的研究越来越深入, 国内外的科研工作者都做了大量的研究, 取得了一系列成果. 日本东北大学的 Inoue 研究组利用热塑性成型的方法, 分别在不同体系的金属玻璃上成功制备了微结构, 并且做了简单的理论分析. 受到其工作的启发, 一系列不同形状和特征微结构在金属玻璃上被制备出来, 它们具有更复杂的结构、更小的特征尺寸, 并且随着金属玻璃微成型逐渐得到人们的重视, 越来越多的研究开始关注于其成型理论. 美国耶鲁大学的 Schroers 教授研究组在金属玻璃的微成型方面做了大量的研究, 并且对其可能应用的领域做了很多跨学科尝试 [5,23].

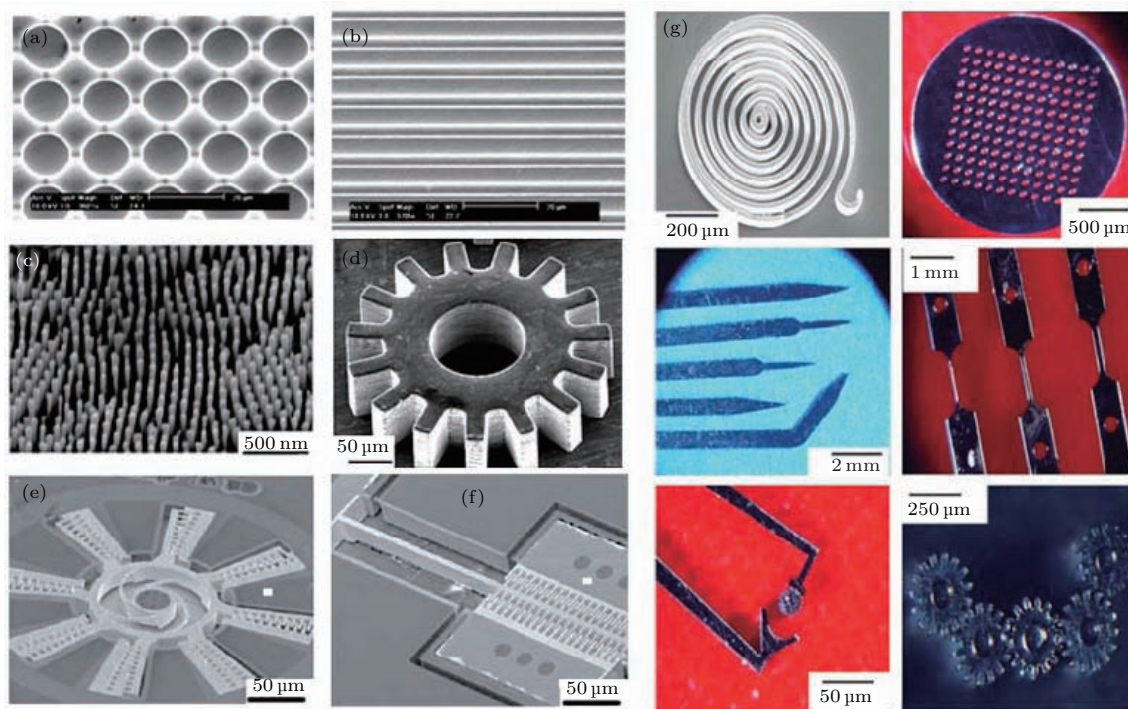


图9 金属玻璃热塑性微成型所制备的图案及零件 [23,63,65]

Fig. 9. Patterns and parts fabricated by the micro thermoplastic forming of bulk metallic glasses [23,63,65].

华中科技大学柳林研究组 [67]、李建军研究组 [68]、史铁林研究组等 [69] 在金属玻璃微成型工艺、微成型机理、界面摩擦与尺寸效应、热塑性成型金属玻璃表面微结构应用等方面做出了系统研究; 最近, 清华大学姚可夫教授利用纳米压印的方法在金属玻璃表面上制备出了纳米线阵列形貌, 并通过改变实验条件来调整纳米线阵列的形态分布 [70];

北京科技大学谢建新教授 [71] 利用有限元模拟热锻锆基金属玻璃制备了精细的齿轮结构; 上海交通大学董湘怀研究组 [72] 对锆基金属玻璃进行热塑性挤出成型, 并利用有限元方法对该过程进行模拟计算; 哈尔滨工业大学郭斌、单德斌研究组 [73] 以及中国科学院金属研究所张士宏研究组 [74] 研究了金属玻璃的高温变形特性, 并利用其优良的热塑性微成

型性能制备了精密的微齿轮; 沈军研究组<sup>[75]</sup>也对大块金属玻璃在过冷液相区的热塑性成型进行了大量的实验研究, 认为过冷态的大块金属玻璃在较低应变速率变形时呈现为牛顿型流体, 随应变速率的升高, 流体形态由牛顿型向非牛顿型流体转变, 这为金属玻璃的热塑性微成型提供了重要的实验基础.

## 6 金属玻璃热塑性成型的典型应用

### 6.1 塑料微成型模具型芯

随着现代科学技术的发展, 人们对于不导电微纳器件的要求越来越高, 而热塑性塑料由于其价格便宜、种类众多、可加工范围宽以及微成型性能优良等优点而备受关注. 此外, 由于这类材料通常具有很独特的光学性能, 所以在未来光学微器件的制备中也会发挥越来越重要的作用<sup>[76,77]</sup>. 塑料微器件的生产制备过程中最重要的核心部件之一是模具型芯, 目前该领域的重要问题是如何高效、精确地制备低成本的模具型芯<sup>[51]</sup>.

塑料微成型模具型芯对材料和制备工艺有一定要求, 现有模具型芯材料有金属, 比如钢材、黄铜、镍等, 还有聚合物、陶瓷以及半导体材料如硅等, 这些材料有的是强度不足, 比如最常用的镍, 它的

强度随着温度上升而呈现显著下降<sup>[78]</sup>, 有些材料则由于太脆而不能满足使用要求, 比如硅、陶瓷<sup>[79]</sup>等.

除了材料的不足, 制备方法也存在问题<sup>[51]</sup>. 现有的制备模具型芯的方法包括: 直接成型, 包括机加工、激光烧蚀、电火花放电成型等; 光刻成型. 但是这些方法都存在成本高、效率低等共同问题. 而金属玻璃在材料性能和成型工艺上都正好满足模具型芯的要求, 可作为塑料微成型模具型芯的优质候选材料.

Fu等<sup>[80]</sup>利用精密机加工的方法在金属玻璃的表面制备了微流道结构, 并以此为型芯注射成型生产COC (cyclic olefin copolymer)微器件. Gilchrist等<sup>[81]</sup>利用金属玻璃作为模具型芯进行微注射成型, 制备出了优良的微纳米结构. 马将等<sup>[8]</sup>利用金属玻璃的热塑性微成型性能, 首先在金属玻璃表面成型出微结构, 然后再利用其作为塑料压印成型的模具, 发现具有很好的可行性. 在此基础上, 他们还从力学性能、模具表面质量、制备效率以及使用寿命等方面对金属玻璃作为模具型芯进行评估, 金属玻璃都具有很大的优势(图10). 由此可见, 金属玻璃作为塑料注射成型、压印成型的模具型芯在塑料微器件的生产中具有广阔的应用前景.

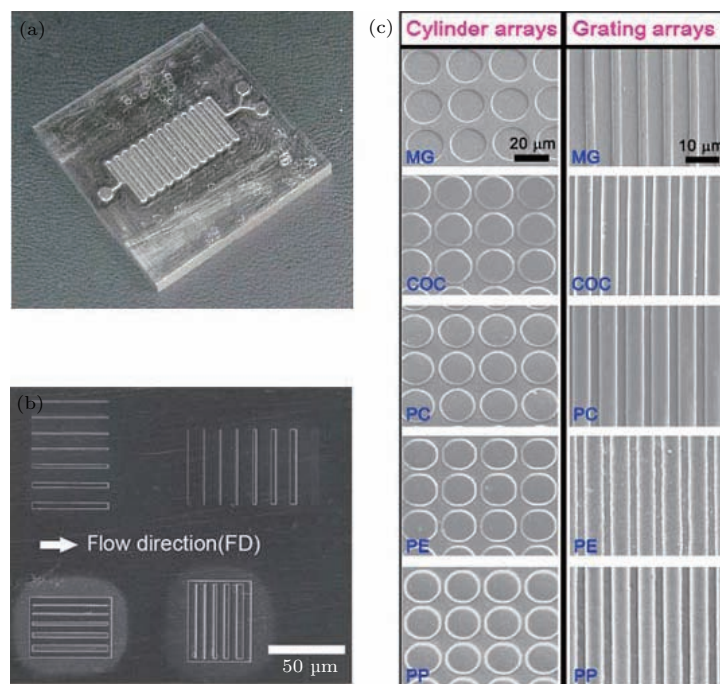


图10 (a), (b) 金属玻璃微成型模具; (c) 利用金属玻璃模具制备的塑料微结构<sup>[8,80,81]</sup>

Fig. 10. Metallic glass mold (a), (b) and plastic micro-structures fabricated by metallic glass mold (c)<sup>[8,80,81]</sup>.

## 6.2 超疏水表面

超疏水材料在我们的生活中有广阔的应用前景. 例如, 室外天线上可以防积雪; 远洋轮船, 可以达到防污、防腐的效果; 石油管道的输送; 用于微量注射器针尖, 可以完全消除昂贵的药品在针尖上的黏附及由此带来的对针尖的污染; 防水和防污处理. 由于在科学研究和实际应用中的重要性, 超疏水表面近年来得到了广泛研究<sup>[82-85]</sup>. 自然界中, 很多材料都具有优异的超疏水性, 比如荷叶、水龟的四肢、蝴蝶翅膀, 蚊子的眼睛等. 人们已经基本了解材料的疏水性能除了与其本身性质有关, 还和其表面微观结构有密切的关系<sup>[86,87]</sup>. 以我们日常生活中经常见到的荷叶来说, 之所以具有超疏水效应, 主要是由于荷叶上细小的乳突, 如图 11 (a) 所示, 这些乳突上的微纳米复合结构才是荷叶超疏水的主要原因. 虽然人们对超疏水的研究持续了很长时间, 可是却很少有相关的实际应用产品, 其中最主要的原因是由于现有的人为超疏水表面没有足够好的力学和耐腐蚀性能<sup>[88,89]</sup>. 目前, 超疏水表面的制备主要是涂上一层低表面能化学物质<sup>[90,91]</sup>,

而这种化学物质由于接触、长时间放置等原因非常容易失效致使超疏水性能消失, 因此耐候性较差.

受到荷叶表面微结构所致超疏水性能启发, 结合金属玻璃优良的热塑性微成型性能, 科研工作者尝试在其表面引入微结构, 进而对其表面的超疏水特性进行表征. 华中科技大学李宁、柳林等在金属玻璃表面热压印出六边形的蜂窝状微结构, 通过调整微结构的大小来实现对其表面超疏水效果的调节. 他们还通过化学腐蚀的方法在既得微结构的表面上腐蚀出纳米结构, 制备了微纳米复合结构. 该结构不但具有超疏水性能, 同时还具有很好的黏附性能, 对微流体的传输和转运有重要意义<sup>[67]</sup>. 马将等直接利用金属玻璃的热塑性, 通过两步制备的方法, 先以氧化铝为母模, 在金属玻璃的表面上制备一层纳米结构, 然后以硅为母模, 在纳米结构的基础上又成型出一层微米结构, 进而制得了微纳米复合的多级结构. 该结构具有优良的超疏水性能, 并且由于金属玻璃优异的力学性能和耐腐蚀性能, 所制得的超疏水表面兼具了力学稳定性和耐腐蚀性<sup>[92]</sup>, 是一种耐磨耐腐蚀的超疏水表面, 克服了现有超疏水表面耐候性差的缺点.

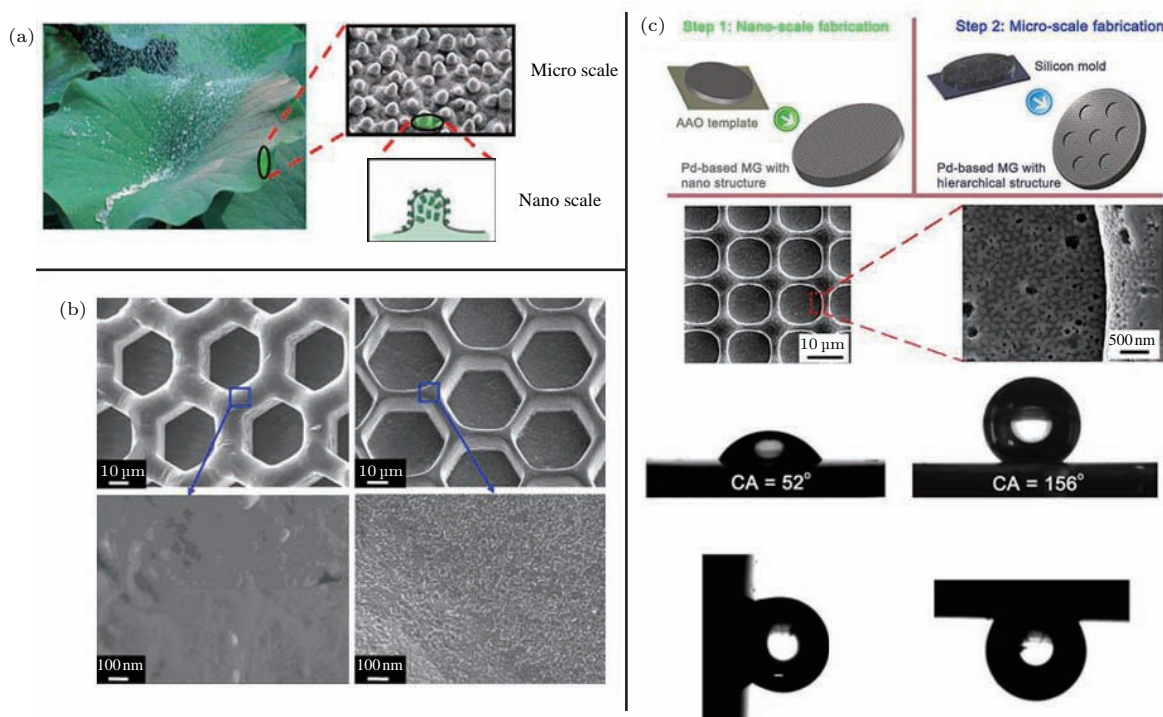


图 11 金属玻璃表面制备超疏水结构<sup>[67,92]</sup> (a) 荷叶超疏水结构; (b), (c) 金属玻璃表面微纳米复合超疏水结构  
 Fig. 11. Super-hydrophobic metallic glass surfaces with micro/nano structures<sup>[67,92]</sup>: (a) Super-hydrophobic structures of lotus leaf; (b), (c) composite super-hydrophobic structures on metallic glass surface.

### 6.3 精密光栅

精密光栅的制备对于现代光谱分析技术的发展至关重要。现有常用的光栅制备方法有机刻法和复制法等。但是机刻方法对于刻刀的精度要求很高，并且刻划下的金属及其氧化物容易覆盖在光栅表面形成光栅缺陷，并且制备周期随着光栅尺寸的增大而显著增大，生产效率低。而复制法则是利用精密的光刻技术生产出光栅母版，然后用母版来复制子光栅，虽具有较高的精度，但是由于生产过程繁琐，生产成本低，且子光栅具有多层结构，容易损坏，也不是理想的制备光栅技术。基于金属玻璃的热塑性成型性质，台湾学者朱瑾等<sup>[60]</sup>在金属玻璃

表面上制备了线宽为纳米尺度的光栅，经过测试具有优异的分光效果。马将等<sup>[9]</sup>在其基础上，制备了尺寸更大的光栅，面积达到平方厘米级别，已经满足实际使用的要求。经过测量，大尺寸金属玻璃光栅具有优异的表面质量和光学性能，可作为高性能精密光栅的候选材料(图12)。

### 6.4 燃料电池

微型燃料电池被认为是非常有前景的便携式电子设备能源，它们可以在低温下工作提供高的能量密度。耶鲁大学Sekol等<sup>[5]</sup>利用金属玻璃的热塑性成型制备了燃料电池的催化层、气体扩散层和对流层，发现金属玻璃的热塑性成型是一种多尺度、

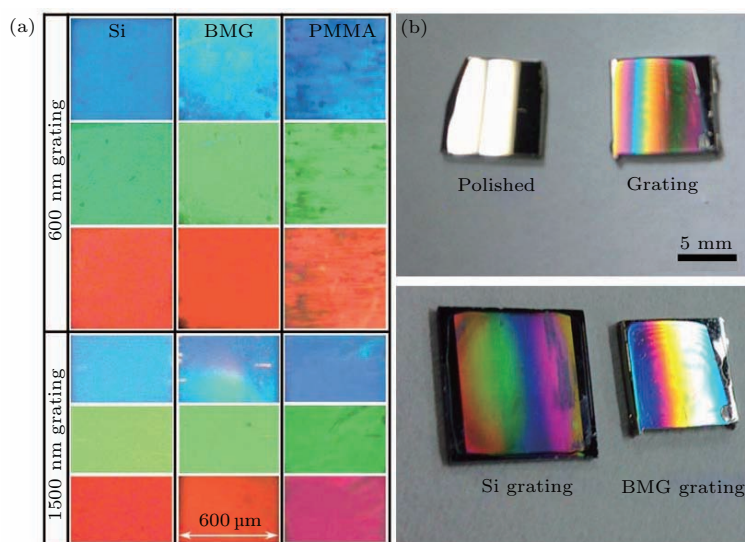


图12 金属玻璃光栅<sup>[9,60]</sup>

Fig. 12. Metallic glass gratings<sup>[9,60]</sup>.

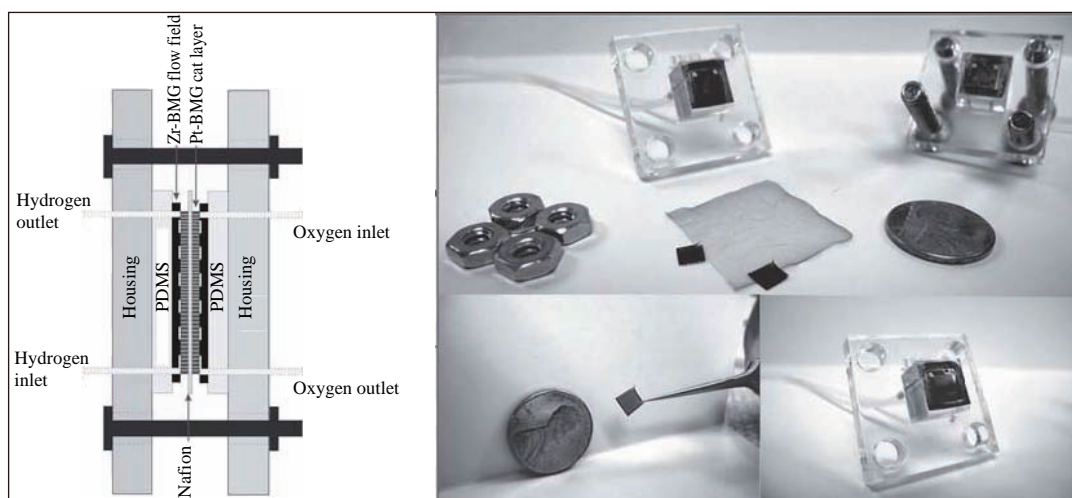


图13 微型金属玻璃燃料电池<sup>[5]</sup>

Fig. 13. Bulk metallic glass micro fuel cell<sup>[5]</sup>.

低成本的燃料电池关键部件生产技术(见图13)。由于具有导电性和良好的耐腐蚀性,他们在Zr基金属玻璃上热压印制备了流道结构,然后利用同样的方法在Pt基的金属玻璃上制备了微纳复合的多级结构,使其充当燃料反应的催化剂。多级微纳结构的存在增加了催化反应的比表面积,保证了燃料反应的活性。金属玻璃微燃料电池比传统使用Pt/C作为催化剂的燃料电池具有更长的使用寿命,在便携式电子设备中具有广阔的市场前景。

## 7 结 论

金属玻璃具有独特的热塑性成型性质。本文系统介绍了金属玻璃的热塑性成型性质及其应用,从热塑性成型的基本概念出发,阐述了金属玻璃热塑性成型能力的评估指标、热塑性成型技术、热塑性微成型及其理论、热塑性微成型在不同领域(模具、超疏水表面、光栅和微型燃料电池)的应用等,对认识金属玻璃的热塑性及扩展其应用有重要的意义。

## 参考文献

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [2] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2003 *Nat. Mater.* **2** 661
- [3] Wang W H 2011 *Physics* **40** 701 (in Chinese) [汪卫华 2011 物理 **40** 701]
- [4] Busch R, Schroers J, Wang W H 2007 *MRS Bull.* **32** 620
- [5] Sekol R C, Kumar G, Carmo M, Gittleson F, Dyck N H, Mukherjee S, Schroers J, Taylor A D 2013 *Small* **9** 2081
- [6] Kumar G, Schroers J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 031901
- [7] Saotome Y, Imai K, Shioda S, Shimizu S, Zhang T, Inoue A 2002 *Intermetallics* **10** 1241
- [8] Ma J, Zhang X, Wang W H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 024506
- [9] Ma J, Yi J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 064505
- [10] Telford M 2004 *Mater. Today* **7** 36
- [11] Chu J, Wijaya H, Wu C, Tsai T, Wei C, Nieh T, Wadsworth J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 034101
- [12] Schroers J 2005 *Jom-U.S.* **57** 35
- [13] Zhang B 2006 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [张博 2006 博士学位论文(北京:中国科学院物理研究所)]
- [14] Diego J, Clavaguera-Mora M, Clavaguera N 1994 *Mater. Sci. Eng. A* **179** 526
- [15] Kim Y, Busch R, Johnson W, Rulison A, Rhim W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1057
- [16] Schroers J, Johnson W L, Busch R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1158
- [17] Hays C, Schroers J, Johnson W, Rathz T, Hyers R, Rogers J, Robinson M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1605
- [18] Schroers J, Wu Y, Busch R, Johnson W 2001 *Acta Mater.* **49** 2773
- [19] Schroers J, Johnson W L 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 44
- [20] Schroers J, Johnson W L 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1530
- [21] Mukherjee S, Zhou Z, Schroers J, Johnson W, Rhim W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5010
- [22] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
- [23] Schroers J 2010 *Adv. Mater.* **22** 1566
- [24] Busch R, Bakke E, Johnson W 1998 *Acta Mater.* **46** 4725
- [25] Fan G, Fecht H J, Lavernia E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 487
- [26] Waniuk T, Schroers J, Johnson W L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 184203
- [27] Legg B A, Schroers J, Busch R 2007 *Acta Mater.* **55** 1109
- [28] Wiest A, Duan G, Demetriou M D, Wiest L A, Peck A, Kaltenboeck G, Wiest B, Johnson W L 2008 *Acta Mater.* **56** 2625
- [29] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245503
- [30] Waniuk T A, Schroers J, Johnson W L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1213
- [31] Lu I R, Wilde G, Görler G P, Willnecker R 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **250** 577
- [32] Schroers J, Johnson W L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3666
- [33] Schroers J, Lohwongwatana B, Johnson W L, Peker A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 061912
- [34] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200
- [35] Ma J, Chan K C, Xia L, Chen S H, Wu F F, Li W H, Wang W H 2013 *Mater. Sci. Eng. A* **587** 240
- [36] Wiest A, Harmon J S, Demetriou M D, Conner R D, Johnson W L 2009 *Scripta Mater.* **60** 160
- [37] Duan G, Wiest A, Lind M L, Li J, Rhim W K, Johnson W L 2007 *Adv. Mater.* **19** 4272
- [38] Takagi M, Kawamura Y, Imura T, Nishigaki J, Saka H 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 817
- [39] Kato A, Sukanuma T, Horikiri H, Kawamura Y, Inoue A, Masumoto T 1994 *Mater. Sci. Eng. A* **179** 112
- [40] Kawamura Y, Kato H, Inoue A, Masumoto T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2008
- [41] Kawamura Y, Kato H, Inoue A, Masumoto T 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **219** 39
- [42] Kawamura Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T 1998 *Acta Mater.* **46** 253
- [43] Sordelet D, Rozhkova E, Huang P, Wheelock P, Besser M, Kramer M, Calvo-Dahlborg M, Dahlborg U 2002 *J. Mater. Res.* **17** 186
- [44] Lee S Y, Kim T S, Lee J K, Kim H J, Kim D, Bae J 2006 *Intermetallics* **14** 1000

- [45] Martinez R, Kumar G, Schroers J 2008 *Scripta Mater.* **59** 187
- [46] Lee M H, Park J S, Kim J H, Kim W T, Kim D H 2005 *Mater. Lett.* **59** 1042
- [47] Kim H J, Lee J K, Kim T S, Bae J C, Park E S, Huh M Y, Kim D H 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **449** 929
- [48] <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%90%B9%E5%A1%91> [2017.6.1]
- [49] Johnson W L 2011 *Science* **332** 828
- [50] Kaltenboeck G, Demetriou M D, Scott, Johnson W L 2016 *Nat. Commun.* **7** 10576
- [51] Fairbanks H V 1974 *Ultrasonics* **12** 22
- [52] Ma J 2015 *Sci. Rep.-UK* **5**
- [53] Saotome Y, Itoh K, Zhang T, Inoue A 2001 *Scripta Mater.* **44** 1541
- [54] Saotome Y, Miwa S, Zhang T, Inoue A 2001 *J. Mater. Process. Technol.* **113** 64
- [55] Saotome Y, Noguchi Y, Zhang T, Inoue A 2004 *Mater. Sci. Engineer. A* **375** 389
- [56] Saotome Y, Fukuda Y, Yamaguchi I, Inoue A 2007 *J. Alloy. Compd.* **434** 97
- [57] Saotome Y, Iwazaki H 2000 *Microsyst. Technol.* **6** 126
- [58] Schroers J, Nguyen T, O'Keeffe S, Desai A 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **449** 898
- [59] Bardt J A, Bourne G R, Schmitz T L, Ziegert J C, Sawyer W G 2007 *J. Mater. Res.* **22** 339
- [60] Huang J, Chu J, Jang J 2009 *Intermetallics* **17** 973
- [61] Pan C, Wu T, Chang Y, Huang J 2008 *J. Microchem. Microeng.* **18** 025010
- [62] Schroers J, Kumar G, Hodges T M, Chan S, Kyriakides T R 2009 *Jom-U* **61** 21
- [63] Kumar G, Tang H X, Schroers J 2009 *Nature* **457** 868
- [64] Kumar G, Desai A, Schroers J 2011 *Adv. Mater.* **23** 461
- [65] Schroers J, Pham Q, Desai A 2007 *J. Microelectromech. S.* **16** 240
- [66] Kundu K P, Cohen M I 2008 *Fluid Mechanics* (4th Ed.) (Waltham: Academic Press)
- [67] Li N, Xia T, Heng L, Liu L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 251603
- [68] Zheng Z Z, Cheng J, Wang X Y, Li J J 2009 *China Mech. Eng.* **20** 2510 (in Chinese) [郑志镇, 成蛟, 王新云, 李建军 2009 中国机械工程 **20** 2510]
- [69] Wang D 2010 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [王栋 2010 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [70] Liu X, Shao Y, Han Z, Yao K 2014 *Sci. Bull.* **60** 629
- [71] Zhang Z, Xie J 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **433** 323
- [72] Ma Z, Dong X, Su H, Wang R 2012 *Rare Metal Mat. Eng.* **41** 1706
- [73] Guo X L 2008 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [郭晓琳 2008 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [74] Cheng M, Zhang S H 2007 *Mater. Rev.* **21** 4 (in Chinese) [程明, 张士宏 2007 材料导报 **21** 4]
- [75] Wang G 2005 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [王刚 2005 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [76] Rötting O, Röpke W, Becker H, Gärtner C 2002 *Microsyst. Technol.* **8** 32
- [77] Worgull M, Hecke M, Schomburg W 2005 *Microsyst. Technol.* **12** 110
- [78] Torre F D, Spätig P, Schäublin R, Victoria M 2005 *Acta Mater.* **53** 2337
- [79] Worgull M 2009 *Hot Embossing: Theory and Technology of Microreplication* (Vol. 1) (Oxford: William Andrew) p62
- [80] Fu G, Tor S B, Loh N H, Hardt D E 2010 *J. Microchem. Microeng.* **20** 085019
- [81] Zhang N, Chu J S, Byrne C J, Browne D J, Gilchrist M D 2012 *J. Microchem. Microeng.* **22** 065019
- [82] Aizenberg J, Fratzl P 2009 *Adv. Mater.* **21** 387
- [83] Yao X, Song Y, Jiang L 2011 *Adv. Mater.* **23** 719
- [84] Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I 2008 *Soft Matter* **4** 224
- [85] Zhang X, Shi F, Niu J, Jiang Y, Wang Z 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 621
- [86] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988
- [87] Cassie A, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [88] Liu K, Jiang L 2011 *Nanoscale* **3** 825
- [89] Verho T, Bower C, Andrew P, Franssila S, Ikkala O, Ras R H 2011 *Adv. Mater.* **23** 673
- [90] Liu K, Li Z, Wang W, Jiang L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 261905
- [91] Larmour I A, Saunders G C, Bell S E 2010 *ACS Appl. Mater. Inter.* **2** 2703
- [92] Ma J, Zhang X Y, Wang D P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173701

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

# Thermoplastic forming of bulk metallic glasses\*

Ma Jiang<sup>†</sup> Yang Can Gong Feng Wu Xiao-Yu Liang Xiong<sup>‡</sup>

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Micro/Nano Optomechatronics Engineering, College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

( Received 2 June 2017; revised manuscript received 15 June 2017 )

## Abstract

The viscosities of metallic glasses gradually drop with temperature rising in their supercooled liquid region (SLR) which enables them to be thermoplastically formed and totally overturns the processing method of traditional metallic materials: their forming can be realized under temperature and stress far below those of traditional metallic materials. Based on this property, metallic glasses are considered as the ideal miniature fabrication materials due to their unique amorphous structures and no crystalline defects such as dislocation and grain boundary.

The thermoplastic micro forming of metallic glasses in their SLR is studied in the present paper. A universal equation which describes the filling kinetics of viscous metallic glasses in the non-circular channel is proposed with the help of fluidic mechanics, and the results may be theoretically useful for the micro application of metallic glasses.

In addition, some applications in the micro thermoplastic forming of metallic glasses are introduced. A metallic glass mold insert for hot embossing of polymers is fabricated by the micro thermoplastic forming of metallic glass, and it is found to have many advantages in mechanical property, fabrication efficiency, surface quality, etc. compared with the traditional material and method. A similar approach is used to fabricate gratings, which may provide a new material and technology to produce gratings. The superhydrophobic metallic glass surface with excellent abrasion and corrosion resistance is also fabricated by constructing micro-nano hierarchical structures on metallic glass surface. The bulk metallic glass micro fuel cell is also finished and found to have good performance.

**Keywords:** metallic glasses, supercooled liquid region, thermoplastic forming

**PACS:** 64.70.pe, 71.55.Jv, 81.20.Hy

**DOI:** 10.7498/aps.66.176404

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51501116, 51605304, 51575360), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2016A030310036, 2016A030310043), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2016M601423), and the Natural Science Foundation of Shenzhen University, Chian (Grant No. 2017034).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [majiang@szu.edu.cn](mailto:majiang@szu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [xliang@szu.edu.cn](mailto:xliang@szu.edu.cn)