



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101939122 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 200880125562. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 11. 26

B22D 27/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

60/990, 109 2007. 11. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/084905 2008. 11. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/070701 EN 2009. 06. 04

(71) 申请人 耶鲁大学

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 简·施勒尔斯

托马斯·麦肯齐氏·霍奇斯

(74) 专利代理机构 北京市德恒律师事务所

11306

代理人 陆鑫 熊须远

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 18 页

(54) 发明名称

吹塑块状金属玻璃的方法

(57) 摘要

提供了一种非常低压气体或吹塑成型工艺，用于以过冷液体温度状态成型块状金属玻璃(BMG)，通过设计 BMG 材料的预成型或型坯的膨胀以在型坯的外面接触成型装置的表面之前完成形成最终制品所需的基本上所有横向应变来避免传统成型工艺所经历的摩擦力的粘附力。避免了由成型装置所施加的摩擦力的本成型工艺所提供的能力允许使用传统工艺无法实现的处理条件形成精准、净形、复杂、多量级的部件或组件。

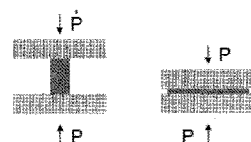


图 1a

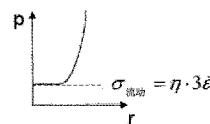


图 1b

1. 一种成型块状金属玻璃的方法,包括:
提供块状金属玻璃的预成型型坯,所述型坯具有内面和外面;
提供模具来限定内腔;
将所述型坯放入以与所述模具对准成型,以使所述型坯的外面暴露于所述模具的所述内腔,并且所述模具的所述内腔相对于外部环境封闭;
将所述型坯加热至所述块状金属玻璃材料的过冷液体温度区域内一温度;
施加所述型坯的内面和外面之间的压差,以使所述型坯膨胀以形成与所述内腔的轮廓共形的最终制品,其中,预成型型坯的外形被设计以确保所述型坯的外面的部分所经受的基本上所有局部横向应变在膨胀过程中先于所述型坯的外面的所述部分接触所述模具而发生;以及
以最终制品保持基本上非晶质的速率,将所述最终制品冷却至块状金属玻璃材料的玻璃相变温度以下。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在膨胀过程中所述型坯中的应变率足够低以确保所述块状金属玻璃材料的牛顿流动。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述预成型型坯的轮廓被设计以控制所述最终制品的壁厚。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述预成型型坯的轮廓被设计以确保所述最终制品的壁厚近似地一致。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述型坯的总应变小于在所述型坯的任一点接触所述模具的外面之前的50%。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述预成型型坯的横截面厚度被设计以控制所述最终制品的壁厚。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述预成型型坯的横截面厚度被设计以确保所述最终制品的壁厚近似地一致。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述型坯的总应变至少是在所述型坯的任一点接触所述模具的外面之前的70%。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中,加热所述型坯的步骤包括有差别地加热所述型坯的部分,以使所述型坯不均匀地膨胀,以控制所述最终制品的壁厚。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中,施加热量,以使所述最终制品的壁厚近似地一致。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述型坯的任一部分的局部横向应变的至少90%在所述型坯的这个部分接触所述模具之前已经实现。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述最终制品的壁厚小于1mm。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述最终制品的壁厚小于所述最终制品的侧向尺寸的1/40。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中,总横向应变在膨胀过程中在所述外面接触所述模具之前超过100%。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中,总横向应变在膨胀过程中在所述外面接触所述模具之前超过500%。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述压差通过将所述型坯的内面暴露于大气压并且将所述型坯的外面暴露于小于约 10^4Pa 的真空而形成。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述压差通过将所述型坯的外面暴露于大气压并且将所述型坯的内面暴露于小于约 3MPa 的气压而形成。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述压差通过将所述型坯的外面暴露于小于约 10^4Pa 的气压并且将所述型坯的内面暴露于小于约 3MPa 的气压而形成。

19. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在膨胀过程中所使用的气体是从由氦和氩所组成的组中选取的惰性气体。

20. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述块状金属玻璃材料当被加热至过冷液体区域时具有粘度,以使小于约 3MPa 的流动应力可被用于在结晶之前实现至少 100% 的总横向应变。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,在小于约 $10^8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的过冷液体温度区域内的所述块状金属玻璃材料的粘度在结晶之前可达到至少一分钟。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,在小于约 $10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的过冷液体温度区域内的所述块状金属玻璃材料的粘度在结晶之前可达到至少一分钟。

23. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,在小于约 $10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的过冷液体温度区域内的所述块状金属玻璃材料的粘度在结晶之前可达到至少一分钟。

24. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,膨胀的步骤发生至少 5s 的处理时间。

25. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,冷却步骤还包括以小于大约 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的速率将所述最终制品冷却至低于玻璃相变温度的温度以下。

26. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,冷却步骤还包括以小于大约 $0.3^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的速率将所述最终制品冷却至低于玻璃相变温度的温度以下。

27. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述最终制品具有由空心体、底切、非均匀横截面以及多长度尺寸的特征所组成的组中选取的至少一种特征。

28. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述模具的内腔劈开,并且所述最终制品为无缝空心部件。

29. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述模具的内腔劈开,并且所述最终制品具有至少一个底切。

30. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,至少一个第二非块状金属玻璃部件在成型过程中被结合至所述块状金属玻璃材料。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中,所述至少一个第二非块状金属玻璃部件被设计成对所述最终制品的表面起作用。

32. 根据权利要求 30 所述的方法,其中,结合的步骤被用于将块状金属玻璃型坯与非块状金属玻璃材料连接。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中,所述非块状金属玻璃材料从由宝石、碳化物、氮化物、耐熔金属以及聚合物所组成的组中选取。

34. 根据权利要求 32 所述的方法,其中,所述非块状金属玻璃材料是滑润剂。

35. 根据权利要求 32 所述的方法,其中,所述非块状金属玻璃材料是耐磨材料。

36. 根据权利要求 30 所述的方法,其中,结合步骤被用于通过气压将螺纹形成在所述

最终制品的所述块状金属玻璃材料中。

37. 根据权利要求 30 所述的方法,其中,结合步骤被用于将定位孔或定位销形成在所述最终制品的所述块状金属玻璃材料中。

38. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,施加给刚与所述模具的内腔的壁相接触的所述型坯的正常应变足以确保所述内腔的表面特征的复制。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,其中,所述模具的表面特征的至少一部分具有小于约 $10\ \mu\text{m}$ 的尺寸量级。

40. 根据权利要求 38 所述的方法,其中,不多于 30% 局部正常应变被施加给刚与所述模具的内腔的壁接触型坯。

41. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述模具的内腔由从陶瓷、石膏、聚合物、玻璃、环氧树脂及其他树脂组成的组中选取的材料形成。

42. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述型坯膨胀的过程中,有差别的应力沿所述型坯在多个点被施加,以控制所述最终制品的壁厚。

43. 根据权利要求 42 所述的方法,其中,所述有差别应力被设计,以确保所述最终制品的壁厚近似地一致。

44. 根据权利要求 42 所述的方法,其中,所述有差别应力通过多个与所述型坯流体连通地设置的气体排出口。

吹塑块状金属玻璃的方法

技术领域

[0001] 本发明总体涉及一种吹塑由块状金属玻璃材料形成的复杂薄壁制品的改进方法,更具体地说,涉及一种包括提供预成型型坯的吹塑块状金属玻璃的方法,尤其被设计成提高可控地使块状金属玻璃材料与正被复制的模具的外形一致的能力,并且 / 或控制壁厚。

背景技术

[0002] 数世纪以来,众所周知的是,玻璃状材料可以在非常低的成型压力(包括当加热到其软化温度以上时通过人肺单独获得的压力)下形成(例如,见 D. R. Uhlmann & N. J. Kreidl, *Glass: Science and Technology*, Academic Press, New York, 1990, 其公开内容结合于此作为援引)。十几年前,该发现就得到了扩展,并且,认识到,可以以相同的方式处理合成塑料(例如,见 E. A. Muccio, *Plastic Part Technology*, ASM International, Materials Park, OH, 1991, 其公开内容结合于此作为援引)。吹塑成型成为用于共同描述用于塑料加工的多种技术的术语,该塑料加工允许由具有较大的纵横比的薄片构成的复杂几何形状的净形(net-shaping)。

[0003] 在独立的发展中,发现了超塑变形(SPF, superplastically formable)金属合金,其显示了大大超过通常与金属有关的塑性的塑性变形,其通常期望小于 10-25%。实际上,当在环境中处理晶粒大小小于 $10\ \mu\text{m}$ 的稳定的两相微观结构时,温度大约在 $0.5T_m$, 并且同时以可控的方式经受 5MPa, 发现了 $\sim 500\%$ 的显著塑性(例如,见 C. E. Pearson, *Journal of the Institute of Metals* 54(1984); 和 W. A. Backofen, I. R. Turner, D. H. Avery, *JOM-Journal of Metals* 16(1964)763, 其公开内容结合于此作为援引)。

[0004] 尽管这些 SPF 合金示出了改进的性能,但是,使它们变形的流变应力(flow stress) 仍然显著高于在它们各自处理温度时的塑料或玻璃的。近年来,已经开发了一种称为块状金属玻璃(BMG)的新类型材料,其示出了引人注意的性能(包括:非常高的强度、弹性和抗腐蚀性)(例如,见 W. L. Johnson, *Mrs Bulletin* 24(1999)42-56; T. C. Hufnagel, *Scripta Materialia* 54(2006)317-319; 以及 M. F. Ashby, A. L. Greer, *Scripta Materialia* 54(2006)321-326, 其公开内容结合于此作为援引)。此外,这些材料可以在大约 500K/秒或更低的冷却速率下从熔融状态被冷却,以形成具有基本非晶质原子结构且厚度为 1.0mm 或更厚的物体(例如,见美国专利号 5288344、5368659、5618359、和 5735975, 这些内容公开于此作为援引)。这些 BMG 合金可以形成为厚度基本大于传统非晶态合金的厚度的颗粒,这些颗粒具有通常为 $\sim 0.020\text{mm}$ 的工艺厚度,并且需要 10^5K/秒 或更高的冷却速率,增加了多种多样的潜在的块状应用。然而,一些例外的 BMG 没有示出塑性或示出很有限的塑性(例如,见 J. Schroers, W. L. Johnson, *Physical Review Letters* 93(2004)255506; 以及 Y. H. Liu, et al., *Science* 315(2007)1385-1388, 其内容公开于此作为援引)。这进而限制了可以运用 BMG 的应用(例如,见 M. F. Ashby & A. L. Greer, *Scripta Materialia* 54(2006)321-326, 其公开内容结合于此作为援引)。

[0005] 不管该显著的局限性,已经认识到小尺寸的 BMG 能够显示出显著的塑性。例如,

Conner 等已经示出当 BMG 杆的厚度减小到 1mm 以下时,该杆弯曲时的塑性显著增加。(见 R. D. Conner, et al., *Journal Of Applied Physics* 94(2003)904-911,其内容公开于此作为援引)。而且,也发现了,对于大部分的 BMG 来说,屏蔽裂缝尖端的塑性区小于 1mm(见 M. F. Ashby & A. L. Greer, *Scripta Materialia* 54(2006)321-326,其公开内容结合于此作为援引)。这些结果显示,用于 BMG 应用的理想几何形状对于 BMG 来说应该限制在至少一个维度中达到 1mm 以下,以表现它们完整的潜在性能。因此,已经完全限制了绝大多数 BMG 能实现的几何形状。

[0006] 目前,两个根本不同的工艺路线用于 BMG 的成型(见 J. Schroers, *JOM-Journal of Metals* 57(2005)35-39,其公开内容结合于此作为援引)。首先是直接浇注或注塑,其中, BMG 同时迅速冷却以避免凝固期间结晶,并且将其填充到或压入到整个模腔中。在这些技术中成型和冷却步骤的结合使得制造具有高的纵横比的薄部尤其具有挑战性。实际上,仅仅工艺参数的精细平衡就使得该工艺在所有商业上都有用,虽然如此,其仅用于数量非常有限的几何形状(见 J. Schroers & N. Paton, *Advanced Materials & Processes* 164(2006)61-63,其内容公开于此作为援引)。

[0007] 第二处理技术(广泛地称为塑性成型)利用 BMG 中发现的不活泼的结晶动力学来减弱成型和冷却步骤。尤其是, BMG 特有的动力学导致过冷液体区域。在该温度区域内,在结晶温度 BMG 最终结晶(过冷液体区域的上界)之前, BMG 首先在从玻璃相变时的室温开始加热过冷液体期间变得松弛(见 Bush, R., *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2000 52[7]:p. 38-42,其内容公开于此作为援引)。对于一些 BMG 来说,用于塑性变形的温度和流动应力与塑料是类似的(例如,见 J. Schroers & N. Paton, *Advanced Materials & Processes* 164(2006)61-63; J. Schroers & W. L. Johnson, *Applied Physics Letters* 84(2004)3666-3668; J. Schroers, et al., *Applied Physical Letters* 87(2005)61912; 以及 B. Zhang, et al., *Physical Review Letters* 94(2005),其内容公开于此作为援引)。在该温度区中,一些 BMG 有时可以以粘度在 10^6 以下的粘性液体的形式存在几分钟(见 Waniuk, T., et al., *Physical Review B*, 2003 67[18]:p. 184203,其内容公开于此作为援引)。该处理窗口提供了包括使用通常保留塑料的技术的处理时机(见 J. Schroers, *JOM-Journal of Metals* 57(2005)35-39,其内容公开于此作为援引)。

[0008] 在很早以前的金属玻璃研究中就认识了在 BMG 的过冷液体区中塑性成型 BMG 的能力,使用包括超塑性成形(superplastic forming)、热塑性成形以及热成形(例如,见 H. J. Leamy, et al., *Metallurgical Transactions* 3(1972)699; C. A. Pampillo & H. S. Chen, *Materials Science and Engineering* 13(1974)181-188; Patterson and Jones, *Materials research Bulletins*, 13(1978)583,其内容公开于此作为援引)。该处理时机已经用于大范围的应用,包括净成形处理、微型或纳米复制、挤压成形、非晶态金属泡沫的合成、片材的超塑性成形以及 BMG 复合物的合成(例如,见 N. Nishiyama & A. Inoue, *Material Transactions Jim* 40(1999)64-71; Y. Saotome, et al., *Scripta Materialia* 44(2001)1541-1545; Y. Saotome, et al., *Journal of Materials Processing Technology* 113(2001)64-69; J. Schroers, et al., *J. Mems* 16(2007)240; Y. Kawamura, et al., *Applied Physics Letters* 67(1995)2008-2010; D. J. Sordelet, et al., *Journal of Materials Research* 17(2002)186-198; I. Karaman, et al., *Metallurgical and Materials*

Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 35A(2004)247-256 ; J. Schroers, et al., Journal of Applied Physics 96(2004)7723-7730 ; T. Zhang, et al., Science Reports of the Research Institutes Tohoku University Series A-Physics Chemistry and Metallurgy 36(1992)261-271 ; W. J. Kim, et al., Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing 428(2006)205-210 ; H. Soejima, et al., Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 24(2005)531 ; J. Schroers, et al., Scripta Materialia 56(2007)177-180 ; 以及 A. A. Kundig, et al., Scripta Materialia 56(2007)289-292, 其内容公开于此作为援引)。

[0009] 然而, 尽管在 BMG 的塑性成形期间, 快速冷却和形成被减弱, 具有高的纵横比薄片在使用 BMG 与模具物理接触的技术时不易产生。这是由平面应变条件下的 BMG 和模具之间的粘附条件 (stick condition) 引起的, 其延迟了 BMG 的径向移动 (平行于模具)。例如, 当考虑图 1a 所示的热塑性成形技术时, 在过冷液体区中的压板之间扩大 BMG 的平圆片受到限制。对于该部分的原因事实上是模具和 BMG 之间在接触面的摩擦力与变形相反, 并且, 相比于以前阶段, 需要非常高的成形压力, 其中, 所需要的成形压力完全用于克服流动应力 (见图 1b)。例如, 当使直径为 11mm 的 BMG 成形合金 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ 的圆柱体在 440°C 下变形成直径为 60mm 的平圆片时, 需要 30MPa 的压力, 然而, 没有摩擦力的流动应力仅为 0.3MPa。

[0010] 可以通过使用润滑剂将这种影响减小到一定程度, 该润滑剂产生一些滑动。然而, 这种改进是非常有限的, 润滑剂的使用牺牲了其他良好的可实现的表面光洁度。

[0011] 简而言之, 当 BMG 在足够的快速冷却速率下从熔融状态适当地形成时, 其具有较高的弹性极限, 通常在从 1.8% 到 2.2% 的范围内。而且, 这些非晶态合金可以示出基本上高达 100% 的弯曲延展性, 诸如, 对快淬薄带 (thin melt spun ribbon) 而言。此外, 能示出玻璃化转变的非晶态金属还能在玻璃化转变范围外形成过冷液体, 并且能够使用非常小的施加压力 (通常 20MPa 或更小) 而显著变形。然而, 不管这些期望的物理性能和一些 BMG 的大的内在的成形性, 在目前可用的成型技术情况下, 需要高应变的形状完全不能实现。

[0012] 实质上, 现有的 BMG 制品的成形方法不允许大范围使用成形性特征, 这是因为, 这些方法都需要, BMG 在成形操作的绝大多数时间内与成型装置相接触。需要一种新的改进的 BMG 制品的形成方法, 其允许完全使用这些材料的处理特征。

发明内容

[0013] 因此, 根据本优选实施例本发明提供一种使用非常低压力的气体使块状金属玻璃成型的方法, 或者提供一种吹塑成型工艺, 该工艺通过设计 BMG 材料的预成形的膨胀或型坯避免了传统成形技术所经受的摩擦力的粘附力, 从而, 在型坯外表面接触成型装置的表面之前, 实现需要形成最终制品的基本上所有的横向应变。在一个这样的实施例中, 在型坯的任何部分与模具相接触之前, 已经实现了型坯该部分至少 90% 的局部横向应变。

[0014] 在一个实施例中, 预先形成的型坯的形状或外轮廓被设计成, 确保型坯的内表面的任何部分在型坯的外表面的该部分与模具接触之前, 在膨胀发生时, 基本上经受所有的局部横向应变。在这样的实施例中, 可以设计型坯的形状, 以控制最终部分的壁厚, 诸如,

例如,以确保最终部分的壁厚大体一致。在一个这样的实施例中,型坯的轮廓应该被设计成与模具的最终轮廓相匹配,从而,在 BMG 材料的任何部分接触模具之前,型坯的总应变大约 70%。

[0015] 在另一实施例中,预先形成的型坯的横截面厚度被设计成,确保型坯内表面的任何部分在型坯外表面的该部分与模具相接触之前,在膨胀发生时,基本上经受所有的局部横向应变。在这样一个实施例中,可以将型坯的横截面的厚度设计成控制最终部分的壁厚,诸如,例如,以确保最终部分的壁厚基本上是一致的。

[0016] 在又一实施例中,区别地加热型坯,从而,型坯非均匀地膨胀,以确保型坯内表面的任何部分在型坯外表面的该部分与模具相接触之前,在膨胀发生时,基本上经受所有的局部横向应变。在这样的实施例中,可以将型坯的区别地加热设计成控制最终部分的壁厚,诸如,例如,以确保最终部分的壁厚基本上是一致的。

[0017] 在又一实施例中,沿着型坯,在多个点施加差异应力,以控制最终制品的壁厚。在这样的实施例中,差异应力被设计成确保最终制品的壁厚基本上是一致的。在另一个这样的实施例中,通过设置在与型坯连通的液体中的多个出气口来施加差异应力。

[0018] 在又一实施例中,在膨胀期间型坯中的应变率足够的低,以确保块状金属玻璃材料的牛顿流动。在这样的实施例中,通过将型坯的一个面暴露于大气压下而将型坯的另一个面暴露于小于大约 10^4Pa 的真空来形成压差。可替换地,可以通过将型坯的一个面暴露于大气压下而将型坯的另一个表面暴露于小于大约 3MPa 的压力下来形成压差。在另一可替换的实施例中,通过将型坯的一个面暴露于小于大约 10^4Pa 的压力下而将型坯的另一个表面暴露于小于大约 3MPa 的压力下来形成压差。

[0019] 在又一实施例中,选择块状金属玻璃材料,从而当加热到过冷液体温度区域内时其具有粘度,从而可以使用小于大约 3MPa 的流动应力,以在结晶前获得至少 100% 的总体横向应变。可替换地,优选地,块状金属玻璃材料在小于约 $10^8\text{Pa}\cdot\text{s}$ (更优选地,小于约 $10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$,甚至更优选地,小于约 $10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$) 的过冷液体温度区域(在结晶前可以达到至少一分钟)内具有粘度。

[0020] 在又一实施例中,本发明的方法的形成时间为至少 5 秒,并且,包括冷却和加热的处理时间为至少 30 秒。

[0021] 在又一实施例中,在外表面接触模具之前,在膨胀期间,总体横向变形超过 100%,优选地,在外表面接触模具之前,超过 500%。

[0022] 在又一实施例中,最终制品在小于大约 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的速率下被冷却,以减少钢化应力 (tempering stress),在应力为最高关注的一些极端情况下,甚至可以使用较低的速率,以基本消除钢化应力。在这种情况下,冷却速率可以为 $0.3^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。

[0023] 在又一实施例中,本发明引入根据本发明形成的制品。在一个这样的实施例中,最终制品具有选自自由空心体组成的、包括底切的组中的至少一个特征,具有非均匀的横截面,并且,在多个长度尺寸上复制特征。在又一这样的实施例中,该最终制品的壁厚小于 1mm ,或者可选择地,壁厚小于最后部分的横向尺寸的 $1/40$ 。

[0024] 在又一实施例中, BMG 材料已经被结合到非 BMG 制品中(或不同的 BMG)。在这样的实施例中,非块状金属玻璃被设计成用作最终部分的表面

[0025] 在另一这样的实施例中,该结合用于将块状金属玻璃与非块状金属玻璃材料连

接。在再一这样的实施例中，非块状金属玻璃为宝石。在又一这样的实施例中，非块状金属玻璃材料为诸如碳化物、金刚石、氮化物或耐熔金属的硬质材料。在又一这样的实施例中，非块状金属玻璃材料是提高磨损和 / 或提高润滑的材料。在又一这样的实施例中，非块状金属玻璃是碳或聚合物中的一个。

[0026] 在又一这样的实施例中，结合是使用气压将螺纹或定位孔 / 销形成在最终部分的块状金属玻璃材料中。

[0027] 在又一实施例中，本发明的方法也允许复制模具内腔的表面特征。在这样的实施例中，在型坯接触模具内腔的壁时向型坯施加的法向应变足够确保表面特征的复制。在一个这样的实施例中，型坯接触到模具内腔的壁时，至少附加的 50% 的局部法向应变施加至型坯，以确保复制表面特征。在这样的实施例中，模具的表面特征可以具有小于大约 10 μm 的尺寸量级。

[0028] 在又一实施例中，设置模制到最终制品中的表面特征，以使最终制品的表面旋光 (optically active)。

[0029] 在又一实施例中，模具的内腔由选自陶瓷、石膏、聚合物、玻璃、环氧树脂及其他树脂组成的组中的材料形成。在这种实施例中，模具的内腔可以分开，以形成无缝空心部件和 / 或具有至少一个底切的最终制品。

附图说明

[0030] 参照下面的附图和数据曲线图，将会更充分地理解本说明，其中，附图和数据图表作为本发明的示例性实施例示出，不应该理解为本发明范围的完全的列举，其中，

[0031] 图 1a 提供传统的热塑性铸造工艺的示意图以及图 1b 示出用以形成具有改进的摩擦力的 BMG 的压力的数据图表；

[0032] 图 2 提供传统吹塑装置的示意图；

[0033] 图 3 提供示出结晶时间的模型时间 - 温度 - 转变的数据图表；

[0034] 图 4a 和 4b 提供用于示例性 BMG 材料的粘度和结晶时间数据的数据图表；

[0035] 图 5a 提供传统吹塑工艺的示意图以及图 5b 提供失效后吹塑成型的制品的图片；

[0036] 图 6 示意性地示出可通过本发明工艺容易取得的非可塑形状；

[0037] 图 7 提供对于本发明改进的吹塑工艺的示例性实施例的不同型坯形状的比较示意图；

[0038] 图 8a 和 8b 提供本发明的成型工艺，其中，图 8a 示出设计型坯轮廓，图 8b 示出设计型坯的横截面厚度；

[0039] 图 9a 到图 9d 提供根据传统吹塑技术形成的 (图 9a) 和根据本发明示例性实施例的吹塑技术形成的 (图 9b) 最终制品的横截面的比较示意图，并提供了根据两技术制造的最最终制品的图片 (图 9c) 以及没有模具的情况下通过气压膨胀的最最终制品的图片 (图 9d)；

[0040] 图 10 提供了根据本发明示例性实施例的预成型型坯和使用该预成型型坯制造的最最终制品的图片；

[0041] 图 11a 到图 11c 提供了本发明的成型工艺的示意图，其中，图 11a 示出在膨胀期间设计型坯的温度轮廓，图 11b 示出根据本发明使用均匀的型坯和所设计的加热轮廓 ($T_1 < T_2$) 形成的制品的横截面，图 11c 示出使用均匀的型坯和均匀的加热轮廓形成的制品的

横截面图；

[0042] 图 12a 和图 12b 提供了本发明的成型工艺的示意图,其中,设计膨胀期间施加到型坯的压力矢量；

[0043] 图 13 提供示例性 BMG 材料的粘度和应变的数据图表；

[0044] 图 14a 到图 14c 提供了根据本发明的技术的可被制造的示例性制品的示意图；

[0045] 图 15a 和图 15b 提供了结合使用本发明的工艺制造的、图 14a 到图 14c 的示意图所示出的制品的特征的部件的图片；

[0046] 图 16a 和图 16b 提供了根据本发明的被制成连接或者结合非 BMG 的 BMG 部件的图片；

[0047] 图 17a 和图 17b 提供了根据本发明工艺形成的螺纹的图片；

[0048] 图 18 提供了示出有根据本发明的复制有精细特征的表面的图片；

[0049] 图 19 提供了根据本发明示例性实施例通过气压膨胀制造的部件的图片；

[0050] 图 20 提供了根据本发明示例性实施例通过气压膨胀制造的部件的图片；以及

[0051] 图 21 提供了根据本发明示例性实施例通过气压膨胀到石膏模具中而制造的部件的图片。

具体实施方式

[0052] 本发明涉及一种非常低压力的气体或者用于在块状金属玻璃 (BMG) 的过冷液体状态下成型 BMG 的吹塑工艺,这通过设计 BMG 材料的预成型膨胀或型坯避免了传统成型技术所经受的摩擦力的粘附力,从而,在型坯的外表面接触成型装置的表面之前,基本实现形成最终制品所需要的所有的横向应变。本发明的成型工艺所提供的避免成型装置表面所施加的摩擦力的粘附力的性能允许使用传统工艺难以使用的处理条件来形成精确的净形的复杂的多尺度部件和组件。

[0053] 本发明所使用的基础气压或吹塑成型工艺相对直接,并且将参考图 2 中示出的示例性气压或吹塑结构的示意图来描述。如图所示, BMG 材料的盘形型坯或预成型坯料放在模具内腔的开口上方。使用,例如,电阻加热将整个结构加热到处理温度。一旦 BMG 型坯的温度达到需要的成型温度,在型坯的两个表面施加压力梯度,以使 BMG 进入模腔。在该步骤中,可以通过从型坯的外侧施加压力,或者通过减少模腔中的压力,或者结合两者来获得压力梯度。最终,释放压力梯度结束了形成工艺,此时,可以冷却最终制品。

[0054] 如将要理解的,在该基础的吹塑技术中有几个可以调节的变量,即,成型装置和型坯的处理温度、用于使型坯膨胀进入模具所使用的压力梯度、以及压力梯度的力矢量的位置。像其他热塑性形成技术一样,本发明利用 BMG 特有的结晶动力学来减弱成型工艺的形成步骤和冷却步骤。尤其,如图 3 所提供的模型结晶冷却曲线所示出的, BMG 具有独特的缓慢的结晶动力学,这导致了过冷液体区域的产生。BMG 在从室温开始加热时可以被放到该过冷液体温度区域中。当 BMG 达到其玻璃相变温度时,在其在结晶温度(过冷液体区域的上界)最终结晶之前,其变成过冷液体。在该过冷液体温度区中,这些 BMG 以液体存在,在一些情况下,这些 BMG 可以经受大于 10000% 的变形应变,甚至在 10^5 Pa 的形成压力以下(见图 4a,如下所述)(例如,见 Schroers J., et al., Scripta Materialia 2007 ;57 :341-344, 其内容公开于此作为援引)。而且, BMG 可以以该过冷液体的形式保持可以从数分钟持续到数

小时的时间量级 (time scale), 以提供足够的时间来确保任何商业实用的成型技术 (见如下所示的图 4b) (例如, 见 Waniuk, T., et al., Physical Review B, 2003. 67 (18) :p. 184203, 其内容公开于此作为援引)。

[0055] 例如, 图 4a 和图 4b 中提供了用于示例性 BMG ($Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$) 的粘度和结晶时间数据 (用于计算值的粘度数据来自上述的 Waniuk et al.,)。根据下面的等式计算出作为温度函数的最大应变率和最大应变:

$$[0056] \quad d/dt' E_{\max} = \sigma_{\text{dia}}/3 \eta \quad \text{公式 1}$$

[0057] 以及

$$[0058] \quad ' E_{\max} = \sigma_{\text{dia}}/3 \eta \cdot t_{\text{cryst}} \quad \text{公式 2}$$

[0059] 其中, $' E_{\max}$ 是最大应变, σ_{dia} 是平面应力, η 是粘度, t_{cryst} 是结晶时间。如图 4b 所示, 对于该示例性合金, 最大应变随着形成温度的增加从 370°C 处的 15% 以及 $2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 的最大应变率持续增加到 500°C 处的 32200% 和 11s^{-1} 的最大应变。

[0060] 随着增加的温度可成形性也随之增加是由以下事实造成的, 该事实为, 如图 4a 所示, 温度对于材料粘度的依赖性大于温度对结晶时间的依赖性。这些结果进一步确保了, 在吹塑该示例性 BMG 期间, 大的处理区域 (window) 是可以用的, 其中, 在该处理区域处可获得非常大的变形。例如, 商业上可行的工艺通常需要介于 100s 和 1000s 之间的可用的工艺时间以及介于 10^{-2}s^{-1} 和 100s^{-1} 之间的应变率。上述计算显示了, 通过示例性材料, 这种需要将在从 430°C 到 480°C 的温度区域内得以实现, 其中, 可以获得几分钟的介于 ~ 400% 和 ~ 13000% 之间的应变。

[0061] 总的来说, 在该过冷液体状态中的 BMG 材料的吹塑理论上可以用于将具有薄壁和大部件的净形 BMG 制品形成得更精确。而且, 由一些 BMG 示出的低粘度在 10^5Pa 的非常低的压力下允许高达 10000% 的大应变, 这能够确保在材料膨胀时其流动为牛顿流动。这显示, 先前被认为不现实的制品的几何形状 (诸如, 具有大的薄的部件的制品 (包括空心和 / 或具有底切的制品)) 通过该技术将变得可行。然而, 尽管可以在某种程度上成功使用传统的吹塑技术, 但是, 其完全不能使用这些 BMG 材料的完整加工性能。如参照图 1b 所描述的, 这是由如下事实所引起的: BMG 一旦与成型装置的表面物理接触, 无论是铸型还是模具, 用以使材料横向变形所需要的力增加两个数量级或更多, 直到在没有非常高的处理压力的情况下与成型装置的壁接触的材料不能有效地产生额外的膨胀。

[0062] 如图 5a 和 5b 所示, 将摩擦力或粘附力非均匀地施加到 BMG 的一个结果是, BMG 材料在其膨胀到模具中时经受非均匀的应变或变薄。尤其, 如图 5a 所示, BMG 型坯 12 膨胀到模具 10 中时, 与模具内面 14 接触的部分停止膨胀, 同时, 材料的自由部分继续膨胀, 以填充模具的内腔。该差异膨胀的原因直接涉及传统模压成型或浇铸所面临的相同的挑战, 即, 当膨胀型坯的任何部分接触成型装置的壁时, 该部分经历这些传统制模和铸造技术中存在的该类型的粘附环境。这些粘附环境使材料的任何进一步的径向变形或横向应变减速, 用于任何进一步变形所需的压力比型坯不与模具接触的部分高得多。可以理解, 型坯不予模具的壁接触的部分具有非常低的横截面厚度。该非均匀减薄的结果在于, 所形成制品的外部的部分变得非常薄, 最后变得不完整, 并且失败, 如图 5b 所示。简而言之, 这些传统吹塑技术中的型坯和成型装置间的不稳定接触意味着: 在失败之前可被施加到型坯的总应变与材料的实际变形性不相称。

[0063] 由于在型坯与成型装置的壁接触之前,型坯自由膨胀,接着,与成型装置的壁接触之后材料经受应变,因此,通过检查施加到型坯的 BMG 材料上的“应变”可以更好的理解使用传统形成技术的 BMG 的处理的局限性。尤其,当型坯膨胀以形成最终制品时,有许多不同的方法来计算该型坯所经受的应变。首先,这里的“总应变”描述型坯形成最终制品时 BMG 材料的外表面所经受的总的膨胀。这里也测量局部横向应变和法向应变,这些应变限定沿着型坯在指定点处所经受的指定方向的应变。局部横向应变是型坯的局部体积(此处,局部体积被限定为具有体积指定为产品的厚度和 3×3 的表面积的单元)所经受的垂直于力载荷方向的应变。该应变可以通过在型坯的表面上画方形来形象化,在成型工艺中该方形的变化限定了包括该方形的材料所承受的局部横向应变。最后,这里的“法向应变”是型坯的任何点或部分所经受的与力载荷方向平行的应变。

[0064] 根据本发明,在新颖的气压/吹塑处理技术(其通过阻止 BMG 和模具之间的物理接触,直到膨胀期间实现型坯的所有的横向应变,消除了这些粘附力带来的不良后果)中使用过冷液体 BMG 的独特处理区和特殊的形成特性。使用本发明的气压成型工艺,可以确保用于成型的所需的最小压力单独由 BMG 的流变应力来限定,而不需要参照这些外部粘附力,进而,当利用用于控制厚度分配的实施例时,允许 BMG 型坯均匀地或可控地膨胀到材料可膨胀性能所允许的最大程度。因此,本发明的吹塑工艺被设计成,允许 BMG,在至少 60s 的处理区中,在能够确保膨胀时材料的流动为牛顿流动的 10^5Pa 的非常低的形成压力下,在膨胀的 BMG 材料与模具接触之前,形成为需要优选为至少 100% (甚至更优选为至少 500%) 的非常大的总应变的复杂的净形部件。其也允许产生使用传统技术不能铸造的形状,诸如,例如,图 6 所示标“b”的形状。此处,容易铸造的型坯被吹塑成型为不能铸造的形状,这是因为,内模不能从铸件外形物理地移除,如标“a”的形状的情况。这里,吹塑期间的总应变可能低至 10%,但却不能使用传统技术来制造该形状。

[0065] 尤其,如图 7 所示,本发明说明三个基础的策略,以允许使用气体压力或吹塑成型技术(其避免了与传统方法相关的粘附情况和非均匀减薄问题)从过冷液体 BGM 到制品的可控成型。这些技术包括设计的或预成型的型坯、使用差异加热轮廓的技术、使用差异压力梯度的技术。不管所选的特别的技术,本发明提供这样一种成型工艺,该工艺使用非常低压力的气体或吹塑工艺,其通过设计 BMG 材料的预成型膨胀或型坯,避免了传统成型技术经受的摩擦力的粘附力,从而,在型坯的外表面与成型装置的表面相接触之前,实现用以形成最终制品所需的基本上所有的横向应变。在该发明中的上下文中,术语“基本上所有的横向应变”是指,在型坯的那部分与模具接触之前,已经实现了型坯任何局部体积的至少 90% 的局部横向应变。

[0066] 因此,在第一实施例中,本发明提出了通过修改型坯的轮廓和横截面厚度中的一个或两个已经被预成型的 BMG 的型坯的使用,从而,较小的应变需要用来形成最终形状。尽管在以下的讨论中提供具体示例,应该理解的是,膨胀前型坯成型的程度仅依赖使用者的判定。然而,如上所述,为了确保能够开发出 BMG 变形的最大程度,本发明提出了,预成型型坯被形成为,在 BMG 材料(即,局部区域)与模具壁接触之前,所需要的局部横向应变是完整的。通过必要设计,成为型坯预成型的该要求影响了型坯的第一局部区域与模具壁相接触之前型坯所经受的整个或总应变的多少。如图 8a 所示,在设计型坯的横截面厚度时,壁厚分配可以设计成,在 BMG 的一部分与模具接触前,仅较小的总应变实现大约 50% 以下,

在不一致的初始厚度中考虑最终部件最终期望的厚度（例如，一致）。相反，在仅设计型坯的整体轮廓时，如图 8b 所示，绝大多数的总横向应变（大于 70%）（如等式 2 和 3 所计算的）必须在型坯与模具壁接触之前实现，否则最终制品的壁厚不一致。

[0067] 图 9 和 10 中示出并描述了根据本发明的预成型型坯的例子。在第一实施例中，如图 9a 和 9b 中的最终制品的横截面比较所示出的，具有非均匀横截面的 BMG 的型坯或预成型坯料可以设置成，型坯依靠膨胀的变薄比由均匀的型坯所获得的变薄实质上更均匀。图 9c 提供了用于示出该均匀膨胀对型坯成形性的影响的实验的结果。在该系列的实验中，由相同材料形成但具有不同的横截面（图 9b 中限定为型坯的最大直径 (d_{\max}) 与型坯的最小直径 (d_{\min}) 的比) 的型坯在圆柱形模具中膨胀。如图 9c 中提供的一系列图片所示，其可以显著地提高可被吹塑成型的纵横比。尤其，如图所示，非均匀型坯的使用允许模具的较深填充（最终制品的较高的纵横比）。对于该特别的几何形状， d_{\max} 为 2.4mm， d_{\min} 为 0.8mm 时，获得最大的填充深度。如果 d_{\max} 增加而 d_{\min} 不变，侧面变得不稳定，填充深度减小。然而，应该理解的是，最好的横截面厚度将依赖于模具的形状和轮廓，并且可以如这里所述的进行计算，而且，如上所述，该横截面厚度可被设计成，最终制品具有基本上一致的壁厚。

[0068] 尽管使用非均匀片材增加了所能形成的形状，甚至可以使用极端的预成型型坯，其允许制造更复杂的部件并且具有更高的纵横比。例如，如图 9c 所示，非均匀圆盘的使用将可获得的总应变从 ~ 470% 提高到 ~ 686%，然而，这样的应变值不受正使用的 BMG 的材料性能所限制。图 9d 示出了在相同条件下但不被模具所限制的相同材料的膨胀。在该实验中，可以使用 ~ 1000% 的总应变。因此，在本发明的另一实施例中，型坯的横截面和轮廓可以被设计成提供更大的成形性。参考图 10 可以看到根据本发明的更复杂的预成型的或设计的型坯的使用的例子。如图所示，在该示例中，希望将型坯成型为基本上立体的空心形状。使用等式 2 和 3，可以计算出从传统的盘形型坯制造成最终的制品所需要的总应变为 ~ 4500%。通过预成型型坯来使其与最终制品的轮廓更接近，可以显著地减少将会需要的非均匀膨胀量。此外，预成型型坯的形状和其厚度分布可以被优化为，在膨胀到最终形状后，可以获得基本上一致的厚度。

[0069] 不管所选择的最终横截面或轮廓，可以使用多种技术来制造本发明的预成型型坯，这些技术包括，但不限于，直接从液相浇铸、粉末压制以及热塑性成型。直接浇铸技术的优点在于，没有制造预成型型坯的形成时间。如上所讨论的，由于 BMG 的亚稳性，BMG 可以在过冷液体区域中处理的时间是有限的。而且，该处理时间是累积的，这意味着，当以多个步骤处理（例如，首先热塑形成预成型型坯和随后的膨胀）时，暴露时间的总数被达到结晶的时间所限制（例如，见 Schroers, J., et al., *Acta Materialia*, 2001. 49(14); p. 2773-2781, 其公开内容结合于此作为援引）。

[0070] 上述实施例已经讨论了通过操控型坯的外形来控制成型工艺，然而，由于本发明所使用的 BMG 材料的粘度以及使这些 BMG 成型所需的应力在成型过程中对于敏感地取决于材料的温度，所以如图 11a 至 11c 所示，还可通过控制在型坯处的温度来控制型坯处所产生的应变。因此，在本发明的另一实施例中，通过有差别地加热型坯来控制型坯的膨胀。在该实施例中，型坯开始具有一致的厚度，但是有差别地加热型坯的不同部分（参见图 11a），使得与原始型坯外形相比必须最大程度地变形以与模具轮廓相匹配的型坯部分保持较高温度，并且与原始型坯外形相比不需要形变很大以与模具轮廓相匹配的型坯部分保持较低温

度。此外,由于使这些 BMG 材料成型所需的粘度以及应变率还敏感地取决于温度(参见前述根据图 4a 和图 4b 所讨论的内容,通常是塑料的约 2-4 倍以上),型坯较凉部分的粘度会较高并且经历较小的膨胀应变,而较热部分的粘度会较低并且经历较大的膨胀应变。从而,通过平衡这种有差别的加热,可以获得具有一致厚度的最终模制品。图 11b 和图 11c 提供了在运行中该工艺的实例。这些附图示出了由具有均匀截面的型坯制成的两个制品。然而,在图 11c,示出了使用均匀加热形成的制品。在该典型的横截面中,最终的制品具有其边缘厚且中心薄的壁,在该中心具有最大的应力。结果,壁在膨胀应力下最终损坏和破裂。相反,图 11b 示出了在非均匀温度分布曲线下加热的均匀型坯的横截面。如图所示,在该实例中,使用两个膨胀温度 (T_1 和 T_2),其中, $T_1 < T_2$ 。施加给制品底部截面的较高温度导致在底部的边缘截面变薄且更快地形成,而中心截面更厚,并且具有较大的膨胀应力。这一结果使得型坯在损坏前要经历更大的应变。

[0071] 上述实施例已经讨论了通过操控型坯的外形或在膨胀期间施加给型坯的温度分布曲线来控制成型工艺,然而,由于 BMG 材料的膨胀分布曲线在膨胀期间由施加给 BMG 的应力来确定。从而,在本发明的另一实施例中,通过有差别地将应力施加给型坯来控制型坯的膨胀。在该实施例中,型坯开始具有一致的厚度,但是不同的应力施加给型坯不同的部分(参见图 12a 和图 12b),使得与原始型坯外形相比必须最大程度地变形以与模具轮廓相匹配的型坯部分经受来自应力源较高的力矢量,并且与原始型坯外形相比不需要形变很大以与模具轮廓相匹配的型坯部分经受较低的力矢量。如图 12a 和图 12b 所示,实现有差别的力矢量的一种方法是提供一系列的排气管。在该实施例中,可以将施加给型坯不同部分的应力完全地取决于所用排气管的数量和几何形状。尽管在图 12 中示出了气焊枪,应该理解,可以将可变真空排出口应用到型坯的外表面并获得相同的效果。

[0072] 很明显,使用这些技术的任意一种,还可以基于制品沿其轮廓在每一点处的期望壁厚来操控型坯的膨胀。例如,30 微米以下壁厚, BMG 材料在所需成型压力下趋于破裂,从而限制了任意预成型型坯的可形成外形。从而,在可选实施例中,预成型型坯的外形被设计成最终制品在膨胀之后具有至少 30 微米的壁厚。还可以将外形设计成不仅确保特有的壁厚,而且确保最终制品的壁厚基本一致。使用任一适合的模制程序(例如,诸如 Abaqus 的有限元模制程序)来模制最终制品外形所需的型坯外形。

[0073] 尽管上述讨论着重于与最终模型外形有关的型坯的膨胀控制,但应该理解,本发明的一个特征在于使用很低的应变率或应力在很宽的应变范围(从 10% 以下至 10000% 以上)内将型坯成型为最终制品的能力。这一特征很重要的原因在于这些低应变率(应力)确保高质量部件并且制造出以前无法形成的制品。从而,应该理解,应该选择材料并设计型坯来确保在成型过程中可使用低压差。可以参考施加给型坯内面和外面的压差来理解示例性的应变率。在优选的实施例中,型坯的一个面暴露于大气压,而型坯的另一面暴露于约 10^4 Pa 以下的真空。可选地,可通过将型坯的一个面暴露于大气压并且将型坯的另一个面暴露于大于大气压 (10^5 Pa) 但小于约 3 MPa 的气压来形成压差。在另一可选实施例中,通过将型坯的一个面暴露于小于约 10^4 Pa 的真空并将型坯的另一面暴露于小于约 3 MPa 的气压来形成压差。无论使用真空、过压或这些技术的组合,在膨胀过程中型坯中的应变率应该足够低以确保膨胀的块状金属玻璃材料的牛顿流动。无论选择哪种压力条件,可选择惰性膨胀气体(例如,氩、氦或它们与氢的混合物)在工艺期间使氧化最小化。

[0074] 开始讨论模具的结构,应该理解,模具本身可具有任何形式,并且可由在成型工艺所用的工艺温度下可存在于成型压力的任何材料(黄铜、钢、铝或者诸如陶瓷、石膏、聚合物、环氧树脂以及其它树脂材料(由于它们很便宜,可一次性使用这些材料))构成。由于在本发明的成型方法中所使用的低温度和低压力,可使用利用石膏模具或平整塑料模具的快速成型法。此外,本发明的吹塑工艺允许使用特殊设计的模具(诸如,组合模具),其可用于形成无缝空心部件和/或具有底切的最终制品。

[0075] 最后,尽管上述讨论已经着眼于根据本发明所使用的方法,BMG材料本身是本发明成功实施的关键。作为起点,理论上可能使用任一块状固化非晶质合金,在本发明中,其具有通过差示扫描量热法扫描显示出玻璃化转变的能力。U. S. Pat. Nos. 5, 288, 344 ; 5, 368, 659 ; 5, 618, 359 ; 5, 032, 196 和 5, 735, 975、以及WIPO公开号No. WO 2004/059019(每一篇均结合于此作为援引)公开了具有多个成员的BMG家族,这些成员具有充分用于本发明的特性。另一组适合的块状固化非晶质合金是基于黑色金属(Fe、Ni、Co)的组合物。这些组合物的实例公开在U. S. Pat. Nos. 6, 325, 868(A. Inoue et. al., Appl. Phys. Lett., 71, p464(1997)), (Shen et. al., Mater. Trans., JIM, Volume 42, p2136(2001))以及日本专利申请2000126277(Publ. #0. 2001303218 A)中,其结合于此作为援引。最后,还可以使用块状非晶质合金,其包含有益的原位晶状沉淀。这一示例性的情况公开在(C. C. Hays et. al., Physical Review Letter, Vol. 84, p2901(2000))中,其结合于此作为援引。

[0076] 然而,为了完全实施本发明,所使用的BMG材料应该被限定在具有低粘度和大过冷液体区域的非常适合加工的BMG。具有不同方法测量BMG的适合加工性。一个方法使用过冷液体区域的尺寸作为适合加工性的代表。经过该测量,BMG的原料通过DSC测量在20°C/分钟具有大于约30°C的 ΔT_{sc} (过冷液体区域),优选地,大于约60°C的 ΔT_{sc} ,最优选地,约90°C或以上的 ΔT_{sc} 。另一种适合加工性的非直接测量方法是材料的临界冷却速度,即,BMG材料必须冷却以保持其非晶质特性。在本发明中,优选地,BMG具有小于约100°C/秒的临界冷却速度。另一种方法是成型性特性表征法,其中,当BMG在10001b负载下通过过冷液体区域加热时形成在两个平行压板之间时,0.1cm³的BMG的最终直径为最终直径 $d > 7$,更优选地, $d > 10$,并且最优选地, $d > 12$ 。(参见(J. Schroers, Acta Materialia 56, p. 471(2008)),其公开结合与此作为援引)。另一种方式是在工艺期间参考材料的粘度选择这些材料。图13提供了实施本发明所需的粘度范围的曲线图。如图所示,根据本发明所使用的BMG材料优选地具有实验时间表(~60s)上存取的10⁸帕斯卡以下,更优选地10⁷帕斯卡以下,甚至更优选地10⁶帕斯卡以下的粘度。最后,将这些参数组合,可以提供用于本发明的BMG的公式。根据本发明,优选地,可使用的优选材料为具有当在过冷液体区域中加热时使流动应力小于约3Mpa的粘度的BMG,以在结晶化之前实现至少100%的总体横向应变。

[0077] 定义

[0078] 为了方便,在进一步描述本发明之前,在这里集中说明书、实例以及所附权利要求中所采用的某些术语。这些定义可根据剩下所公开的内容被读到,并且被本领域普通技术人员所理解。

[0079] 在这里所使用的术语“型坯”意思是BMG材料的任何预成型块,该BMG材料可在气压下或者吹塑装置中膨胀,以制出最终的制品。

[0080] 在这里所使用的术语“块状金属玻璃”或“非晶质合金”或“块状固化非晶质合金”

或“基本上非晶质”意思是最终的制品,该制品的体积的 50% 为非晶质原子结构,优选地,该制品的体积的 90% 为非晶质原子结构,最优选地,该制品的体积的 97% 为非晶质原子结构。

[0081] 术语“过冷液体区域”或“ ΔT_{sc} ”被定义为通过标准 DSC 扫描在 20°C / 分钟所确定的 T_x (结晶的开始) 和 T_g (玻璃相变的开始) 的差值。

[0082] 实例性实施例

[0083] 本领域技术人员将认识到根据本发明的其它实施例被考虑为在前述一般公开的范围内,并且前述非限定性实例并不以任何方式放弃。

[0084] 本系统的一个实施例涉及净形制品的成型,该制品不可能通过传统的铸造和模制技术。这些制品例如包括具有空心体的制品、具有高应变几何形状的制品、具有很薄部分的制品、结合有底切、多标度或多部件的制品、具有非均匀横截面的制品以及它们的组合。例如,本发明提出了一种制品的成型,该制品具有小于 1mm 的薄壁,或者壁厚小于最终部件的侧向尺寸的 1/40。

[0085] 图 14a 至图 14c 提供了不可能使用传统金属成型技术形成,但是可使用本发明的创造性的气压法实现的一些实例性外形的示意图。图 14a 示出具有标准底切的制品的示意图。图 14b 示出在其周围具有非对称半径的制品的示意图。最后,图 14c 提供了沿其 x 或 y 轴均不对称的制品的示意图。这些外形均不可能通过传统技术实现。例如,旋压技术需要沿至少一个轴轴向对称,不可能使用拉深技术 (drawing technique) 制出任何底切,并且尽管使用铸造技术理论上可以制出这些外形,但是只能制出厚壁的物体。相反,图 15a 和图 15b 提供了具有根据本发明制出的这些底切以及非对称结构的薄壁复杂的净形制品的照片证据。

[0086] 在另一实施例中,本发明还涉及将其它 BMG 部件或传统金属或非金属块结合或连接至根据本发明制成的 BMG 制品中。通常,将非 BMG 材料或物体结合或连接至 BMG 制品中被认为是困难的。这源于在传统技术中,用于制出这种结合或连接的成型步骤还需要迅速的冷却以避免结晶 (其显著地降低了 BMG 特性)。(参见,例如,Swiston, A. J., et al., *Scripta Materialia*, 2003. 48 (12) :p. 1575-1580 ;以及 Swiston, A. J., et al., *Acta Materialia*, 2005. 53 (13) :p. 3713-3719, 其结合于此作为援引。) 使用本发明的气压成型技术,可以通过将两种材料联锁在 BMG 制品和另一材料之间形成结合或者连接。本技术重要的改进在于将 BMG 注入具有部件的底切中,该部件将被结合或连接以形成机械式联锁。为了将低成型压力与本技术联系在一起 ($< 3\text{MPa}$),底切的跨距应该大于在该位置的 BMG 材料厚度的两倍;然而,如果期望较窄的底切,则可以使用膨胀的正常应变分量来形成底切,但是通常将底切限定在约 100 微米或更小。还可通过高压生产窄底切。在这种实施例中,可使用适合的高压成型技术,诸如直通压模技术 (through compression molding technique)。

[0087] 图 16a 和图 16b 示出了在操作中本发明的结合 / 连接技术的一些实例。如这些实例中所示,可以将其它金属部件 (诸如,螺栓) 结合或连接至 BMG 部件 (图 16a),或者结合或连接非金属部件 (诸如,宝石) (图 16b)。关于图 16b 所示的实施例,应该注意到,由于对于大多数 BMG 而言,处理温度在 500°C 以下,所以允许将大多数的宝石 (诸如,钻石) 安装在 BMG 制品中。

[0088] 除了使用本发明机械联锁部件的能力外,还可以通过形成机械式联锁部件本身来机械联锁部件。例如,如图 17a 和图 17b 所示,可以通过吹塑具有期望的螺纹特性的螺纹(图 17b)周围的材料并随后去除螺纹来在最终制品中形成螺纹(图 17a)。可选地,也可以将 BMG 吹塑到螺纹孔中,一旦去除模具,其可以作为螺杆。以相同的方式,螺母可以被联锁。使用相同的技术,还可以将定位孔或销形成在最终制品中。

[0089] 最后,本发明的气压成型技术允许包括从 10cm 以上到约 20nm 的长度规的宽度范围的部件净形。由于没有一级相变发生,并且也不需要快速冷却来避免结晶,所以可以预期模腔的精准复制。此外,由于可通过施加正常的应变(与负载方向平行的 BMG 材料的变形)来再现任何模具的表面特征的精准复制,所以可以施加额外的正常应变,即使在型坯的横向膨胀或应变停止之后,从而完成良好表面的制造。例如,施加给刚与模具表面相接触的 BMG 材料的 10% 额外正常应变的施加即使在此使用很低的压力下,也可以使用本吹塑技术来复制小特征。图 18 提供了该技术的实例性实施例,其中,10 μm 范围的模具表面特征已经通过使用本发明的吹塑技术而复制。还应该理解,该技术可被用于化学、光学或生物学“功能化”具有微米或纳米级特征的最终制品表面。

[0090] 组合上述实施例,很明显地,本发明提供了可由 BMG 材料形成复杂、薄壁、精准、多量级、净形部件和组件的技术。

[0091] 实例

[0092] 方法和材料

[0093] 为了验证吹塑前和后材料的非晶质结构,可以使用吹塑制品的 X 光衍射 (XRD) 以及差示扫描量热法 (DSC) 结果。该表征可用于所有吹塑 BMG 样品。可使用 Perkin Elmer 钻石差示扫描量热器 (DSC) 来执行热分析,并且可以使用 CuK α 辐射在 Shimadzu Lab-x, XRD-6000 衍射计上执行 X 光衍射 (XRD)。

[0094] 实例 1:成型压力研究

[0095] 根据本发明的在其过冷液体区域中的 BMG 吹塑所需的成型压力在图 19 中示出。在该研究中,0.8mm 厚 $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ 圆盘在 460°C 的温度通过 4cm 的圆形开口形成。覆盖开口的圆盘部分在人肺 ($\sim 10^4\text{Pa}$) 的单独能力所产生的气压下形成半球。成型工艺发生小于 100s,其对应于 $\geq 10^{-2}\text{s}^{-1}$ 的应变率。在该研究中所使用的 460°C 处理温度下,相比于 100s 的处理时间,在 255s 之后结晶是可检测的。(参见, T. Waniuk, J. Schroers, W. L. Johnson, *Physical Review B*, 67 (2003) 184203, 其公开结合与此作为援引。) 横截面区域显示了材料变薄。例如,在开口的边缘,相比于在其柱处 0.69mm 的最小值,材料具有 0.72mm 厚。然而,该实例的确示出了 $\sim 400\%$ 应变可在 BMG 制品以非常低的应变率产生。

[0096] 图 19 所示实例为其处于吹塑状态并且不执行随后的表面处理。这还显示了即使在空气中处理时,通过本技术可以实现的完美的表面光洁度。大多数 SPF 金属显示了表面的一些粗糙,晶界滑移的结果是在这些应变率以及温度下的机理变形机构。然而,在 BMG 的变形发生在纳米级,得到最小的表面粗糙。(参见,例如, A. S. Argon, *Acta Metallurgica* 27 (1979) 47-58, 其结合于此作为援引。)

[0097] 实例 2:模具成型研究

[0098] 图 20 示出两个净形部件,其通过将 $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ 的半成品加热至 460°C 并且施加 2×10^5 (0.2MPa) 的压力梯度持续 $\sim 40\text{s}$ 而处理得到。如图所示,该研究表明,可以通

过这种技术复制复杂几何形状的净形部件。

[0099] 实例 3 :表面特征的复制

[0100] 图 21 示出使用本发明的气压成型技术可复制小特征,同时可使用石膏模具。具体地,在该实例中,BMG 半成品在石膏模具中膨胀。上部图片示出根据本发明形成的最终制品的正面,并且下部图片示出根据本方法形成的最终制品的背面。如图所示,即使在低成型压力下,通过本技术也可在大面积上复制模具中最小的特征。

[0101] 总结

[0102] 根据本发明的气压成型方法即使在低气压在空气中处理时也形成大的可实现应变以及高表面光洁度,并且具有形成复杂、薄壁、精准、多量级、净形部件和部分以及准确复制精细表面特征的能力,这些体现出该工艺对于 BMG 制品的商品有效能源净形方面的潜能。

[0103] 本领域技术人员应该理解,前述实例以及本发明的多个优选实施例的说明总体上仅仅是说明本发明,并且可在本发明的主旨和范围内进行本发明的步骤以及多个部分的改变。例如,对于本领域技术人员而言,明显地,额外的工艺步骤并不影响本发明吹塑方法的改进特性,也不会使制品的方法变得不适于其期望的目的。从而,本发明并不限于这里所述的特定实施例,而是由所附权利要求的范围所限定。

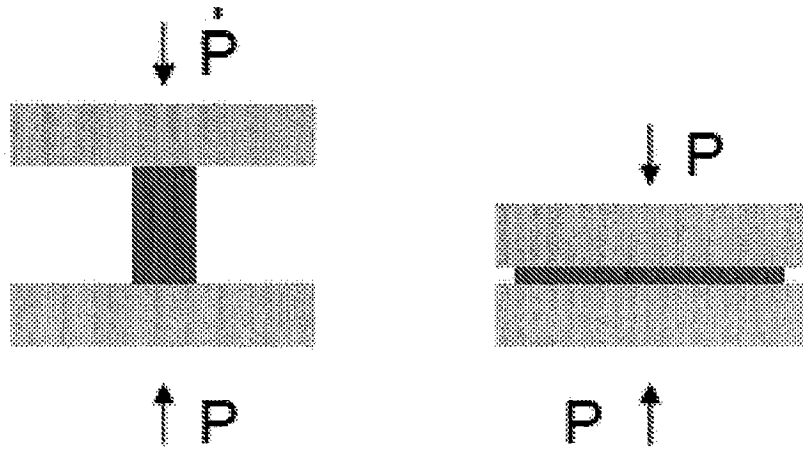


图 1a

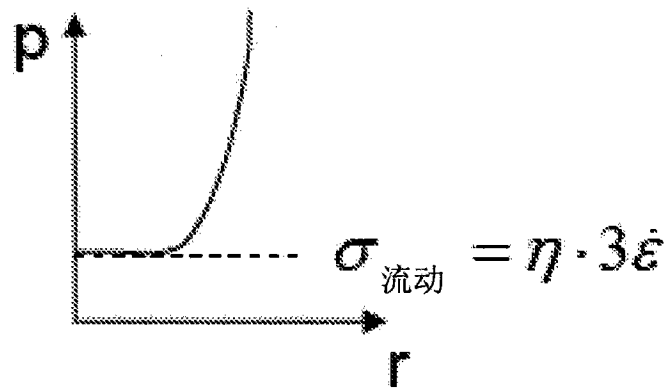


图 1b

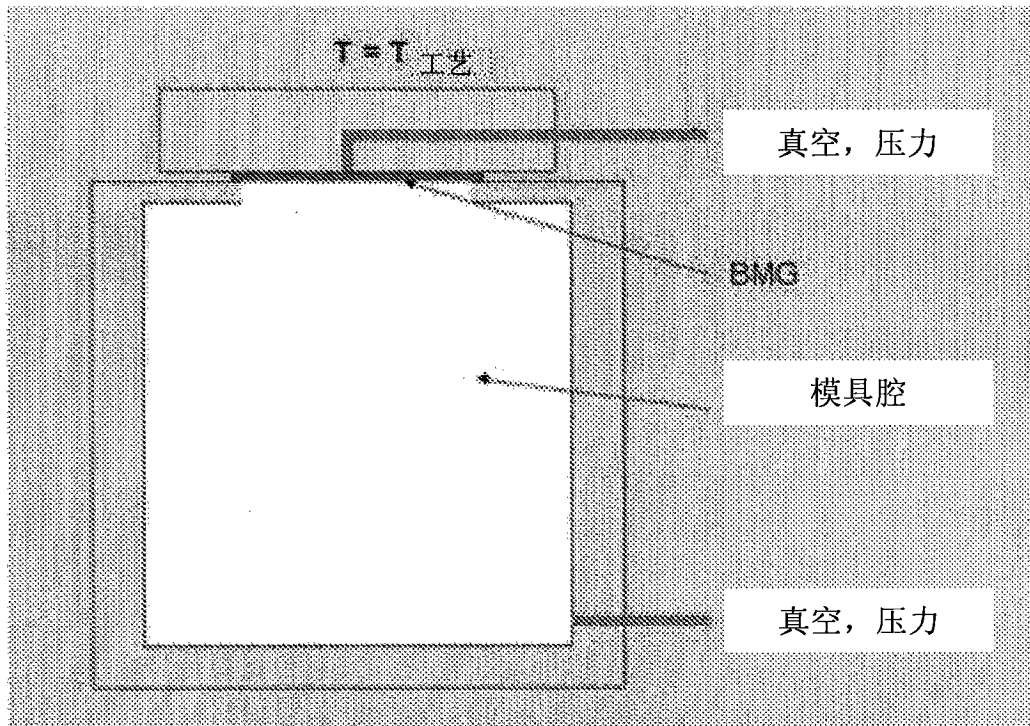


图 2

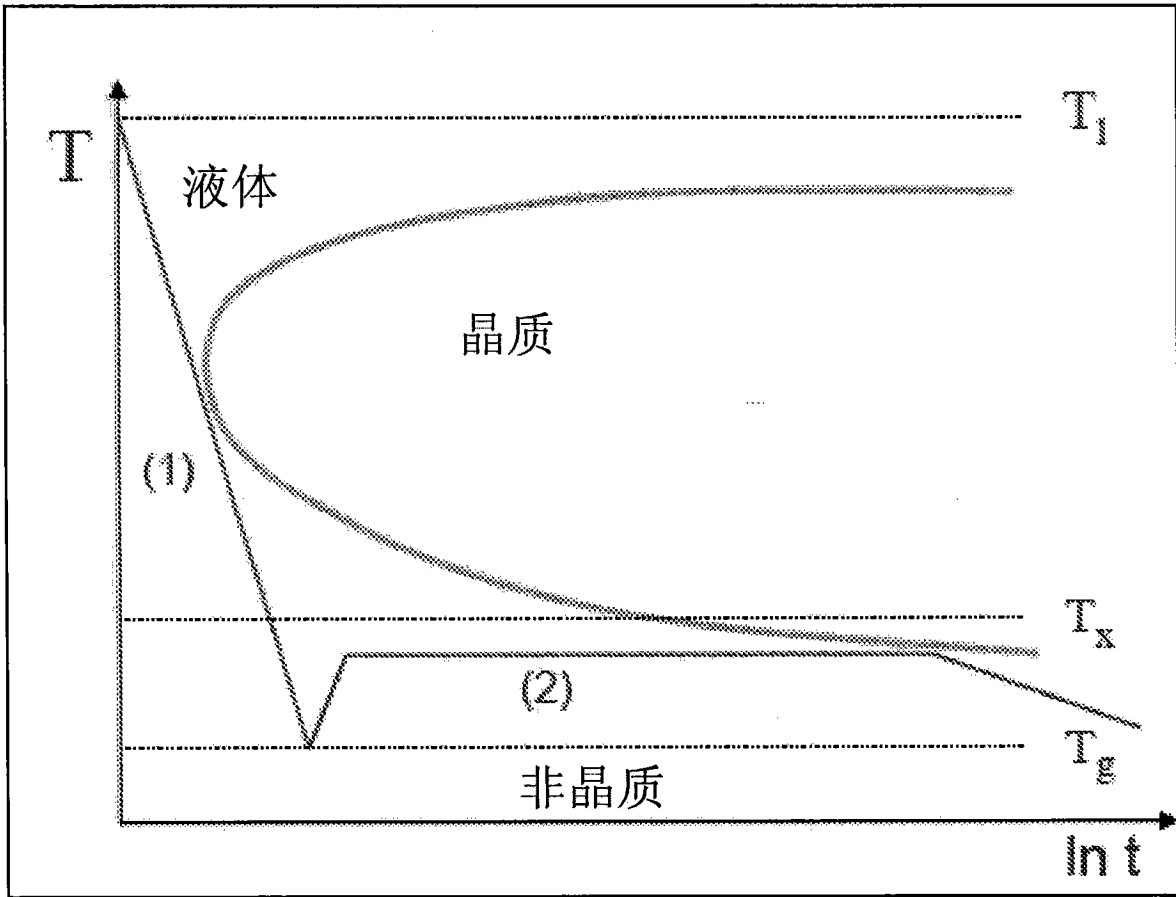


图 3

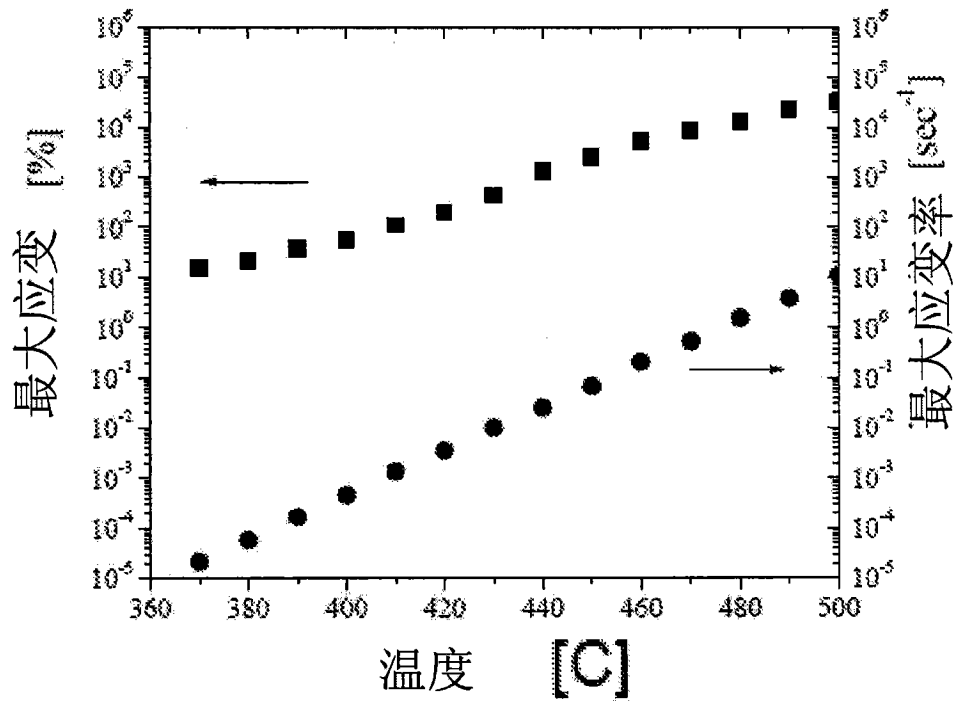


图 4a

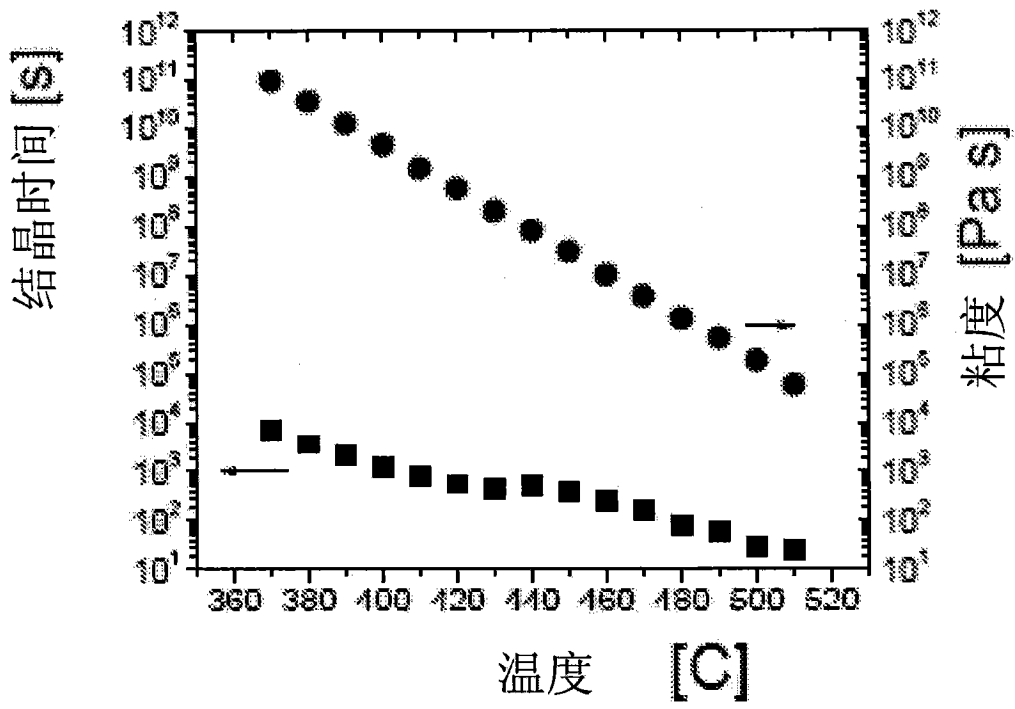


图 4b

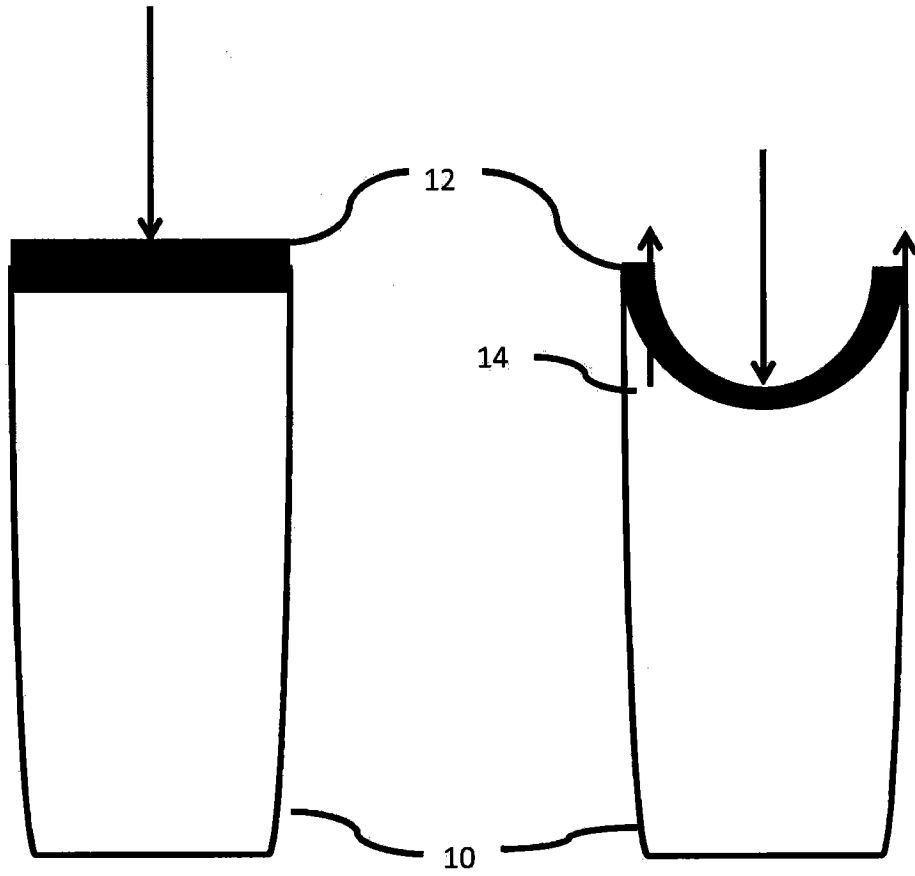


图 5a



图 5b

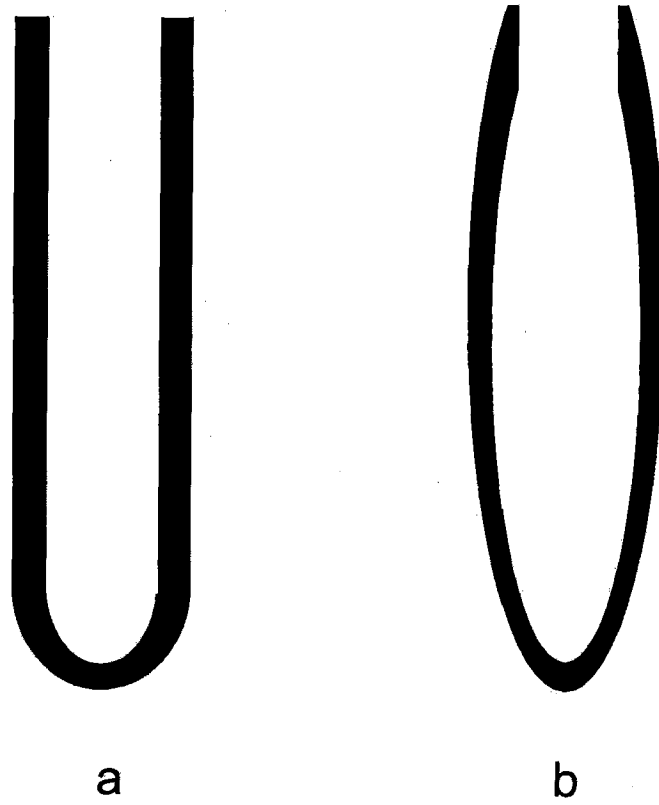


图 6

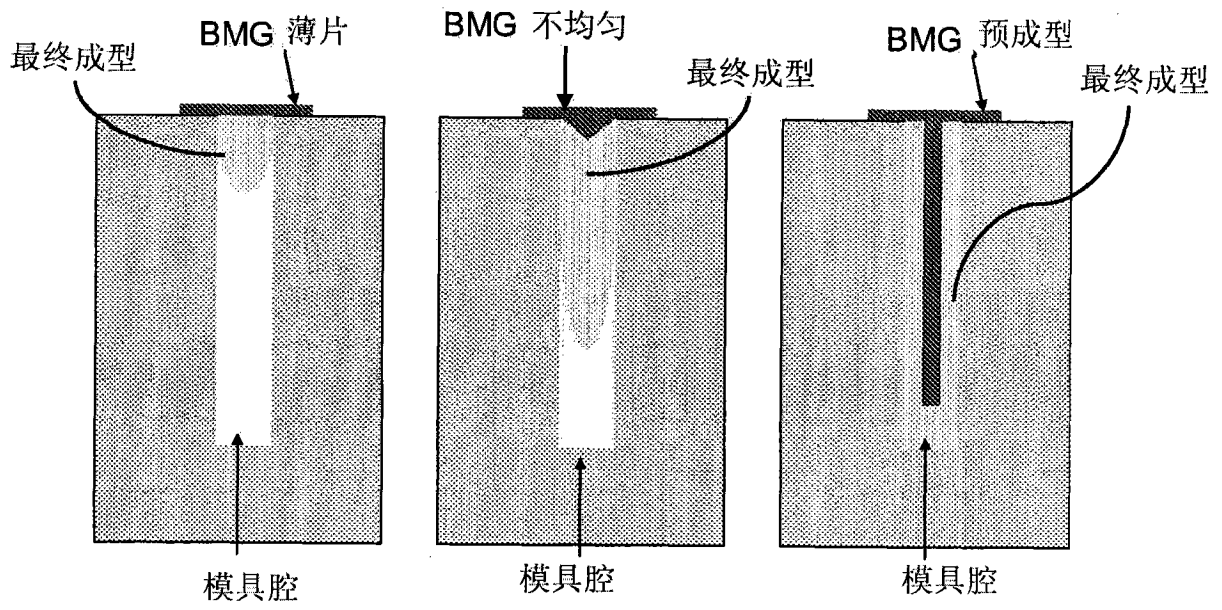


图 7

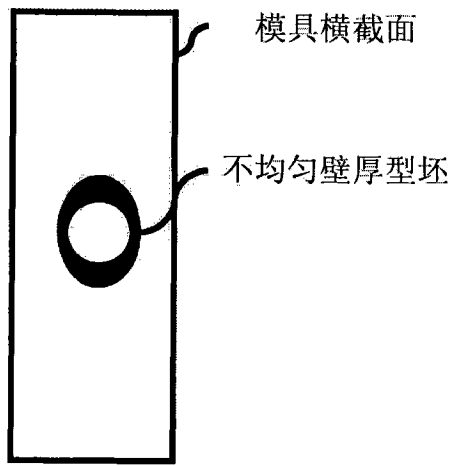


图 8a

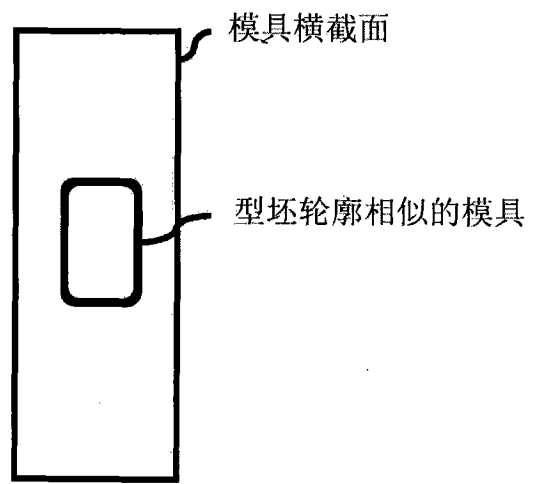


图 8b

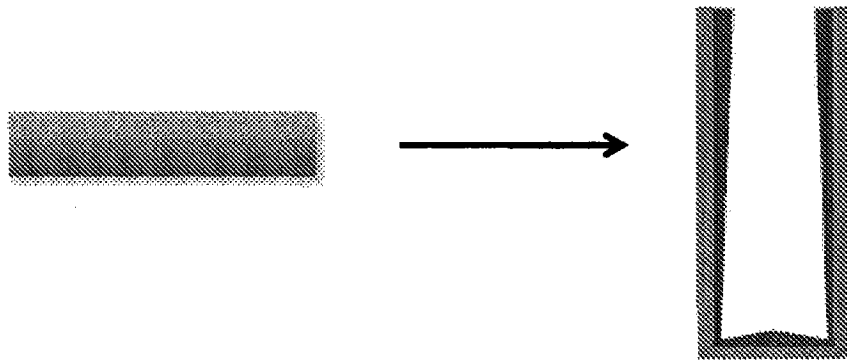


图 9a

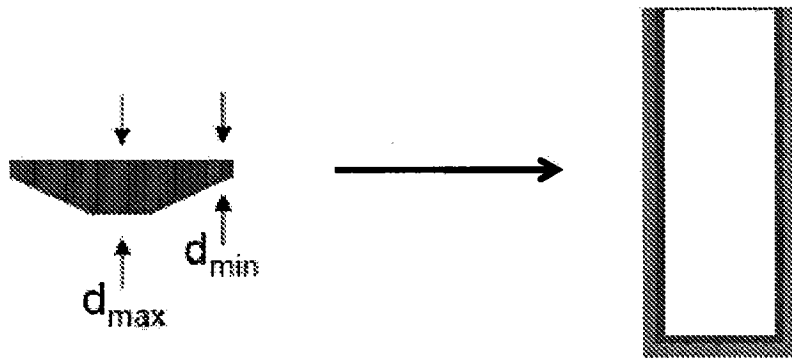


图 9b

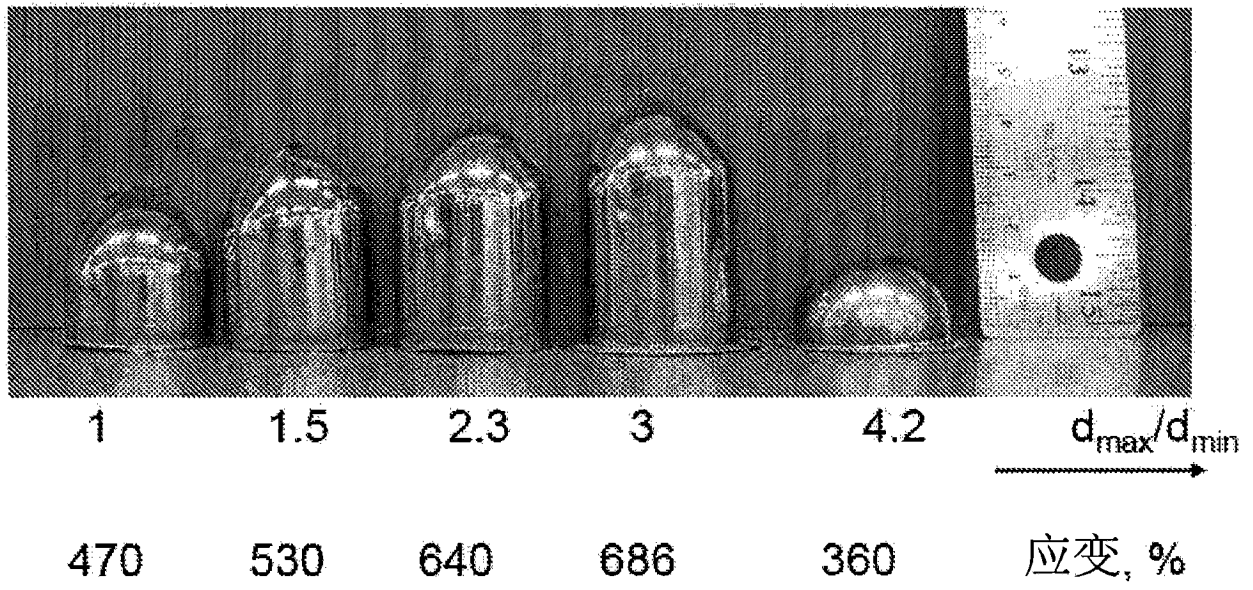
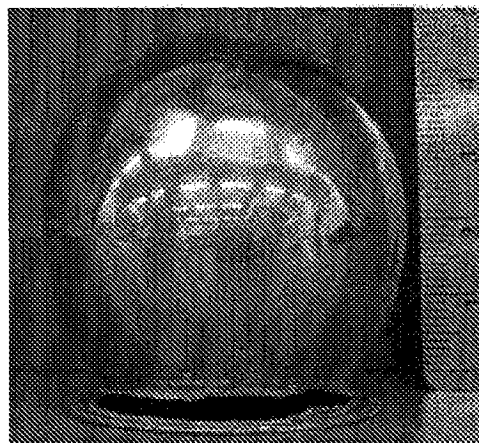


图 9c



自由膨胀
~1000% 应变

图 9d

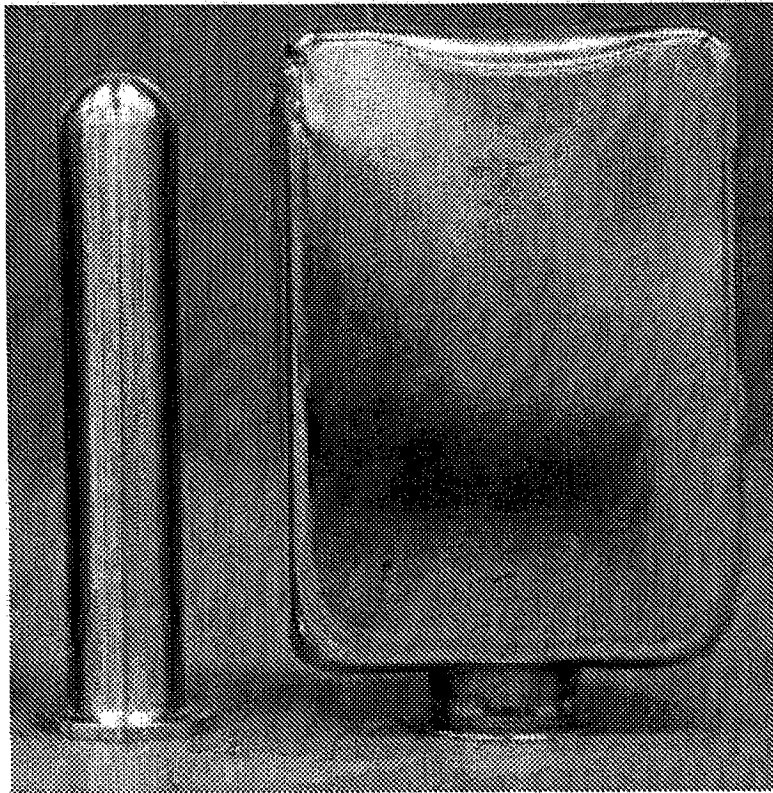


图 10

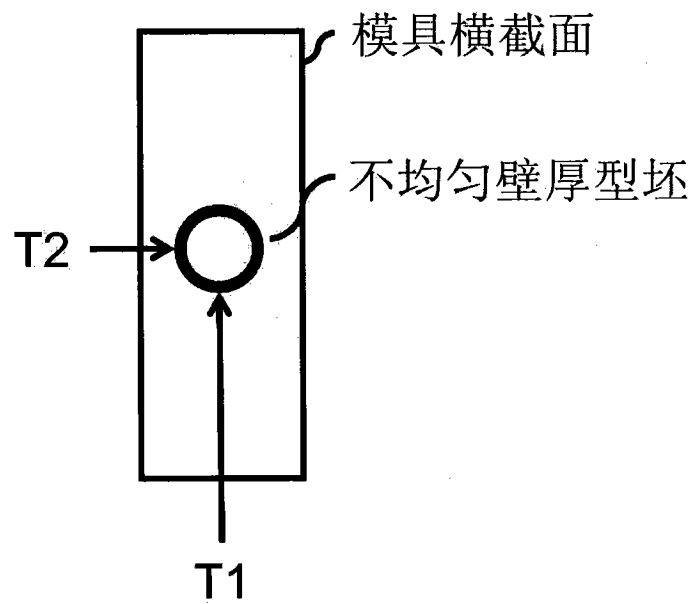


图 11a

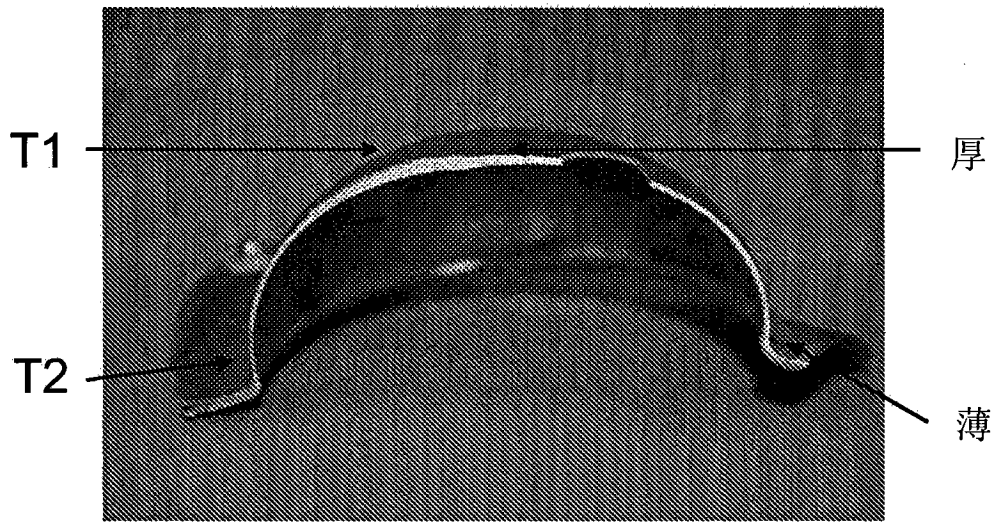


图 11b

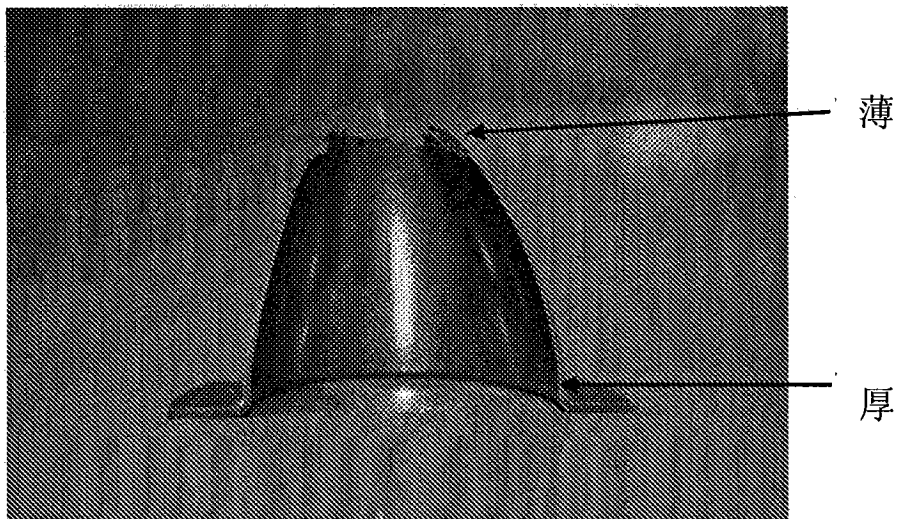


图 11c

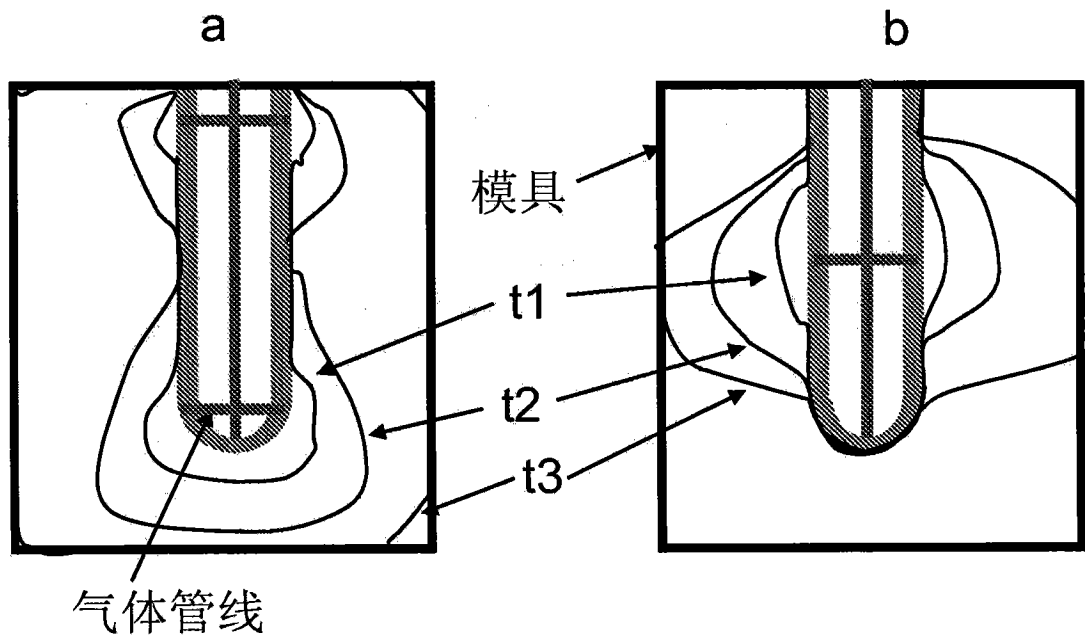


图 12

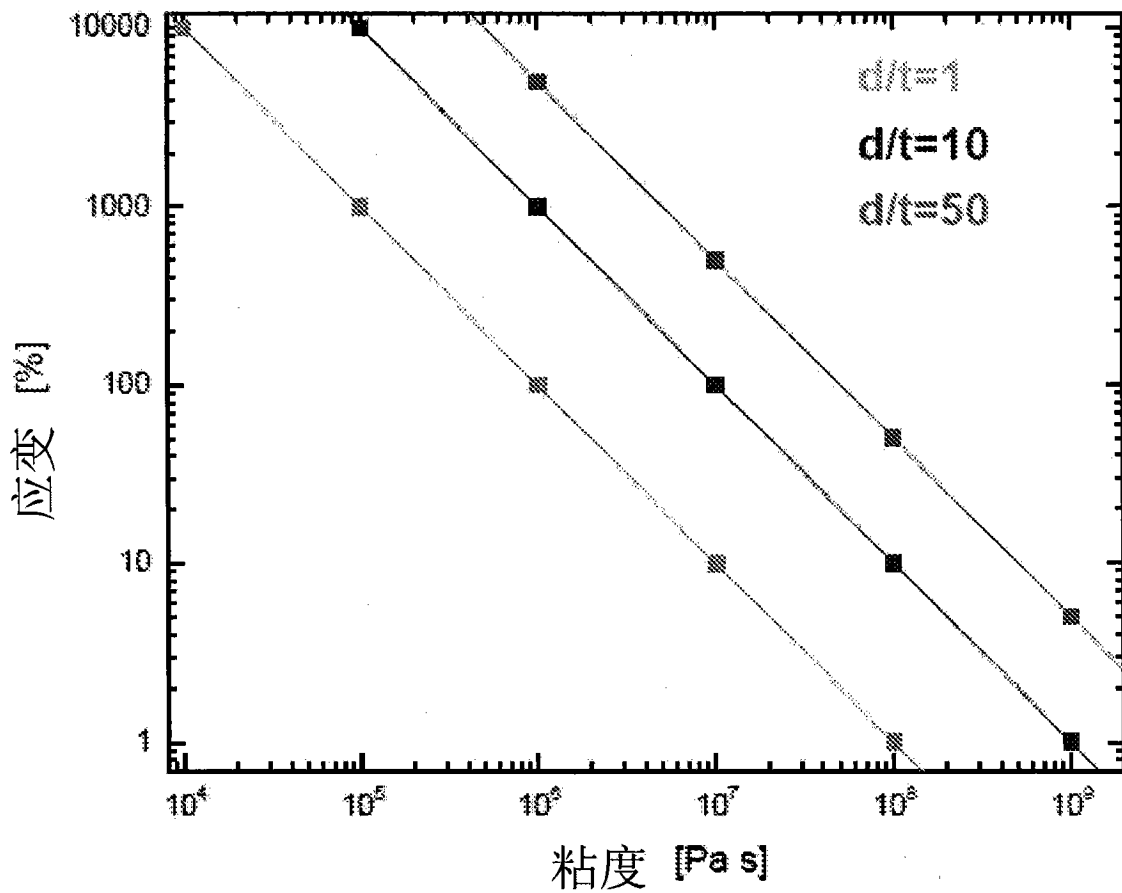


图 13

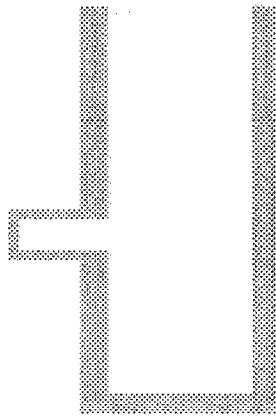


图 14a

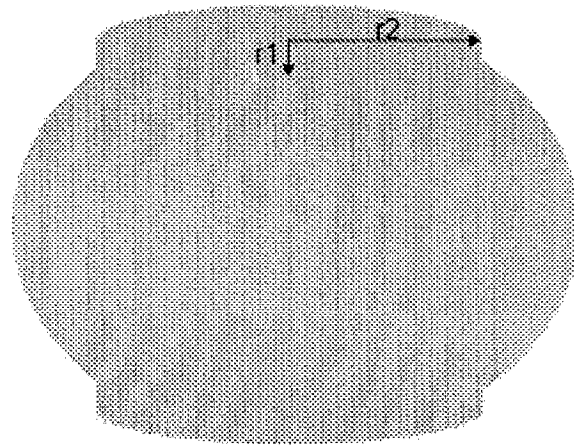


图 14b

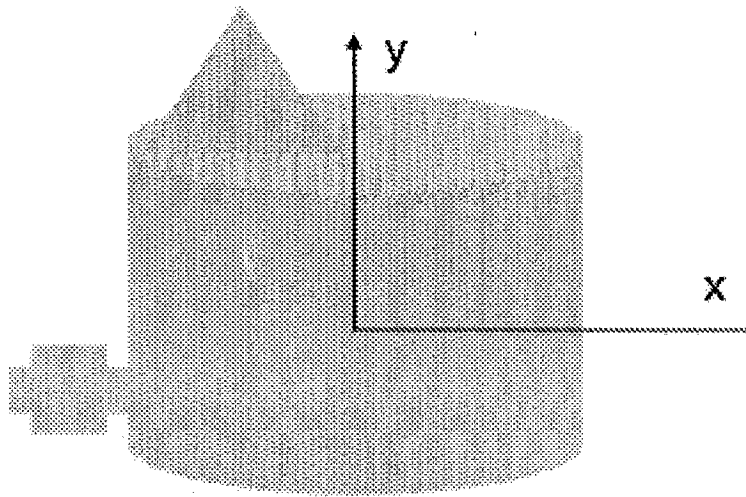


图 14c

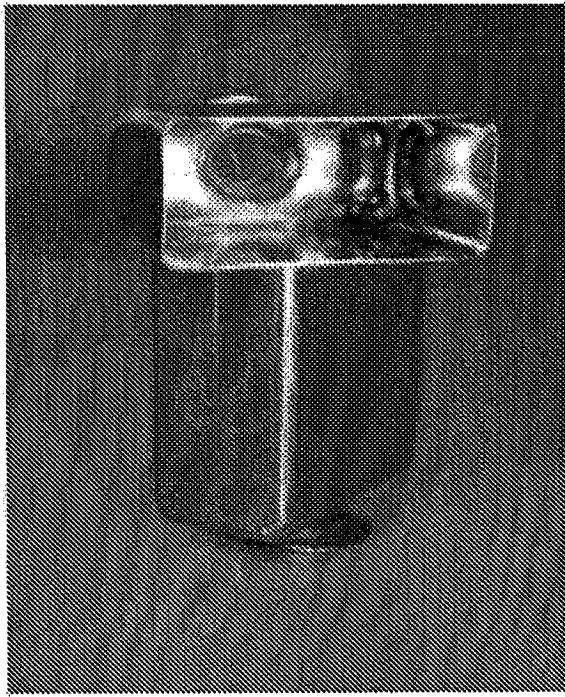


图 15a

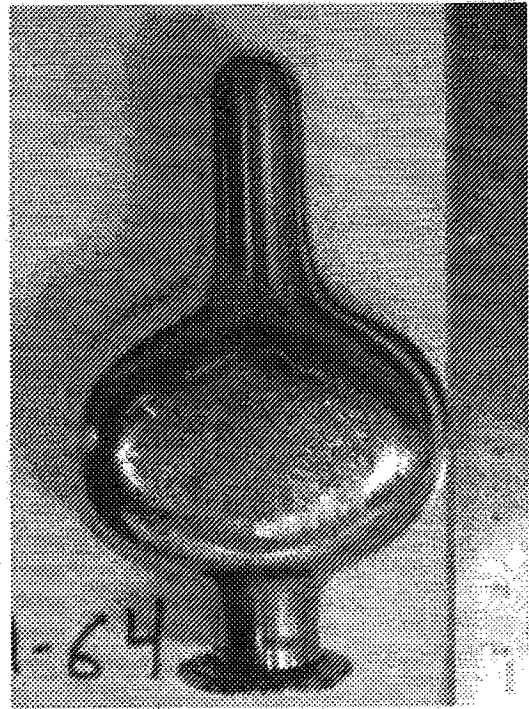


图 15b

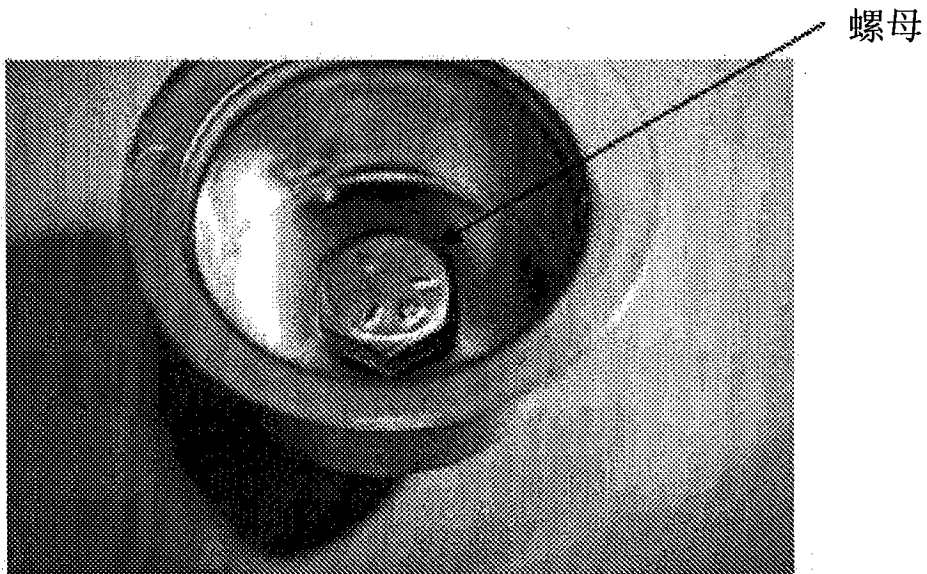


图 16a

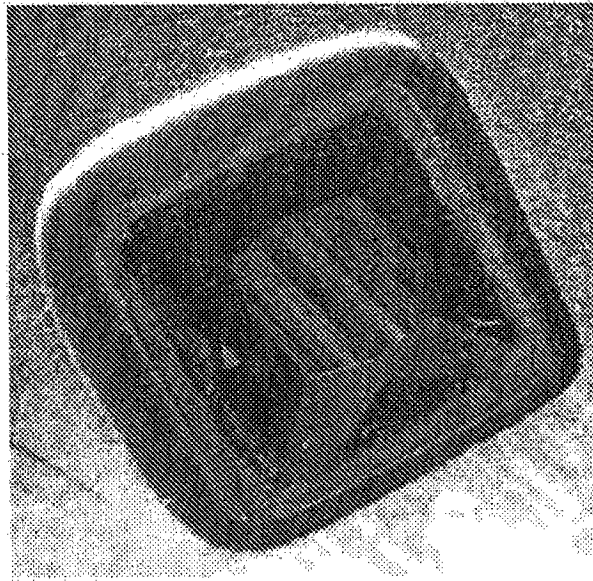
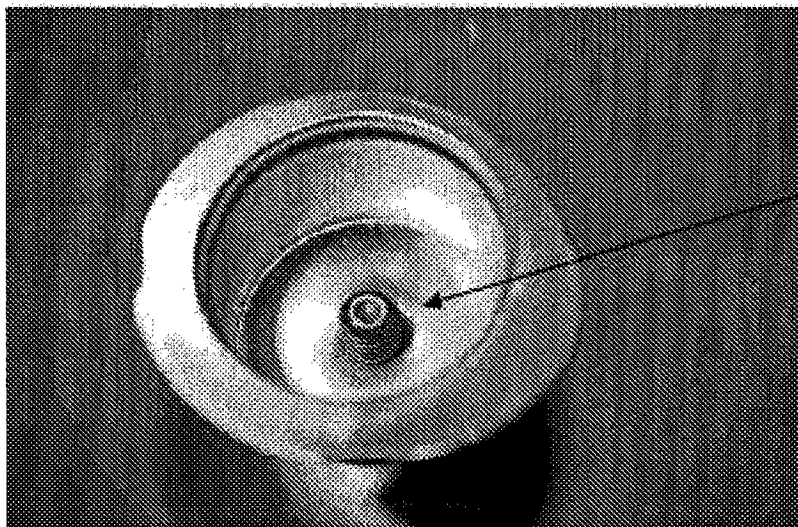


图 16b



形成的螺纹

图 17a

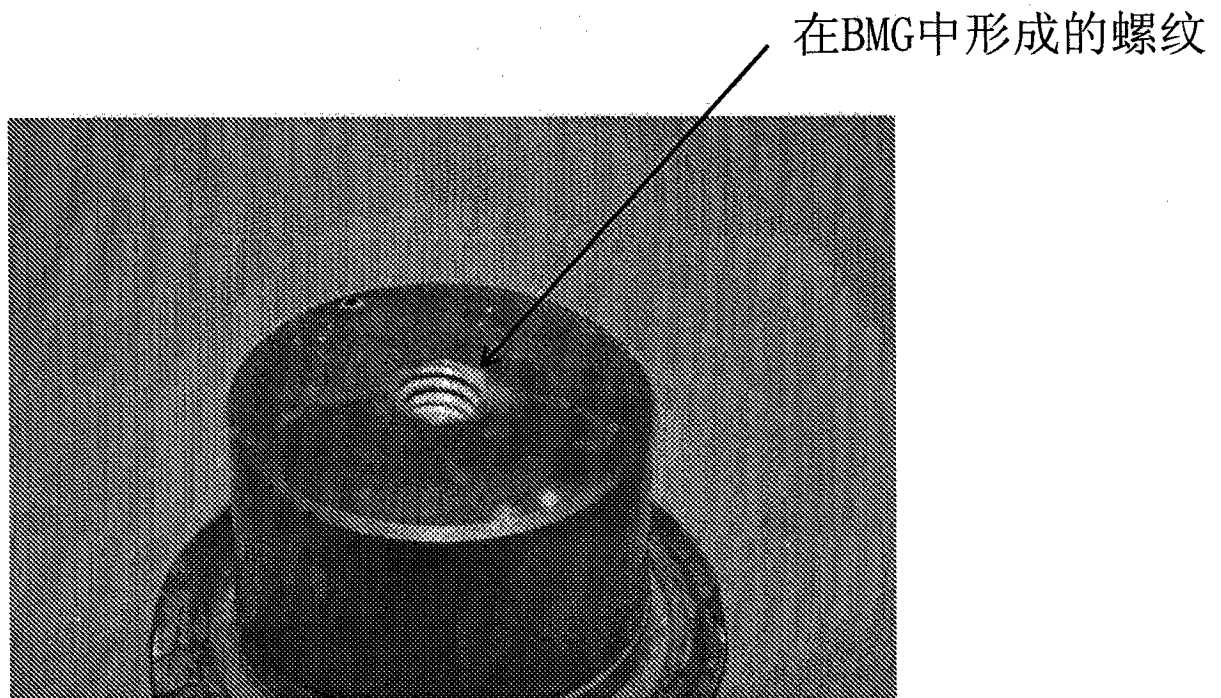


图 17b

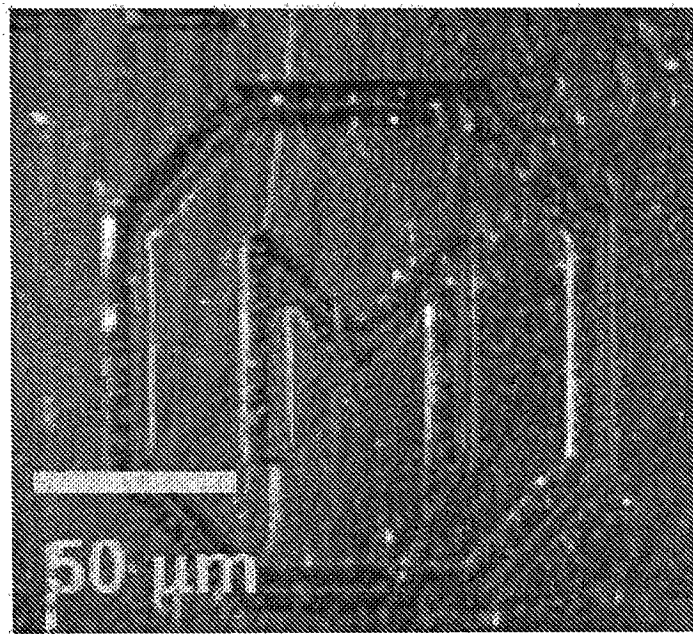


图 18

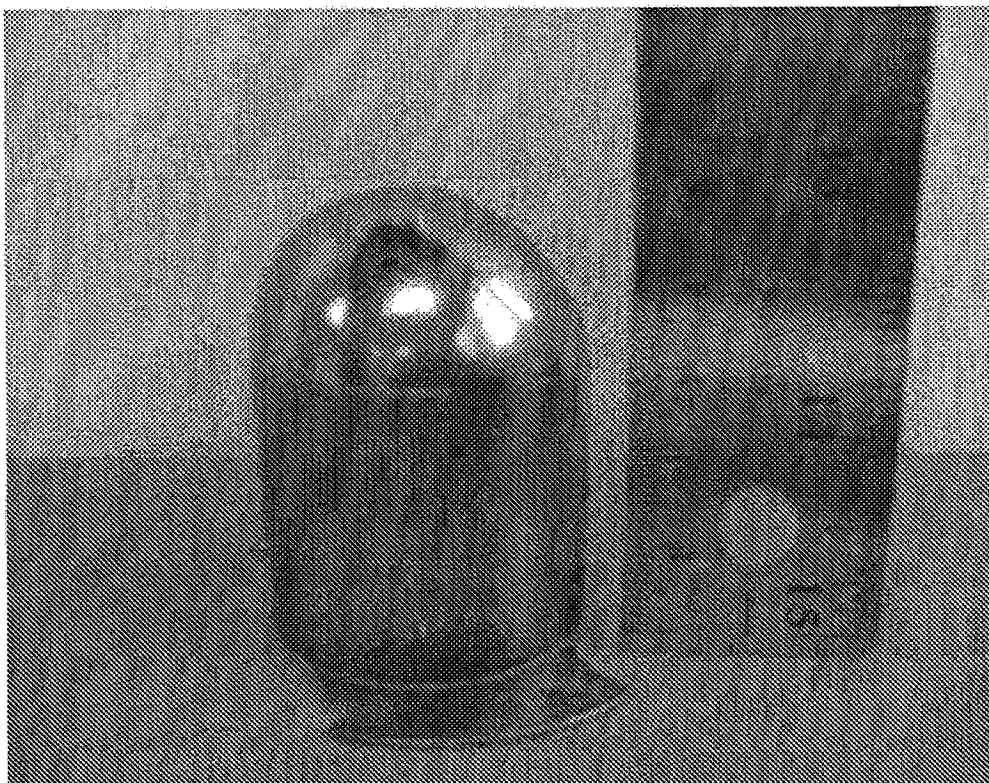


图 19

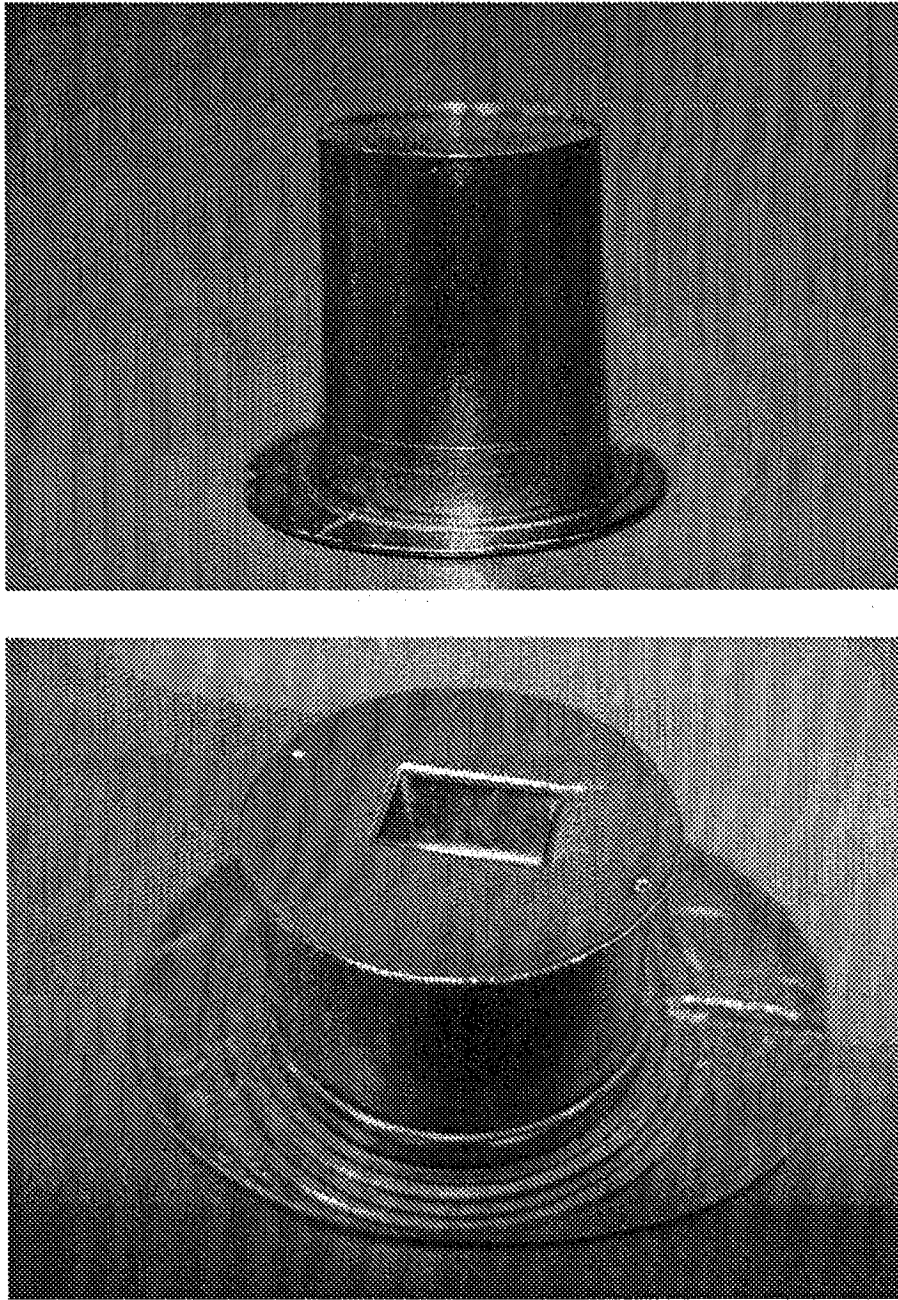


图 20

正面



背面



图 21