

受限于聚甲基丙烯酸甲酯中镓颗粒熔化行为的动态力学分析*

何 豪^{1,2}, 田永涛¹, 苏金瑞¹, 费广涛², 水嘉鹏², 崔 平²

(1 郑州大学物理工程学院, 郑州 450001; 2 中科院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

摘要 通过动态力学分析仪对分散在聚甲基丙烯酸甲酯中不同尺寸的镓颗粒的熔化行为进行了研究, 观察到镓颗粒 4 个固液相变力学损耗峰, 分别对应于镓稳态相(α -Ga) 和 3 个不同亚稳相(β -Ga, γ -Ga 和 δ -Ga), 结果证明不同尺寸颗粒的熔化行为不同。建立了一个唯像模型以解释固-液相变力学损耗峰形成的机理。

关键词 DMA 镓颗粒 熔化 力学损耗

Dynamic Mechanical Analyses of the Melting Behavior of Confined Gallium Particles

HE Hao^{1,2}, TIAN Yongtao¹, SU Jinrui¹, FEI Guangtao², SHUI Jiapeng², CUI Ping²

(1 School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001; 2 Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Gallium particles dispersed in polymethyl methacrylate were prepared by ultrasonic vibration and sedimentation method and the melting behaviors were studied by the dynamic mechanical analyses. It is the first time that four mechanical dissipation peaks, related to phase transitions from solid α -Ga, β -Ga, γ -Ga and δ -Ga phases to liquid are observed, and a phenomenological model is suggested to explain the mechanical dissipation peaks. The relations between the phase structures and size of gallium were also discussed.

Key words dynamic mechanical analyses, gallium, melting, mechanical dissipation

0 前言

熔化是自然界一种非常普遍的现象, 是材料由固态到液态重要的相变过程之一。研究熔化相变过程已很多年, 但仍然没有全面清晰地认识其最本质的机理。近年来的研究表明, 固态晶体的熔化过程始于晶体表面或内部界面处液体的非均匀成核, 即晶体表面或内部界面的存在及数量决定了热力学熔化及其进程^[1, 2]。因此, 分散在连续基体的微、纳米颗粒, 由于受限于基体, 其熔化行为的研究受到了人们的重视并取得重大进展。已报道的研究方法有电镜^[3]法、热分析^[4]法和各种 X 射线技术(如 EXAFS, SEXAD)^[5-7]、动态力学分析(Dynamic mechanical analyses, DMA)^[8-10]等。

DMA 方法是测量材料在振动负荷下的动态模量(E)或力学损耗 $\tan\delta$ (也称为内耗) 与温度关系的动态热机械分析技术。与其它研究熔化的方法相比具有简单易行、操作方便等优点, 最为突出的优势是实现无损测量。最近的研究也表明, DMA 是一种较为新颖、灵敏的固液相变检测手段^[8-10]。

镓的熔点低(29.7666 °C), 易改变其颗粒尺寸, 制备出不同尺寸的颗粒。同时, 镓的固体相结构丰富, 已报道的有 10 余种, 常见的有 4 种正交结构相, 分别为 α 、 β 、 γ 、 δ 相, 其中 α 相为稳定相, 熔点位于 29.9 °C, 其它均为亚稳相, 熔点分别位

于 -16.2 °C、-19.4 °C、-35.6 °C。因此镓是较为理想的研究熔化相变的载体, 有关镓颗粒相变的理论和实验研究已有不少报道^[11-15]。

本实验利用超声波的空化效应, 把镓液滴粉碎并分散在甲基丙烯酸甲酯(MMA) 单体中, 在聚合过程中利用重力作用, 制得颗粒固定于 PMMA 基体中且尺寸呈梯度分布的样品。采用 DMA 方法对不同尺寸的镓颗粒的熔化行为进行了研究, 并给出了一个唯像模型以解释固-液相变力学损耗峰形成的机理。

1 实验

按质量比 1:5 称取一定量的 Ga 和 MMA 单体, 用探头式超声破碎仪超声震荡 10~20min。随着超声震荡的持续进行, 形成的小金属液滴被 MMA 单体包围, 使其没有足够的时间团聚长大, 故能获得不同尺寸的金属液滴。混合物升温到 90 °C, 预聚合, 当聚合度达到约 30% 时可认为预聚合完成。

把含有镓的 PMMA 预聚体注入预先制好的模具中; 该模具要竖立, 以使镓颗粒尺寸呈梯度分布。

先后在 60 °C 和 80 °C 各退火 1h。由于 MMA 到 PMMA 的聚合过程需要一段时间, 静止放置模具和样品, 而金属镓与 MMA 的密度相差很大(略大于 6:1), 因此在这段时间内

* 国家自然科学基金资助项目(50671099; 10374090); 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2008B140011)

何豪: 1977 年生, 博士, 主要研究方向为纳米材料。E-mail: hehao@zzu.edu.cn

Ga 液滴在重力作用下自由沉降形成如图 1 所示的结构。

从模具中分离样品,在超薄切片机(ULTRACUT-E 型)上对其进行切片,采用扫描电镜(JSM-6700F 型)观察镓颗粒的形貌。

2 结果与讨论

2.1 颗粒尺寸与形貌观察

图 1 是含有镓颗粒的 Ga/PMMA 样品示意图。选择块状样品不同部位进行 DMA 测试。样品底部到顶部的距离为 D ,如图 1 所示颗粒沉降通过一定的距离所需时间与颗粒直径的平方成反比。随着 D 的增加,大颗粒数量逐渐减少,中等颗粒的数量先增加后减少,小颗粒数量的分布与中颗粒的相似,只是其颗粒数目峰值出现的位置更远离底部。因此,取样品的不同部位即可获得不同尺寸的镓颗粒。镓颗粒形貌的 SEM 照片如图 2 所示。

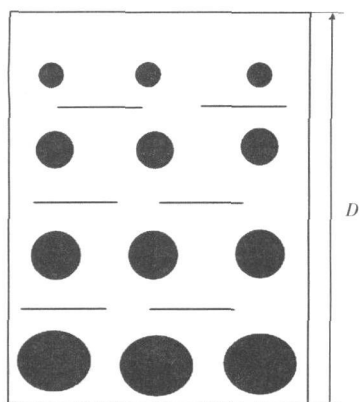


图 1 含有镓颗粒的 Ga/PMMA 样品的示意图

Fig. 1 The schematic diagram of Ga particles in PMMA

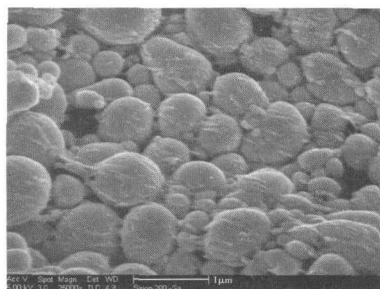


图 2 PMMA 中镓颗粒的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Ga particles in PMMA

从图 2 中可以看到,镓颗粒基本上呈球状且被高分子材料所包裹,其尺寸为几十纳米到几微米,说明镓颗粒的尺寸分布范围较宽。

2.2 DMA 结果

在美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris Diamond DMA 上进行 DMA 测试。具体实验过程:在弯曲模式下,首先将样品用液氮降温到 -150°C ,然后以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 50°C ,在升温过程中进行 DMA 测量。测试频率为 0.5 Hz 、 1 Hz 、 2 Hz 、 5 Hz 和 10 Hz 。

动态力学性能是指材料在交变应力作用下的力学性能。测试动态力学性能可以同时得到材料的动态弹性模量和力学损耗数据,使用动态力学方法可以由一个单独的实验完整地反映样品从低温到高温力学性能变化的全过程。在 DMA 测量中, $E_1(\omega)$ 是储能模量, $E_2(\omega)$ 是损耗模量,其比值表征样品在交变应力作用下能量的损耗,称作损耗角正切,如式(1)所示。

$$\theta^{-1} = \tan\delta = \frac{E_2(\omega)}{E_1(\omega)} \quad (1)$$

在 DMA 测量中,力学衰减(或损耗因子) $\tan\delta$ 是由材料内各种原子和分子运动引起的。作为对比,用同样的实验步骤制备纯 PMMA,并在相同条件下对其储能模量和对应的损耗角正切进行 DMA 测量,如图 3 所示。图 3(a)中 $\tan\delta = E_2/E_1$ 为力学损耗值;图 3(b)中 E_1 为存储模量。测量频率依次为 $f = 0.5\text{ Hz}$ 、 1 Hz 、 2 Hz 、 5 Hz 和 10 Hz ,升温速率为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

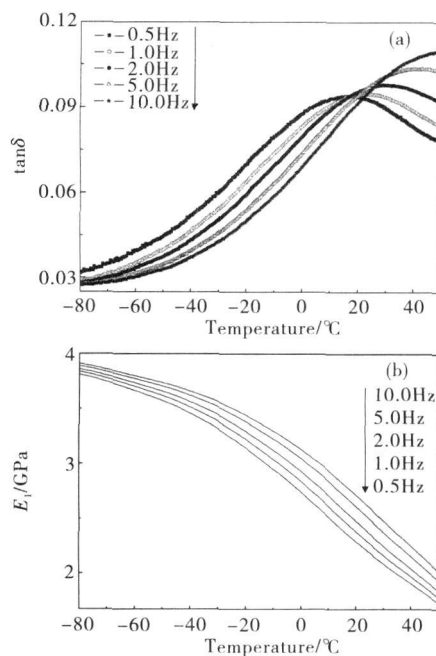


图 3 纯 PMMA 体系的升温 DMA 测试曲线

Fig. 3 DMA of pure PMMA during heating measurement

Ga/PMMA 体系样品需把大块样品从底部开始依次切割成厚约 2 mm 的条状小样品(标号依次为(a)、(b)、(c)、(d))用于 DMA 测试,其在与图 3 相同频率下测量的结果如图 4、图 5 所示,样品所取位置 D 为 $0\sim 2\text{ mm}$ (a)、 $5\sim 6\text{ mm}$ (b)、 $9\sim 10\text{ mm}$ (c)、 $23\sim 24\text{ mm}$ (d)。图 6 为 Ga/PMMA 体系的升温 DSC 曲线,升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,出现的 4 个 Ga 峰,分别与稳定相 $\alpha\text{-Ga}$ (30°C) 和亚稳相 $\beta\text{-Ga}$ (-16°C)、 $\delta\text{-Ga}$ (-19°C)、 $\gamma\text{-Ga}$ (-36°C) 的熔点温度接近,样品位置 $D = 10\text{ mm}$ 。

2.3 讨论

复合材料除各组分外,在界面区域的分子运动也对力学衰减 $\tan\delta$ 有贡献,因此, DMA 可以通过检测 PMMA 与镓颗

粒界面的力学衰减来表征两者的界面状况,从而表征镓颗粒的熔化行为。

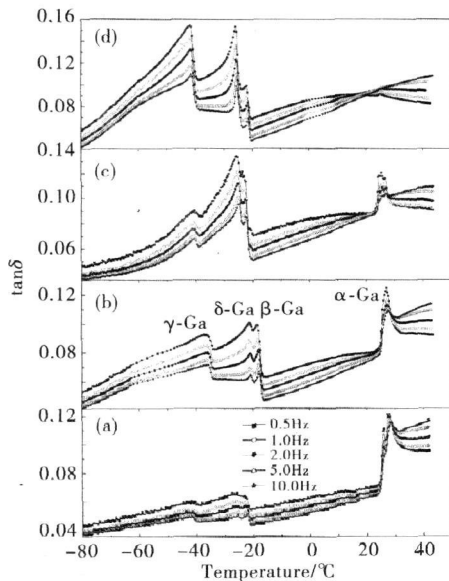


图 4 Ga/PMMA 体系力学损耗值的升温 DMA 曲线图

Fig. 4 DMA of tanδ of Ga-PMMA during heating measurement

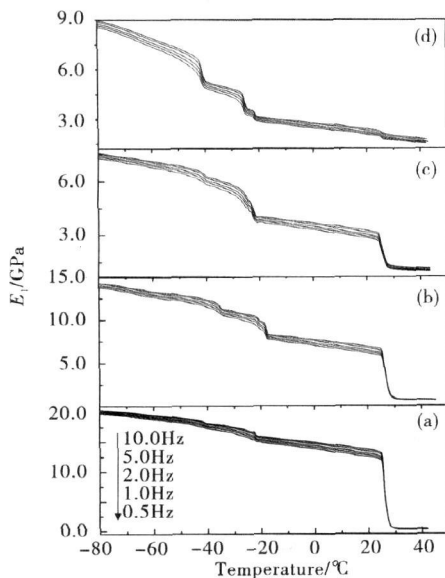


图 5 Ga/PMMA 体系存储模量的升温 DMA 曲线图

Fig. 5 DMA of E1 of Ga-PMMA during heating measurement

对比图 3 和图 4、图 5, 纯 PMMA 的力学损耗曲线只在 20℃左右有一个非常明显的宽玻璃化转变峰, 而图 4 中每条曲线都出现 4 个力学损耗峰, 且每个峰位对应温度点的模量 (见图 5) 都有非常明显的下降。说明 4 个峰是由镓造成的, 其峰位基本对应于已报道镓的 4 个相^[11]: 稳定相 α-Ga、亚稳相 β-Ga、δ-Ga、γ-Ga 的熔点温度。如图 6 所示, 4 个峰为 4 个不同相的镓熔化所致。图 4 中 (a)、(b)、(c)、(d) 样品的成分、实验条件均相同, 不同的只是所取样品的位。样品位置的改变对应于内部镓颗粒尺寸的改变, 即从底部到顶部颗粒尺

寸逐步减小。由图 4 中样品 (a) 所对应曲线可知, PMMA 中的 Ga 颗粒基本以稳定相 α-Ga 存在, 说明这种稳态相结构的镓容易在颗粒尺寸较大的情况下出现。随着颗粒尺寸逐渐减小, 在图 4 (b)、(c)、(d) 样品所对应的曲线上表现为 α-Ga 峰的逐渐降低直至消失, 与此同时 β-Ga、δ-Ga 对应的峰表现为先增高后降低, γ-Ga 所对应的峰则逐渐增高。这证明随着尺寸的逐渐减小, Ga 颗粒更容易形成亚稳态相结构, 与之前报道的研究结果完全一致^[11]。

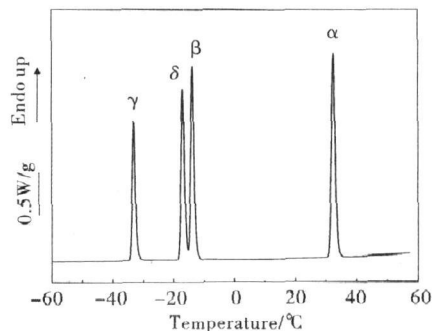


图 6 Ga-PMMA 体系的升温 DSC 曲线图

Fig. 6 Heating measurement DSC trace of Ga-PMMA

图 4 中峰高随频率的增大而降低, 峰位没有移动, 且不同的峰位对应镓不同相的相变点, 符合经典一级相变力学损耗(内耗)峰的特征, 故这 4 个峰是镓的固-液相变峰。图 4 中曲线右半部分较宽且缓慢上升的峰对应于 PMMA 的玻璃化转变峰。

图 4 中 30℃处的 α-Ga 力学损耗峰的峰型是基本对称的。熔化的起始显得很突然, 过程也较陡峭, 峰形较尖锐。力学损耗值在该过程中急剧增大, 在达到最大值后迅速降低, 说明大尺寸颗粒的熔化过程急速而又短暂, 这种熔化现象与块体材料的熔化特征较相符。另外 3 个力学损耗峰有一个共同的显著特点: 峰形不对称。升温过程中, 在达到完全熔化之前力学损耗值逐渐增加, 这段时间力学损耗值的主要贡献来自于固态镓颗粒及其与 PMMA 的叠加作用, 在曲线上表现为较缓慢地上升。在达到每个相的熔点时, 其力学损耗达到峰值; 之后, 相应的模量、力学损耗值都急剧降低, 从而使损耗峰失去对称性。该过程可能与颗粒的表面熔化有关。镓颗粒的各个相分别在各自的熔点附近完成熔化转变为液体, 液滴对外界施加的应力不能及时响应, 故模量和力学损耗值均急剧降低。前期的结果表明, 当颗粒尺寸的平均值不小于 0.8μm 时, 颗粒形成稳态 α-Ga 相结构的几率大; Ga 颗粒小于 0.8μm 时较容易形成亚稳相, 如 β-Ga、δ-Ga、γ-Ga^[6]。结合图 4 的力学损耗曲线可以得出, 稳态相 α-Ga 和亚稳相 β-Ga、δ-Ga、γ-Ga 颗粒的熔化行为明显不同, 说明不同尺寸颗粒的熔化行为不同。

2.4 唯像模型

结合图 4 中相变峰的特点和 Ga/PMMA 体系的结构特点, 力学损耗固-液相变峰图谱可用图 7 表示。图 7 中 A-B-C 为老相的力学损耗曲线; E-F-G 为新相的力学损耗曲线; A-B-D-F-G 是相变过程产生的力学损耗峰。

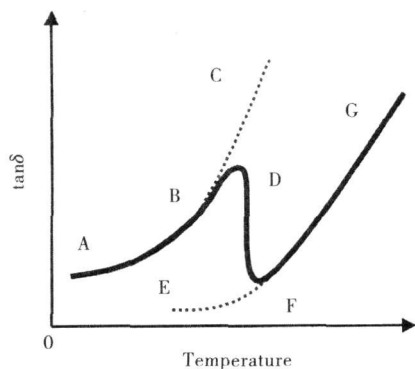


图7 力学损耗相变峰图示意图

Fig. 7 A sketch map of the mechanical dissipation peak of the phase transition

从图7中可以看出,当相转变量为0(即相变还未发生)时,新老相界面数也为0,体系总的力学损耗值仅包括老相和背底两者的贡献(如图7中A-B-C段),此时没有出现力学损耗峰。随着温度的升高,相转变量也随相变过程的进行而增加,产生的新相增加,老相减少。新相对体系力学损耗值的贡献不断增加,老相的贡献则不断减少,同时,新老相界面的贡献也逐渐增加,直至相变全部完成。该过程即为固-液相变力学损耗峰产生的原因^[7],对应于图7中B-D-F段曲线。相变完成后,固相消失,液体对外加应力的响应远远滞后,在力学损耗曲线上表现为力学损耗值的急剧降低,对应于图7中D-F段。F-G段是新相和背底的力学损耗。在Ga/PMMA体系中温度远低于Ga颗粒各个相的熔点时,体系的力学损耗值为固体Ga颗粒(老相)和PMMA(背底)两者的叠加。温度到达某一个相的熔点之前,部分Ga颗粒开始熔化,此时相转变量开始有贡献,直至达到最大值,在力学损耗曲线上表现为每个相的固-液相变力学损耗峰先缓慢升高至最大值,然后急剧降低。对于Ga的稳定相与亚稳定相熔化峰形状的不同也易理解,亚稳相的颗粒尺寸分布在一个范围内,其熔点高低不太一致;颗粒尺寸较小时,比表面积大,颗粒表面熔化所起的作用大。表面熔化通常始于稍低于熔点的温度,导致相转变量起作用的起始点比熔点低,时间相对较长,力学损耗峰的上升较为缓慢,然后急剧降低。稳态相镓颗粒尺寸很大时,一方面颗粒表面熔化所起的作用小,熔化开始后,颗粒表面液体微区的数目大幅增加,固-液界面数目也随之大幅增加,此时,固-液界面的贡献将起到重要的作用。另一方面大尺寸镓颗粒的熔点相对较一致,相转变量起作用的时间相对较短,所以在力学损耗峰上表现为熔化开始急剧上升,熔化结束急剧下降,力学损耗峰尖锐但相对较对称。镓颗粒的相变过程较为复杂,还需进一步研究更深层次的相变机理。

3 结论

通过动态力学热分析仪并结合差示扫描量热仪对采用沉降法制备的分散在聚甲基丙烯酸甲酯中的不同尺寸的镓颗粒熔化行为进行了研究,观察到镓稳定相和3个不同亚稳

相的力学损耗峰,指出不同尺寸颗粒的熔化行为不同,给出了一个解释力学损耗峰形成机理的模型。

参考文献

- 1 Cahn R W. Melting and the surface[J]. Nature, 1986, 323: 668
- 2 Lu K(卢柯), et al. Melting and superheating of crystals(晶体的熔化和过热)[J]. Chinese J Mater Res(材料研究学报), 1997, 11(6): 658
- 3 Lereah Y, et al. Time-resolved electron microscopy studies of the structure of nanoparticles and their melting[J]. Philosophical Magazine B, 2001, 81(11): 1801
- 4 Rosner H, et al. The impact of particle morphology on the melting characteristics of matrix-embedded Pb nanocrystals[J]. Philosophical Magazine Lett, 2003, 83(13): 511
- 5 Cicco A D. Phase transitions in confined gallium droplets[J]. Phys Rev Lett, 1998, 81(14): 2942
- 6 Cicco A D, Fusari S, Stizza S. Phase transitions and undercooling in confined gallium[J]. Philosophical Magazine B, 1999, 79(11): 2113
- 7 Cicco A D, et al. Is there icosahedral ordering in liquid and undercooled metals[J]. Phys Rev Lett, 2003, 91(13): 135505
- 8 Chen X M, et al. Surface melting of nanometer-sized Pb particles embedded in an Al matrix studied by internal friction technique[J]. J Phys: Condensd Matter, 2006, 18(30): 7013
- 9 Chen X M, Fei G T, Cui P. Size-dependent melting behaviour of nanometer-sized Pb particles studied by dynamic mechanical analysis[J]. Chinese Phys Lett, 2006, 23(6): 1548
- 10 Chen X M, et al. Internal friction associated with the melting of Pb nanoparticles in an Al matrix[J]. Phys Lett A, 2007, 303(1-2): 150
- 11 Bosio L, Windsor C G. Observation of a metastability limit in liquid gallium[J]. Phys Rev Lett, 1975, 35(24): 1652
- 12 Teske D, Drumheller J E. Phases of gallium nucleated by small particles[J]. J Phys: Condensd Matter, 1999, 11(25): 4935
- 13 Gong X G, et al. Alpha-gallium-a metallic molecular-crystal[J]. Phys Rev B, 1991, 43(17): 14277
- 14 Gong X G, et al. Structure of small gallium clusters[J]. Phys Lett A, 1992, 166(5-6): 369
- 15 Gong X G, et al. Coexistence of monatomic and diatomic molecular fluid character in liquid gallium[J]. Europhys Lett, 1993, 21(4): 469
- 16 He H, et al. Relation between size and phase structure of gallium: Differential scanning calorimeter experiments[J]. Phys Rev B, 2005, 72(7): 073310
- 17 Yang K W, et al. Crystallization study of amorphous Pd₄₅Ni₁₀Cu₂₇P₂₀ alloy by internal friction measurement[J]. Phys Status Solidi, 2007, 204(10): 3297

(责任编辑 原野)