



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110592500 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201910969209.1

(22)申请日 2019.10.12

(71)申请人 东莞宜安新材料研究院有限公司  
地址 523660 广东省东莞市清溪镇浮岗村  
厂房1一层二层

(72)发明人 张小玉 胡小垒 张涛

(74)专利代理机构 深圳叁众知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44434

代理人 张娜

(51) Int. Cl.

C22C 45/10(2006.01)

C22C 1/00(2006.01)

B22D 7/00(2006.01)

B22D 17/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图7页

## (54)发明名称

一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料及其制备方法

## (57)摘要

本发明公开了一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料，化学式为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ ，包括如下具体步骤：A、配料：按照 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 的组成及原子百分比，分别称取Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料；B、母合金熔炼：采用真空电弧炉水冷铜坩埚熔炼法，将上步金属原料熔炼成均匀的母合金铸锭；C、材料成型：采用真空压铸金属模具成型快速冷却法，将上步母合金铸锭制成本锆基非晶合金复合材料的铸件。解决了现有锆基非晶合金室温塑性差和原材料成本高的问题，制备出低成本高强度室温塑性的锆基非晶合金复合材料，并且实用于工业化生产。

按照化学式  $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$  的合金成分称取含有 Zr、Cu、Al、Nb、Ni、Be 的工业纯金属原料。

将金属原料置于真空电弧熔炼炉中进行熔炼，先得到 Nb-Ni 二元中间合金锭，再得到母合金铸锭。

将母合金铸锭放入真空压铸机中，利用金属模具成型快速冷却，得到锆基非晶合金复合材料的铸件。

1. 一种低成本高强塑性锆基非晶合金复合材料,其特征在于,该材料的化学式为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 。

2. 一种根据权利要求1所述的低成本高强塑性锆基非晶合金复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下具体步骤:

A、配料:按照 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 的组成及原子百分比,分别称取Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料;

B、母合金熔炼:采用真空电弧炉水冷铜坩埚熔炼法,将上步金属原料熔炼成均匀的母合金铸锭;

C、材料成型:采用真空压铸金属模具成型快速冷却法,将上步母合金铸锭制成本锆基非晶合金复合材料的铸件。

3. 根据权利要求2所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,步骤A中,所述的Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料的纯度为工业纯度。

4. 根据权利要求3所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,Zr金属原料中Zr与Hf的总质量百分比大于99%。

5. 根据权利要求3所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料的纯度均大于99.5%。

6. 根据权利要求2所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,步骤A中,所述的Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料先用粗砂纸打磨除去表面氧化膜,然后用丙酮和工业酒精进行超声波清洗,最后用吹风机烘干备用。

7. 根据权利要求2所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤B包括如下操作:

B1、将金属原料放入水冷铜坩埚熔炼炉内,抽真空至 $5-6 \times 10^{-3} Pa$ ,并向炉内充入0.1-0.3MPa高纯氩气保护气体;

B2、将Ti金属原料熔化,进一步降低熔炼炉工作腔中氧的分压;

B3、将Nb和Ni金属原料先熔炼,得到混合均匀的Nb-Ni二元中间合金锭;

B4、将上述中间合金锭与其它Ti、Cu、Be金属原料共熔炼,得到化学成分均匀的母合金铸锭。

8. 根据权利要求7所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,步骤B3和B4中,所述先熔炼的次数 $\geq 4$ 次,所述共熔炼的次数 $\geq 4$ 次,且每次熔炼时间为1-3min、熔炼电流为200-300A。

9. 根据权利要求2所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤C包括如下操作:

C1、将母合金铸锭压碎成小块合金,放置于真空压铸机的石英坩埚中,并抽真空至100Pa;

C2、将小块合金熔炼至完全熔化;

C3、将熔体倒入金属模具中,快速压铸冷却成型,制得锆基非晶复合材料的铸件。

10. 根据权利要求9所述的一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备方法,其特征在于,步骤C2中,所述熔炼的温度高于合金熔点 $50-200^{\circ}C$ ,熔炼时间为20-40s。

## 一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种非晶复合材料及其制备方法,尤其涉及一种低成本高强度室温塑性锆基非晶合金复合材料及其制备方法,属于非晶合金复合材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 目前,块体非晶合金因其独特的微观结构具有晶态合金(传统金属)所无法比拟的优异性能,如高强度、高硬度、高弹性、高断裂韧性以及优异的耐腐蚀、耐磨损性,在消费类电子产品、体育器材、医疗器械、军事工业、航空航天以及汽车行业等领域都有巨大的应用价值与前景。然而,大多数块体非晶合金在室温承载变形过程中,形成高度局域化的剪切带,进一步变形将导致剪切带软化,最终在软化的剪切面上发生断裂,导致产生无宏观塑性变形的灾难性脆性断裂,严重制约块体非晶合金作为工程材料的应用。

[0003] 为改善块体非晶合金塑性差的这一难题,国内外研究人员在非晶合金基体中引入第二相来制备出非晶合金复合材料。通过第二相与剪切带的交互作用,阻止剪切带的过度扩展,并诱导多重剪切带的形成,从而来提高材料的室温塑性。根据引入第二相的方式,非晶复合材料的制备方法大体上可分为两类:外加复合和原位析出。目前,在所有开发的非晶复合材料中,通过熔体冷却期间原位析出增塑相的方法最具有发展前景。

[0004] 通常,内生晶体增塑的非晶合金复合材料都是通过铜模吸铸的方法制得,晶体相在非晶基体上分布不均匀,且不利于材料制备的工业化。在以往的锆基非晶合金复合材料制备过程中,大都采用高纯度的金属原材料,价格比较昂贵,原材料成本较高,严重影响工业应用的研究与发展,阻碍工业实际应用。因此,开发出一种低成本、适用工业化实际生产的高强度塑性锆基非晶复合材料具有重要的现实意义。

### 发明内容

[0005] 针对上述现存的技术问题,本发明提供一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料及其制备方法,通过适当的成分设计,以常见工业金属原材料为组元,以解决现有锆基非晶合金室温塑性差和原材料成本高的问题,同时,制备出低成本高强度室温塑性并且实用于工业化生产的锆基非晶合金复合材料,以此来拓展工程材料领域的应用。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供一种低成本高强塑性锆基非晶复合材料,该材料的化学式为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 。

[0007] 上述配方合金的材料不需要压铸过程中苛刻的高真空度等工艺条件,且在不选择高纯原材料的条件下,也具有锆基非晶复合材料的形成能力。

[0008] 本发明还提供上述一种低成本高强塑性锆基非晶合金复合材料的制备方法,包括如下具体步骤:

[0009] A、配料:按照 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 的组成及原子百分比,分别称取Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料。

[0010] 进一步,所述的Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料的纯度为工业纯度。其中,Zr金属原

料中Zr与Hf的总质量百分比大于99%；Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料的纯度均大于99.5%，大大降低合金的原材料成本。

[0011] 进一步，所述的Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料先用粗砂纸打磨除去表面氧化膜，然后用丙酮和工业酒精进行超声波清洗，最后用吹风机烘干备用。

[0012] B、母合金熔炼：采用真空电弧炉水冷铜坩埚熔炼法，将上步金属原料熔炼成均匀的母合金铸锭。

[0013] 进一步，所述的步骤B包括如下操作：

[0014] B1、将金属原料放入水冷铜坩埚熔炼炉内，抽真空至 $5-6 \times 10^{-3}$ Pa，并向炉内充入0.1-0.3MPa高纯氩气保护气体。

[0015] B2、将Ti金属原料熔化，进一步降低熔炼炉工作腔中氧的分压。

[0016] B3、将Nb和Ni金属原料先熔炼，得到混合均匀的Nb-Ni二元中间合金锭。

[0017] 更进一步，所述先熔炼的次数 $\geq 4$ 次，且每次熔炼时间为1-3min、熔炼电流为200-300A，以保证中间合金锭的化学成分的均匀性。

[0018] B4、将上述中间合金锭与其它Ti、Cu、Be金属原料共熔炼，得到化学成分均匀的母合金铸锭。

[0019] 更进一步，所述共熔炼的次数 $\geq 4$ 次，且每次熔炼时间为1-3min、熔炼电流为200-300A，以保证母合金铸锭的化学成分的均匀性。

[0020] C、材料成型：采用真空压铸金属模具成型快速冷却法，将上步母合金铸锭制成本锆基非晶合金复合材料的铸件。

[0021] 进一步，所述的步骤C包括如下操作：

[0022] C1、将母合金铸锭压碎成小块合金，放置于真空压铸机的石英坩埚中，并抽真空至100Pa。

[0023] C2、将小块合金熔炼至完全熔化。

[0024] 更进一步，所述熔炼的温度为高于合金熔点50-200℃，熔炼时间为20-40s。

[0025] C3、将熔体倒入金属模具中，快速压铸冷却成型，制得锆基非晶复合材料的铸件。

[0026] 上述制备过程中，母合金熔炼主要分为两步，先熔炼Nb和Ni两种高熔点难熔金属，得到混合均匀的Nb-Ni二元中间合金锭；然后将Nb-Ni二元中间合金锭和其它剩余金属混合物一起熔炼，熔炼完成后冷却至室温，即可得到化学成分均匀的母合金铸锭。

[0027] 此外，压铸成型时，本发明采用的真空精密压铸模具成型，工业化生产非晶合金常用的制备方法，特别适合于制备高精度凹槽薄壁复杂结构非晶制品，尤其是电子产品结构件。由上述方法制备得到的低成本高强塑性锆基非晶复合材料铸件的大小与形状取决于选定的金属模具的大小与形状。如，可以得到长度为100mm、宽度为10mm、厚度为1-3mm的样条铸件。

[0028] 综上，本发明与现有的制备工艺条件相比，具有如下显著优势：

[0029] 1、本发明采用低纯度工业级原材料来制备非晶合金复合材料，大大降低非晶合金复合材料的生产成本，扩大了非晶合金复合材料的实际应用范围；

[0030] 2、本发明制备的低成本高强塑性非晶复合材料具有较高的抗弯强度和良好的塑性变形能力，其抗弯强度在2400MPa以上，塑性变形在0.8%以上；

[0031] 3、本发明的工艺方法和操作简单，重复性好，不需要特殊设备的投入，一般的真空

电弧熔炼炉和真空压铸机即可实现,易于批量工业化生产,具有很好的商用价值和前景。

### 附图说明

- [0032] 图1是本发明低成本高强塑性锆基非晶复合材料的制备流程图;
- [0033] 图2是实施例1-3制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料的XRD图谱;
- [0034] 图3是实施例1-3制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料的DSC曲线;
- [0035] 图4a是实施例1制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料的微观组织;
- [0036] 图4b是实施例2制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料的微观组织;
- [0037] 图4c是实施例3制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料的微观组织;
- [0038] 图5a是实施例1制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料室温弯曲力学测试的测试曲线;
- [0039] 图5b是实施例2制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料室温弯曲力学测试的测试曲线;
- [0040] 图5c是实施例3制得的低成本高强塑性锆基非晶复合材料室温弯曲力学测试的测试曲线。

### 具体实施方式

[0041] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行详细的描述。

[0042] 实施例1:

[0043] 本发明锆基非晶合金复合材料的化学结构式为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ ,制备流程如图1所示:

[0044] (1-1) 配料:要求Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料的纯度均为工业纯度,且各金属原料均需进行前处理,即用粗砂纸打磨除去表面氧化膜,然后用丙酮和工业酒精进行超声波清洗,并用吹风机烘干。将 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 中Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be的原子百分比转化成重量百分比之后进行配料,如按照每个母合金铸锭90g的重量,利用精密电子天平精确称取所需质量的各金属原料。

[0045] (1-2) 母合金熔炼:在高纯氩气保护、Ti净化环境下,采用真空电弧炉水冷铜坩埚熔炼制备母合金铸锭,具体步骤如下:

[0046] 1-2a、将称取好的物料放入水冷铜坩埚熔炼炉内,盖上炉盖抽真空至 $5 \times 10^{-3} Pa$ ,并向炉内充入一定量的高纯氩气(99.999%)作为保护气体。

[0047] 1-2b、将金属Ti熔化,通过金属Ti在高温下强烈的氧化反应来进一步降低工作腔内氧的分压。

[0048] 熔炼采用两步法:1-2c、首先熔炼Nb和Ni两种高熔点难熔金属,反复熔炼4次,每次熔炼时间2min,熔炼电流300A,确保得到混合均匀的Nb-Ni二元中间合金锭;

[0049] 1-2d、然后向Nb-Ni二元中间合金锭加入其它金属原料,再一起进行电弧熔炼,为保证母合金铸锭的化学成分均匀性,要求反复熔炼4次,每次熔炼时间2min,熔炼电流300A,熔炼完成后冷却至室温,得到母合金铸锭。

[0050] (1-3) 材料成型:采用真空压铸模具成型快速冷却方法制备锆基非晶复合材料铸

件,具体步骤为:

[0051] 1-3a、将上述熔炼混合均匀的母合金铸锭压碎成小块合金,将小块合金,如称取重量为168g左右,放置于真空压铸机的石英坩埚中,并抽真空至100Pa。

[0052] 1-3b、加热坩埚中的小块合金至高于合金熔点80℃,熔炼时间为40s,直至合金材料完全熔化。

[0053] 1-3c、将坩埚翻转使熔体倾转倒入金属模具中,快速压铸冷却成型,获得尺寸为100\*10\*1mm的锆基非晶合金复合材料的金属铸件。

[0054] 将上述尺寸为100\*10\*1mm的锆基非晶复合材料金属铸件进行激光粗切等加工处理,并进行后续的金相制作和力学性能测试。该基非晶复合材料的XRD图谱如图2所示,其DSC曲线如图3所示,微观组织如图4a所示,室温弯曲力学测试测试曲线如图5a所示,可知制得的锆基非晶复合材料抗弯强度为2448.8MPa,塑性变形为1.0%。

[0055] 实施例2:

[0056] 本发明锆基非晶合金复合材料的化学结构式为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ ,制备流程如图1所示:

[0057] (2-1) 要求Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料的纯度均为工业纯度,且各金属原料均需进行前处理,即用粗砂纸打磨除去表面氧化膜,然后用丙酮和工业酒精进行超声波清洗,并用吹风机烘干。将 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 中Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be的原子百分比转化成重量百分比之后进行配料,如按照每个母合金铸锭95g的重量,利用精密电子天平精确称取所需质量的各金属原料。

[0058] (2-2) 母合金熔炼:在高纯氩气保护、Ti净化环境下,采用真空电弧炉水冷铜坩埚熔炼制备母合金铸锭,步骤如下:

[0059] 2-2a、将物料放入水冷铜坩埚熔炼炉内,盖上炉盖抽真空至 $5.5 \times 10^{-3}Pa$ ,并向炉内充入一定量的高纯氩气(99.999%)。

[0060] 2-2b、将金属Ti熔化,通过金属Ti在高温下强烈的氧化反应来进一步降低工作腔内氧的分压,然后开始熔炼。

[0061] 熔炼采用两步法:2-2c、首先熔炼Nb和Ni两种高熔点难熔金属,反复熔炼4次以上,每次熔炼时间2.5min,熔炼电流250A,确保得到混合均匀的Nb-Ni二元中间合金锭;

[0062] 2-2d、然后加入其它金属原料再一起进行电弧熔炼,反复熔炼4次,每次熔炼时间2.5min,熔炼电流250A,熔炼完成后冷却至室温,确保得到混合均匀的母合金铸锭。

[0063] (2-3) 材料成型:采用真空压铸模具成型快速冷却方法制备锆基非晶复合材料的铸件,具体步骤为:

[0064] 2-3a、将上述熔炼混合均匀的母合金铸锭压碎成小块合金,将小块合金,如称取重量为170g左右,放置于真空压铸机的石英坩埚中,并抽真空至120Pa。

[0065] 2-3b、加热坩埚中的小块合金至高于合金熔点120℃,熔炼时间为30s,直至合金材料完全熔化。

[0066] 2-3c、将坩埚翻转使熔体倾转倒入金属模具中,快速压铸冷却成型,获得尺寸为100\*10\*2mm的锆基非晶合金复合材料的金属铸件。

[0067] 将上述尺寸为100\*10\*2mm的锆基非晶复合材料金属铸件进行激光粗切等加工处理,并进行后续的金相制作和力学性能测试。该基非晶复合材料的XRD图谱如图2所示,其

DSC曲线如图3所示,微观组织如图4b所示,室温弯曲力学测试测试曲线如图5b所示,可知制得的锆基非晶复合材料抗弯强度为2705.5MPa,塑性变形为1.5%。

[0068] 实施例3:

[0069] 本发明锆基非晶合金复合材料的化学结构式为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ ,制备流程如图1所示:

[0070] (3-1) 要求Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be金属原料的纯度均为工业纯度,且各金属原料均需进行前处理,即用粗砂纸打磨除去表面氧化膜,然后用丙酮和工业酒精进行超声波清洗,并用吹风机烘干。将 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 中Zr、Ti、Nb、Cu、Ni、Be的原子百分比转化成重量百分比之后进行配料,如按照每个母合金铸锭100g的重量,利用精密电子天平精确称取所需质量的各金属原料。

[0071] (3-2) 母合金熔炼:在高纯氩气保护、Ti净化环境下,采用真空电弧炉水冷铜坩埚熔炼制备母合金铸锭,具体步骤如下:

[0072] 3-2a、将称取好的物料放入水冷铜坩埚熔炼炉内,盖上炉盖抽真空至 $6 \times 10^{-3}Pa$ ,并向炉内充入一定量的高纯氩气(99.999%),作为保护气体;

[0073] 3-2b、将金属Ti熔化,通过金属Ti在高温下强烈的氧化反应来进一步降低熔炼炉工作腔内氧的分压,然后再熔炼;

[0074] 熔炼采用两步法:3-2c、首先熔炼Nb和Ni两种高熔点难熔金属,反复熔炼4次,每次熔炼时间3min,熔炼电流200A,确保得到混合均匀的Nb-Ni二元中间合金锭;

[0075] 3-2d、然后加入其它金属原料再一起进行电弧熔炼,为保证母合金铸锭的化学成分均匀性,反复熔炼4次,每次熔炼时间3min,熔炼电流200A,熔炼完成后冷却至室温,得到母合金铸锭。

[0076] (3-3) 材料成型:采用真空压铸模具成型快速冷却方法制备锆基非晶复合材料的铸件,具体步骤为:

[0077] 3-3a、将上述熔炼混合均匀的母合金铸锭压碎成小块合金,将小块合金,如称取重量为172g左右,放置于真空压铸机的石英坩埚中,并抽真空至140Pa。

[0078] 3-3b、加热坩埚中的小块合金至高于合金熔点 $160^{\circ}C$ 以上,熔炼时间为20s,直至合金材料完全熔化;

[0079] 3-3c、将坩埚翻转使熔体倾转倒入金属模具中,快速压铸冷却成型,获得尺寸为 $100*10*3mm$ 的金属铸件。

[0080] 将上述尺寸为 $100*10*3mm$ 的锆基非晶复合材料金属铸件进行激光粗切等加工处理,并进行后续的金相制作和力学性能测试。该基非晶复合材料的XRD图谱如图2所示,其DSC曲线如图3所示,微观组织如图4c所示,室温弯曲力学测试测试曲线如图5c所示,可知制得的锆基非晶复合材料抗弯强度为2399.34MPa,塑性变形为0.8%。

[0081] 综上,本发明所制备的锆基非晶合金复合材料经X射线衍射和差示扫描分析证实,所获得的非晶合金复合材料试样衍射图谱均为漫散射峰上叠加有晶体相 $\beta$ -Zr的衍射峰,表明各样品均有非晶基体和 $\beta$ -Zr两相组成;而不同试样的DSC曲线均有明显的玻璃化转变和多重放热峰,从而进一步证实非晶相的存在。从不同厚度试样的室温弯曲力学试验曲线,可以看出有明显的宏观塑性变形,而且抗弯强度均超过2000MPa以上。可知,本发明制备的低成本高强塑性非晶复合材料具有较高的抗弯强度和良好的塑性变形能力,其抗弯强度在

2400MPa以上,塑性变形在0.8%以上。

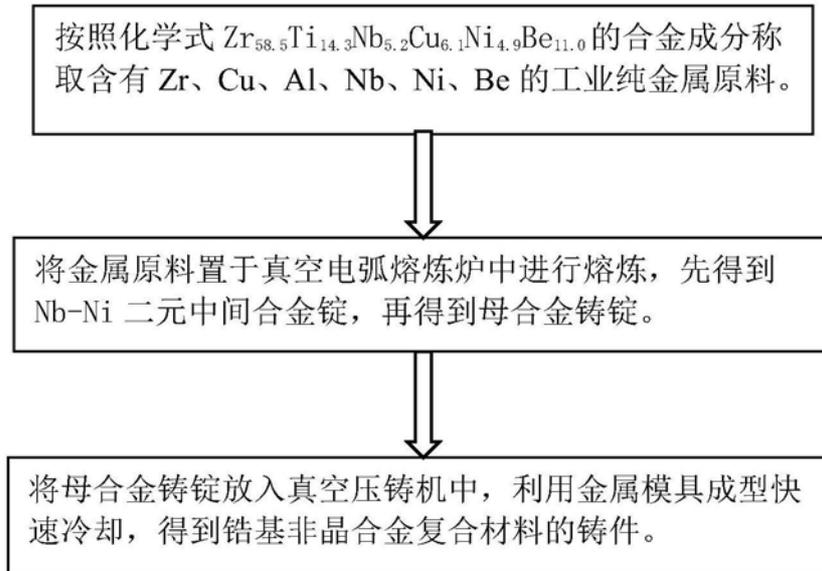


图1

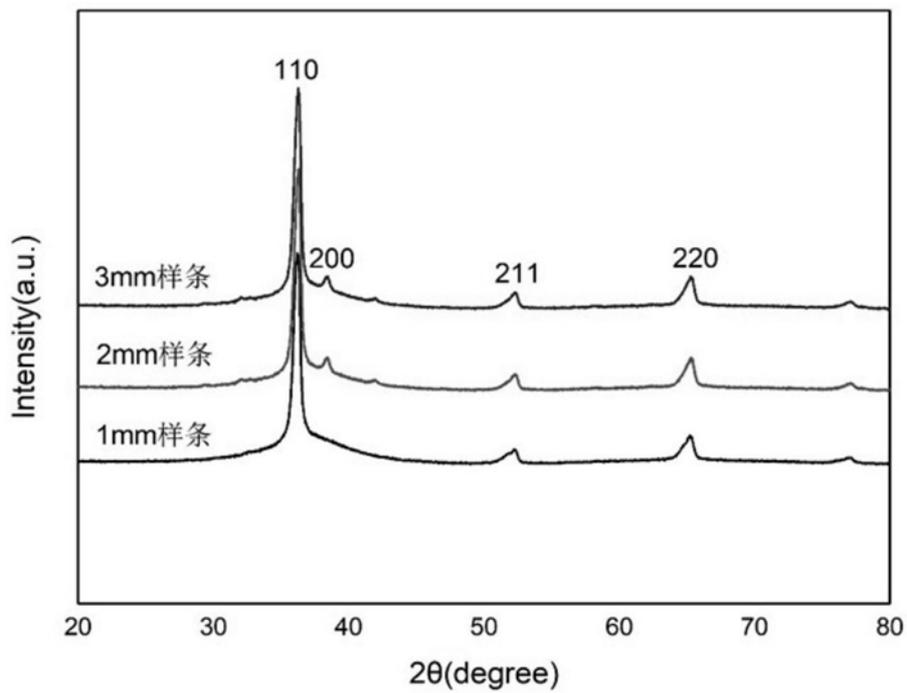


图2

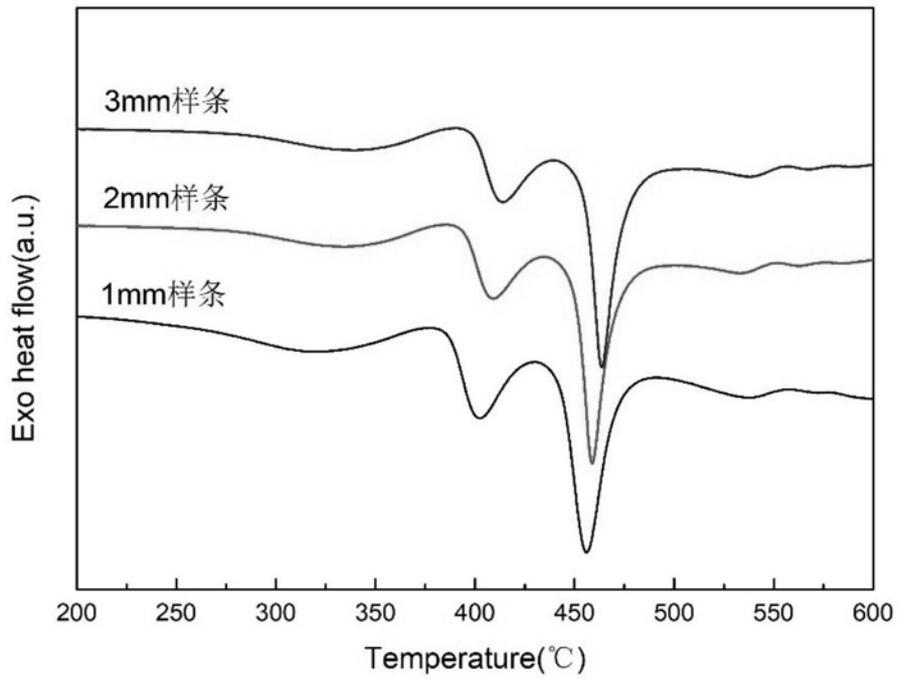


图3

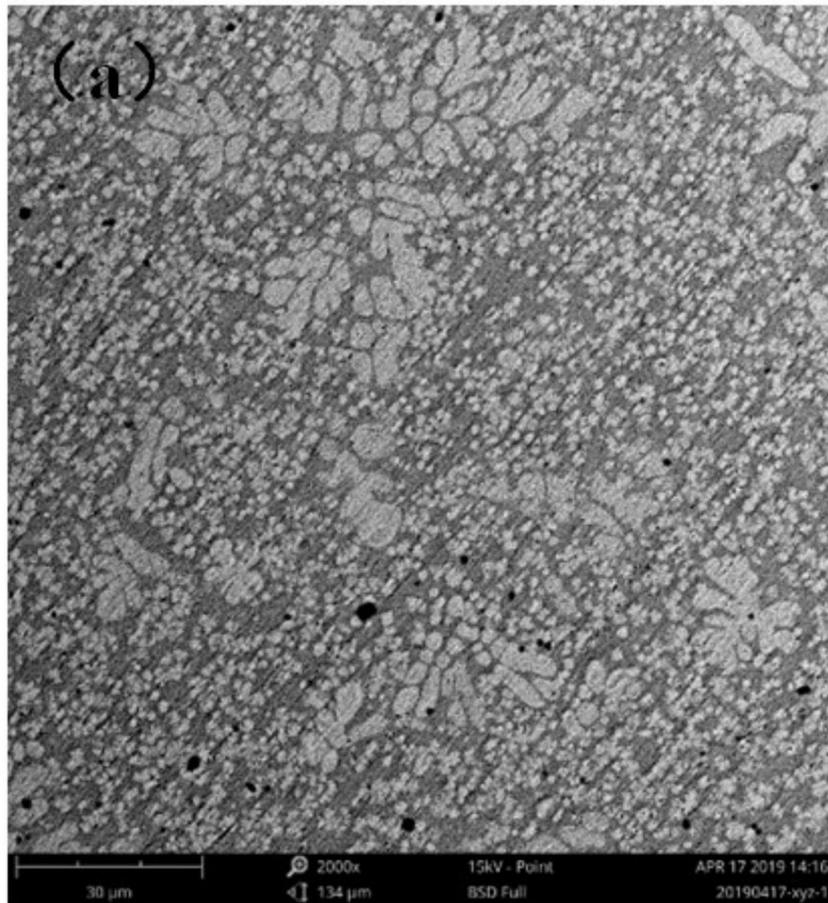


图4a

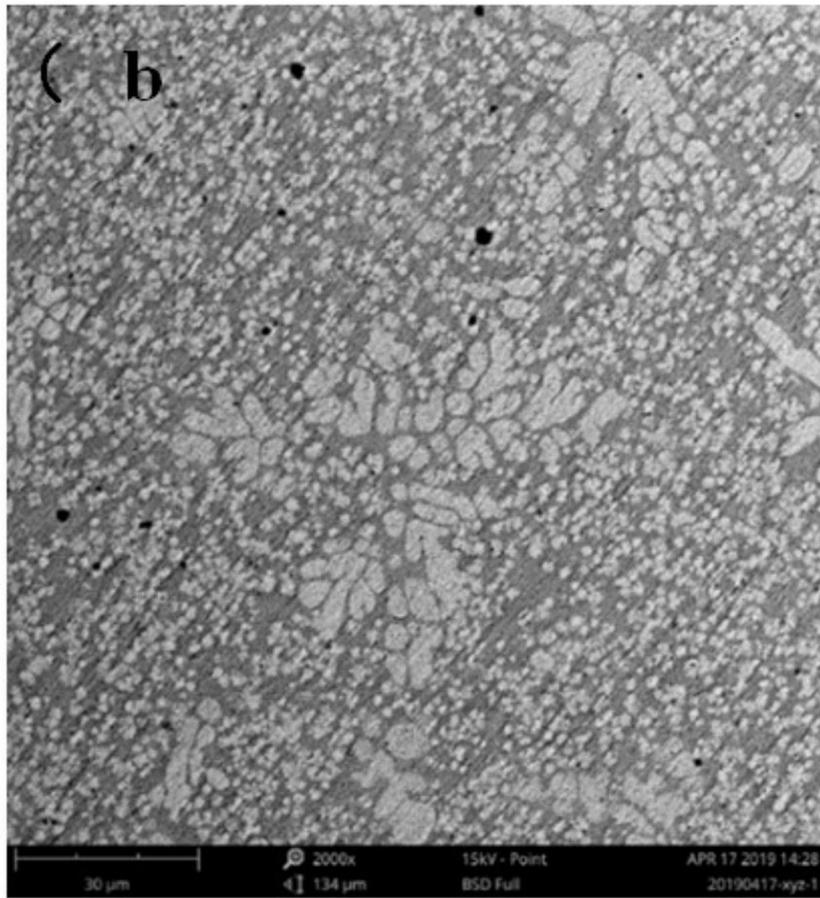


图4b

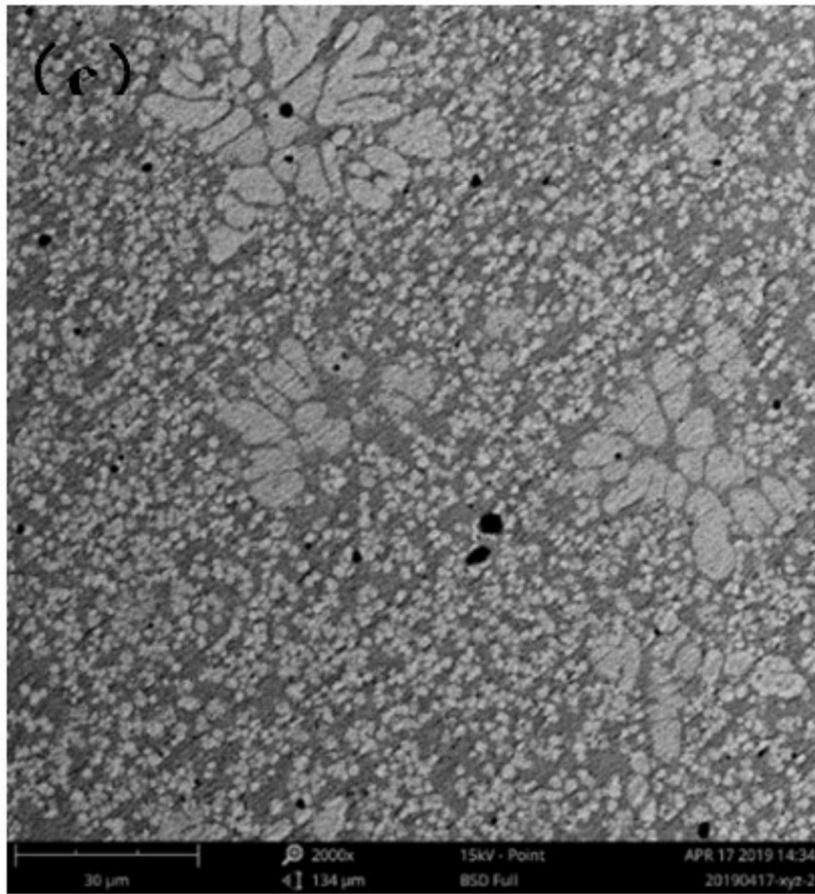


图4c

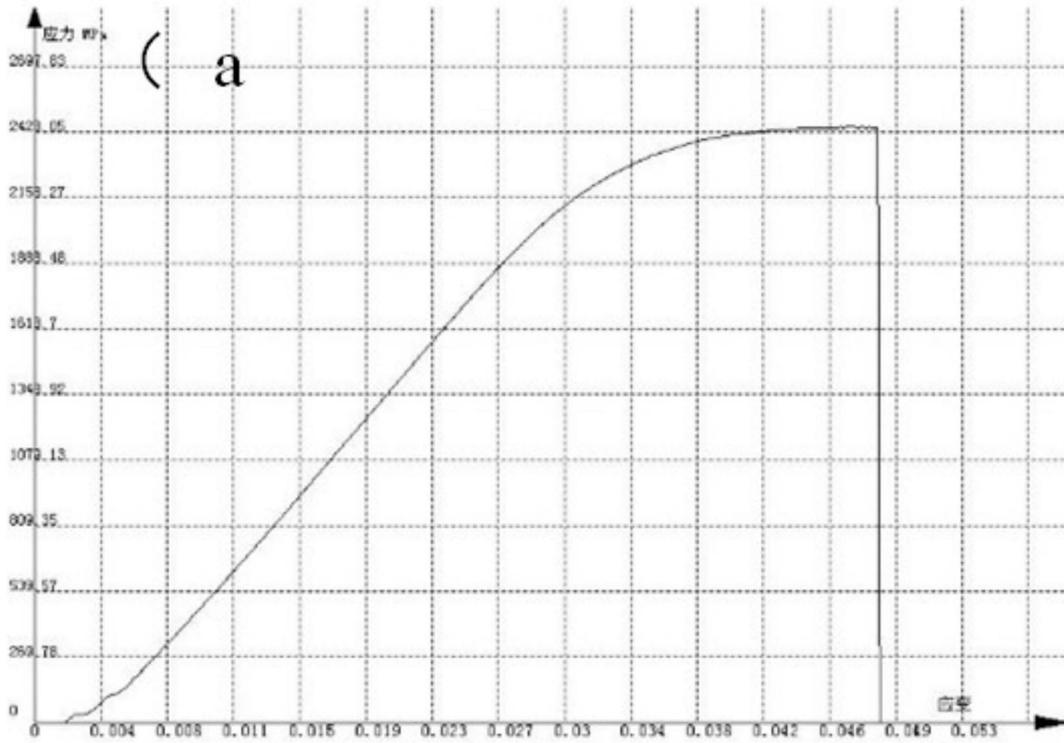


图5a

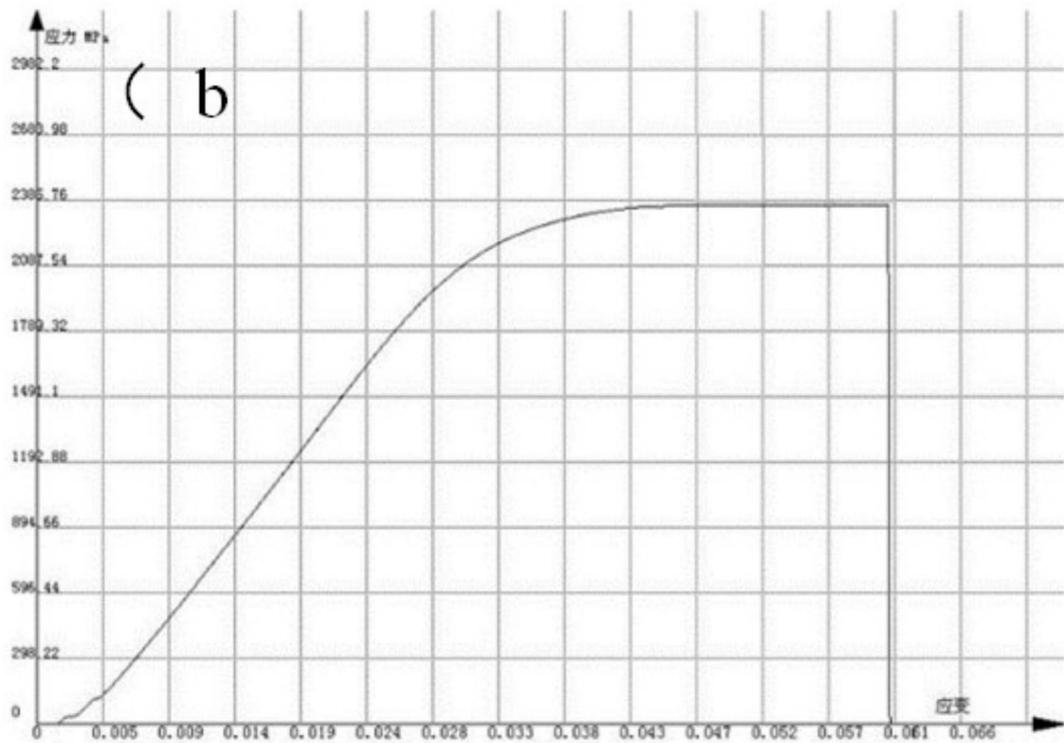


图5b

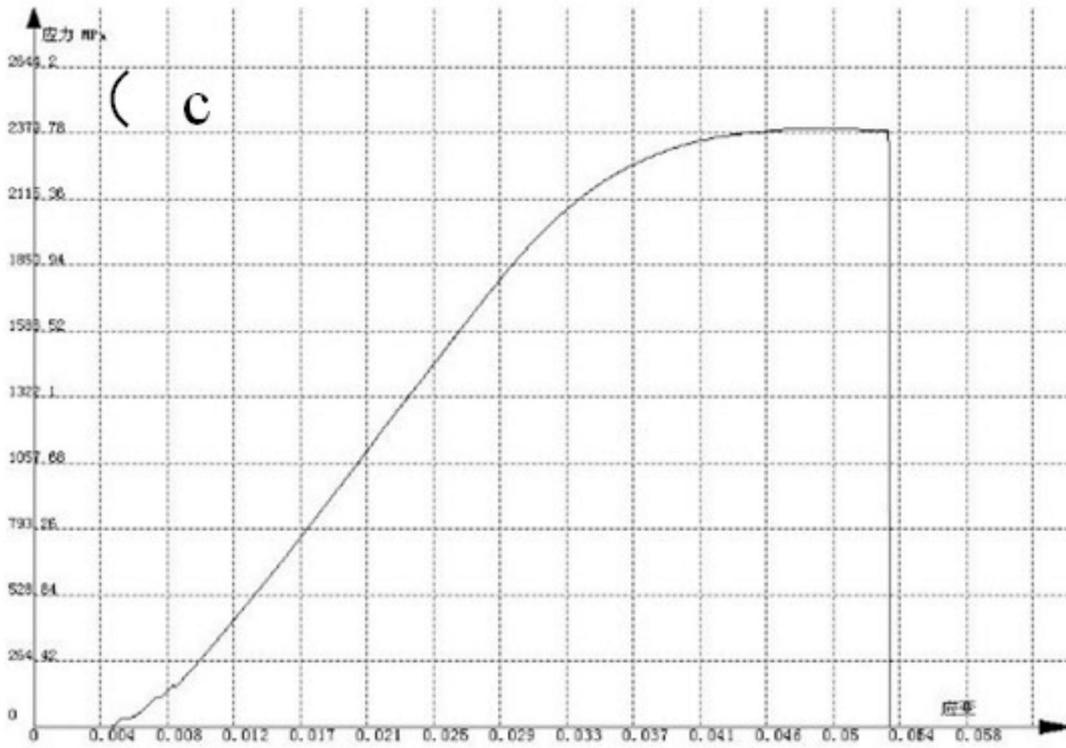


图5c