

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22C 45/00

C22C 45/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03133593.4

[43] 公开日 2004年12月8日

[11] 公开号 CN 1552939A

[22] 申请日 2003.6.4 [21] 申请号 03133593.4
 [71] 申请人 中国科学院金属研究所
 地址 110015 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号
 [72] 发明人 张晓强 徐 坚

[74] 专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限责
 任公司
 代理人 张 晨

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称 一类含难熔金属颗粒的镧基非晶态合金复合材料

[57] 摘要

一类含难熔金属颗粒的镧基非晶态合金复合材料，其特征在于复合材料的成分为：体积百分比， A_xB_y ， $x=5\sim 80$ ， $y=20\sim 95$ ， $x+y=100$ ；其中 A 为 W、Mo、Ta、Hf、Nb、WC、TaC、NbC 难熔金属颗粒中的任一种或多种，颗粒的尺寸为 10nm 至 100 μ m；B 为构成复合材料基体的多组元镧基非晶态合金，非晶态合金在发生晶化转变之前出现有明显的玻璃转变，过冷液态温度区间的宽度 ΔT_x 大于 30℃。在难熔金属颗粒含量小于 50% 的复合材料中，难熔金属颗粒弥散分布于镧基非晶态合金基体上，所形成的复合材料比单一非晶相的合金具有更高的强度和更好的热稳定性；在难熔金属颗粒含量大于 50% 的复合材料中，镧基非晶态合金可作为难熔金属颗粒的结合体，将其结合成为块体材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一类含难熔金属颗粒的钨基非晶态合金复合材料, 其特征在于复合材料的成分为: 体积百分比, A_xB_y , $x=5\sim 80$, $y=20\sim 95$, $x+y=100$; 其中 A 为 W、Mo、Ta、Hf、Nb、WC、TaC、NbC 难熔金属颗粒中的任一种或多种, 颗粒的尺寸为 10 nm 至 100 μm ; B 为构成基体材料的钨基非晶态合金, 非晶态合金在发生晶化转变之前出现有明显的玻璃转变, 过冷液态温度区间的宽度 ΔT_x 大于 30°C。

2. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的钨基非晶态合金复合材料, 其特征在于钨基非晶态合金的名义成份为: 原子比, $La_aAl_bT_c$, T 为元素 Cu 或 Ni, 其中 $a=50\sim 70$, $b=10\sim 30$, $c=10\sim 30\%$, $a+b+c=100$ 。

3. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的钨基非晶态合金复合材料, 其特征在于钨基非晶态合金的名义成份为: 原子比, $La_aAl_bT_cR_d$, T 为元素 Cu 或 Ni, R 为元素 Y、Ce、Nd、Sm、混合稀土 Mm 中的至少一种, $a=50\sim 70\%$, $b=10\sim 30\%$, $c=10\sim 30\%$, $d=0.1\sim 15\%$, $a+b+c+d=100\%$ 。

4. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的钨基非晶态合金复合材料, 其特征在于钨基非晶态合金的名义成份为: 原子比, $La_aAl_bT_cX_e$, T 为元素 Cu 或 Ni, X 为元素 Cu、Co、Zn、Pd、Ag、Fe、Cr 中的至少一种, $a=50\sim 70\%$, $b=10\sim 30\%$, $c=10\sim 30\%$, $e=0.01\sim 15\%$, $a+b+c+e=100\%$ 。

5. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的钨基非晶态合金复合材料, 其特征在于钨基非晶态合金的名义成份为: 原子比, $La_aAl_bT_cZ_f$, T 为元素 Cu 或 Ni, Z 为元素 Ga、Mg、Sn、Be、P、B、C、Si 中的至少一种, $a=50\sim 70\%$, $b=10\sim 30\%$, $c=10\sim 30\%$, $f=0.01\sim 5\%$, $a+b+c+f=100\%$ 。

6. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的钨基非晶态合金复合材料, 其特

征在于镧基非晶态合金的名义成份为：原子比， $La_aAl_bT_cR_dX_eZ_f$ ，T 为元素 Cu 或 Ni，R 为元素 Y、Ce、Nd、Sm、混合稀土 Mm 中的至少一种，X 为元素 Co、Zn、Pd、Ag、Fe、Cr 中的至少一种，Z 为元素 Ga、Mg、Sn、Be、P、B、C、Si 中的至少一种， $a=50\sim 70\%$ ， $b=10\sim 30\%$ ， $c=10\sim 30\%$ ， $d=0.1\sim 15\%$ ， $e=0.01\sim 15\%$ ， $f=0.01\sim 5\%$ ， $a+b+c+d+e+f=100\%$ 。

7. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的镧基非晶态合金复合材料，其特征在于难熔金属颗粒 W、Mo、Ta、Hf、Nb、WC、TaC 的原料纯度高于 99.5% 重量，氧含量低于 0.3% 重量。

8. 按照权利要求 1~7 所述含难熔金属颗粒的镧基非晶态合金复合材料，其特征在于复合材料中不可避免的杂质氧含量不超过 0.5% 重量。

9. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的镧基非晶态合金复合材料，其特征在于：在难熔金属颗粒含量小于 50% 的复合材料中，难熔金属颗粒弥散分布于镧基非晶态合金基体上，所形成的复合材料比单一非晶相的合金具有更高的强度和更好的热稳定性。

10. 按照权利要求 1 所述含难熔金属颗粒的镧基非晶态合金复合材料，其特征在于在难熔金属颗粒含量大于 50% 的复合材料中，镧基非晶态合金可作为难熔金属颗粒的结合体，将其结合成为块体材料。

一类含难熔金属颗粒的镧基非晶态合金复合材料

技术领域:

本发明涉及非晶态合金(或金属玻璃),特别提供了一类含有难熔金属颗粒、多组元镧基非晶态合金作为基体的复合材料。

背景技术:

与常规多晶体金属材料相比,非晶态合金(亦称金属玻璃)由于其原子排列的长程无序和没有晶界,具有高强度、耐腐蚀和各向同性等特性。非晶态合金通常是将合金熔体冷却至低于它的玻璃转变温度(一般用 T_g 表示),避免发生明显的晶体形核与结晶,从而凝固形成非晶态(或玻璃态)结构的合金。通常情况下,合金的本征玻璃形成能力以及合金熔体的热稳定性直接依赖于合金的化学成份。普通的金属与合金从液态冷却时将发生结晶。然而,有些合金以足够快的冷却速率冷却时可以过冷,在室温下仍保持为极度粘滞的液相或者是玻璃相。某些合金体系形成非晶态所需要的临界冷却速率大约为 $10^4 \sim 10^6$ K/秒,一般用只能用单辊急冷法、锤砧法制备出非晶态的合金薄片,厚度在 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 。或者采用气体雾化技术将合金熔体破碎成细小的液滴,以提高其冷却速率,使其达到 $10^3 \sim 10^4$ K/秒的冷却速率,冷却后可形成颗粒直径在 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 的非晶态合金粉末。另有一些合金体系形成非晶态所需要的冷却速率仅需在 $1 \sim 10^2$ K/秒数量级,如 Mg-Ln-TM、Ln-Al-TM、Zr-(Ti, Nb, Hf)-Al-TM、Zr-Ti-TM-Be、(Cu,Ni)-(Ti,Zr)-(Sn,Si)、Pd-(Cu, Ni)-P 等(Ln = 镧系金属, TM = 过渡族金属),这类合金可由铜模浇铸、熔体吸铸、挤压铸造、水淬等方法获得直径为一至几十毫米的非晶态合金圆棒,或其它形状的三维块体材料。机械研磨(亦称机械合金化)是制备非晶态合金的另一种方法,以元素粉末混和物、化学计量的金属间化合物或者金属间化合物的混和物作为起始材料,将粉末与适量磨球(淬

火钢或碳化钨球等)封装于球磨罐内,通过球磨罐的剧烈摇动或振动,使磨球间的粉末交替地被碾压形变、焊合、断裂、再焊合,经历复杂的塑性形变过程,最终形成非晶态的合金粉末。

某些非晶态合金特别是三元以上的多组元非晶态合金在发生晶化转变之前表现有明显的玻璃转变(即合金由非晶固体转变为过冷液体,这通常伴随有粘度和比热的突变),形成较宽的过冷液态温度区间 ΔT_x 。 ΔT_x 定义为非晶态固体连续加热过程中发生晶化转变的起始温度 T_x 与玻璃转变温度 T_g 之差值,即 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 。现已发现大约有近百种多组元的非晶态合金具有这一特点, ΔT_x 值可超过 30 °C, 甚至 100 °C, 如 Mg-Ln-TM、Ln-Al-TM、Zr-Al-TM、Ti-Zr-TM、Ti-(Ni, Cu)-Sn、Zr-(Ti, Nb, Hf)-Al-TM、Zr-Ti-TM-Be、Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)、Ni-Cu-Nb-Mo-P-B、Co-Zr-Nb-B、Ni-Cr-Nb-Mo-P-B、(Cu,Ni)-(Ti,Zr)-(Sn,Si)、Pd-(Cu, Ni)-P、(Fe, Co)-(Zr, Hf, Nb, Ta)-B 等(Ln = 镧系金属, TM = 过渡族金属)。在 T_g 温度附近合金的粘度急剧下降,可表现出“类超塑性”的行为。利用这一特性可实施非晶态合金在过冷液态温度区间的近净形加工,将几何形状简单的原始材料制作成形状复杂的小型零部件,也可将粉末或薄带等低维形式的非晶态合金经过热压、热等静压、热挤出等粉末冶金技术固结成为块体材料。

某些镧基合金较易于形成非晶态,如 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 形成非晶态的临界冷却速率低于 100K/秒,通过挤压铸造可获得直径为 9mm 的完全非晶态圆棒。此外,这类合金形成非晶相后还可具有宽的 ΔT_x ,如 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 非晶态合金的 ΔT_x 大约为 70K, $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶态合金的 ΔT_x 接近 90K,合金在过冷液态良好的稳定性为在过冷液态温度区间进行超塑性加工提供了有利条件。这类镧基非晶态合金在过冷液态温度区间甚至拥有高应变速率下的超塑性, $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 合金在 230 °C、 1.7×10^1 /秒的应变速率下,最大延伸率为 1800%,发生超塑性的流变应力仅需 40MPa,明显低于其它具有超塑性的非晶态合金,如 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 和 $\text{Fe}_{72}\text{Hf}_8\text{Nb}_2\text{B}_{18}$ 合金。利用这类镧基非晶态合金

具有宽 ΔT_x 和在过冷液态的超塑性行为，将合金拔拉成丝、加工成微型齿轮等技术已经获得了成功。

镧基非晶态合金具有较高的强度，如 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶态合金的室温拉伸断裂强度为 700~880 MPa，弹性应变为 1.5%，但在断裂之前几乎没有宏观的塑性形变。许多非晶态合金也有类似的现象，这是由于非晶态合金的形变主要是通过高度局域化的剪切带来实现的。这种在断裂失效前没有明显宏观塑性形变、发生灾难性破坏的弊端，使其应用大大受到限制。解决这一问题的途径之一是通过引入第二相晶体颗粒以抑制局域剪切带的萌生，促进多重剪切带的形成，进一步增强非晶态合金基体，改善其韧性和塑性。W、Ta、Hf、Mo、Nb 等难熔金属强度高、与镧基非晶态合金中的主要元素没有强烈的交互作用，且热膨胀系数接近，适宜作为第二相强化颗粒进一步改进镧基非晶态合金的力学性能。

在非晶态合金中引入增强体的常用方法有：（1）将第二相颗粒直接添加于合金熔体，在随后的熔体浇铸过程中，熔体被冻结成为非晶相，第二相颗粒则弥散分布于非晶态合金基体上，形成复合材料。其缺陷在于不易实现第二相颗粒在基体上的均匀分布；第二相颗粒在高温下容易与合金熔体发生反应，使其部分溶于熔体，导致熔体污染，基体合金的玻璃形成能力下降。（2）将第二相颗粒与非晶态合金粉未经机械研磨混和，实现第二相颗粒在基体上的均匀分布。这一方法早期用于将氧化物第二相颗粒弥散于镍基高温合金基体中，提高其高温强度，因此也称为机械合金化。对于某些易于通过机械研磨形成非晶态的合金，可以将母合金与第二相颗粒的混和物作为起始材料，在机械研磨的作用下，使合金的非晶相形成与第二相颗粒的混和同时完成，即形成复合材料。机械研磨制备的复合材料粉末再经后续的粉末冶金技术固结成为块体材料或零部件毛坯。其缺陷是易于引入来自球磨工具和气氛的杂质元素，如铁、氧、碳等。

W、Mo、Ta、Hf、Nb 等高熔点元素比重大、耐高温，习惯上称之为难熔金

属。广泛应用于航空、航天、兵器等高新技术领域。火箭、导弹、宇宙飞行器的许多零部件，都采用难熔金属制作，如鼻锥、前缘、蒙皮蜂窝夹层结构和发动机隔热屏等。涡轮发动机的难熔金属部件，可将燃气涡轮的进口温度提高至1100~1370℃或更高，从而降低燃料消耗，提高火箭、导弹的推力与重量比。由于难熔金属的熔点高，且不易通过冶炼合金化，高难熔金属含量的材料，通常需要以某种熔点相对较低的金属或合金作为粘结体，形成“伪合金”（事实上是复合材料）将其固结成为块体材料或零部件。

类似地，WC、TaC、NbC 等金属陶瓷，具有硬度高、耐磨性好、红硬性好等优异性能，广泛应用于制造刀具、刃具、模具和耐磨涂层。通常，WC 颗粒的固结是选用与之润湿性较好的 Co 元素作为粘结体，通过液相烧结固结成为块体材料。

高比重的钨系重合金是一类重要的穿甲弹芯材料。W 的含量为 80~98%（重量比）。其中少量的 Ni-Fe 或 Ni-Cu 二元合金，作为 W 颗粒的粘结体，通过液相烧结形成块体材料。这类穿甲弹芯材料的缺陷在于穿甲过程中头部易形成“蘑菇状”，而降低其穿甲深度和速度。由于非晶态合金的形变是通过高度局域化的剪切带来完成，断裂失效沿着与载荷成约 45° 角的方向进行，断面呈“楔形”，具有穿甲弹芯材料要求的“自锐”特性；另一方面，相对于多晶体材料，非晶态合金的断裂强度对载荷的应变速率不十分敏感，在高应变速率的条件下，仍可具有较高的强度。非晶态合金的这些特性，使其成为新一代穿甲弹芯候选材料，其密度要求的满足主要是通过添加 W、Ta、Hf、WC 等高密度材料来实现的。以锆基非晶态合金作为结合体，含有 80% 的 W 丝或 W 颗粒的复合材料穿甲弹芯材料的技术已经问世，穿甲性能明显优于钨基重合金。

钪基非晶态合金具有较高的强度、易于在过冷液态状态下进行加工、与难熔金属不发生明显的反应等特点，使其可以作为上述难熔金属或金属陶瓷的结合体，经粉末冶金技术制备多种难熔金属或金属陶瓷制品。

发明的技术内容:

本发明以钨基非晶态合金作为基体,引入难熔金属颗粒第二相作为增强体,形成一类“难熔金属颗粒/钨基非晶合金复合材料”。

具体为:

本发明提供了一类由难熔金属颗粒与钨基非晶态合金构成的复合材料。难熔金属颗粒与基体非晶态合金的比例(体积百分比)为 A_xB_y , $x=5\sim 80$, $y=20\sim 95$, $x+y=100$ 。A 为 W、Mo、Ta、Hf、Nb 和 WC、TaC、NbC 颗粒中的任一种,难熔金属颗粒的尺寸为 10 nm 至 100 μm 。B 为构成基体材料的钨基非晶态合金。

本发明提供的复合材料,基体钨合金的名义成份表达式为 $\text{La}_a\text{Al}_b\text{T}_c$ (原子比,下同), T 为元素 Cu 或 Ni 的任一种,其中 $a=50\sim 70$, $b=10\sim 30$, $c=10\sim 30\%$, $a+b+c=100$ 。

本发明提供的复合材料,基体钨合金的名义成份表达式为 $\text{La}_a\text{Al}_b\text{T}_c\text{R}_d$, T 为元素 Cu 或 Ni 的任一种, R 为元素 Y、Ce、Nd、Sm 和 Mm(混合稀土)中的至少一种, $a=50\sim 70\%$, $b=10\sim 30\%$, $c=10\sim 30\%$, $d=0.1\sim 15\%$, $a+b+c+d=100\%$ 。

本发明提供的复合材料,基体钨合金的名义成份表达式为 $\text{La}_a\text{Al}_b\text{T}_c\text{X}_e$, T 为元素 Cu 或 Ni 的任一种, X 为元素 Cu、Co、Zn、Pd、Ag、Fe 和 Cr 中的至少一种, $a=50\sim 70\%$, $b=10\sim 30\%$, $c=10\sim 30\%$, $e=0.01\sim 15\%$, $a+b+c+e=100\%$ 。

本发明提供的复合材料,基体钨合金的名义成份表达式为 $\text{La}_a\text{Al}_b\text{T}_c\text{Z}_f$, T 为元素 Cu 或 Ni 的任一种, Z 为元素 Ga、Mg、Sn、Be、P、B、C、Si 中的至少一种, $a=50\sim 70\%$, $b=10\sim 30\%$, $c=10\sim 30\%$, $f=0.01\sim 5\%$, $a+b+c+f=100\%$ 。

本发明提供的复合材料,基体钨合金的名义成份表达式为 $\text{La}_a\text{Al}_b\text{T}_c\text{R}_d\text{X}_e\text{Z}_f$, T 为元素 Cu 或 Ni 的任一种, R 为元素 Y、Ce、Nd、Sm 和 Mm(混合稀土)中的至少一种, X 为元素 Co、Zn、Pd、Ag、Fe 和 Cr 中的至少一种, Z 为元素 Ga、Mg、Sn、Be、P、B、C、Si 中的至少一种, $a=50\sim 70\%$, $b=10\sim 30\%$, $c=10\sim 30\%$, $d=0.1\sim 15\%$, $e=0.01\sim 15\%$, $f=0.01\sim 5\%$, $a+b+c+d+e+f=100\%$ 。

本发明提供的复合材料中，难熔金属颗粒可以为 W、Mo、Ta、Hf、Nb 以及 WC、TaC、NbC 颗粒，原料纯度应高于 99.5%（重量比），氧含量应低于 0.3%（重量比）。

本发明提供的作为复合材料基体的非晶态合金应具有以下特征：1) 可采用熔体快淬、气体雾化、熔体浇铸、机械研磨等方法中的任一种制备成非晶态合金；2) 非晶态合金在晶化转变发生之前出现有明显玻璃转变，过冷液态温度区间的宽度(ΔT_x)大于 30°C。

本发明提供的难熔金属颗粒含量小于 50%的复合材料，难熔金属颗粒弥散分布于镧基非晶态合金基体上，所形成的复合材料比单一的非晶相具有更高的强度和更好的热稳定性。本发明提供的难熔金属颗粒含量大于 50%的复合材料，镧基非晶态合金可作为难熔金属颗粒的结合体，将其结合成为块体材料。

本发明提供的复合材料中的镧基合金，其中 La 的含量不能低于 50%，也不能高于 70%。这一范围之外的合金不易于获得完全的非晶态结构，或者导致过冷液态温度区间变窄，即材料可加工的超塑性温度区间变窄，不利于合金的加工成型。Al 的成分范围在 10~30%，Cu 或 Ni 的成分范围在 10~30%，以能保证合金形成非晶态后的过冷液态温度区间大于 30°C。进一步用 Y、Ce、Nd、Sm 和 Mm(混合稀土)替代部分 La、用 Co、Zn、Pd、Ag、Fe 和 Cr 等任一种元素或几种元素同时部分替代 Cu 和 Ni 以及添加少量 Ga、Mg、Sn、Be 等金属元素或 P、B、C、Si 等类金属元素，可促进在不同的制备条件下，合金形成非晶态结构、稳定过冷液体、拓宽过冷液态温度区间或改进非晶态合金的热稳定性，提高材料的使用温度。

本发明提供的“难熔金属颗粒/镧基非晶态合金基体复合材料”允许存在有少量杂质，如氧、碳、铁等，杂质元素主要来自于起始原材料、合金冶炼过程中的气氛、坩埚材料或者后续的机械研磨器具、保护气氛等。本发明提供合金的主要元素 La 以及其它稀土（如 Y、Ce、Nd、Sm、Gd、Mm 等）是非常活泼

的元素，与氧等气相杂质元素有很强的亲和力，杂质元素的引入在合金的制备过程中难以避免，但只要适当控制制备过程中的工艺条件与合金成分，作为杂质的稀土氧化物（通常为 La_2O_3 ）的含量低于10%（体积百分数）仍可保证合金非晶态的形成，对其过冷液态温度区间的宽度没有破坏性影响。尽管如此，最终复合材料中氧的含量不宜超过0.5%（重量比）。

本发明提供的“难熔金属颗粒/镧基非晶态合金基体复合材料”，可根据不同的使用要求进行材料选择与设计，包括难熔金属颗粒的类型、体积相对量、平均粒度、颗粒形状、构成基体的非晶态合金的类型以及制备方法。

本发明提供的“难熔金属颗粒/镧基非晶态合金基体复合材料”可由多种材料制备与合成方法中的任一种或几种联合使用来获得，取决于所需求的材料形式，如粉末、薄带、铸锭、板块等。

对于难熔金属颗粒含量小于50%的复合材料，可由单辊熔体快淬方法制备成克级至公斤级批量的薄带材料，厚度30~200 μm ；可由气体雾化、机械合金化等方法中的任一种获得克级至公斤级批量的复合材料粉体。如果以某些本征非晶形成能力较强的合金作为基体材料，可直接由常规的熔体浇铸方法制备成块体材料。可采用以下方法实现难熔金属颗粒与基体合金的均匀混和。（一）将难熔金属颗粒添加至合金熔体中，经电磁或机械搅拌均匀后使熔体迅速冷却，由于合金熔体的温度远低于难熔金属的熔点，难熔金属仍为固态颗粒，在随后的冷却过程中，颗粒将冻结于基体中，合金冷却至玻璃转变温度以下，则形成非晶态合金；（二）将难熔金属颗粒与合金粉末（或碎屑、碎片）经机械研磨混和，合金粉末（或碎屑、碎片）可为预非晶化的粉末（或碎屑、碎片）、经预熔炼合金化后破碎的粉末（或碎屑、碎片）或具有合金名义成分的元素粉末混和物。（三）利用高能量的机械研磨（即机械合金化）可将基体合金的非晶化与难熔金属颗粒的均匀分布同时完成，并可使初始的难熔金属颗粒进一步破碎，达到纳米尺度，形成复合材料。有些难熔金属在机械研磨过程中，可少量溶于基

体合金，导致非晶态合金的热稳定性的提高。难熔金属颗粒的细化更有利于改进复合材料的韧、塑性。

对于难熔金属颗粒含量大于 50%的复合材料，镧基非晶态合金的作用为结合体（或称粘结剂）。可将由气体雾化或机械研磨制备的镧基非晶态合金粉末或者熔体快淬获得的非晶态合金薄带经机械破碎形成的粉末，按照一定的体积比与难熔金属颗粒均匀混和，混和物的粉末可利用镧基非晶态合金在过冷液态温度区间可加工的特性，经过热压、热挤出等粉末冶金技术固结成为块体材料。

附图说明：

图 1 经机械研磨 60 小时制备的难熔金属颗粒/镧基非晶合金复合材料粉末的 X 射衍线射图谱（XRD）（Cu 靶）。

- (a) $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20} + 10\% \text{W}$ （实施例 1），
- (b) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5 + 20\% \text{WC}$ （实施例 3），
- (c) $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5 + 10\% \text{Ta}$ （实施例 4），
- (d) $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10} + 10\% \text{W}$ （实施例 5）。

图 2 经机械研磨 60 小时制备的难熔金属颗粒/镧基非晶合金复合材料粉末的差示扫描量热分析（DSC）结果（加热速率为 40 K/min），图中向上箭头指示处为玻璃转变温度。

- (a) $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20} + 10\% \text{W}$ （实施例 1），
- (b) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5 + 20\% \text{WC}$ （实施例 3），
- (c) $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5 + 10\% \text{Ta}$ （实施例 4），
- (d) $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10} + 10\% \text{W}$ （实施例 5）。

图 3 扫描电子显微镜观察的 10% W 颗粒/ $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 非晶合金复合材料粉末形貌。

图 4 经机械研磨 60 小时制备的 10%W/ $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 非晶合金复合材料粉末的透射电子显微镜（a）明场像照片，黑色颗粒为 W，灰色衬

度的基体为 $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 非晶相，少许白色颗粒为杂质 La_2O_3 相和(b)相应的选区电子衍射谱。

图 5 经机械研磨 60 小时制备的 (a)10%W 和 (b)30%W/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料粉末的 XRD 谱 (Cu 靶)。

图 6 经机械研磨 60 小时制备的 (a)10%W 和 (b) 30%W/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金复合材料粉末的 DSC 结果，(加热速率为 40 K/min)，图中向上箭头指示处为玻璃转变温度。

图 7 机械研磨制备的 30% W/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料粉末经后续热压固结形成的 $\phi 8\text{mm} \times 6\text{mm}$ 块体试样。

图 8 粉末混合物热压制备的 80% W / $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料圆棒 ($\phi 25\text{mm} \times 20\text{mm}$) 横截面的 XRD 谱 (Cu 靶)，图中镶嵌图为局部放大。

图 9 热压制备的复合材料圆棒的 DSC 结果 (加热速率为 40 K/min)，图中向上箭头指示处为玻璃转变温度。

(a) 80% W / $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料；

(b) 80% Hf / $\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 非晶合金复合材料。

图 10 粉末混和物热压制备的 80% Hf / $\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 非晶合金复合材料圆棒 ($\phi 25\text{mm} \times 20\text{mm}$) 横截面的 XRD 谱 (Cu 靶)，图中镶嵌图为局部放大。

具体实施方式:

实施例 1 W 颗粒/ $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 非晶合金基复合材料

以 $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ (下标为原子比, 下同) 合金作为复合材料基体, W 颗粒为增强体。选用市售纯金属块材(板、锭、棒等)作为起始材料, 纯度高于 99.9% (重量比), 按名义成分 $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 称重配制后, 经非自耗电弧炉反复熔炼数次, 形成成份均匀的母合金锭。母合金为晶体金属间化合物的混和物及少量杂

质 La_2O_3 相。将预熔炼的母合金锭机械破碎成颗粒小于 0.5mm 的粉末。母合金粉末与 10% (体积比, 下同)、纯度为 99.9 %、平均粒度为 20 μm 的 W 颗粒混和后, 作为机械研磨的起始材料。按照球与物料重量比 15:1, 将混和物及直径为 $\phi 10\text{mm}$ 的 GCr15 钢装填于淬火不锈钢球磨罐内。经机械泵抽真空后, 在手套箱中充入 H_2O 和 O_2 均低于 1ppm 的高纯氩气。机械研磨在 NEV-MA8 型高能振动式球磨机上进行。母合金与 10 % W 颗粒的混和物经 60 小时机械研磨后, 形成 W 纳米颗粒/ $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 非晶合金复合材料粉末。复合材料粉末用 X 射线衍射、差示扫描量热计 (DSC)、扫描电子显微镜和透射电子显微镜分析表征。 $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 合金粉末与 10 % W 颗粒的混和物经 60 小时机械研磨后, $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 合金完全转变为非晶相, W 颗粒仍为晶体相, 且未明显固溶于 La 合金中。X 射线衍射谱如图 1 (a) 所示。在布拉格衍射角 $2\theta=32^\circ$ 附近呈现典型非晶相特征的漫散峰, W 晶体的衍射峰叠加于非晶相的漫散峰上, 其它衍射峰为杂质 La_2O_3 相, 显示机械研磨后的产物为复合材料。图 2 (a) 的 DSC 曲线上, 在 142 和 208 $^\circ\text{C}$ 处分别出现了由玻璃转变引起的吸热信号和由于非晶相发生晶化引起的尖锐放热峰, 进一步证实 $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 合金粉末经机械研磨后转变为非晶相。复合材料的玻璃转变温度 (T_g)、晶化起始温度 (T_x) 和过冷液态温度区间宽度 (ΔT_x) 列于表 1。

扫描电子显微镜观察显示, 机械研磨获得的 W 颗粒/ $\text{La}_{66}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{20}$ 非晶合金复合材料粉末粒度为 20~100 μm , 见图 3。透射电子显微镜观察证实, 形状不规则的 W 颗粒弥散分布于 $\text{La}_{66}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{14}$ 非晶合金基体上, 尺寸范围在 10~100 nm, 说明 W 颗粒经机械研磨后被进一步细化, 见图 4。

实施例 2 W 颗粒/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料

以 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金为基体, W 颗粒作为增强体。通过机械研磨制备 W 颗粒/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料粉末。 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 母合金以

及 W 颗粒/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料粉末的制备过程与实施例 1 相同。 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 母合金颗粒分别与 10% 和 30% W 颗粒混和后, 经 60 小时机械研磨后形成复合材料粉末。复合材料粉末的 X 射线衍射和 DSC 结果分别如图 5 和图 6 所示。初始的 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金转变为完全的非晶态结构, 形成 W 颗粒/非晶 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金为基体的复合材料粉末。由 DSC 曲线确定的复合材料 T_g 、 T_x 和 ΔT_x 列于表 1。复合材料粉末的颗粒度、W 颗粒尺寸以及在非晶合金基体中的分布类似于实施例 1 的结果。

将含有 30% W 颗粒的复合材料松装粉末, 在高纯氩气 (99.99%) 保护下装填于内腔尺寸为 $\phi 8\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的圆柱形淬火钢模具内。合盖阳模后, 于室温以 800MPa 的压力冷压成毛坯件。致密度约 75%。复合材料毛坯件置于真空热压炉内, 真空室由扩散泵抽吸至高于 $1.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 真空度后, 充入高纯氩气保护, 施加 1000MPa 的轴向压力, 炉体以 10K/分的加热速率加热至 $240 \pm 5^\circ\text{C}$, 保温 2 分钟, 立即将炉内氩气抽出, 再充入高纯氩气, 如此反复数次, 直至压制件快速冷却至室温, 以避免非晶态合金发生晶化。由 X 射线衍射和 DSC 分析证实, 热压后形成的复合材料中非晶态钬合金没有明显的晶化。复合材料块体的致密度约 98%, 其外观如图 7 所示。

实施例 3 WC 颗粒/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料

以 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金为基体, WC 颗粒作为增强体, 通过机械研磨制备 WC 颗粒/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料粉末。WC 颗粒纯度为 99.9%, 平均粒度 $75\mu\text{m}$ 。 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 母合金以及 WC 颗粒/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料的制备过程与实施例 1 相同。

$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 母合金颗粒与 20% WC 颗粒的混和物, 经 60 小时机械研磨后形成复合材料粉末。粉末的 X 射线衍射和 DSC 结果分别如图 1 (b) 和图 2 (b) 所示。初始的 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金完全转变为非晶

态结构，WC 颗粒几乎没有任何结构变化，形成了 WC 颗粒/非晶 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金为基体的复合材料粉末。由 DSC 曲线确定的复合材料 T_g 、 T_x 和 ΔT_x 列于表 1。

实施例 4 Ta 颗粒/ $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料

以 $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 合金为基体，Ta 颗粒作为增强体，通过机械研磨形成 Ta 颗粒/ $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料粉末。Ta 颗粒纯度为 99.8%，平均粒度 $70\mu\text{m}$ （200 目）。 $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 母合金以及 Ta 颗粒/ $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料粉末的制备过程与实施例 1 相同。

$\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 合金粉末与 10% Ta 颗粒的混和物经 60 小时机械研磨后，形成复合材料粉末。粉末的 X 射线衍射和热分析（DSC）结果分别如图 1（c）和图 2（c）所示。起始的 $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 合金完全转变为非晶态结构，Ta 颗粒仍为晶体相，且没有明显地固溶于基体钬合金，形成 Ta 颗粒/ $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5$ 非晶合金为基体的复合材料粉末。由 DSC 曲线确定的复合材料 T_g 、 T_x 和 ΔT_x 列于表 1。

实施例 5 W 颗粒/ $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 非晶合金复合材料

以 $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 合金为基体，W 颗粒为增强体。W 颗粒纯度为 99.9%，平均粒度 $20\mu\text{m}$ 。 $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 母合金以及含 W 颗粒/ $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 非晶合金复合材料粉末的制备过程与实施例 1 相同。

在 $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 与 10% W 颗粒的粉末混和物经 60 小时机械研磨后，形成 W 颗粒/ $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 非晶合金复合材料粉末。复合材料粉末的 X 射线衍射和 DSC 结果分别如图 1（d）和图 2（d）所示。初始的 $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 合金完全转变为非晶态结构，形成 W 颗粒/ $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10}$ 非晶合金复合材料粉末。由 DSC 曲线确定的复合材料 T_g 、 T_x 和 ΔT_x 列于表 1。

实施例 6 80% W 颗粒/ $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶合金复合材料

首先将 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金粉末经机械研磨制备成非晶态合金粉末。母合金制备和机械研磨过程与实施例 1 相同。经 60 小时机械研磨后，起始的 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 合金转变为非晶态结构的粉末。

将纯度为 99.9%、平均粒度 $20\mu\text{m}$ 的 W 颗粒按 80%（体积比）与机械研磨制备的 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶态合金粉末混和，该混和物与 GCr15 钢球按照球与物料重量比 1:1 装填于淬火不锈钢球磨罐内，经机械泵抽真空后在手套箱中冲入 H_2O 和 O_2 均低于 1ppm 的高纯氩气，在 SPEX8000 型高能振动式球磨机经过 4 小时的机械均匀混和。混和后的含有 80% W 颗粒的复合材料松装粉末，在高纯氩气保护下装填于内腔尺寸为 $\phi 25\text{mm}$ 、高度为 70mm 的圆柱形淬火钢模具内。合盖阳模后，于室温在 800MPa 压力下冷压成毛坯件。致密度约 75%。复合材料的热压过程同实施例 2。施加压力为 1000MPa，热压温度为 $210 \pm 5^\circ\text{C}$ ，保温 2 分钟后迅速冷却。形成致密度约 98% 的块体复合材料。热压制备态复合材料的 X 射线衍射和 DSC 结果表明，基体 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 非晶态合金经冷压、热压后未发生明显晶化，见图 8 和图 9 (a)。

实施例 7 80% Hf / $\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 非晶合金基复合材料

以机械研磨制备的 $\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 非晶态合金作为结合体，将 Hf 颗粒固结成块体材料，形成 80% Hf 颗粒/ $\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 非晶合金基复合材料块体。

选用纯度为 99.9%、平均粒度 $70\mu\text{m}$ 的 Hf 颗粒。 $\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 合金经机械研磨后形成非晶态合金粉末，然后与 Hf 颗粒机械混和，混和后的粉末再经冷压、热压固结为块体材料。母合金的制备、机械研磨形成非晶态合金粉末、与 Hf 颗粒的混和、混和物的后续冷压和热压过程均与实施例 6 相同。

图 10 和图 9 (b) 分别为热压制备的含有 80% Hf 颗粒的块体复合材料横截面的 X 射线衍射谱和取样 DSC 结果。证实热压形成的复合材料块体中 $\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 非晶态合金未发生明显的晶化。

表1 由DSC测量得出的各实施例中难熔颗粒/钬基非晶态合金复合材料的玻璃转变温度 (T_g); 晶化起始温度 (T_x) 和过冷液态温度区间宽度 (ΔT_x) (加热速率为 40 K/min)

实施例	复合材料	制备方法	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)
1	$\text{La}_{66}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{14} + 10\% \text{W}$	MM ¹	142	205	63
2	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5 + 10\% \text{W}$	MM	206	282	76
	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5 + 30\% \text{W}$		233	325	92
3	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5 + 20\% \text{WC}$	MM	290	344	54
4	$\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5 + 10\% \text{Ta}$	MM	256	328	72
5	$\text{La}_{50}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_{10} + 10\% \text{W}$	MM	249	299	50
6	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5 + 80\% \text{W}$	MM+HP ²	204	280	76
7	$\text{La}_{50}\text{Y}_{10}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10} + 80\% \text{Hf}$	MM+HP	211	282	71

注1: MM: 机械研磨法; 注2: HP: 热压。

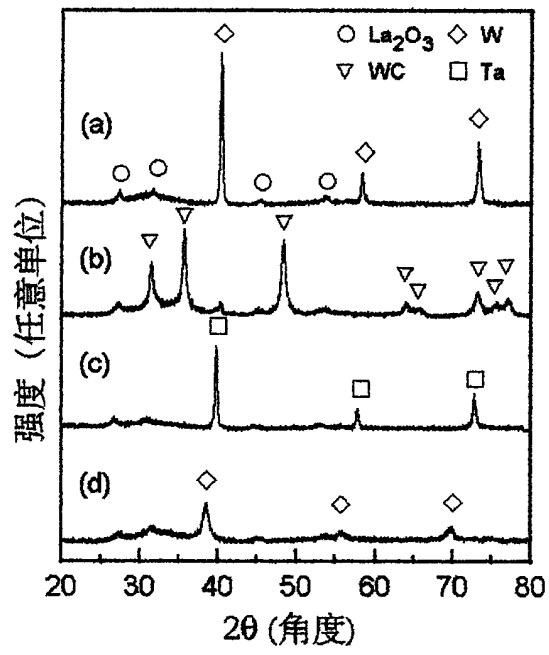


图1

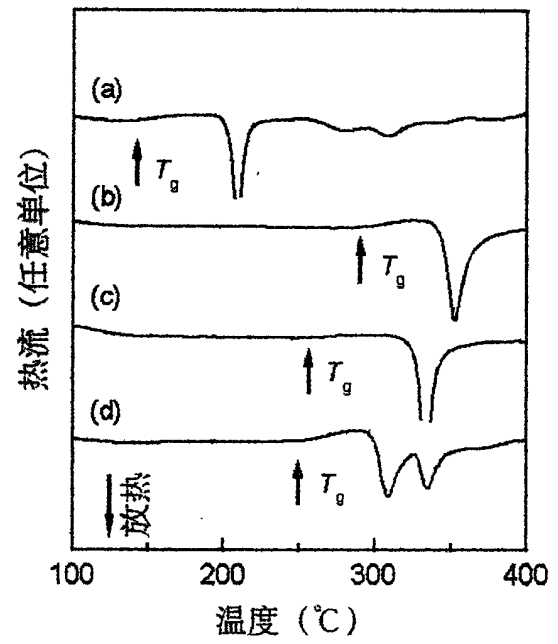


图2

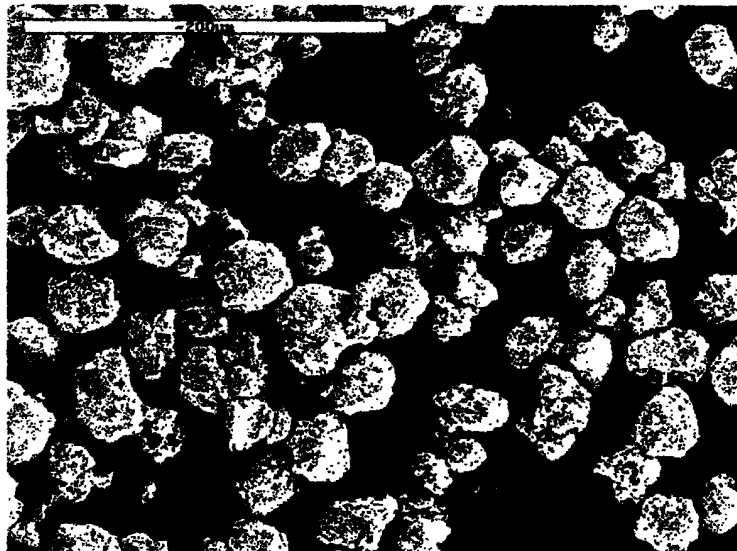


图3

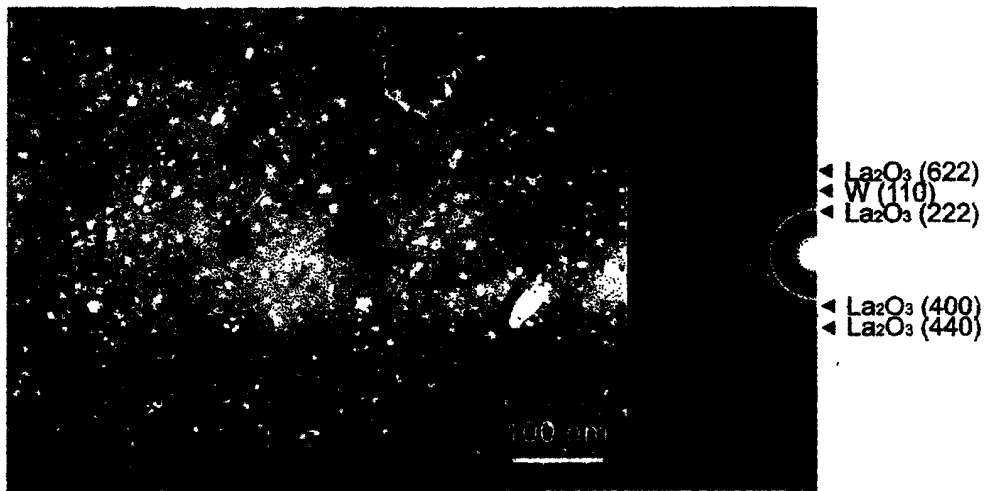


图 4

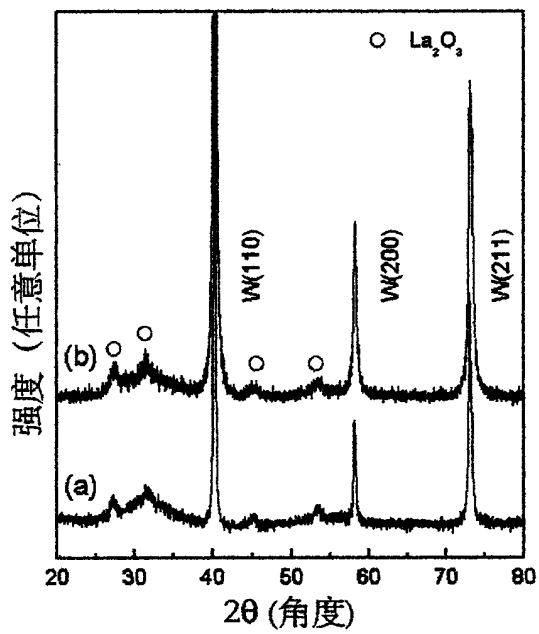


图 5

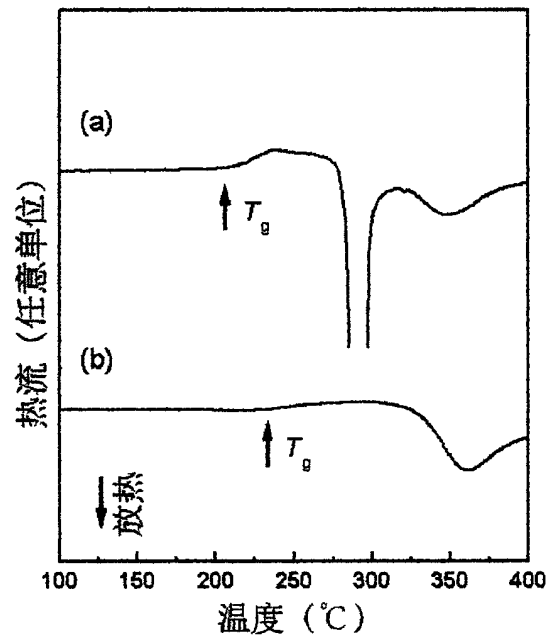


图 6

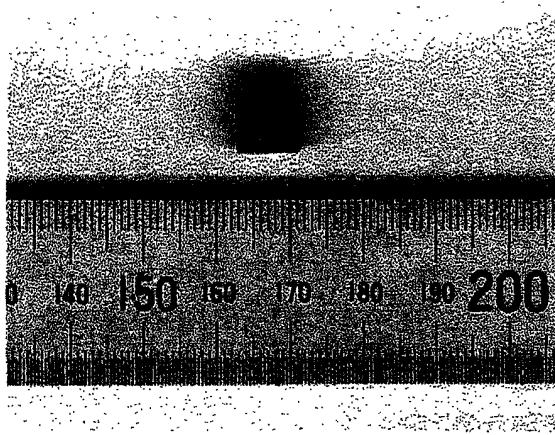


图 7

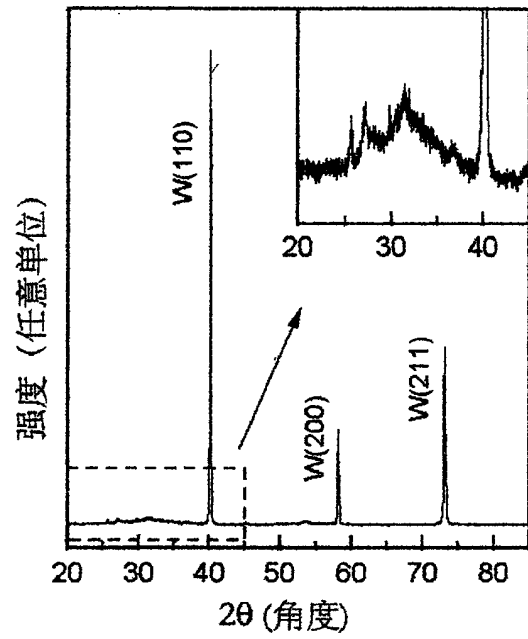


图 8

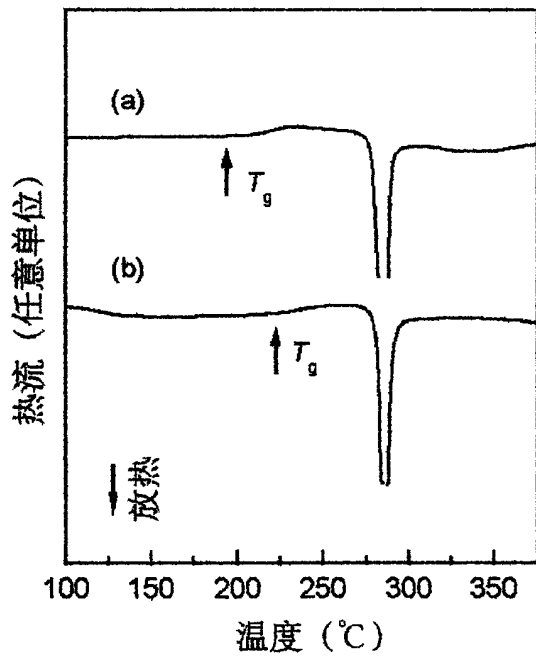


图 9

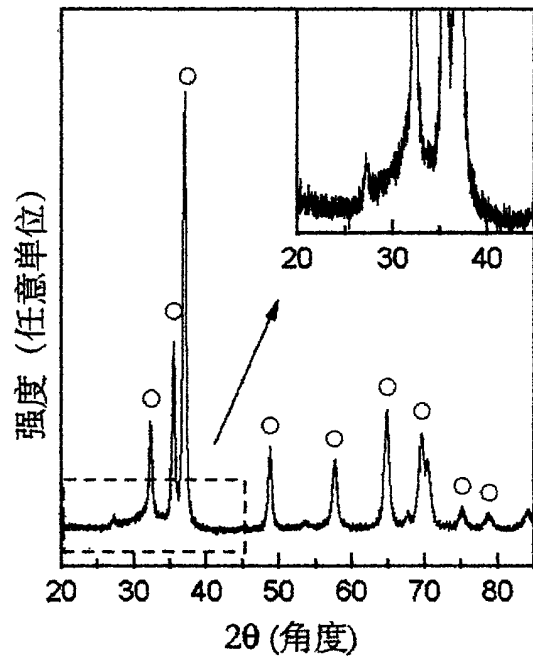


图 10