

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102534439 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201210030624. 9

(22) 申请日 2012. 02. 12

(71) 申请人 北京航空航天大学

地址 100191 北京市海淀区学院路 37 号

(72) 发明人 张涛 周琨 张磊磊 逢淑杰

(74) 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责
任公司 11251

代理人 成金玉

(51) Int. Cl.

C22C 45/10 (2006. 01)

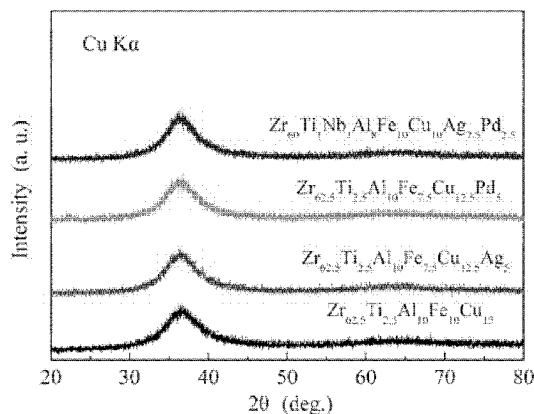
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种无镍低铜锆基块体非晶合金及其制备方法

(57) 摘要

一种无镍低铜锆基块体非晶合金及其制备方法, 主要组成成分为 Zr-Ti-Nb-Al-Fe-Cu-Ag-Pd, 原子百分比含量分别为 Zr :60% ~ 70%、Ti : 1% ~ 2.5%、Nb :0% ~ 2.5%、Al :7.5% ~ 12.5%、Fe :5% ~ 15%、Cu :5% ~ 15%、Ag : 0% ~ 10%、Pd :0% ~ 10%。本发明块体非晶合金具有 (1) 高的非晶形成能力, 采用铜模铸造法可制备出最大临界尺寸可达 $\Phi 14\text{mm}$ 的块体非晶合金; (2) 不含有金属元素镍, 铜元素含量小于 15%, 作为生物材料植入体内后铜离子析出量小, 潜在生物毒性大大降低; (3) 力学生物相容性较好, 具有较低的弹性模量, 具有良好的塑性。因此, 该系列非晶合金在结构材料、生物材料和医疗器械等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种无镍低铜锆基块体非晶合金,其特征在于:所述合金组成成分为原子百分比: $Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h$,其中 a :60%~70%、b :1%~2.5%、c :0%~2.5%、d :7.5%~12.5%、e :5%~15%、f :5%~15%、g :0%~10%、h :0%~10%。

2. 根据权利要求1所述的一种无镍低铜锆基块体非晶合金,其特征在于:所述合金 $Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h$ 组成成分的原子百分比为:a :60%~65%、b :1%~2.5%、c :0%~1%、d :7.5%~10%、e :7.5%~12.5%、f :7.5%~12.5%、g :2.5%~10%、h :2.5%~10%,其具有高的形成能力,非晶合金的临界形成尺寸大于5mm。

3. 根据权利要求1或2所述的一种无镍低铜锆基块体非晶合金,其特征在于:所述非晶合金临界尺寸为1.5-14mm。

4. 根据权利要求1-3任意之一所述的一种无镍低铜锆基块体非晶合金,其特征在于:所述合金具有1520MPa~1780MPa的压缩屈服强度,弹性模量74GPa~88GPa,同时最大塑性变形量达到15%。

5. 根据权利要求1-4任意之一所述的一种无镍低铜锆基块体非晶合金,其特征在于:所述锆(Zr)的质量百分比纯度为99.8%;钛(Ti)的质量百分比纯度为99.99%;铌(Nb)的质量百分比纯度为99.9%;铜(Cu)的质量百分比纯度为99.98%;铁(Fe)的质量百分比纯度为99.8%;铝(Al)的质量百分比纯度为99.9%;银(Ag)的质量百分比纯度为99.9%;钯(Pd)的质量百分比纯度为99.95%。

6. 一种无镍低铜锆基块体非晶合金的制备方法,其特征在于步骤如下:

步骤一:按照权利要求1所述配料

按 $Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h$ 的名义成分称取各元素;

步骤二:熔炼制 $Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h$ 母合金

将步骤一称得的所需原料放入真空冶炼炉中;

调节真空冶炼炉的真空室的真空度 $2 \times 10^{-3}Pa \sim 5 \times 10^{-3}Pa$,然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.1 \times 10^5Pa \sim 0.8 \times 10^5Pa$;

经电弧熔炼120~300s后,断弧形成第一合金锭;

翻转第一合金锭,经电弧熔炼120~300s后,断弧形成第二合金锭;

翻转第二合金锭,经电弧熔炼120~300s后,断弧,随炉冷却,取出,制得母合金;

步骤三:铜模铸造法制备块体非晶合金试样

将步骤二制备得到的母合金放入快速凝固感应炉或高频感应炉中;

调节感应炉的真空室的真空度 $2 \times 10^{-3}Pa \sim 5 \times 10^{-3}Pa$,然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.1 \times 10^5Pa \sim 0.8 \times 10^5Pa$;在感应温度1200~1500K下熔炼时间1~3min后喷射或浇注入铜模中,并随铜模冷却即制得块体非晶合金棒材。

7. 根据权利要求6所述的一种无镍低铜锆基块体非晶合金的制备方法,其特征在于:所述熔炼合金锭的次数为3~5次,以保证合金锭内部成分的均匀。

8. 根据权利要求6或7所述的一种无镍低铜锆基块体非晶合金的制备方法,其特征在于:所述锆(Zr)的质量百分比纯度为99.8%;钛(Ti)的质量百分比纯度为99.99%;铌(Nb)的质量百分比纯度为99.9%;铜(Cu)的质量百分比纯度为99.98%;铁(Fe)的质量百分比纯度为99.8%;铝(Al)的质量百分比纯度为99.9%;银(Ag)的质量百分比纯度为99.9%;钯(Pd)的质量百分比纯度为99.95%。

一种无镍低铜锆基块体非晶合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种块体非晶合金材料,更具体地说,涉及是一种无镍低铜锆基块体非晶合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 医用金属材料是生物医用材料的一个重要分支,广泛地应用于生物植入以修复或替代受损的生物组织。目前常用的医用金属材料有:钛及钛合金、钴铬合金、医用不锈钢等。但是,这些材料作为植入材料,尤其是骨科植入材料使用时,仍然面临着由于材料弹性模量过高引起的应力遮蔽效应,由于磨损产物引起的颗粒性疾病,由于腐蚀、疲劳引起的失效问题。锆基非晶合金具有低弹性模量、高强度、高硬度、高断裂韧性和优异的耐腐蚀性能,因而受到人们广泛的关注和研究,尤其是在结构材料和生物材料领域的应用。锆基非晶合金在模拟人体溶液中具有与传统生物材料相当的极化阻力,具有很高的耐腐蚀性与良好的生物相容性。另外,锆基非晶合金还具有高的弹性极限和较低的弹性模量,如弹性极限为 2% 左右(医用不锈钢仅为 0.3%),弹性模量为 70~100GPa(钛及钛合金为 110~125GPa,医用 316L 不锈钢为 200GPa),比目前常用的医用金属材料更接近自然骨(自然骨的弹性极限约为 1%,弹性模量为 20~40GPa),这使得锆基非晶合金在人工关节,股骨头支撑体及牙科种植体等生物医用方面具有广阔的应用前景。

[0003] 然而,许多具有高非晶形成能力的锆基非晶合金(如 Zr-Al-Ni-Cu 和 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 非晶合金的形成能力分别达到了 30mm 和 14mm)都含有对人体毒性较大的镍、铜或铍元素。在使用过程中由于腐蚀溶出除了会对人体产生过敏反应外,还存在着致畸、致癌的危险性,严重威胁人体健康。许多国家对日用和医用金属材料中镍含量的限制越来越严格,标准文件中所允许的最高镍含量也越来越少。此外,目前开发的具有高非晶形成能力的锆基非晶合金的铜含量大多在 20at.% 以上,有研究表明,高铜含量的合金在腐蚀作用下会析出高浓度的铜离子,具有潜在的生物毒性。因此,开发具有高形成能力的无镍低铜含量的锆基非晶合金对拓展其生物医用领域的应用具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明技术解决问题:为了降低锆基非晶合金的生物毒性,以及提高合金的非晶形成能力,提供一种 Zr-Ti-Nb-Al-Fe-Cu-Ag-Pd 块体非晶合金,利用相似相异元素共存原则,通过在 Zr-Al-Fe 系非晶合金中采用相似元素 Ti、Nb 来替代 Zr,相似元素 Cu、Ag、Pd 来替代 Fe,以此来提高锆基合金的非晶形成能力;同时不含有镍元素,并把铜元素含量控制在 15% 以下,以提高锆基非晶合金的生物相容性。

[0005] 本发明技术解决方案:一种无镍低铜锆基块体非晶合金,所述合金组成成分为原子百分比:Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h,其中 a:60%~70%、b:1%~2.5%、c:0%~2.5%、d:7.5%~12.5%、e:5%~15%、f:5%~15%、g:0%~10%、h:0%~10%。

[0006] 所述合金 Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h 组成成分为原子百分比为:a:60%~65%、b:

1%~2.5%、c:0%~1%、d:7.5%~10%、e:7.5%~12.5%、f:7.5%~12.5%、g:2.5%~10%、h:2.5%~10%。其具有高的形成能力,非晶合金的临界形成尺寸大于5mm。

[0007] 所述非晶合金临界尺寸为1.5-14mm。

[0008] 所述合金具有1520MPa~1780MPa的压缩屈服强度,弹性模量74GPa~88GPa,同时最大塑性变形量达到15%。

[0009] 所述锆(Zr)的质量百分比纯度为99.8%;钛(Ti)的质量百分比纯度为99.99%;铌(Nb)的质量百分比纯度为99.9%;铜(Cu)的质量百分比纯度为99.98%;铁(Fe)的质量百分比纯度为99.8%;铝(Al)的质量百分比纯度为99.9%;银(Ag)的质量百分比纯度为99.9%;钯(Pd)的质量百分比纯度为99.95%。

[0010] 一种无镍低铜锆基块体非晶合金的制备方法,步骤如下:

[0011] 步骤一:按照上述配料

[0012] 按 $Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h$ 的名义成分称取各元素,即Zr:60%~70%、Ti:1%~2.5%、Nb:0%~2.5%、Al:7.5%~12.5%、Fe:5%~15%、Cu:5%~15%、Ag:0%~10%、Pd:0%~10%。

[0013] 步骤二:熔炼制 $Zr_aTi_bNb_cAl_dFe_eCu_fAg_gPd_h$ 母合金

[0014] 将步骤一称得的所需原料放入真空冶炼炉中;

[0015] 调节真空冶炼炉的真空室的真空度 $2 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.1 \times 10^5 \text{Pa} \sim 0.8 \times 10^5 \text{Pa}$;

[0016] 经电弧熔炼120~300s后,断弧形成第一合金锭;

[0017] 翻转第一合金锭,经电弧熔炼120~300s后,断弧形成第二合金锭;

[0018] 翻转第二合金锭,经电弧熔炼120~300s后,断弧,随炉冷却,取出,制得母合金。

[0019] 在本发明中,熔炼合金锭的次数可以为3~5次,是为了保证合金锭内部成分的均匀。

[0020] 步骤三:铜模铸造法制备块体非晶合金试样

[0021] 将步骤二制备得到的母合金放入快速凝固感应炉或高频感应炉中;

[0022] 调节感应炉的真空室的真空度 $2 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.1 \times 10^5 \text{Pa} \sim 0.8 \times 10^5 \text{Pa}$;在感应温度1200~1500K下熔炼时间1~3min后喷射或浇注入铜模中,并随铜模冷却即制得块体非晶合金棒材。

[0023] 将铜模铸造制得的块体非晶合金棒材截取其纵剖面,进行X射线衍射测试;从圆棒上截取规格为2mm(直径)×4mm(高度)的非晶合金棒材,利用万能试验机测试其室温静态压缩力学性能(在本发明中,材料的压缩力学性能采用Instron设备测试)。

[0024] 本发明与现有技术相比的优点在于:

[0025] (1) 本发明的Zr-Ti-Nb-Al-Fe-Cu-Ag-Pd块体非晶合金具有较高的非晶形成能力,采用铜模铸造法可制备出最大临界尺寸可达 $\Phi 14 \text{mm}$ 的块体非晶合金。

[0026] (2) 本发明的Zr-Ti-Nb-Al-Fe-Cu-Ag-Pd块体非晶合金具有较低的杨氏模量,约为74GPa~88GPa;具有较好的压缩塑性,最大塑性变形量达到15%,力学生物相容性较好。

[0027] (3) 本发明的Zr-Ti-Nb-Al-Fe-Cu-Ag-Pd块体非晶合金不含有对人体毒性较大的镍元素,并且铜元素含量较低,潜在生物毒性大大降低,在结构材料、生物材料和医疗器械等领域具有广阔的应用前景。

附图说明

[0028] 图 1 为本发明制得的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金、 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 块体非晶合金、 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 块体非晶合金和 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 块体非晶合金的 XRD 图谱；

[0029] 图 2 为本发明制得的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金、 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 块体非晶合金、 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 块体非晶合金和 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 块体非晶合金的室温压缩应力应变曲线。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图及具体实施例详细介绍本发明。但以下的实施例仅限于解释本发明，本发明的保护范围应包括权利要求的全部内容，而且通过以下实施例的叙述。

[0031] 实施例 1

[0032] 采用铜模铸造法制备直径为 5mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金

[0033] 步骤一：配料

[0034] 按 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 的名义成分称取原料；

[0035] 其中，锆 (Zr) 的质量百分比纯度为 99.8%；钛 (Ti) 的质量百分比纯度为 99.99%；铜 (Cu) 的质量百分比纯度为 99.98%；铁 (Fe) 的质量百分比纯度为 99.8%；铝 (Al) 的质量百分比纯度为 99.9%。

[0036] 步骤二：熔炼制 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 母合金

[0037] 将步骤一称得的原料放入真空熔炼炉中；

[0038] 调节真空冶炼炉的真空室的真空度 $5 \times 10^{-3} Pa$ ，然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.5 \times 10^5 Pa$ ；

[0039] 经电弧熔炼 240s 后，断弧形成第一合金锭；

[0040] 翻转第一合金锭，经电弧熔炼 180s 后，断弧形成第二合金锭；

[0041] 翻转第二合金锭，经电弧熔炼 1800s 后，断弧形成第三合金锭；

[0042] 翻转第三合金锭，经电弧熔炼 180s 后，断弧，随炉冷却，取出，制得母合金。

[0043] 步骤三：制备直径为 5mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金

[0044] 将步骤二制得的母合金放入快速凝固感应炉中；

[0045] 调节感应炉的真空室的真空度 $5 \times 10^{-3} Pa$ ，然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.5 \times 10^5 Pa$ ；

[0046] 在感应温度 1500K 下熔炼时间 2min 后喷射入铜模中，并随铜模冷却即制得直径 5mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金棒材。

[0047] 步骤四：用 X 射线衍射法表征块体非晶的结构

[0048] 将实施例 1 制得的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金棒材截取其纵剖面，进行 X 射线衍射测试，其 X 射线衍射图谱见图 1。图中横坐标为 2θ 角度，纵坐标为衍射强度 (intensity)；从衍射图谱中可以看出该样品没有明显的晶化峰，为非晶结构。

[0049] 步骤五：采用力学性能试验机测试 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金的室温压缩力学性能，其压缩过程的应力应变曲线如图 2 所示。可以看出该合金屈服强度为 1740MPa，

弹性极限为 2.0%，杨氏模量为 87GPa，塑性变形量 5%。

[0050] 采用实施例 1 的制备方法制得下表所列成分块体非晶态合金的临界尺寸、力学参数：

Zr	非晶合金成分 (at%)							临界直径 /mm	屈服强度 σ_y /Mpa	弹性极限 ε_e /%	塑性变形量 ε_p /%	杨氏模量 /GPa
	Ti	Nb	Al	Fe	Cu	Ag	Pd					
60	2.5	-	10	12.5	15	-	-	4	1760	2.0	4	86
62.5	2.5	-	10	15	10	-	-	3	1780	2.0	6	87
62.5	2.5	-	10	10	15	-	-	5	1740	2.0	5	87
62.5	2.5	-	12.5	10	12.5	-	-	2.5	1750	2.0	3	85
65	1	-	9	10	15	-	-	2.5	1650	2.0	5	80
67.5	1.5	-	8	13	12	-	-	2	1600	2.0	3	78
70	0.5	-	12	12	5	-	-	1.5	1540	2.0	1	75
[0051] 70	0.5	-	10	7	12.5	-	-	2	1520	2.0	1	74
62.5	2.5	-	10	7.5	15	2.5	-	6	1680	2.0	10	83
62.5	2.5	-	10	7.5	12.5	5	-	7	1700	2.0	12	83
62.5	2.5	-	10	7.5	10	7.5	-	7	1710	2.0	9	85
62.5	2.5	-	10	7.5	7.5	10	-	7	1670	2.0	7	83
62.5	2.5	-	10	7.5	15	-	2.5	6	1700	2.0	10	82
62.5	2.5	-	10	7.5	12.5	-	5	7	1680	2.0	10	82
62.5	2.5	-	10	7.5	10	-	7.5	7	1670	2.0	6	82
62.5	2.5	-	10	7.5	7.5	-	10	7	1640	2.0	12	81
62.5	2.5	-	10	7.5	7.5	5	5	7	1700	2.0	3	83
62.5	2.5	-	10	7.5	7.5	7.5	2.5	7	1720	2.0	5	84
62.5	2.5	-	10	7.5	7.5	2.5	7.5	7	1740	2.0	12	86
60	1	1	8	10	10	10	-	10	1720	2.0	11	87

[0052]

60	1	1	8	12.5	10	7.5	-	10	1750	2.0	10	87
60	1	1	10	13	7.5	7.5	-	10	1740	2.0	9	88
60	1	1	8	10	10	7.5	2.5	14	1690	2.0	15	83
62.5	1.5	1	10	7.5	10	5	2.5	6	1750	2.0	7	87
62.5	1	1.5	12.5	10	7.5	2.5	2.5	2.5	1730	2.0	2	85
65	1	1	12.5	7.5	7.5	5	0.5	2	1690	2.0	1	83
65	1.5	1	7.5	10	10	2.5	2.5	2	1690	2.0	1	84
65	2.5	2.5	7.5	7.5	12.5	1	1.5	2	1640	2.0	2	80
67.5	1	1	10	5	10	5	0.5	2	1680	2.0	1	84
67.5	1	1	7.5	5	12.5	0.5	5	2	1630	2.0	0	82
67.5	1.5	1	10	5	10	2.5	2.5	2	1620	2.0	0	81
70	1	1	8	5	12.5	1	1.5	2	1590	2.0	1	80
70	1	1	8	5	10	2.5	2.5	2	1600	2.0	2	79
70	1	1	8	7.5	7.5	2.5	2.5	2	1580	2.0	1	78

[0053] 实施例 2

[0054] 该实施例采用铜模铸造法制备直径为 7mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 块体非晶合金。

[0055] 步骤一：配料

[0056] 按 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 的名义成分称取原料；

[0057] 其中，锆 (Zr) 的质量百分比纯度为 99.8%；钛 (Ti) 的质量百分比纯度为 99.99%；铜 (Cu) 的质量百分比纯度为 99.98%；铁 (Fe) 的质量百分比纯度为 99.8%；铝 (Al) 的质量百分比纯度为 99.9%；银 (Ag) 的质量百分比纯度为 99.9%。

[0058] 步骤二：熔炼制 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 母合金

[0059] 将步骤一称得的原料放入真空熔炼炉中；

[0060] 调节真空熔炼炉的真空室的真空度 $3 \times 10^{-3} Pa$ ，然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.8 \times 10^5 Pa$ ；

[0061] 经电弧熔炼 300s 后，断弧形成第一合金锭；

[0062] 翻转第一合金锭，经电弧熔炼 120s 后，断弧形成第二合金锭；

[0063] 翻转第二合金锭，经电弧熔炼 240s 后，断弧，随炉冷却，取出，制得母合金。

[0064] 步骤三：制备直径为 7mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 块体非晶合金

[0065] 将步骤二制得的母合金放入快速凝固感应炉中；

[0066] 调节感应炉的真空室的真空度 5×10^{-3} Pa, 然后充高纯氩气使真空室的真空度至 0.5×10^5 Pa ;

[0067] 在感应温度 1300K 下熔炼时间 1.5min 后喷射入铜模中, 并随铜模冷却即制得直径为 7mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 块体非晶合金棒材。

[0068] 步骤四 : 用 X 射线衍射法表征块体非晶的结构

[0069] 将实施例 2 制得的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 块体非晶合金棒材截取其纵剖面, 进行 X 射线衍射测试, 其 X 射线衍射图谱见图 1。图中横坐标为 2θ 角度, 纵坐标为衍射强度 (intensity); 从衍射图谱中可以看出该样品没有明显的晶化峰, 为非晶结构。

[0070] 步骤五 : 采用力学性能试验机测试 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Ag_5$ 块体非晶合金的室温压缩力学性能, 其压缩过程的应力应变曲线如图 2 所示。可以看出该合金屈服强度为 1700MPa, 弹性极限为 2.0%, 杨氏模量为 83GPa, 塑性变形量大于 12%。

[0071] 实施例 3

[0072] 该实施例采用铜模铸造法制备直径为 7mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 块体非晶合金。

[0073] 步骤一 : 配料

[0074] 按 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 的名义成分称取原料 ;

[0075] 其中, 锆 (Zr) 的质量百分比纯度为 99.8%; 钛 (Ti) 的质量百分比纯度为 99.99%; 铜 (Cu) 的质量百分比纯度为 99.98%; 铁 (Fe) 的质量百分比纯度为 99.8%; 铝 (Al) 的质量百分比纯度为 99.9%; 钯 (Pd) 的质量百分比纯度为 99.95%。

[0076] 步骤二 : 熔炼制 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 母合金

[0077] 将步骤一称得的原料放入真空熔炼炉中 ;

[0078] 调节真空冶炼炉的真空室的真空度 4×10^{-3} Pa, 然后充高纯氩气使真空室的真空度至 0.5×10^5 Pa ;

[0079] 经电弧熔炼 180s 后, 断弧形成第一合金锭 ;

[0080] 翻转第一合金锭, 经电弧熔炼 180s 后, 断弧形成第二合金锭 ;

[0081] 翻转第二合金锭, 经电弧熔炼 180s 后, 断弧, 随炉冷却, 取出, 制得母合金。

[0082] 步骤三 : 制备直径为 7mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 块体非晶合金

[0083] 将步骤二制得的母合金放入快速凝固感应炉中 ;

[0084] 调节感应炉的真空室的真空度 5×10^{-3} Pa, 然后充高纯氩气使真空室的真空度至 0.5×10^5 Pa ;

[0085] 在感应温度 1400K 下熔炼时间 2min 后喷射入铜模中, 并随铜模冷却即制得直径 7mm 的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 块体非晶合金棒材。

[0086] 步骤四 : 用 X 射线衍射法表征块体非晶的结构

[0087] 将实施例 3 制得的 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 块体非晶合金棒材截取其纵剖面, 进行 X 射线衍射测试, 其 X 射线衍射图谱见图 1。图中横坐标为 2θ 角度, 纵坐标为衍射强度 (intensity); 从衍射图谱中可以看出该样品没有明显的晶化峰, 为非晶结构。

[0088] 步骤五 : 采用力学性能试验机测试 $Zr_{62.5}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{12.5}Pd_5$ 块体非晶合金的室温压缩力学性能, 其压缩过程的应力应变曲线如图 2 所示。可以看出该合金屈服强度为 1680MPa, 弹性极限为 2%, 杨氏模量为 82GPa, 塑性变形量大于 10%。

[0089] 实施例 4

[0090] 该实施例采用铜模铸造法制备直径为 14mm 的 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 块体非晶合金。

[0091] 步骤一：配料

[0092] 按 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 的名义成分称取原料；

[0093] 其中，锆 (Zr) 的质量百分比纯度为 99.8%；钛 (Ti) 的质量百分比纯度为 99.99%；铌 (Nb) 的质量百分比纯度为 99.9%；铜 (Cu) 的质量百分比纯度为 99.98%；铁 (Fe) 的质量百分比纯度为 99.8%；铝 (Al) 的质量百分比纯度为 99.9%；银 (Ag) 的质量百分比纯度为 99.9%；钯 (Pd) 的质量百分比纯度为 99.95%。

[0094] 步骤二：熔炼制 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 母合金

[0095] 将步骤一称得的原料放入真空熔炼炉中；

[0096] 调节真空冶炼炉的真空室的真空度 $4 \times 10^{-3} Pa$ ，然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.4 \times 10^5 Pa$ ；

[0097] 经电弧熔炼 180s 后，断弧形成第一合金锭；

[0098] 翻转第一合金锭，经电弧熔炼 180s 后，断弧形成第二合金锭；

[0099] 翻转第二合金锭，经电弧熔炼 240s 后，断弧，随炉冷却，取出，制得 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 母合金。

[0100] 步骤三：制备直径为 14mm 的 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 块体非晶合金

[0101] 将步骤二制得的母合金放入高频感应炉中；

[0102] 调节感应炉的真空室的真空度 $5 \times 10^{-3} Pa$ ，然后充高纯氩气使真空室的真空度至 $0.5 \times 10^5 Pa$ ；

[0103] 在感应温度 1200K 下熔炼时间 2min 后浇入铜模中，并随铜模冷却即制得直径 14mm 的 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 块体非晶合金棒材。

[0104] 步骤四：用 X 射线衍射法表征块体非晶的结构

[0105] 将实施例 4 制得的 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 块体非晶合金棒材截取其纵剖面，进行 X 射线衍射测试，其 X 射线衍射图谱见图 1。图中横坐标为 2θ 角度，纵坐标为衍射强度 (intensity)；从衍射图谱中可以看出该样品没有明显的晶化峰，为非晶结构。

[0106] 步骤五：采用力学性能试验机测试 $Zr_{60}Ti_1Nb_1Al_8Fe_{10}Cu_{10}Ag_{7.5}Pd_{2.5}$ 块体非晶合金的室温压缩力学性能，其压缩过程的应力应变曲线如图 2 所示。可以看出该合金屈服强度为 1690MPa，弹性极限为 2%，杨氏模量为 83GPa，塑性变形量大于 15%。

[0107] 总之，本发明块体非晶合金具有 (1) 高的非晶形成能力，采用铜模铸造法可制备出最大临界尺寸可达 $\Phi 14mm$ 的块体非晶合金；(2) 不含有金属元素镍，铜元素含量小于 15%，作为生物材料植入体内后铜离子析出量小，潜在生物毒性大大降低；(3) 力学生物相容性较好，具有较低的弹性模量，具有良好的塑性。因此，该系列非晶合金在结构材料、生物材料和医疗器械等领域具有广阔的应用前景。

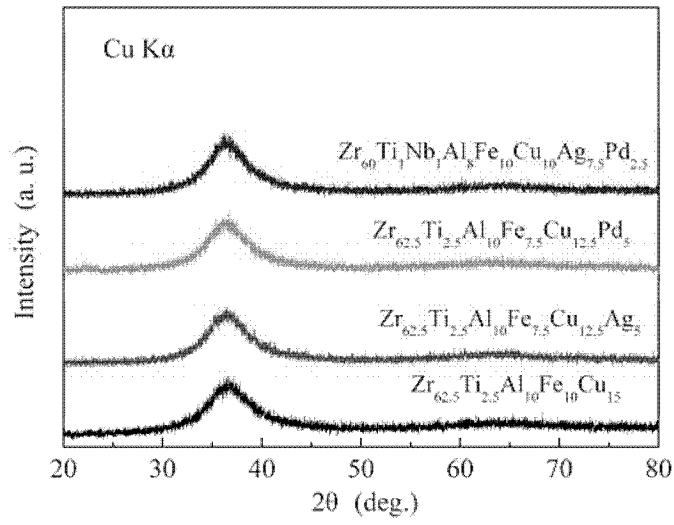


图 1

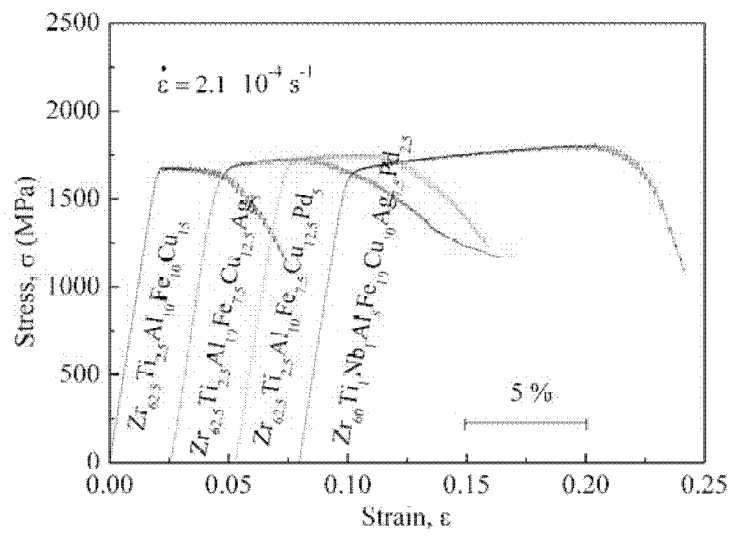


图 2