



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583435 B

(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201280073303.5

J·史蒂维克 T·A·瓦纽克

(22)申请日 2012.03.23

Q·T·彭

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

申请公布号 CN 104583435 A

利商标事务所 11038

(43)申请公布日 2015.04.29

代理人 李跃龙

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2014.11.20

C22C 33/00(2006.01)

C22C 45/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2012/030389 2012.03.23

US 2006/0130943 A1, 2006.06.22,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2006/0130943 A1, 2006.06.22,

W02013/141880 EN 2013.09.26

CN 1659290 A, 2005.08.24,

(73)专利权人 苹果公司

CN 1737961 A, 2006.02.22, 全文.

地址 美国加利福尼亚

审查员 陈帅

(72)发明人 C·D·普雷斯特 J·C·普尔

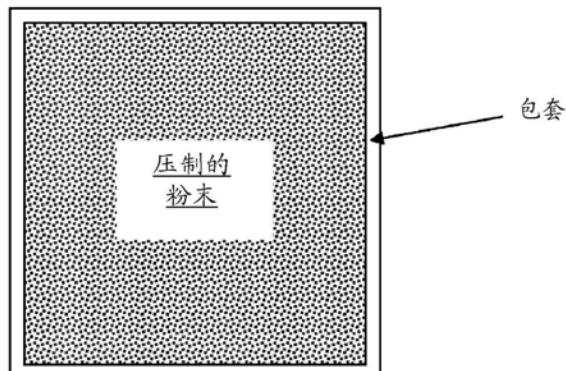
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

无定形合金粉末给料加工

(57)摘要

本文描述了一种制备包含BMG的给料的方法。压制粉末以形成给料。粉末具有BMG的元素，并且粉末中的所述元素具有与BMG中相同的重量百分比。本文描述了一种制备包含BMG的给料的方法。将粉末压制到包套中以形成给料。粉末和包套一起具有BMG的元素，并且粉末中所述元素具有与BMG中相同的重量百分比。



1. 一种制备包含BMG的给料的方法,所述方法包括将粉末压制到包套中以包封粉末,其中所述包套在所述粉末的熔融温度下熔化,其中所述粉末和所述包套一起包括所述BMG,其中所述粉末包括所述BMG的多种元素的合金并且所述粉末中的所述BMG的所述元素具有与所述BMG中相同的重量百分比,其中所述粉末与粘合剂一起压制。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粉末包括粉末形式的BMG。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粉末包括所述BMG的多种所述元素的复合物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂是在所述粉末的熔融温度下气化的材料。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂是所述BMG的所述元素之一、所述BMG的多种所述元素的复合物或合金。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粉末是通过热压、冷压、挤出或快速放电烧结来压制的。
7. 一种利用包含BMG的给料来制备部件的方法,所述方法包括基于所述部件的重量和期望的组成以及包套的重量和组成来确定粉末的重量和组成,使得所述部件的所述期望的组成中的每种化学元素的重量等于所述粉末中和所述包套中的所述BMG的该化学元素的总重量;以及将所述粉末压制到所述包套中以包封粉末和形成所述给料,其中所述粉末包括所述BMG的多种所述元素的合金。

无定形合金粉末给料加工

背景技术

[0001] 当今使用的大部分金属合金至少最初都通过凝固浇铸来进行加工。金属合金熔化并浇铸于金属或陶瓷模具中，并在其中凝固。剥去模具，并且浇铸金属件准备好以用于使用或进一步加工。在固化和冷却期间产生的大部分材料的铸态结构取决于冷却速率。变化的性质没有一般规则，但对于大多数部件，结构仅逐渐地随着冷却速率变化而变化。另一方面，对于块体凝固型无定形合金，相对快速冷却而产生的无定形状态和相对较慢冷却产生的结晶状态之间的变化是质的变化而非量的变化（这两个状态具有不同的特性）。

[0002] 块体凝固型无定形合金或块体金属玻璃（“BMG”）为最近开发的一类金属材料。这些合金可以相对较慢的速率凝固和冷却，并且它们在室温下保持无定形的非结晶（即，玻璃态）状态。该无定形状态对于某些应用可为非常有利的。然而，如果冷却速率不够快，则晶体可能在冷却期间形成于合金内部，使得无定形状态的有益效果部分或全部丧失。例如，制造块体无定形合金部件的一个风险是由于缓慢冷却或原材料中杂质的原因导致局部结晶。

[0003] 已在多种金属体系中制备了块体凝固型无定形合金。它们通常通过从高于熔融温度淬火至环境温度来进行制备。一般来讲，需要诸如数量级为 $10^5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的高冷却速率来实现无定形结构。将可使块体凝固型合金冷却以避免结晶，从而在冷却期间实现并保持无定形结构的最低速率，该最低速率称为合金的“临界冷却速率”。为了实现高于临界冷却速率的冷却速率，必须从样品中提取热量。因此，由无定形合金制造的物品的厚度常常变为限制性尺度，一般将其称为“临界（浇铸）厚度”。可以通过热流计算，考虑到临界冷却速度，获得无定形合金的临界厚度。

[0004] 直到九十年代初，无定形合金的可加工性仍然相当有限，并且无定形合金仅易于以粉末形式或以临界厚度小于100微米的极薄的箔或条来获得。在九十年代开发了一种主要基于Zr和Ti合金体系的无定形合金，并且从那以后开发出了更多基于不同元素的无定形合金体系。这些合金家族具有小于 $10^3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的低得多的临界冷却速率，因而它们具有与其之前的对应物相比大得多的临界浇铸厚度。然而，却很少提到关于如何利用这些合金体系和/或将其成型为结构组件（诸如消费电子设备中的那些结构组件）。具体地讲，在论及长宽比大的产品（如钢板）或三维中空产品时，已经存在的形成或处理方法常常导致产品成本高。此外，已经存在的方法常常可能有产品制造缺点，即产品失去了很多在无定形合金中观察到的所期望的机械性能。

发明内容

[0005] 本文描述一种制备包含BMG的给料的方法。粉末被压制以形成给料。粉末具有BMG的元素，并且粉末中的这些元素具有与BMG中相同的重量百分比。

[0006] 本文描述一种制备包含BMG的给料的方法。粉末被压制到包套中以形成给料。粉末和包套一起具有BMG的元素，并且粉末中的这些元素具有与BMG中相同的重量百分比。

附图说明

- [0007] 图1提供了一种示例性块体凝固型无定形合金的温度-粘度图。
- [0008] 图2提供了用于一种示例性块体凝固型无定形合金的时间-温度-转变 (TTT) 图的示意图。
- [0009] 图3示出了压制粉末的示意图。
- [0010] 图4示出了将粉末压制到包套中的示意图。

具体实施方式

- [0011] 在本说明书中引用的所有出版物、专利和专利申请均据此全文以引用方式并入。
- [0012] 本文所用冠词“一个”和“一种”是指一个或多于一个(即,至少一个)冠词的语法对象。以举例的方式,“聚合物树脂”意指一种聚合物树脂或多于一种聚合物树脂。本文所引用的任何范围均包括端值在内。在本说明书的全文中所用的术语“基本上”和“约”用于描述并说明小的波动。例如,它们可以指小于或等于 $\pm 5\%$,诸如小于或等于 $\pm 2\%$ 、诸如小于或等于 $\pm 1\%$ 、诸如小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、诸如小于或等于 $\pm 0.2\%$ 、诸如小于或等于 $\pm 0.1\%$ 、诸如小于或等于 $\pm 0.05\%$ 。
- [0013] 块体凝固型无定形合金或块体金属玻璃(“BMG”)为最近开发的一类金属材料。这些合金可以相对较慢的速率凝固和冷却,并且它们在室温下保持无定形的非结晶(即,玻璃态)状态。无定形合金具有许多比其晶态对应物优越的属性。然而,如果冷却速率不够快,则晶体可能在冷却期间形成于合金内部,使得无定形状态的有益效果可能丧失。例如,制造块体无定形合金部件的一个挑战在于由缓慢冷却或合金原材料中的杂质所导致的部件的局部结晶。由于在BMG部件中期望较高程度的无定形度(相反地,较低程度的结晶度),因此需要开发用于铸造具有受控量的无定形度的BMG部件的方法。
- [0014] 图1(得自美国专利7,575,040)示出了来自由Liquidmetal Technology制造的Zr--Ti--Ni--Cu--Be族VIT-001系列的一示例性块体凝固型无定形合金的粘度-温度曲线图。应当指出的是,在形成无定形固体期间,不存在块体凝固型无定形金属的明显液体/固体转变。随着过冷却逐渐扩大,熔融的合金变得越来越粘,直至其在大约玻璃化转变温度处接近固体形式。因此,块体凝固型无定形合金的凝固前沿的温度可为大约玻璃化转变温度,其中出于拔出经淬火的无定形片材产品的目的,合金将实际上充当固体。
- [0015] 图2(得自美国专利7,575,040)示出了一种示例性块体凝固型无定形合金的时间-温度-转变 (TTT) 冷却曲线、或TTT图。与常规金属一样,块体凝固型无定形金属在冷却时不会经历液体/固体结晶转变。相反,随着温度降低(接近玻璃化转变温度T_g),在高温(接近“熔融温度”T_m)下发现的高度流体化的非晶态形式的金属变得更粘,最终呈现常规固体的外在物理特性。
- [0016] 尽管块体凝固型无定形金属并不存在液体/结晶转变,但可将“熔融温度”T_m定义为对应结晶相的热力学液相线温度。在该体系下,在熔融温度下的块体凝固型无定形合金的粘度可处于约0.1泊至约10,000泊的范围内,并且甚至有时低于0.01泊。在“熔融温度”下的较低粘度将提供使用块体凝固型无定形金属对壳体/模具的复杂精细部分进行更快且完全的填充,以用于形成BMG部件。此外,熔化的金属形成BMG部件的冷却速率应使得在冷却期间时间-温度曲线不横向穿过界定图2的TTT图中的结晶区的鼻形区域。在图2中,T_{nose}为其

中结晶最为迅速且在最短时间尺度内出现的临界结晶温度 T_x 。

[0017] 过冷液相区(介于 T_g 与 T_x 之间的温度区)是阻止块体凝固型合金的结晶的卓越稳定的体现。在该温度区内,块体凝固型合金可作为高粘性液体而存在。块体凝固型合金在过冷液相区中的粘度可在玻璃化转变温度下的 $10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 与结晶温度(过冷液相区的高温极限)下的 $10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之间变化。具有这种粘度的液体可在所施加的压力下经受基本的塑性应变。本文的实施例使用过冷液相区中的较大塑性成形性作为成形和分离方法。

[0018] 需要对 T_x 进行一些阐释。在技术上,TTT图中所示的鼻形曲线将 T_x 描述为温度和时间的函数。因此,不管在加热或冷却金属合金时采取的是何种轨线,当碰到TTT曲线时,就已达到 T_x 。在图2中,将 T_x 示出为虚线,因为 T_x 可从接近 T_m 变化至接近 T_g 。

[0019] 图2的示意性TTT图示出了在时间-温度轨线(示出为(1),作为一示例性轨线)不碰到TTT曲线的情况下,从处于或高于 T_m 至低于 T_g 的压铸加工方法。在压铸期间,成形与快速冷却基本上同时发生,以避免轨线碰到TTT曲线。在时间-温度轨线(示出为(2)、(3)和(4),作为示例性轨线)不碰到TTT曲线的情况下,从处于或低于 T_g 至低于 T_m 的超塑性成形(SPF)加工方法。在SPF中,将无定形BMG重新加热至过冷液相区,在该过冷液相区可用的加工窗口可能比压铸时大得多,从而导致工艺具备更好的可控性。SPF工艺不需要快速冷却以避免在冷却期间结晶。另外,如示例性轨线(2)、(3)和(4)所示,SPF可在SPF期间的最高温度高于 T_{nose} 或低于 T_{nose} 、最高至约 T_m 的情况下进行。如果对一件无定形合金进行加热但设法避免碰到TTT曲线,则已加热到“介于 T_g 与 T_m 之间”,但不会达到 T_x 。

[0020] 在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率下得到的块体凝固型无定形合金的典型差示扫描量热仪(DSC)加热曲线主要描述了横跨TTT数据的特定轨线,其中将可能看到在某个温度下的 T_g 、当DSC加热斜坡横跨TTT结晶起点时的 T_x 、以及当同一条轨线横跨用于熔融的温度范围时的最终熔融峰。如果以如图2中的轨线(2)、(3)和(4)的倾斜升温部分所示的快速加热速率来加热块体凝固型无定形合金,则可能完全避开TTT曲线,并且DSC数据将示出加热时的玻璃化转变但无 T_x 。考虑此过程的另一种方式为,只要轨线(2)、(3)和(4)不碰到结晶曲线,这些轨线便可落在TTT曲线的鼻部(以及甚至高于此的地方)与 T_g 线之间温度中的任何位置处。这仅仅意味着轨线中的水平平台可能随着加工温度的提高而大幅变短。

[0021] 相

[0022] 本文中的术语“相”可指在热力学相图中发现的相。相为遍及其中材料的所有物理特性基本上是一致的空间(如热力学系统)区域。物理特性的例子包括密度、折射率、化学组成以及晶格周期性。将相简单地描述为在化学上一致、在物理上不同、和/或可机械分离的材料的区域。例如,在处于玻璃罐中的由冰和水组成的系统中,冰块为一个相,水为第二相,水上方的湿空气为第三相。罐的玻璃为另一个分离相。相可指固溶体,该固溶体可以是二元、三元、四元或更多元的溶液或化合物,诸如金属互化物。又如,无定形相不同于结晶相。

[0023] 金属、过渡金属和非金属

[0024] 术语“金属”是指正电性的化学元素。本说明书中的术语“元素”通常是指可见于元素周期表中的元素。在物理上,基态中的金属原子包含具有接近占有态的空态的部分填充的带。术语“过渡金属”为元素周期表中第3族到第12族内的任何金属元素,其具有不完全的内电子层,并且在一系列元素中在最大正电性和最小正电性之间起到过渡连接的作用。过渡金属通过多重价、有色的化合物和形成稳定的络离子的能力来表征。术语“非金属”是指

不具有丢失电子和形成阳离子能力的化学元素。

[0025] 取决于应用,可使用任何合适的非金属元素、或它们的组合。合金(或“合金组合物”)可以包含多种非金属元素,诸如至少两种、至少三种、至少四种、或更多种非金属元素。非金属元素可以是见于元素周期表中第13-17族中的任何元素。例如,非金属元素可以是F、Cl、Br、I、At、O、S、Se、Te、Po、N、P、As、Sb、Bi、C、Si、Ge、Sn、Pb和B中的任何一种。有时,非金属元素也可指第13-17族中的某些准金属(例如,B、Si、Ge、As、Sb、Te和Po)。在一个实施例中,非金属元素可包括B、Si、C、P、或它们的组合。因此,例如,合金可以包括硼化物、碳化物、或这两者。

[0026] 过渡金属元素可以是钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、锝、铑、钯、银、镓、铪、钽、钨、铼、锇、铱、铂、金、汞、𬬻(rutherfordium)、𬭊(dubnium)、𬭳(seaborgium)、𬭛(bohrium)、𬭶(hassium)、鿏(meitnerium)、𫟼(ununnilium)、𬬭(unununium)、和(ununbium)中的任何一种。在一个实施例中,包含过渡金属元素的BMG可具有Sc、Y、La、Ac、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd和Hg中的至少一种。取决于应用,可使用任何合适的过渡金属元素、或它们的组合。该合金组合物可包含多种过渡金属元素,诸如至少两种、至少三种、至少四种、或更多种过渡金属元素。

[0027] 当前所描述的合金或合金“样品”或“样本”合金可具有任何形状或尺寸。例如,所述合金可具有微粒形状,该微粒形状可具有诸如球状、椭球状、线状、杆状、片状、薄片状或不规则形状的形状。所述微粒可以具有任何尺寸。例如,它可具有介于约1微米与约100微米之间的平均直径,诸如介于约5微米与约80微米之间、诸如介于约10微米与约60微米之间、诸如介于约15微米与约50微米之间、诸如介于约15微米与约45微米之间、诸如介于约20微米与约40微米之间、诸如介于约25微米与约35微米之间。例如,在一个实施例中,微粒的平均直径介于约25微米与约44微米之间。在一些实施例中,可使用更小的微粒诸如纳米范围内的那些微粒,或者更大的微粒诸如大于100微米的那些微粒。

[0028] 合金样品或样本还可以具有大得多的尺度。例如,它可以是块体结构组件,诸如铸块、电子设备的外壳/保护套甚至是具有在毫米、厘米或米范围内的尺寸的结构组件的一部分。

[0029] 固溶体

[0030] 术语“固溶体”是指固体形式的溶体。术语“溶体”是指两种或更多种物质的混合物,其可为固体、液体、气体、或这些的组合。该混合物可为均质的或异质的。术语“混合物”是彼此结合并且通常能够分离的两种或更多种物质的组合物。一般来讲,这两种或更多种物质不彼此化学结合。

[0031] 合金

[0032] 在一些实施例中,本文所描述的合金组合物可被完全合金化。在一个实施例中,术语“合金”是指两种或更多种金属的均质混合物或固溶体,其中一种金属的原子取代或占据另一金属的原子之间的间隙位置;例如,黄铜是锌和铜的合金。与复合物不同,合金可以指金属基体中的一种或多种元素的部分或完全的固溶体,诸如金属基体中的一种或多种化合物。本文的术语合金可指可给出单一固相微结构的完全固溶体合金以及可给出两种或更多种相的部分溶体两者。本文所描述的合金组合物可指包含合金的合金组合物,或包含含合

金的复合物的合金组合物。

[0033] 因此,完全合金化的合金可具有均匀分布的成分,不管是固溶体相、化合物相、还是这两者。本文所使用的术语“完全合金化”可解释误差容限内的微小变化。例如,其可指至少90%合金化的,诸如至少95%合金化的、诸如至少99%合金化的、诸如至少99.5%合金化的、诸如至少99.9%合金化的。本文的百分比可指体积百分比或重量百分比,这取决于上下文。这些百分比可由杂质平衡,其可能在组成或相方面不是合金的一部分。

[0034] 无定形或非晶态固体

[0035] “无定形”或“非晶态固体”是缺乏作为晶体特性的晶格周期性的固体。如本文所用,“无定形固体”包括“玻璃”,其是在加热时通过玻璃化转变而软化并转变成类液体状态的无定形固体。一般来讲,尽管无定形材料因化学键合的性质而可在原子长度尺度下具有一些短程有序,但是它们缺乏晶体的长程有序特性。基于通过结构表征技术诸如X射线衍射和透射电子显微镜法所确定的晶格周期性,可区分无定形固体和晶态固体。

[0036] 术语“有序”和“无序”指定多粒子系统中一些对称性或相关性的存在或不存在。术语“长程有序”和“短程有序”基于长度尺度来区分材料中的有序。

[0037] 固体中最严格形式的有序是晶格周期性:反复重复一定的模式(晶胞中的原子排列)以形成平移不变的空间拼接(tiling)。这是晶体的限定属性。可能的对称性分为14个布拉菲(Bravais)晶格和230个空间群。

[0038] 晶格周期性意味着长程有序。如果仅已知一个晶胞,则通过平移对称性可准确地预测在任意距离处的所有原子位置。反过来通常是正确的,除了例如在具有完美确定性拼接但不具有晶格周期性的准晶体中。

[0039] 长程有序表征其中相同样品的遥远部分表现相关行为的物理系统。这可表示为相关性函数,即自旋-自旋相关性函数: $G(x, x') = \langle s(x), s(x') \rangle$ 。

[0040] 在上面的函数中, s 为自旋量子数,并且 x 为具体系统中的距离函数。当 $x = x'$ 时该函数等于1,并且随着距离 $|x - x'|$ 增加而减小。通常,其在较大距离处以指数方式衰减至零,并且认为该系统为无序的。然而,如果相关性函数在大的 $|x - x'|$ 处衰减至常数值,则可认为该系统具有长程有序性。如果其作为距离的幂衰减至零,则其可被称为准长程有序。注意,所谓构成 $|x - x'|$ 的大数值是相对的。

[0041] 当定义其行为的一些参数为不随时间演变的随机变量时,可认为系统呈现淬火无序(即它们是淬火或冷冻的),如自旋玻璃。这与退火无序相反,在该退火无序中随机变量允许自己演变。本文的实施例包括包含淬火无序的系统。

[0042] 本文所述的合金可为晶态、部分晶态、无定形、或基本上无定形。例如,合金样品/样本可包括至少一些结晶度,其中晶粒/晶体具有处于纳米和/或微米范围内的尺寸。作为另外一种选择,合金可为基本上无定形的,诸如完全无定形的。在一个实施例中,合金组合物至少基本上不是无定形的,诸如为基本上晶态的、诸如为完全晶态的。

[0043] 在一个实施例中,晶体或多个晶体在另外的无定形合金中的存在可理解为其中的“结晶相”。合金的结晶度程度(或在一些实施例中简称为“结晶度”)可以指存在于合金中的结晶相的量。所述程度可指例如存在于合金中的晶体的分数。根据上下文,所述分数可以指体积分数或重量分数。对无定形合金的“无定形”的量度可以是无定形度。无定形度可根据结晶度的程度来进行测量。例如,在一个实施例中,具有低程度的结晶度的合金可被认为具

有高程度的无定形度。在一个实施例中,例如,具有60体积%的结晶相的合金可具有40体积%的无定形相。

[0044] 无定形合金或无定形金属

[0045] “无定形合金”为具有大于50体积%的无定形含量,优选大于90体积%的无定形含量、更优选大于95体积%的无定形含量、并且最优选大于99体积%至几乎100体积%的无定形含量的合金。注意,如上所述,合金的无定形度高相当于结晶度程度低。“无定形金属”为具有无序的原子尺度结构的无定形金属材料。与为晶态并因此具有高度有序的原子排列的大多数金属相比,无定形合金为非晶态的。在冷却期间直接从液态产生这样的无序结构的材料有时被称为“玻璃”。因此,通常将无定形金属称为“金属玻璃”或“玻璃态金属”。在一个实施例中,块体金属玻璃(“BMG”)可指合金,其微结构至少部分是无定形的。然而,除极其快速冷却外,还存在许多方式来产生无定形金属,这些方式包括物理气相沉积、固态反应、离子辐照、熔融纺丝、和机械合金化。不管无定形合金是如何制备的,它们可能均为单一类材料。

[0046] 无定形金属可通过多种快速冷却方法制备。例如,可通过将熔融金属溅射到旋转金属盘上来产生无定形金属。大约上百万度每秒的快速冷却会过快而不能形成结晶,并因此将材料“锁定”在玻璃状态。此外,可以低得足以允许无定形结构以厚层的方式形成的临界冷却速率来制备无定形金属/合金,如块体金属玻璃。

[0047] 术语“块体金属玻璃”(“BMG”)、块体无定形合金(“BAA”)、和块体凝固型无定形合金在本文中可互换地使用。它们是指具有至少在毫米范围内的最小尺寸的无定形合金。例如,所述尺寸可为至少约0.5mm,诸如至少约1mm、诸如至少约2mm、诸如至少约4mm、诸如至少约5mm、诸如至少约6mm、诸如至少约8mm、诸如至少约10mm、诸如至少约12mm。取决于几何形状,所述尺寸可指直径、半径、厚度、宽度、长度等。BMG也可为具有在厘米范围内诸如至少约1.0cm、诸如至少约2.0cm、诸如至少约5.0cm、诸如至少约10.0cm的至少一个尺寸的金属玻璃。在一些实施例中,BMG可具有至少在米范围内的至少一个尺寸。BMG可呈现与金属玻璃有关的上述任何形状或形式。因此,在一些实施例中,本文所述的BMG在一个重要方面可不同于通过常规沉积技术制成的薄膜—前者可具有比后者大得多的尺寸。

[0048] 无定形金属可为合金,而不是纯金属。该合金可包含明显不同尺寸的原子,从而导致熔融状态中的低自由体积(并因此具有比其他金属和合金高多达数个数量级的粘度)。该粘度防止原子充分移动以形成有序的晶格。材料结构可导致冷却期间的低收缩率和对塑性变形的抵抗性。不存在晶界(在一些情况下为晶态材料的弱点)可例如导致对磨损和腐蚀的更好的抵抗性。在一个实施例中,无定形金属(同时在技术上讲为玻璃)还可比氧化物玻璃和陶瓷坚韧得多且不易碎。

[0049] 无定形材料的热导率可低于其晶态对应物的热导率。为了即使在较缓慢冷却期间仍实现形成无定形结构,该合金可由三种或更多种组分组成,从而导致具有较高势能和较低形成概率的复杂的晶体单元。无定形合金的形成可取决于多个因素:合金的组分的组成;组分的原子半径(优选具有超过12%的显著差异以获得高堆积密度和低自由体积);以及混合组分组合、抑制晶体成核并延长熔融金属处于过冷却状态的时间的负热量。然而,由于无定形合金的形成基于很多不同的变量,因此可能难以事先确定合金组合物是否将形成无定形合金。

[0050] 例如,具有磁性金属(铁、钴、镍)的硼、硅、磷和其他玻璃形成剂的无定形合金可为磁性的,具有低矫顽磁力和高电阻。高电阻导致在经受交变磁场时由涡电流所致的低损耗,例如作为变压器磁芯的有用属性。

[0051] 无定形合金可具有多种潜在有用的特性。具体地,它们倾向于比类似化学组成的晶态合金更强,并且它们可承受比晶态合金更大的可逆(“弹性”)变形。无定形金属的强度直接源于它们的非晶态结构,所述非晶态结构可能不具有限制晶态合金的强度的任何缺陷(诸如位错)。例如,一种现代无定形金属,被称为VitreloyTM,具有几乎是高级钛的抗拉强度两倍的抗拉强度。在一些实施例中,室温下的金属玻璃是不可延展的并且当在受力情况下加载时倾向于突然失效,这限制了在注重可靠性的应用中的材料的适用性,因为即将发生的失效是不明显的。

[0052] 因此,为了战胜该挑战,可使用具有包含可延展的晶态金属的枝晶粒子或纤维的金属玻璃基体的金属基体复合物材料。作为另外一种选择,可使用倾向于导致脆化的一种或多种元素(如Ni)含量低的BMG。例如,不含Ni的BMG可用于提高BMG的延展性。

[0053] 块体无定形合金的另一种有用的特性是它们可为真玻璃;换句话讲,它们可在加热时软化并且流动。这就可允许容易以与聚合物几乎相同的方式进行加工,诸如通过注塑。因此,可使用无定形合金来制备运动装备、医疗设备、电子组件以及装备、和薄膜。可经由高速氧燃料技术沉积无定形金属的薄膜作为保护性涂层。

[0054] 材料可具有无定形相、结晶相、或它们两者。无定形相和结晶相可具有相同的化学组成并且仅在微结构方面不同,即一者为无定形微结构而另一者为结晶微结构。在一个实施例中的微结构是指由显微镜以25倍放大率或更高放大率显示的材料的结构。作为另外一种选择,这两个相可具有不同的化学组成和微结构。例如,组合物可为部分无定形的、基本上无定形的、或完全无定形的。

[0055] 如上所述,可通过合金中存在的晶体分数来测量无定形度的程度(并且反之为结晶度的程度)。该程度可指存在于合金中的结晶相的体积分数或重量分数。部分无定形组合物可指其至少约5体积%,诸如至少约10体积%、诸如至少约20体积%、诸如至少约40体积%、诸如至少约60体积%、诸如至少约80体积%、诸如至少约90体积%为无定形相的组合物。已经在本申请的其他地方定义了术语“基本上”和“约”。因此,至少基本上无定形的组合物可指其至少约90体积%,诸如至少约95体积%、诸如至少约98体积%、诸如至少约99体积%、诸如至少约99.5体积%、诸如至少约99.8体积%、诸如至少约99.9体积%为无定形的组合物。在一个实施例中,基本上无定形的组合物可具有在其中存在的一些附带的微量的结晶相。

[0056] 在一个实施例中,对于无定形相,无定形合金组合物可为均质的。在组成上均匀的物质为均质的。这与为异质的物质形成对照。术语“组成”是指物质中的化学组成和/或微结构。当将一定体积的物质分成两半并且两半均具有基本上相同的组成时,该物质为均质的。例如,当一定体积的微粒悬浮液分成两半并且两半均具有基本上相同体积的粒子时,该微粒悬浮液为均质的。然而,在显微镜下可能看到单独的粒子。均质物质的另一个例子为空气,其中虽然空气中的粒子、气体和液体可单独分析或从空气中分离,但其中的不同成分等几率地悬浮。

[0057] 对于无定形合金为均质的组合物可指具有在其整个微结构中基本上均匀分布的

无定形相的组合物。换句话讲,该组合物宏观上包含在整个组合物中基本上均匀分布的无定形合金。在另选的实施例中,该组合物可为复合物,该复合物具有在其中具有非无定形相的无定形相。该非无定形相可为一种晶体或多种晶体。该晶体可为任何形状诸如球状、椭球状、线状、杆状、片状、薄片状、或不规则形状的微粒形式。在一个实施例中,其可具有枝晶形式。例如,至少部分地无定形的复合组合物可具有分散于无定形相基体中的枝晶形状的结晶相;该分散可为均匀或非均匀的,并且该无定形相和结晶相可具有相同或不同的化学组成。在一个实施例中,它们具有基本上相同的化学组成。在另一个实施例中,结晶相可比BMG相更易延展。

[0058] 本文所描述的方法可应用于任何类型的无定形合金。类似地,本文中作为组合物或制品的成分所描述的无定形合金可为任何类型。无定形合金可包含元素Zr、Hf、Ti、Cu、Ni、Pt、Pd、Fe、Mg、Au、La、Ag、Al、Mo、Nb、Be、或它们的组合。即,合金可在其化学式或化学组成中包括这些元素的任意组合。所述元素可以不同的重量或体积百分比而存在。例如,铁“基”合金可以指具有非轻微的重量百分比的铁存在于其中的合金,该重量百分比可为例如至少约20重量%,诸如至少约40重量%、诸如至少约50重量%、诸如至少约60重量%、诸如至少约80重量%。作为另外一种选择,在一个实施例中,上述百分比可为体积百分比,而不是重量百分比。因此,无定形合金可为锆基、钛基、铂基、钯基、金基、银基、铜基、铁基、镍基、铝基、钼基等等。该合金还可以不含前述元素中的任一种,以适合特定目的。例如,在一些实施例中,该合金或包含该合金的组合物可基本上不含镍、铝、钛、铍、或它们的组合。在一个实施例中,该合金或复合物完全不含镍、铝、钛、铍、或它们的组合。

[0059] 例如,无定形合金可具有式 $(Zr, Ti)_a (Ni, Cu, Fe)_b (Be, Al, Si, B)_c$, 其中a、b和c各自代表重量或原子百分比。在一个实施例中,以原子百分比计,a在30至75的范围内,b在5至60的范围内,并且c在0至50的范围内。作为另外一种选择,无定形合金可具有式 $(Zr, Ti)_a (Ni, Cu)_b (Be)_c$, 其中a、b和c各自代表重量或原子百分比。在一个实施例中,以原子百分比计,a在40至75的范围内,b在5至50的范围内,并且c在5至50的范围内。该合金还可以具有式 $(Zr, Ti)_a (Ni, Cu)_b (Be)_c$, 其中a、b和c各自代表重量或原子百分比。在一个实施例中,以原子百分比计,a在45至65的范围内,b在7.5至35的范围内,并且c在10至37.5的范围内。作为另外一种选择,合金可具有式 $(Zr)_a (Nb, Ti)_b (Ni, Cu)_c (Al)_d$, 其中a、b、c和d各自代表重量或原子百分比。在一个实施例中,以原子百分比计,a在45至65的范围内,b在0至10的范围内,c在20至40的范围内,并且d在7.5至15的范围内。前述合金体系的一个示例性实施例为由Liquidmetal Technologies, CA, USA制造的商品名为VitreloyTM(诸如Vitreloy-1和Vitreloy-101)的Zr-Ti-Ni-Cu-Be基无定形合金。表1和表2中提供了不同体系的无定形合金的一些例子。

[0060] 表1:示例性无定形合金组成

[0061]

合金	原子%	原子%	原子%	原子%	原子%	原子%	原子%	原子%
1	Fe	Mo	Ni	Cr	P	C	B	
	68.00%	5.00%	5.00%	2.00%	12.50%	5.00%	2.50%	
2	Fe	Mo	Ni	Cr	P	C	B	Si
	68.00%	5.00%	5.00%	2.00%	11.00%	5.00%	2.50%	1.50%

3	Pd	Cu	Co	P				
	44.48%	32.35%	4.05%	19.11%				
4	Pd	Ag	Si	P				
	77.50%	6.00%	9.00%	7.50%				
5	Pd	Ag	Si	P	Ge			
	79.00%	3.50%	9.50%	6.00%	2.00%			
6	Pt	Cu	Ag	P	B	Si		
	74.70%	1.50%	0.30%	18.0%	4.00%	1.50%		

[0062] 表2:附加的示例性无定形合金组成(原子%)

[0063]

合金	原子%	原子%	原子%	原子%	原子%	原子%
1	Zr	Ti	Cu	Ni	Be	
	41.20%	13.80%	12.50%	10.00%	22.50%	
2	Zr	Ti	Cu	Ni	Be	
	44.00%	11.00%	10.00%	10.00%	25.00%	
3	Zr	Ti	Cu	Ni	Nb	Be
	56.25%	11.25%	6.88%	5.63%	7.50%	12.50%
4	Zr	Ti	Cu	Ni	Al	Be
	64.75%	5.60%	14.90%	11.15%	2.60%	1.00%
5	Zr	Ti	Cu	Ni	Al	
	52.50%	5.00%	17.90%	14.60%	10.00%	
6	Zr	Nb	Cu	Ni	Al	
	57.00%	5.00%	15.40%	12.60%	10.00%	
7	Zr	Cu	Ni	Al		
	50.75%	36.23%	4.03%	9.00%		
8	Zr	Ti	Cu	Ni	Be	
	46.75%	8.25%	7.50%	10.00%	27.50%	
9	Zr	Ti	Ni	Be		
	21.67%	43.33%	7.50%	27.50%		
10	Zr	Ti	Cu	Be		
	35.00%	30.00%	7.50%	27.50%		
11	Zr	Ti	Co	Be		
	35.00%	30.00%	6.00%	29.00%		
12	Zr	Ti	Fe	Be		
	35.00%	30.00%	2.00%	33.00%		
13	Au	Ag	Pd	Cu	Si	
	49.00%	5.50%	2.30%	26.90%	16.30%	
14	Au	Ag	Pd	Cu	Si	

[0064]

	50.90%	3.00%	2.30%	27.80%	16.00%	
15	Pt	Cu	Ni	P		
	57.50%	14.70%	5.30%	22.50%		
16	Zr	Ti	Nb	Cu	Be	
	36.60%	31.40%	7.00%	5.90%	19.10%	
17	Zr	Ti	Nb	Cu	Be	
	38.30%	32.90%	7.30%	6.20%	15.30%	
18	Zr	Ti	Nb	Cu	Be	
	39.60%	33.90%	7.60%	6.40%	12.50%	
19	Cu	Ti	Zr	Ni		
	47.00%	34.00%	11.00%	8.00%		
20	Zr	Co	Al			
	55.00%	25.00%	20.00%			

[0065] 其他示例性的铁金属基合金包括组合物,诸如美国专利申请公开No.2007/0079907和No.2008/0118387中所公开的那些。这些组合物包括Fe (Mn,Co,Ni,Cu) (C, Si, B, P, Al) 体系,其中Fe含量为60至75原子百分比,(Mn,Co,Ni,Cu)的总量在5至25原子百分比范围内,并且(C, Si, B, P, Al)的总量在8至20原子百分比范围内,以及包括示例性组合物Fe48Cr15Mo14Y2C15B6。它们也包括由Fe-Cr-Mo-(Y, Ln)-C-B、Co-Cr-Mo-Ln-C-B、Fe-Mn-Cr-Mo-(Y, Ln)-C-B、(Fe, Cr, Co)-(Mo, Mn)-(C, B)-Y、Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-(Mo, W)-B、Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)、Fe-(Co, Cr, Mo, Ga, Sb)-P-B-C、(Fe, Co)-B-Si-Nb合金、和Fe-(Cr-Mo)-(C, B)-Tm所述的合金体系,其中Ln表示镧系元素并且Tm表示过渡金属元素。此外,无定形合金还可以是示例性组合物Fe80P12.5C5B2.5、Fe80P11C5B2.5Si1.5、Fe74.5Mo5.5P12.5C5B2.5、Fe74.5Mo5.5P11C5B2.5Si1.5、Fe70Mo5Ni5P12.5C5B2.5、Fe70Mo5Ni5P11C5B2.5Si1.5、Fe68Mo5Ni5Cr2P12.5C5B2.5和Fe68Mo5Ni5Cr2P11C5B2.5Si1.5中的一种,如美国专利申请公开No.2010/0300148中所述。

[0066] 无定形合金还可为铁基合金,诸如(Fe, Ni, Co)基合金。此类组合物的例子在美国专利6,325,868、No.5,288,344、No.5,368,659、No.5,618,359、和No.5,735,975,Inoue等人,Appl.Phys.Lett.,第71卷,第464页(1997),Shen等人,Mater.Trans.,JIM,第42卷,第2136页(2001),以及日本专利申请No.200126277(公开号2001303218A)中有所公开。一种示例性组合物为Fe₇₂Al₅Ga₂P₁₁C₆B₄。另一个实例为Fe₇₂Al₇Zr₁₀Mo₅W₂B₁₅。美国专利申请公开No.2010/0084052中公开了可用于本文涂层中的另一种铁基合金体系,其中无定形金属包含例如锰(1至3原子%)、钇(0.1至10原子%)、以及硅(0.3至3.1原子%),组成范围在括号内给出;并且包含以下元素:铬(15至20原子%)、钼(2至15原子%)、钨(1至3原子%)、硼(5至16原子%)、碳(3至16原子%),并且余量为铁,指定的组成范围在括号内给出。

[0067] 前述的无定形合金体系还可包含附加的元素,诸如附加的过渡金属元素,包括Nb、Cr、V、和Co。所述附加的元素可以小于或等于约30重量%,诸如小于或等于约20重量%、诸如小于或等于约10重量%、诸如小于或等于约5重量%的量存在。在一个实施例中,附加的任选元素为钴、锰、锆、钽、铌、钨、钇、钛、钒和铪中的至少一种,以形成碳化物并进一步改善

耐磨性和耐腐蚀性。其他的任选元素可包括磷、锗和砷，总计至多约2%，并且优选地小于1%，以降低熔点。另外的，附带的杂质应小于约2%并且优选地为0.5%。

[0068] 在一些实施例中，具有无定形合金的组合物可包含少量的杂质。可故意添加杂质元素以改变组合物的属性，诸如改善机械性能（例如，硬度、强度、断裂机制等）和/或改善耐腐蚀性。作为另外一种选择，杂质可作为不可避免的附带杂质（诸如作为加工和制造的副产物而获得的那些）而存在。杂质可小于或等于约10重量%，诸如约5重量%、诸如约2重量%、诸如约1重量%、诸如约0.5重量%、诸如约0.1重量%。在一些实施例中，这些百分比可为体积百分比，而不是重量百分比。在一个实施例中，合金样品/组合物基本上由无定形合金组成（仅具有少量附带的杂质）。在另一个实施例中，该组合物包含无定形合金（没有可观察到的少许杂质）。

[0069] 在一个实施例中，成品部件超过块体凝固型无定形合金的临界浇铸厚度。

[0070] 在本文的实施例中，其中块体凝固型无定形合金可作为高粘度液体存在的过冷液相区的存在允许超塑性成形。可获得大的塑性变形。将在过冷液相区中发生大的塑性变形的能力用于成形和/或切割工艺。与固体相反，液体块体凝固型合金局部变形，这极大地降低了切割和成形所需的能量。切割和成形的容易性取决于合金、模具、和切割工具的温度。随着温度越高，粘度越低，因此切割和成形就越容易。

[0071] 本文的实施例可利用例如以无定形合金在T_g与T_x之间进行的热塑性成形工艺。在本文中，根据在典型加热速率（如20°C/分钟）下的标准DSC测量，将T_x和T_g确定为结晶温度的起始点和玻璃化转变温度的起始点。

[0072] 无定形合金组分可具有临界浇铸厚度，并且成品部件可具有比临界浇铸厚度更厚的厚度。此外，选择加热和塑形操作的时间和温度使得无定形合金的弹性应变极限可基本上保持为不小于1.0%，并且优选地不小于1.5%。在本文的实施例的上下文中，大约玻璃化转变的温度意指成形温度可低于玻璃化转变温度、处于玻璃化转变温度处或在玻璃化转变温度周围、以及高于玻璃化转变温度，但优选地处于低于结晶温度T_x的温度。用与加热步骤中的加热速率类似的速率，并且优选地用高于加热步骤中的加热速率的速率来进行冷却步骤。冷却步骤还优选地在成形和塑形加载仍得以保持的同时实现。

[0073] 电子设备

[0074] 本文的实施例在使用BMG制造电子设备的过程中可为有价值的。本文的电子设备可指本领域已知的任何电子设备。例如，其可为电话诸如移动电话和座机电话，或任何通信设备诸如智能电话（包括例如iPhoneTM），

[0075] 以及电子邮件发送/接收设备。其可为显示器诸如数字显示器、电视监视器、电子书阅读器、便携式网页浏览器（如iPadTM）以及计算机监视器的一部分。其还可为娱乐设备，包括便携式DVD播放器、常规DVD播放器、蓝光碟片播放器、视频游戏控制台、音乐播放器例如便携式音乐播放器（如iPodTM）等。其还可为提供控制的设备的一部分，例如控制图像、视频、声音流（如Apple TVTM），或其可为用于电子设备的遥控器。其可为计算机或其附件的一部分，诸如硬盘塔外壳或保护套、膝上型计算机外壳、膝上型计算机键盘、膝上型计算机触控板、台式计算机键盘、鼠标和扬声器。该制品还可应用于诸如手表或时钟的设备。

[0076] 包含BMG的给料可以是注塑中的原料。例如，可以将给料熔融并立即注入到模具中。可以足以导致完全无定形的部件的速率冷却模具中的熔融给料。作为另外一种选择，可

以导致完全结晶的部件(具有超过99重量%的晶体材料)的速率或以导致部分结晶和部分无定形的部件的速率来冷却模具中的熔融给料。优选通过感应加热来熔融给料。

[0077] 在图3中所示的实施例中,粉末被压制形成给料。粉末包含BMG的元素,并且粉末中的这些元素具有与BMG中相同的重量百分比。粉末可以包括粉末形式的BMG。粉末可以包括BMG的多个元素的复合物或合金。可以将粉末与粘合剂一起压制。粘合剂可以是在粉末熔融温度下气化的材料、BMG的元素之一(例如,如果BMG包括Sn,则Sn粉末可充当粘合剂)、或BMG的多种元素的复合物或合金。在一个实施例中,粉末被压制到包套中以形成给料,其中包套不会在粉末的熔融温度下熔化。

[0078] 在图4中所示的实施例中,粉末被压制到包套中以形成给料,其中包套在粉末的熔融温度下熔化。粉末和包套整体上由BMG的元素组成,所述元素具有与BMG中相同的重量百分比。粉末可以包括粉末形式的BMG。粉末可以包括BMG的多个元素的复合物或合金。可以将粉末与粘合剂一起压制。粘合剂可以是在粉末熔融温度下气化的材料、BMG的元素之一(例如,如果BMG包括Sn,则Sn粉末可充当粘合剂)、或BMG的多种元素的复合物或合金。

[0079] 在一个实施例中,可以调整粉末的组成以实现由给料制成的部件的化学组成的柔韧性。例如,如果部件需要更高百分比的Ti,可以通过添加更多具有更多Ti的组分来调节粉末。这样的柔韧性允许制造具有多种电气、磁性、热或美观特性、孔隙度的部件。在一个实施例中,粉末可包括在注塑期间不会随着粉末熔化的材料,使得该部件可以是注有该材料(例如纤维、球体)的BMG的复合物。

[0080] 可以通过任何适当的方法,诸如热压、冷压、挤出或快速放电烧结来压制粉末。

[0081] BMG给料可以是注塑中的原料。例如,可以将BMG给料熔融并注入到模具中。可以导致完全无定形的部件的速率冷却模具中的熔融BMG。作为另外一种选择,可以导致完全结晶的部件(具有超过99重量%的结晶材料)的速率或以导致部分结晶且部分无定形的部件的速率,冷却模具中的熔融BMG。优选通过感应加热来熔融BMG给料。

[0082] 注塑是用于从热塑和热固塑料材料制备部件的制造工艺。将材料馈送到加热的筒体中,混合并推入模具腔体中,在模具腔体中它冷却并硬化成腔体的构型。模具通常由金属,通常为钢或铝制成,并进行精密加工以形成期望的部件的特征。注塑广泛用于制造从最小的部件到汽车整个车身面板的多种部件。

[0083] 已将聚合物用于注塑中。可以使用大部分聚合物,有时称为树脂,包括所有热塑性塑料、一些热固材料、和一些弹性体。在1995年,有大约18,000种不同的材料可用于注塑,该数字以每年750种的平均速率在增长。可用材料是先前开发的材料的合金或混合物,意味着产品设计者可以从大量材料选择中选择恰好具有正确特性的一种。基于成品部件要求的强度和功能选择材料,但是每种材料都具有模塑必须考虑的不同参数。常见的聚合物,像环氧树脂和酚醛树脂是热固塑料的实例,而尼龙、聚乙烯和聚苯乙烯是热塑性塑料。

[0084] 注塑机包括材料料斗、注入活塞或螺杆式柱塞、以及加热单元。它们还被称为压床,它们保持着组件成形所在的模具。按吨位对压床分级,吨位表示机器能够施加的夹持力的量。这个力在注入过程期间保持模具闭合。吨位可从小于5吨到6000吨变化,在相对少的制造操作中使用更高的数字。通过被模塑部件的投影面积来确定所需的总的夹持力。对于每平方英寸的投影面积,将这个投影面积乘以2到8吨的夹持力。作为一个经验法则,可以为大部分产品使用4或5吨/平方英寸。如果塑料材料非常硬,它将需要更大注入压力以填充模

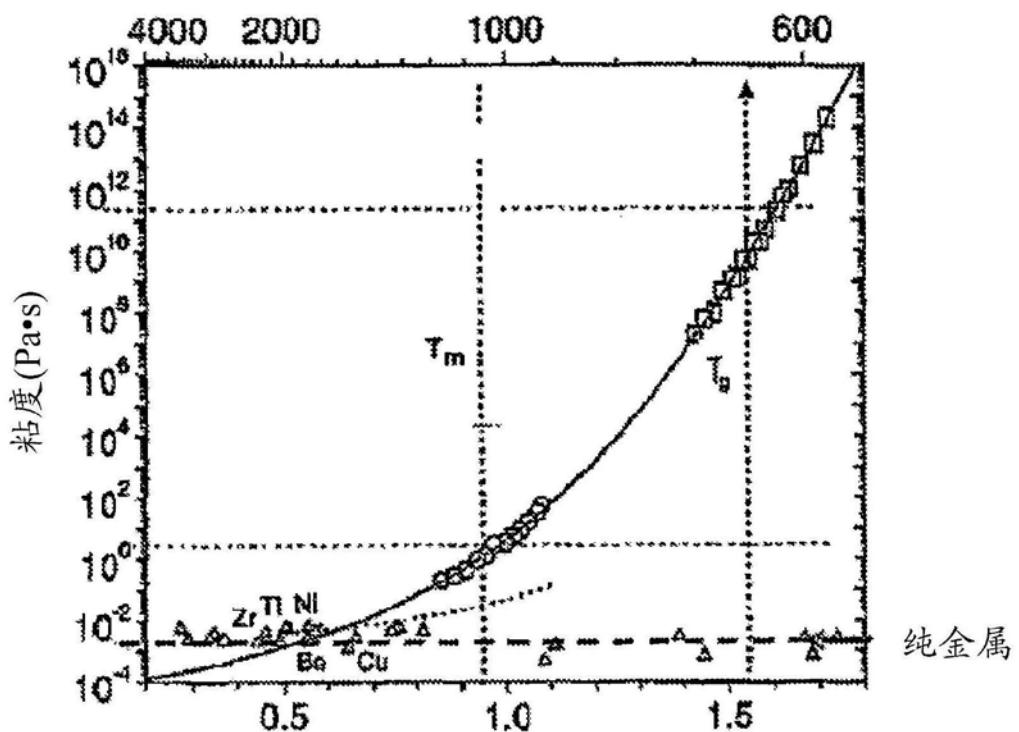
具,从而需要更大的夹紧吨位以保持模具闭合。也可以按使用的材料和部件尺寸确定所需的力量,更大的部件需要更高的夹持力。

[0085] 模具包括两个主要组件,注塑模具 (A板) 和脱模器模具 (B板)。给料通过注塑模具中的“浇口”进入模具;浇口衬套要紧密密封模塑机的注入筒体的喷嘴,并允许熔融的给料从筒体流入模具中,也称为空腔。浇口衬套将熔融的给料通过通道引导到空腔图像,通道被加工成A板和B板的面。这些通道允许给料沿它们行进,因此将它们称为滑槽。熔融的给料通过滑槽流动,并进入一个或多个专门的闸门,形成腔的几何形状,以形成期望的部件。

[0086] 可以通过使冷却剂(通常是水)行进穿过钻通模具板且由软管连接形成连续通路的一系列孔,来冷却模具。冷却剂从模具(其已经从热的塑料吸收热量)吸热,并将模具保持在适当温度,以便在最有效的速率下固化塑料。

[0087] 一些模具允许重新插入先前模塑的部件,以允许围绕第一部件形成新的塑料层。这常常被称为重叠注塑。两色注塑或多色注塑模具被设计成在单个模塑周期之内进行“重叠注塑”,必须要在具有两个或更多个注入单元的专用注塑机上处理。这个过程实际是执行两次的注塑过程。在第一步中,将基色材料模塑成基本形状,其包含用于第二次注塑的空间。然后将第二种材料,不同的颜色,注塑到那些空间中。例如,由这种工艺制造的按钮和按键的印记不会被磨损掉,并且在频繁使用的情况下依然保持清晰可见。

[0088] 部件注塑期间事件的序列被称为注塑周期。在模具闭合时,周期开始,接着将给料注入到模具腔体中。一旦空腔被填充,就维持保持压力以补偿任何材料收缩。在下一步中,螺杆转动,将下一注塑馈送到前螺杆。这导致螺杆在准备下一注塑时回缩。一旦部件充分冷却,模具就打开,并弹射出部件。



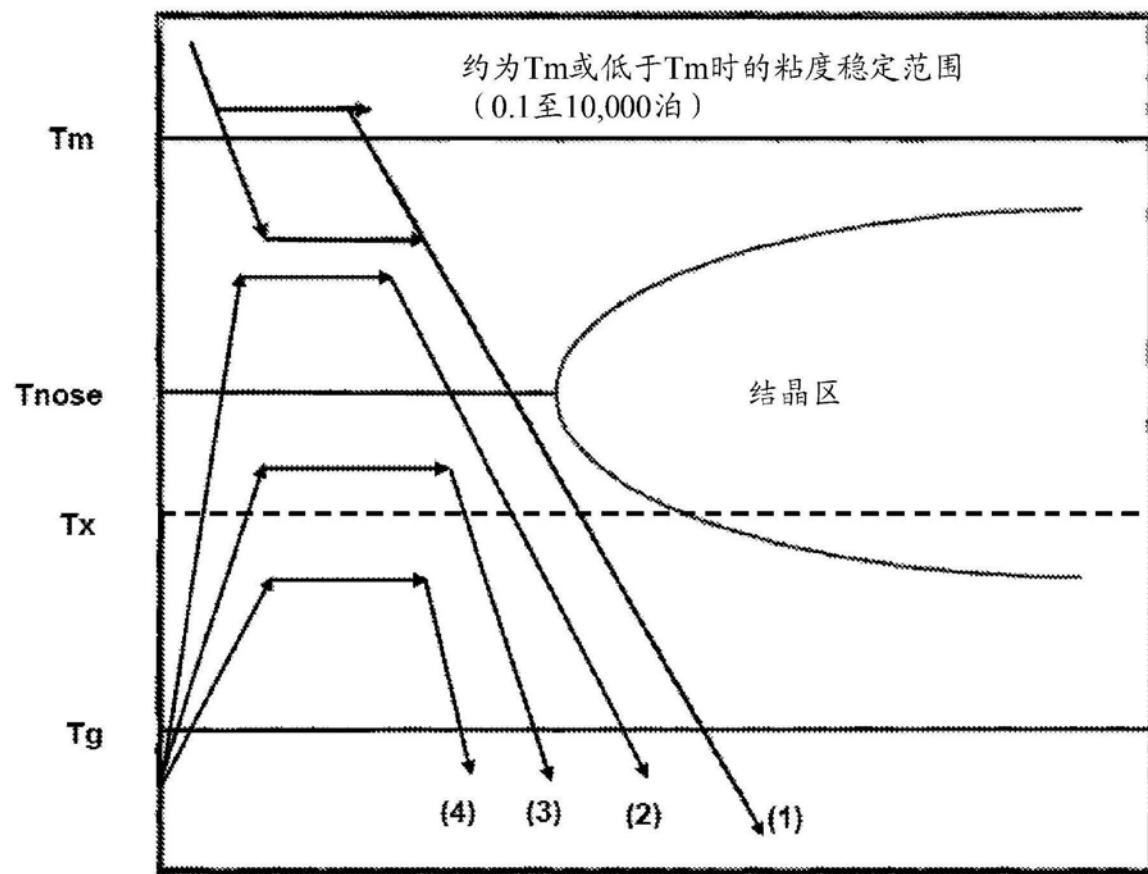


图2

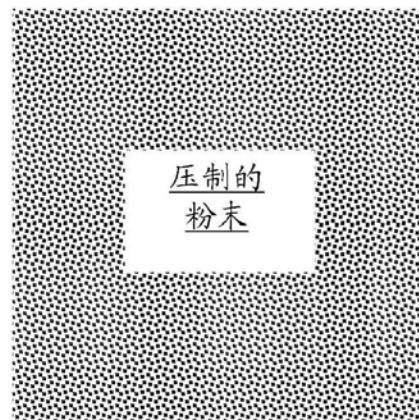


图3

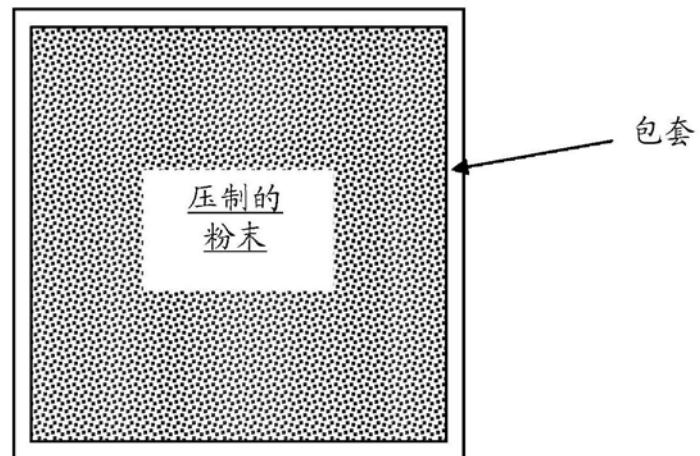


图4