

Zr 基非晶合金多孔材料的制备与性能

邱克强¹, 赵宇航¹, 任英磊¹, 张式程², 张 涛³

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023;
2. Daimler-Chrysler Corporation, Stuttgart 70546;
3. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用液态金属渗流法制备直径为 6 mm 的 Zr 基块体多孔非晶合金, 采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)分析多孔材料的结构、形貌、断口特征和相组成, 同时对多孔非晶合金的孔隙结构和力学特点进行分析。结果表明: 采用 CaC₂ 作为孔隙支撑材料, 能够制备出孔隙分布均匀、孔隙直径为 0.2~0.8 mm 的多孔非晶合金, 其密度和孔隙率分别为 3.57 g/cm³ 和 47%。压缩力学性能实验表明: 该多孔非晶合金的应力—应变曲线具有锯齿状变化规律, 应力逐渐降低, 其最大强度和应变分别为 383 MPa 和 18.6%, 应变量远大于单相非晶合金的应变量。

关键词: 多孔非晶合金; 渗流铸造; 力学性能

中图分类号: TG 139.8 文献标识码: A

Fabrication and mechanical properties of porous Zr-based bulk metallic glass

QIU Ke-qiang¹, ZHAO Yu-hang¹, REN Ying-lei¹, ZHANG Shi-cheng², ZHANG Tao³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China;
2. Daimler-Chrysler Corporation, Stuttgart 70546, Germany;
3. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: A porous Zr-based bulk metallic glass with a diameter of 6 mm was fabricated by melt infiltrating casting method. The porous cell morphology, structure, fracture surface and phase constituent of the porous material were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD), respectively. And the mechanical properties and cell structure were also discussed. The results show that a uniform distribution of porous cells with size of 0.2~0.8 mm forms by introducing CaC₂ particles as space holders. The density and porosity of the porous bulk metallic glass are 3.57 g/cm³ and 47%, respectively. The largest yield strength of this porous material is 384 MPa and it gradually declines accompanied by serrated flow under compression. The final failure occurs at a strain of 18.6%, well in excess of monolithic amorphous alloys.

Key words: porous metallic glass; melt infiltrating casting; mechanical properties

块体非晶合金医用材料, 由于能够解决植入体的腐蚀和磨损所产生的金属毒性问题, 因此, 其研究备受人们的关注^[1]。但仍然存在两方面亟待解决的

问题, 一是金属植入体与自然骨物理性能严重不匹配, 二是金属植入体与自然骨结合能力差。

外科植入体用金属材料物理性能以弹性模量为代

基金项目: 沈阳市科技局计划资助项目(306132)、教育部春晖计划资助项目(Z2006-1-11004); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613900)
收稿日期: 2008-08-13; 修订日期: 2008-12-09

通讯作者: 邱克强, 教授, 博士; 电话: 024-25496020; E-mail: kqqiu@yahoo.com.cn

表, 要求材料的弹性模量尽可能与自然骨相匹配, 但实际上致密金属材料的弹性模量远高于自然骨的。例如, 目前所应用的 Zr 基块体非晶合金的弹性模量为 80~90 GPa, 人体自然骨的弹性模量小于 25 GPa。这种模量上的严重不匹配会使术后出现多种问题, 例如, 植入体作为人工大腿骨棒植入大腿后, 负荷在人工大腿骨棒-自然骨结构系中分布不均匀, 自然骨长期处于应力屏蔽状态, 得不到应有的锻炼与强化, 会出现自然骨瘦细的问题。同时植入体与自然骨在受力条件下变形不协调, 导致植入体容易脱离自然骨本体, 不利于患者的康复。解决弹性模量不匹配问题的有效途径之一是采用多孔材料, 材料中的孔隙不仅可降低其弹性模量, 而且有利于骨细胞的粘附和生长, 实现生物固定^[2]。若能将强度与耐蚀性兼备的非晶合金制备成多孔材料, 可同时解决模量匹配和生物固定两个问题。因此, 多孔非晶合金植入材料将成为未来生物医用材料的研究发展趋势。

APFEL 和 QIU^[3]首先提出可以利用气体膨胀法制备多孔块体非晶合金, 但直到 2003 年才有这方面的试验报道^[4]。制备多孔非晶合金所采用的合金为具有较大非晶形成能力的 Pd 基和 Zr 基合金: Pd 基多孔块体非晶合金采用 B_2O_3 ^[4] 和 H_2 气^[5] 通过液体发泡的方法或合金粉末与 NaCl 颗粒^[6] 混合熔化后水淬法获得, 制备样品直径不超过 10 mm; $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ (摩尔分数, 下同) 多孔非晶合金则采用空心炭球^[7] 和 SrF_2 (或 BaF_2) 盐型渗流铸造法制备^[8], 制备样品直径不超过 7 mm。在这两种多孔非晶合金中, Pd 基合金受价格限制, 只能作理论探讨; 而 Zr 基多孔非晶合金的制备对孔隙支撑材料的要求高, 即在渗流铸造过程中孔隙支撑材料不能污染液态金属或成为异质形核的质点。任英磊等^[9]采用快速渗流方法解决了采用普通方法渗流时间长、合金容易污染的问题, 制备了直径 8.1 mm 的 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 多孔非晶合金。

本研究中通过孔隙支撑材料的筛选, 发现 CaC_2 具有熔点高(2 300 °C)、价格便宜、不含氧、容易从孔隙中去除等特点, 是制备 Zr 基多孔非晶合金的良好孔隙支撑材料。因此, 本文作者采用 CaC_2 作为孔隙支撑材料, 成功制备 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 多孔非晶合金, 并对多孔非晶合金的力学性能进行研究。

2 实验

实验所采用的非晶合金名义成分为 $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$ (摩尔分数)(Vit106)。采用纯度大

于 99.995% 的金属, 在钨极非自耗真空电弧炉中熔炼母合金, 为了使合金成分均匀, 应反复熔炼 3 次以上。孔隙支撑材料 CaC_2 的粒度为 0.4~0.8 mm。

采用真空渗流铸造装置制备多孔材料^[10]。实验前将颗粒放在石英管的底部, 在颗粒上面放置破碎后的母合金料块。渗流管的真空度不大于 3.5×10^{-3} Pa, 加热前采用高纯氩气置换 3 次, 然后放入恒温电阻炉中, 电阻炉均温区的温度控制在 950 °C。当母合金熔化后, 采用 250 kPa 的压力将高纯氩气引入渗流管中, 保持 10 min 后水淬, 淬火介质为 NaCl 饱和溶液。采用 5% 盐酸溶液超声清洗去除 CaC_2 孔隙支撑材料, 所制备的圆柱样品尺寸为 6 mm, 样品经加工、抛光后的直径为 3 mm。采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析样品的形貌、断口和相组成。采用力学性能实验装置测定样品的压缩性能, 样品的尺寸为 $d\ 3\ mm \times 6\ mm$, 应变速率为 $3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ 。采用阿基米德法测量多孔材料及其对应致密非晶合金的密度。

3 结果与分析

图 1(a)所示为渗流铸造获得的多孔材料横截面形貌。可见, 多孔材料中的孔隙分布均匀, 孔隙的宽度不大于 0.8 mm, 长度不大于 1.0 mm。孔隙边缘及棱角分明, 在孔隙的内壁上还复制有 CaC_2 表面的裂纹

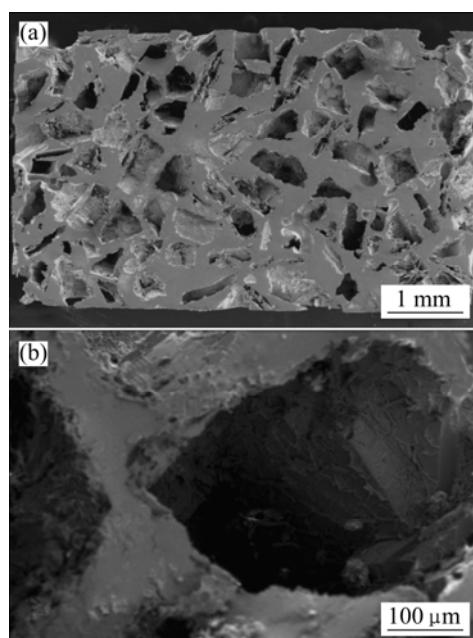


图 1 渗流铸造样品的横截面形貌和局部放大形貌

Fig.1 Cross-section morphology (a) and enlarged area morphology (b) of melt infiltrating sample

(图1(b)), 表明在渗流过程中, 合金液与 CaC_2 没有明显的相互作用。图2所示为样品的XRD谱, 由图可知, 谱中没有明显的晶态相对应的衍射峰, 表明样品由非晶相组成。采用阿基米德法测得多孔非晶合金及其对应的致密非晶合金的密度分别为 $\rho^*=3.57 \text{ g/cm}^3$ 和 $\rho_s=6.74 \text{ g/cm}^3$, 因此, 多孔材料的孔隙率 $\theta^{[1]}$ 为

$$\theta = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} = 47\%$$

根据混合定律, 可以估算多孔材料的弹性模量为 53 GPa(其中 Vit106 的弹性模量取 100 GPa), 与生物骨的弹性模量相比, 两者的差别显著减小, 达到了既可以承担载荷又可以锻炼肌体的目的。图3所示为加工后直径 3 mm 样品的压缩曲线。由图3可知, 多孔材料的最大强度和应变分别为 383 MPa 和 18.6%, 曲线呈锯齿状变化, 各锯齿端部的应力和应变如表1 所列。当应变为 15.5% 时, 应力为 235 MPa, 与一般的 Mg 合金的强度相当^[12]。

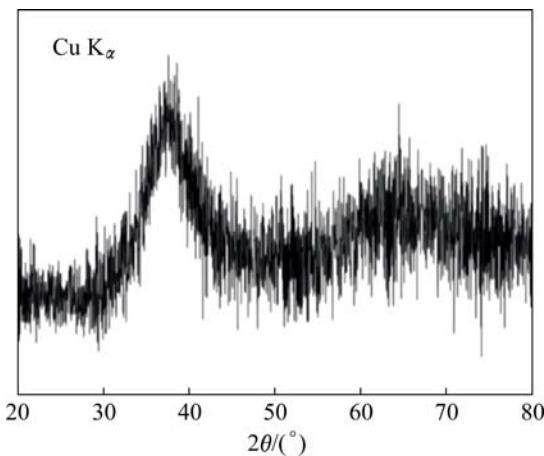


图2 铸态样品的XRD谱

Fig.2 XRD pattern of as-cast sample

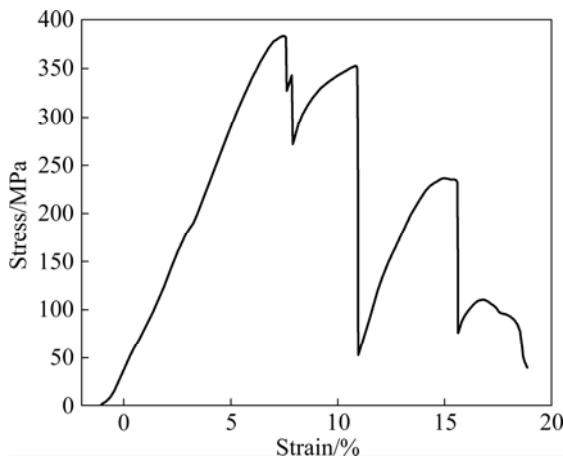


图3 多孔非晶合金的应力—应变曲线

Fig.3 Stress-strain curve of porous metallic glass

表1 锯齿端部的应力与应变

Table 1 Stress and strain at serrated points

| Stress/MPa | Strain/% |
|------------|----------|
| 383 | 7.6 |
| 353 | 11 |
| 235 | 15.6 |
| 83 | 18.6 |

应力—应变曲线的变化规律与材料的变形过程有关: 多孔非晶合金的变形过程是孔隙的闭合和裂纹的扩展过程, 在外力的作用下, 当某一截面的应力达到该界面的强度时, 变形使孔隙压陷, 从而使应力状态重新分布, 形成新的应力截面, 产生新的阻力, 从而形成一个锯齿峰。但由于前次的形变所产生的裂纹都会对下一次强度产生影响, 因此, 随着变形的进行, 应力将逐渐降低, 这个过程一直持续到材料的整体破碎。非晶合金多孔材料虽然总形变量得到提高, 但是和韧性多孔材料相比, 曲线特征不同, 如泡沫铝, 表现为应力连续降低^[13]。

为了说明多孔非晶合金孔隙闭合和裂纹扩展过程, 在压缩实验过程中, 对应力达到 150 MPa 时的样品中途卸载, 观察样品的侧表面形貌, 如图4 所示。在靠近与压头接触的两个端面的侧表面上, 孔隙产生了明显的闭合现象, 同时发现沿最大剪应力方向(箭头所指)孔隙与孔隙间出现了明显的剪切滑移所产生的裂纹, 裂纹在交叉部位向下延伸。剪切滑移带的数目越多, 交叉部位向下扩展越多。样品压缩后期, 由于裂纹已经扩展到整个样品, 因此, 样品破坏时的锯齿峰(强度值)是很低的。

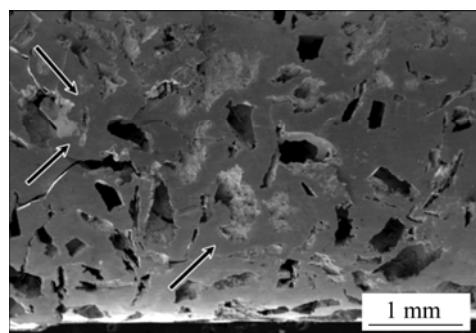


图4 应力为 150 MPa 时样品侧表面的形貌

Fig.4 Side surface morphology of sample at 150 MPa

图5 所示为多孔非晶合金的断口形貌。由图5可以看到, 在两个孔隙之间的孔筋位置, 断裂表面具有明显的脉纹特征, 同时发现断裂面起伏不定, 这说明多孔非晶合金破坏时具有复杂的应力特征, 而非单一

的剪切滑移破坏。需指出的是, 与采用 NaCl 作为支撑材料通过渗流铸造^[9, 14]和利用非晶合金粉末在过冷液相区通过热压^[15]制备的多孔非晶合金相比, 本研究中所制备的多孔非晶合金孔隙圆整度差, 这与 CaC₂ 在液态金属作用下不软化、不反应是密切相关的。

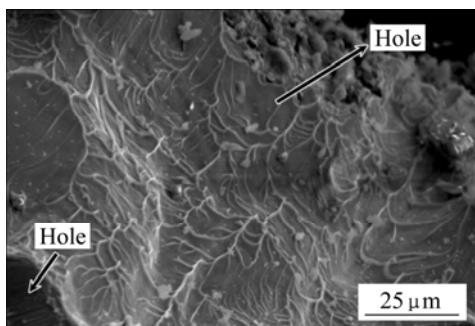


图 5 多孔非晶合金的断口形貌

Fig.5 Fracture morphology of porous metallic glass

4 结论

1) 利用渗流铸造方法, 采用 CaC₂ 作为孔隙支撑材料成功制备出直径为 6 mm 的 Vit106 多孔非晶合金, 孔隙直径为 0.2~0.8 mm, 孔隙率为 47%。

2) 多孔非晶合金的应力—应变曲线具有锯齿状变化规律, 最大强度和应变量分别为 383 MPa 和 18.6%。

REFERENCES

- [1] LIU L, QIU C L, HUANG C Y, YU Y, HUANG H, ZHANG S M. Biocompatibility of Ni-free Zr-based bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2009, 17: 235~240.
- [2] ANSELME K. Osteoblast adhesion on biomaterials[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(7): 667~671.
- [3] APFEL R E, QIU N. Principle of dynamic decompression and cooling for materials processing[J]. *Journal of Materials Research*, 1996, 11: 2916~2920.
- [4] SCHROERS J, VEAZEY C, JOHNSON W L. Amorphous metallic foam[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82: 370~372.
- [5] WADA T, INOUE A. Formation of porous Pd-based bulk glassy alloys by a high hydrogen pressure melting-water quenching method and their mechanical properties[J]. *Materials Transactions JIM*, 2004, 45: 2761~2765.
- [6] WADA T, INOUE A. Fabrication, thermal stability and mechanical properties of porous bulk glassy Pd-Cu-Ni-P alloys [J]. *Materials Transactions JIM*, 2003, 44: 2228~2231.
- [7] BROTHERS A H, DUNAND D C. Syntactic bulk metallic glass foam[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84: 1108~1110.
- [8] BROTHERS A H, SCHEUNEMANN R, DEFOWW J D, DUNAND D C. Processing and structure of open-celled amorphous metal foams[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52: 335~339.
- [9] 任英磊, 索忠源, 邱克强. Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni₁₀Cu_{12.5}Be_{22.5} 多孔非晶合金的制[J]. 金属学报, 2006, 42(4): 379~382.
- [10] REN Y L, SUO Z Y, QIU K Q. Fabrication of Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni₁₀Cu_{12.5}Be_{22.5} porous bulk amorphous alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 42: 379~382.
- [11] DANDLIKER R B, CONNER R D, JOHNSON W L. Melt infiltration casting of bulk metallic-glass matrix composites[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13: 2896~2901.
- [12] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 300.
- [13] LIU Pei-sheng. Introduction to cellular materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 300.
- [14] QIU K Q, LIU Y Q, SUO Z Y, REN Y L, LIU Z. Nickel foam reinforced AZ91 magnesium alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546/549: 471~478.
- [15] BANHART J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams[J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46: 559~632.
- [16] QIU K Q, REN Y L. Fabrication of porous bulk metallic glass[J]. *Journal of Materials & Technology*, 2005, 21: 788~790.
- [17] QIU K Q, YU B, REN Y L. Porous bulk metallic glass fabricated by powder hot pressing[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007, 14(s1): 59~63.

(编辑 李向群)