原位自生富 Fe 相增强 Mg-Cu-Ag-Gd-Fe 非晶复合材料的制备及其力学性能

黄润华¹,郭 威^{1,2,3},吕书林¹,王锦程²,吴树森¹

(1,华中科技大学材料科学与工程学院,材料成形与模具技术全国重点实验室,湖北武汉430074; 2. 西北丁业大学,凝固技术国家重点实验室,陕西西安 710072:3. 深圳华中科技大学研究院,广东深圳 518057)

> 摘要:基于元素间混合焓差异,通过在Mg基非晶合金中添加Fe元素,使合金凝固过程中析 出原位自生富Fe相,从而制备出原位自生相增强镁基非晶复合材料。研究发现,富Fe相均匀 分散在镁基非晶合金基体中,平均尺寸为8 μm,体积含量约为14%。相比于基体材料的脆性 断裂,原位自生富Fe相增强镁基非晶复合材料表现出明显的屈服与塑性变形,塑性形变量达 9.5%, 并且断裂强度也较基体合金有所提高。通过对断面的分析发现富Fe相在变形过程中可 有效阻碍非晶基体中主剪切带的快速扩展,使其发生偏转和增殖,生成多重剪切带,使复合 材料的力学性能显著提高。

关键词: 非晶复合材料; 室温塑性; 剪切带; 富Fe相

作者简介:

黄润华(2000-),男,硕 士生, 主要研究方向为非 晶合金及其成形工艺。电 话: 13766434087, E-mail: hrhhust@163.com 通讯作者: 郭威,男,副研究员。电 话: 18627710273, E-mail: weiguo@hust.edu.cn

中图分类号: TG132.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

07-0941-06

基金项目:

国家自然科学基金(No. 52101138);湖北省自然科学 基 金 (No. 2023AFB798); 深圳市科技计划资助 (No. JCYJ20220530160813032); 西北工业大学凝固技术国家 重点试验室开放课题(No. SKLSP202309)。

收稿日期:

2024-01-09 收到初稿, 2024-02-22 收到修订稿。

通过快速冷却制备得到的非晶合金具有短程有序、长程无序的特殊原子排布, 使其相较于传统晶态材料具有高硬度、高强度、大弹性极限和优异的耐腐蚀性能等 优势[1]。在诸多已被开发出的非晶合金体系中,镁基非晶合金因低密度、高比强度、 低成本、易回收等优势,具有广阔的应用前景[2-5]。然而,镁基非晶合金是已有非晶 合金体系中室温脆性最大的体系之一,其室温"粉末化"脆性断裂的特点严重制约 了镁基非晶合金的工程化应用。在室温变形过程中,镁基非晶合金的形变局域化在 狭窄的剪切带中,造成单一主剪切带的快速扩展并伴随着局域形变温升,剪切带快 速失稳转变为裂纹,造成镁基非晶合金的脆性断裂特征[6-8]。为改善镁基非晶合金的 室温力学性能,通过引入第二相形成非晶复合结构是一种简单有效的途径[9-15]。目 前,第二相的引入方法主要分为原位自生法和外加复合法。引入的第二相可阻碍变 形过程中单一主剪切带的快速扩展,使其发生转向、增殖等,由于每条剪切带对应 一定量的塑性形变,多重剪切带的形成可有效提高镁基非晶合金的室温塑性。更进 一步的,相比于外加复合法而言,原位自生法引入的第二相由于是在凝固过程中原 位析出,其与基体的界面结合力更高,因此原位自生相增强镁基非晶复合材料的力 学性能一般优于外加复合法[16-21]。然而,由于原位自生复合工艺设计困难,复合结构 难以调控,目前镁基非晶复合材料的研究主要集中于外加复合工艺。

本研究以具有较高非晶形成能力的 M_{ssg} Cu_{22} $Ag_{66}Gd_{11}$ (at.%)为基体,基于元 素间混合焓关系设计原位复合工艺。通过向基体合金中微添加Fe元素,使熔体凝固 过程中原位析出均匀分布的富Fe相颗粒。由于Fe元素与基体合金体系中主要元素Mg 及合金元素(Cu、Ag)的混合焓为正,Fe元素在冷却过程中会发生偏析,以颗粒形 式析出,形成第二相。同时,Fe不会进入基体中,不影响基体的非晶形成能力,不 会析出其他杂质相。本文针对复合材料的微观组织与力学性能进行了深入研究。

试验材料及方法

试验用块体合金原料Mg、Cu、Ag、Gd、Fe的纯度高于99.99%。按照

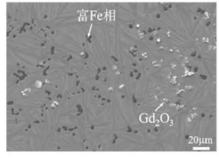
($Mg_{0.595}Cu_{0.229}Ag_{0.066}Gd_{0.11}$) $_{100-x}Fex$ (x=0, 10,原子分数,分别记为Fe0, Fe10)配料,熔炼时由于Mg极易蒸发烧损,先将Mg以外的其他金属元素在熔融钛锭吸氧和高纯氩气(>99.999%)保护下用电弧熔炼制备Cu-Ag-Gd-(Fe)预制合金。每次电弧熔炼结束后将合金锭翻转,继续进行下一次熔炼,反复熔炼至少5次保证合金锭的成分均匀性。再按合金成分将预制合金和Mg块一同置于氮化硼坩埚内,在高纯氩气保护下(>99.999%)采用真空感应熔炼制备母合金。感应熔炼温度为1000 $^{\circ}$ C,熔炼时间为3 min。熔炼完成后将熔体浇入模具中形成母合金锭。最后,将熔炼好的母合金锭破碎为合适大小后,装入石英管内,通过铜模喷铸法制备出 $\mathcal{O}2$ mm × 75 mm的棒状试样。

用XRD-7000型X射线衍射仪(XRD, CuK α)分析试样的相组成,用GeminiSEM300场发射扫描电子显微镜观察合金微观组织及断口形貌。用Zwick Z020型万能材料试验机进行压缩试验,试样的长径比为2:1,将其两端面磨平并使其垂直于受力方向,应变速率为 $5 \times 10^4 \, \mathrm{s}^{-1}$ 。

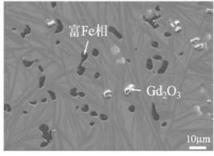
2 结果与讨论

2.1 微观组织

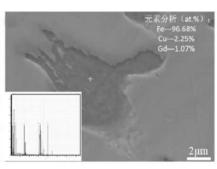
图1是Fe10成分预制合金的SEM图,从图中可以看 出, Cu-Ag-Gd-Fe预制合金中可观察到均匀分散的颗粒 状深灰色相。通过EDS元素分析发现,黑色相中Fe元素 含量为97%左右,证明其是富Fe相(图1c)。这说明在 预制合金制备过程中已经原位析出了富Fe相,与前期 设计的预想一致。由于Fe元素与Cu、Ag元素混合焓为 正, 并且Cu-Gd (-22 kJ/mol)与Ag-Gd (-29 kJ/mol) 的混合焓远低于Fe-Gd(-1 kJ/mol), Gd更易与Cu/Ag 形成化合物,造成Fe元素孤立,冷却过程中通过扩散 形成富Fe相析出。同时,从图1中也可发现少量Gd的氧 化物,这是由于稀土元素极易氧化,虽然电弧熔炼过 程中有保护气氛充填腔室,仍难以避免。后续利用此 预制合金进行母合金熔炼及非晶喷铸时,富Fe相与氧 化物相会由于熔点较高而得以保留至最终复合材料组 织里,同时Fe与Mg元素不互混的特性也进一步阻碍了 富Fe相的溶解。



(a) 低倍率



(b)高倍率



(c)黑色相的EDS分析

图1 不同倍率下的Fe10成分Cu-Ag-Gd-Fe预制合金的SEM图 Fig. 1 SEM images of Cu-Ag-Gd-Fe pre-alloy of Fe10

将上述预制合金与Mg块进行感应熔炼制备母合金后,再通过铜模喷铸制备非晶样品。图2是Fe0和Fe10试样的XRD谱图,可以看出,Fe0试样的谱图中只有一个明显的弥散非晶衍射峰,没有出现尖锐的晶化峰,说明Fe0基体合金为单一非晶相。Fe10谱图中除了非晶衍射峰外,还出现了晶化峰(标定为富Fe相和 Gd_2O_3),表明Fe10中出非晶基体外,还存在富Fe相和 Gd_2O_3 ,这与从预制合金组织判断的结果一致。同时,谱图中还可看出富Fe相峰强要明显高于 Gd_2O_3 ,说明Fe10中析出的晶化相以富Fe相为主。

图3是Fe0和Fe10试样的SEM图。从图3a可见,Fe0由没有明显衬度区别的单一非晶相组成,与图2中XRD的结果一致;而在图3b(低倍率)和图3c(高倍率)中可以看到,Fe10中除非晶基体外还均匀分布着深灰

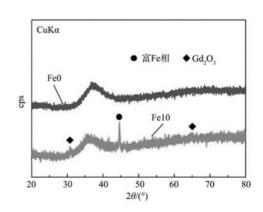


图2 直径2 mm铸态Fe0、Fe10试样的XRD图 Fig. 2 XRD patterns of as-cast Fe0 and Fe10 samples with 2 mm in diameter

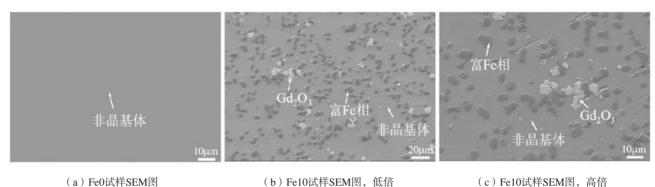


图3 直径2 mm铸态试样SEM图

(c) Fe10试样SEM图, 高倍

Fig. 3 SEM images of as-cast samples with 2 mm in diameter

色颗粒状富Fe相和少量灰白色Gd₂O₃,无其他杂质相 生成。通过图像分析后得出,富Fe相的体积分数约为 14%, 平均尺寸约为8 μm。

为进一步分析各相元素分布情况,对Fe10非晶复 合材料试样进行元素面扫描,结果如图4所示。可以看 到,非晶基体主要由均匀分布的Mg、Cu、Gd、Ag四 种元素组成,其中Gd元素由于Gd2O3的析出,导致基 体成分发生细微变化,但并不严重影响基体的非晶形 成能力。Fe元素主要分布在富Fe相中(含有少量Gd元 素),非晶基体中几乎无Fe元素分布。

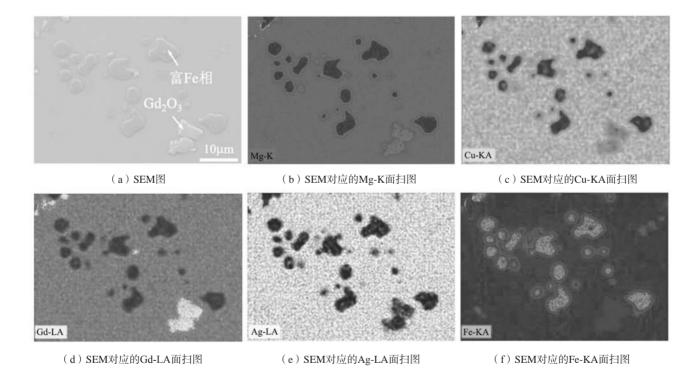


图4 直径2 mm铸态Fe10试样的SEM图与对应的元素面扫图 Fig. 4 SEM images and corresponding elemental mapping results of as-cast Fe10 sample with 2 mm in diameter

2.2 力学性能

图5是Fe0和Fe10试样在室温压缩条件下的真应力-真应变曲线,可以看到,Fe0试样几乎未表现出任何 塑性变形而直接发生脆性断裂,而Fe10复合材料试样 发生了明显的屈服与塑性变形,并出现了加工硬化现 象。Fe0基体合金的断裂强度为854 MPa,复合材料的

断裂强度为908 MPa, 比基体提高6.3%。同时, 复合材 料表现出9.5%的塑性应变量。由于富Fe相的屈服强度 要低于非晶基体,因此Fe10试样的屈服强度要低于Fe0 试样(近似看做断裂强度)。同时,由于Fe相的弹性 模量高于基体,复合组织的弹性模量高于基体[20]。因 此,后续可根据实际应用环境,通过调节添加Fe元素

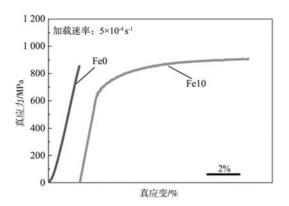


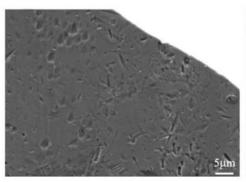
图5 直径2 mm铸态Fe0和Fe10试样的室温压缩真应力-真应变曲线 Fig. 5 Room temperature compressive true stress-strain curves of ascast Fe0 and Fe10 samples with 2 mm in diameter

含量的方法改变析出Fe相数量,进而调控复合材料的 屈服强度、弹性模量等力学性能。Fe0与Fe10的具体力 学性能列干表1中。

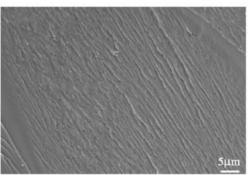
表1 直径2 mm铸态Fe0和Fe10试样的压缩力学性能 Table 1 Compressive mechanical properties of as-cast Fe0 and Fe10 samples with 2 mm in diameter

合金	屈服强度/MPa	断裂强度/MPa	塑性应变/%	杨氏模量/GPa
Fe0	-	854	-	51
Fe10	648	908	9.5	58

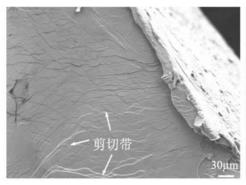
非晶复合材料在室温加载形变过程中, 非晶基体 中的韧性第二相会首先发生屈服,随着应力的增大, 基体中的剪切带开始形核并快速扩展。非晶基体中的 剪切带在扩展过程中遇到韧性第二相时,可能会发生 偏移绕过第二相或在第二相界面处停止扩展,也可能 在界面处发生增殖而形成二次剪切带,最终形成多重 剪切带[22-24]。每条剪切带对应着一定量的塑性形变量, 多重剪切带的形成意味着复合材料的塑性提高,有效 避免了基体内部高度局域化的主剪切带失稳而带来的 脆性断裂[25]。为进一步探究原位富Fe相增强非晶复合 材料的变形机理,我们对比了Fe0和Fe10试样的断口形 貌(图6)。从图6a-b中可以看到,在断裂后的Fe0试样 侧面未观察到明显的剪切带, 这意味着主剪切带在应 力增大过程中快速扩展直至断裂发生,而在Fe0试样的 断口表面可以观察到规则的条纹形貌,符合脆性断裂 特征。相对而言, Fe10断裂后的侧面出现了明显的剪 切带,数量也大大增多,并且还产生了大量垂直于断 裂方向的二次剪切带(图6c-d)。多重剪切带的形成表 明,在变形过程中主剪切带的扩展受到了原位自生富 Fe相的阻碍,诱发其发生偏转或增殖行为,从而产生 多重剪切带。剪切带之间相互交叉、阻止和分叉,有 效耗散了形变能力、减缓了界面处的应力集中[26]。Fe10 断面上不仅出现了非晶合金典型的河流状花样,还存



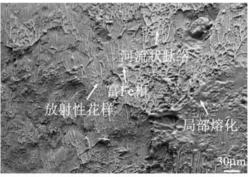
(a) Fe0试样断口侧面形貌



(b) Fe0试样断口断面形貌



(c) Fe10试样断口侧面形貌



(d) Fe10试样断口断面形貌

图6 直径2 mm铸态Fe0和Fe10试样的断口侧面与断面形貌

Fig. 6 Morphologies of the fracture surfaces and cross-sections of the as-cast samples of Fe0 and Fe10 with 2 mm in diameter

在放射性花样与大片的局部熔化区,表明富Fe相与剪 切带之间发生了强烈的交互作用[27]。此外,在断面处 还可观察到富Fe相,在复合材料发生塑性变形时,富 Fe相发生屈服后产生了加工硬化,从而使得非晶复合 材料具有了加工硬化能力,更有利于实际应用。

基于上述分析可知,通过元素微添加的手段可成 功在Mg基非晶合金基体中引入原位自生富Fe相,并且 复合材料表现出较好的综合力学性能。后续研究将集 中于通过调控添加元素含量及预制合金冷速等方法, 进一步优化复合组织,包括第二相尺寸与含量等。

3 结论

(1)基于元素间混合焓关系,通过向Mg基非晶 合金中添加10 at.% Fe元素的方法,成功制备出原位富 Fe相均匀分散的镁基非晶复合材料。其中,富Fe相在 预制合金制备阶段析出,并在后续熔炼喷铸过程中不 发生明显变化。

- (2)与基体合金的脆性断裂行为不同,富Fe相增 强Mg基非晶复合材料在室温下表现出明显的屈服与塑 性形变, 其强度相比基体合金提高6.3%, 塑性形变量 达9.5%。
- (3)复合材料变形过程中富Fe相可有效阻碍基 体主剪切带的快速扩展,诱发剪切带的偏转和增殖行 为,造成多重剪切带的形成,使塑性形变不再局限在 主剪切带中,而是更加均匀分散在多重剪切带内。同 时,富Fe相本身的屈服与形变使得复合材料表现出一 定的加丁硬化能力,更有利于其实际应用。

参考文献:

- [1] QIAO J, WANG Q, PELLETIER J, et al. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys [J]. Progress in Materials Science, 2019, 104: 250-329.
- [2] 付丽丽, 邱克强. Ni含量对Mg基非晶复合材料组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68(2): 166-171.
- [3] 王琳,邱克强,任英磊,等. Be的添加对 $M_{Sss.}Cu_{30.5}Y_{11}$ 块体非晶合金微观组织和力学性能的影响 [J]. 铸造,2014,63(11):1110-
- [4] 魏怡,王敬丰,刘郭平,等. 镁基非晶复合材料制备、性能及应用的研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24 (19): 94-99.
- [5] 孙颖迪,李子全,沈平,等.块体镁基非晶合金及其复合材料研究的新进展[J].材料工程,2008(11):75-79.
- [6] 殷更,李方伟,邓磊,等. 非晶合金冲击韧性研究现状及展望 [J]. 中国有色金属学报,2020,30(3):530-541.
- [7] LI W, ZHU Z, LI G, et al. Correlation between dynamic compressive strength and fracture behaviors of bulk metallic glasses [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33 (10): 1407–1415.
- [8] HUI X, DONG W, CHEN G L. Formation, microstructure and properties of long-period order structure reinforced Mg-based bulk metallic glass composites [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (3): 907-920.
- [9] 刘凯,张磊,陈忠维,等.原位自生富Ta相增强锆基非晶复合材料及其力学性能 [J]. 铸造,2022,71 (9):1101-1104.
- [10] 蔡安辉,熊翔,刘咏,等.一种碳纳米管增强的铜基块体非晶合金复合材料[J].中国有色金属学报(英文版),2012,22(9): 2191-219.
- [11] GUOW, SHAOY, QINZ, et al. Development of in-situ hybrid phase reinforced Mg-based metallic glass matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 829: 154544.
- [12] 张震,吕书林,吴树森,等.B2-CuZr相增强非晶复合材料组织调控研究进展[J].稀有金属材料与工程,2023,52(6):2253-2263.
- [13] 郭威, 余圣, 吕书林, 等. 非晶基复合材料研究进展与展望 [J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(6): 661-671.
- [14] 胡欣怡,孙莹莹,宋旼. 退火时间对FeCuSiBAI纳米晶/非晶复合材料的纳米压痕力学行为的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22 (4): 590-594.
- [15] 肖于德,黎文献,马正青. 快速凝固Al-Ni-Cu-Nd金属玻璃的晶化行为及Al基纳米晶/非晶复合材料的结构特征研究 [J]. 航空材料学 报, 2004, 24(4): 39-44.
- [16] XIANG Q, FENG Z, ZHANG W, et al. Effect of infiltrating time on interfacial reaction and properties of tungsten particles reinforced Zrbased bulk metallic glass composites [J]. China Foundry, 2020, 17 (4): 253-259.
- [17] ZHENG Qiang, XU Jian, MA Evan. High glass-forming ability correlated with fragility of Mg-Cu (Ag) -Gd alloys. [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102 (11): 113519.
- [18] 李倩,杨昭,卢宇,等. Al₂O₃-SiO₂非晶陶瓷中温塑性变形研究 [J]. 铸造,2022,71(11):1368-1373.
- [19] 郭威,张震,余圣,等. 基于选择性相溶解的内生增强镁基非晶复合材料试验工艺设计 [J]. 试验技术与管理,2022, 39(5): 39-
- [20] YUMAN S, WEIJIE Z, WEI G, et al. In situ Fe-rich particle reinforced Mg-based metallic glass matrix composites via dealloying in metallic melt [J]. Materials Letters, 2021, 285: 129-165.

- [21] SHAO Yuman, ZHANG Zhen, GUO Wei, et al. Development of Zr-based metallic glass matrix composites with hybrid reinforcing structures [J]. Intermetallics, 2021, 137: 107294
- [22] ZHAO X J. Understanding the shear band interaction in metallic glass [J]. Philosophical Magazine Letters, 2016, 96 (1): 35-43.
- [23] INOUE. A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Materialia, 2000, 48 (1): 279-306.
- [24] SUN B A, WANG W H. The fracture of bulk metallic glasses [J]. Prog Mater Sci, 2015, 74: 10.1016.
- [25] JIANG M Q, WILDE G, DAI L H. Shear band dilatation in amorphous alloys [J]. Scripta Materialia, 2017, 127: 54-57.
- [26] YUMAN S, WEI G, SHULIN L, et al. Synthesis and mechanical behavior of in-situ porous Ti particle reinforced Mg-Cu-Gd-Ag bulk metallic glass matrix composite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 967: 171842.
- [27] XI X K, ZHAO D Q, PAN M X, et al. Fracture of brittle metallic glasses: brittleness or plasticity [J]. Phys. Rev. Lett, 2005, 94 (12): 125510.

Fabrication and Mechanical Properties of In-Situ Fe-Rich Phase Reinforced Mg-Cu-Ag-Gd-Fe Amorphous Alloy Matrix Composites

HUANG Run-hua¹, GUO Wei^{1,2,3}, LÜ Shu-lin¹, WANG Jin-cheng², WU Shu-sen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China; 3. Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518057, Guangdong, China)

Abstract

Based on the differences in enthalpy of mixing between elements, we had successfully introduced in-situ Fe-rich phase during solidification via microalloying with Fe into Mg-based amorphous alloys. The Fe-rich phase distributed in the Mg-based amorphous alloy matrix homogeneously with an average size of 8 μ m and volume fraction of 14%. Compared to the brittle fracture of the base monolithic amorphous alloy, the in-situ Fe-rich phase reinforced Mg-based amorphous alloy matrix composites showed obvious yielding and plastic deformation. The plastic strain was as high as 9.5%, the fracture strength was also higher than the base alloy. By observing the fracture morphology, we found that the Fe-rich phase could effectively hinder the rapid propagation of main shear band in the matrix, causing the deflection and multiplication of it. The generated multiple shear bands contributed to the improved mechanical properties of the composites.

Key words:

amorphous alloy matrix composites; room-temperature plasticity; shear band; Fe-rich phase