

# 不锈钢网增强锆基非晶复合材料的压铸制备及力学性能

高望峻<sup>1,2</sup>, 翟继婷<sup>1,2</sup>, 张卫文<sup>1,2</sup>, 杨超<sup>1,2</sup>, 张涛<sup>3</sup>, 李卫荣<sup>3</sup>, 李扬德<sup>3</sup>, 刘乐华<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广东 广州 510641)

(2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院 广东省金属材料加工与成形重点实验室, 广东 广州 510640)

(3. 宜安新材料有限公司研究院, 广东 东莞 523662)

**摘要:** 利用压铸工艺高速充型及高压凝固的特性, 通过在 Vit1 锆基非晶合金中引入 304 不锈钢网叠层焊接制造的骨架, 成功制备出了不同体积分数晶态相增强的非晶复合材料, 并研究了不锈钢网体积分数对力学性能的影响。结果表明, 不锈钢网在非晶基体中均匀分布, 与非晶合金存在冶金界面结合。力学性能测试显示, 随着不锈钢编织网的引入, 室温脆性的压铸  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit1) 块体金属玻璃的塑性得到了显著提升。随着不锈钢网目数增大 (对应晶态相体积分数增大), 非晶复合材料的塑性呈增大的趋势, 但是, 当目数超过 200 目时, 过细的孔洞会导致骨架局部区域无法填充, 恶化性能。当晶态相的体积分数为 53.7% 时, 断裂应变达到最大值, 约为 10%, 其值高于传统不锈钢纤维增韧的 Zr 基非晶复合材料。初化机制分析表明, 压铸非晶合金出现脆-延性转变的根本原因是锈钢网对剪切带扩展进行高效抑制, 促进剪切带的增殖和萌生, 减少宏观塑性变形的局域化。本研究为非晶复合材料的结构设计提供了新的思路, 对于促进非晶合金的更广泛应用具有一定的指导价值。

**关键词:** 非晶复合材料; 压铸; 力学性能

**中图分类号:** TB331

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)11-4197-10

非晶合金是指金属熔体在超激冷的条件下冷却, 原子来不及有序排列, 得到的一种没有晶粒、晶界的新金属材料, 又被称作“金属玻璃”<sup>[1,2]</sup>。由于无序的原子排布结构, 非晶合金通常具有高强度、高硬度、高表面光洁度、优异的耐腐蚀性等, 在军工航天、消费电子、体育器械、生物医疗等领域具有广泛的应用前景<sup>[3-6]</sup>。压铸工艺是将金属熔体快速推入模具型腔内, 并在高压下凝固的一种工艺, 具有冷却速率快、成型精度高、生产效率高等特性, 广泛应用于铝、镁、铜等合金零件的成型<sup>[7]</sup>。近些年来, 非晶合金的压铸工艺得到了快速发展, 特别是基于该技术开发的非晶 5G 折叠手机铰链、新能源汽车锁扣等产品的大规模工业化应用, 受到了高度关注。然而, 由于塑性应变的局域化, 非晶合金在载荷作用下通常展示为室温脆性断裂, 限制了非晶合金压铸结构件在一些关键领域的应用<sup>[8-10]</sup>。

为了提高非晶合金的室温塑性, 通常在非晶基体中引入韧性第二相来抑制剪切带快速扩展, 促进剪切带的萌生、增殖及多重化, 以提高非晶合金中剪切带的数量, 降低非均匀变形的局域化程度<sup>[9]</sup>。一般来说, 引入第二相的方法主要包括内生法和外加法。其中, 内生非晶复合材料, 主要是通过调整合金成分、控制其冷却速度, 诱导熔体在凝固过程中从非晶基体中析出晶态第二相。例如, Hofman 等在  $ZrTiNbCuBe$  合金体系中, 通过控制 Be 的含量, 利用半固态两相区保温后淬火, 制备出了一系列不同体积分数的枝晶  $\beta$ -Zr 增强的非晶复合材料, 获得了良好的断裂韧性和拉伸塑性。当枝晶间距和非晶基体的塑性转变区尺寸匹配时, 拉伸塑性可达到 10%<sup>[11]</sup>。此外, 宋等发现在非晶合金熔体中引入 B2 相的形核点, 可以开发出大尺寸的具有拉伸塑性的 ZrCu 基非晶复合材料<sup>[10]</sup>。虽然, 目前有一系列高性能的内生非晶复合材料被不断开发出

收稿日期: 2022-01-28

基金项目: 国家自然科学基金 (52001123); 中国博士后科学基金 (2019TQ0099, 2019M662908); 广东省基础与应用基础研究基金 (2019A1515110215); 中央高校基本科研业务费 (2020ZYGXZR030); 广东省普通高校青年创新人才类项目 (2019KQNCX003); 广东省基础与应用基础研究重大项目 (2019B030302010)

作者简介: 高望峻, 男, 1998 年生, 硕士生, 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641, 电话: 020-87111132, E-mail: 843033189@qq.com

来,但晶体相的析出仅局限于一些特殊的合金体系,如  $ZrCu^{[12-15]}$ 、 $ZrCo^{[16-19]}$ 、 $TiCu^{[20-23]}$ 和  $Ti/Zr-Cu-Ni-Be^{[24-26]}$ ,且第二相的尺寸、分布及结构强烈依赖冷却速度<sup>[27,28]</sup>。通过在非晶合金内部外加 WC 粉末<sup>[29]</sup>、Ti 粉末<sup>[4]</sup>、Fe 纤维<sup>[30,31]</sup>、TiNi 纤维<sup>[32]</sup>和 C 纤维<sup>[33]</sup>等获得复合结构是提高非晶合金塑性的另一种重要的途径。例如,Conner 等在 Zr 基非晶合金中加入不同体积分数的铁丝和钨丝后,发现随着第二相含量的增加,材料的压缩塑性应变得到显著提高,且破坏模式从剪切带向局部屈曲和倾斜转变<sup>[30]</sup>。然而,由于密度、颗粒尺寸、界面能等的影响,外加颗粒非晶复合材料中极易出现第二相不均匀等问题。

三维连通的多孔金属材料是指材料内部无密闭空间、可实现互联互通的材料,因具有密度小、比强度高、吸振性能强等特点,广泛应用于航空航天、交通运输、建筑工程、机械工程等领域。近年来,三维连通多孔材料也被应用于传统金属材料的结构复合化,以调控材料的性能。例如,Zhang 等通过 3D 打印制备出多 NiTi 骨架,通过压力浸渗的方法制备出了双连续的 Mg-NiTi 复合材料。研究表明该类互穿相复合材料在室温和高温下均具有很高的强度,同时还具有良好的抗损伤能力、阻尼能力和能量吸收效率<sup>[34]</sup>。从理论上讲,如果将三维连通金属材料引入非晶合金中,可有效解决现有技术中第二相不可控的问题。近年来,基于该思路开发出了一系列的非晶复合材料。例如,Wang 将开孔泡沫铜加入非晶合金中,利用吸铸工艺制备成铜/Zr 基非晶互穿复合材料。研究表明,压缩塑性和能量吸收能力都显著提高<sup>[35]</sup>。Li 等利用 3D 打印技术制备了不同结构的 Ti-6Al-4V 晶格骨架,运用超声振动辅助热塑成型技术,制备出了 TC4/Zr-BMG 互穿相复合材料。结果显示,所制备的复合材料的断裂韧性高达  $213 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ , 大约为未加骨架的纯非晶合金的 2.3 倍<sup>[36]</sup>。Chen 等通过压力浸渗法制备钨弹簧增强的非晶复合材料,压缩塑性变形可达到 20%。研究表明钨弹簧改变了金属玻璃基体中的应力分布,导致金属基体中形成多个剪切带,从而提高塑性<sup>[37,38]</sup>。虽然三维连通非晶复合材料具有优异的发展前景,但是,包括吸铸、超声辅助热塑成型、压力浸渗等方法在内,现有的加工方法还存在如成本高、效率低、孔隙率高等问题,阻碍了三维连通非晶复合材料的工业化应用。

为了克服现有技术的不足,本实验利用压铸工艺高速充型及高压凝固的特性,通过叠层焊接的方法,制备了类三维结构不锈钢骨架增强的非晶复合材料,并系统研究不同不锈钢网目数(对应晶态相体积分数)对复合材料的结构性能的影响。相关研究将为具有优

异力学性能的三维连通复合材料的制备及设计提供一种新的方法,对于促进压铸非晶合金的更广泛应用具有一定的指导意义。

## 1 实验

本实验选用高非晶成形能力的  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit1) 作为非晶基体,304 不锈钢作为骨架材料。非晶压铸技术所需原料均为已合金化的颗粒状母合金。粒料的制备主要包含以下几个步骤:首先,将  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  合金成分原子比换算成质量比,每批次 4 kg 进行配料,所有的合金元素均采用工业纯度的原料,其中,海绵锆的纯度为 99.40%,Ti、Cu、Ni、Be 的纯度为 99.9%。然后,采用感应熔炼炉(型号 LGZ-5,深圳市赛迈特悬浮冶金科技有限公司)在 500 Pa 高纯氩气(纯度为 99.9999%)环境下对合金进行熔炼,熔炼电流为 200 A,电压为 500 V,抽真空度  $10^{-3}$  Pa。当合金熔化后、凝固、翻转合金锭,再次加热熔炼,反复 3 次,确保化学成分的均匀性。最后,破碎为小于 3 cm 的颗粒,进行压铸实验。三维金属骨架采用 304 不锈钢编织网(0Cr18Ni9)叠层焊接的方式制备,编织网规格为 60 目、100 目、200 目、300 目,对应的晶态相体积分数分别为 38.7%,46.3%,53.7%和 58.1%,具体编织网尺寸参数如表 1 所示,300 目编织网扫描电镜照片和三维金属骨架的叠层焊接制备示意图如图 1a 和 1b 所示。在压铸实验前,将制备好的不锈钢骨架放入稀释的王水等化学腐蚀液中超声清洗 3 min,去掉铁锈等杂质。

非晶合金的真空压铸设备的示意图如图 1c 所示,主要由密封舱、感应熔杯、料杆、料筒、模具组成。非晶复合材料的压铸制备主要包括以下几个步骤:首先,将 304 不锈钢骨架预置于模具型腔内部并固定;然后,将制备好的粒料加入压铸机感应熔杯中,抽真空到 10 Pa 以下,充入少量的氩气,启动感应熔杯加热原料至熔化,在所需的浇注温度保温 10 s。进一步,将金属液体倒入料筒,通过压射杆将熔体以压射入模具型腔,并在压力场下保压凝固,获得所需要的铸件。

表 1 304 不锈钢编织网的参数

Table 1 Parameters of 304 stainless steel mesh

Sample	Mesh number	$D_h/\mu\text{m}$	$D_w/\mu\text{m}$	$V_f/\%$
S <sub>1</sub>	60	300×300	110	38.7
S <sub>2</sub>	100	160×160	80	46.3
S <sub>3</sub>	200	74×74	50	53.7
S <sub>4</sub>	300	50×50	40	58.1

Note:  $D_h$ -hole in the side,  $D_w$ -diameter of the wire,  $V_f$ -volume fraction of stainless steel

本实验中模具温度为 260 °C，浇注温度为 1050 °C，压射速率为 1.1 m/s，凝固压力约为~100 MPa。试样宽度为 10 mm，长度为 100 mm，厚度为 1、2、3 mm 的板条。所制备的不锈钢网增强锆基非晶复合材料的单层结构示意图如图 1d 所示。

选择压铸试样的中间段进行结构性能分析。其中，相组成采用的是 X'pert Powder 多位自动进样 X 射线衍射仪(XRD)。微观形貌、压缩试样剪切带的分布和断口形貌采用的是 NOVA NANOSEM 430 扫描电子显微镜(SEM)。利用 FEI Talos F200X 透射电镜(TEM)对复合材料的基体、增强体和界面结合进行选区电子衍射(SAED)分析。采用 FIB 制样方法制备厚度 30~50 nm 的试样，利用 Thermo Scientific Helios G4 UX 透射电镜对二相界面结合处进行 SAED 分析。静态压缩试验在 SUNS UTM 4000 万能试验机上进行，从铸件的法向和切向 2 个方向分别取样，方形样品的长宽高分别为 3 mm×3 mm×6 mm，应变率为 5×10<sup>-4</sup> mm/s。为揭示金属骨架的结构尺寸对类三维非晶复合材料塑性变形过程中应力场演变的影响规律，运用 ABAQUS 软件对非晶复合材料的压缩过程进行有限元模拟。模型的长径比为 1:2，其中不锈钢编织网的物性参数为弹性模量

$E=200$  GPa，泊松比为  $\nu=0.25$ ，屈服强度为 210 MPa。非晶合金的弹性模量  $E=96$  GPa，泊松比为  $\nu=0.36$ <sup>[39]</sup>。在周期性边界条件下，设置初始增量步为 1，最大增量步为 1，最小增量步为 1×10<sup>-5</sup>，施加 2% 的压缩变形量进行运算。

## 2 结果与讨论

图 2 为不同体积分数下 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料的 XRD 图谱。从图中可以看出，压铸工艺制备的工业纯度 Vit1 合金展示出典型的馒头峰，表明试样全为非晶结构。这说明工业纯度原料的使用并未大幅降低合金的非晶形成能力。当 Vit1 合金中引入不锈钢骨架后，漫射峰上开始出现尖锐的衍射峰。进一步的标定显示，这些衍射峰主要由 304 不锈钢中的奥氏体相和马氏体相组成。随着不锈钢网的目数逐渐增大，不锈钢丝径逐渐减小，对应的晶态相体积分数增大时，奥氏体相的衍射峰峰值逐渐增大，而马氏体相峰值的相对强度呈现降低的趋势。奥氏体相的衍射峰峰值逐渐增大主要是由于晶态相的体积分数增多造成的。马氏体相峰值的相对强度呈现降低趋势主要是由于不锈钢丝是通过拉拔工艺成形，大的塑性变形会

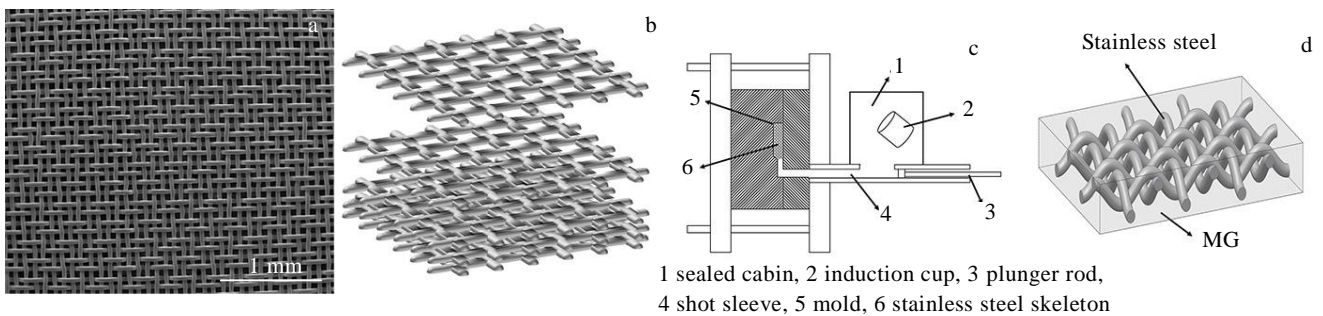


图 1 不锈钢编织网 SEM 图像，骨架制备示意图，全过程真空高压压铸设备，锆基非晶合金/不锈钢钢骨架互穿非晶复合材料  
Fig.1 SEM image of stainless steel mesh (a), manufacturing of the 3D metal skeleton (b), diagram of entire-process-vacuum high pressure die casting (HPDC) equipment (c), Zr-based BMG/stainless steel skeleton interpenetrating phase composites (d)

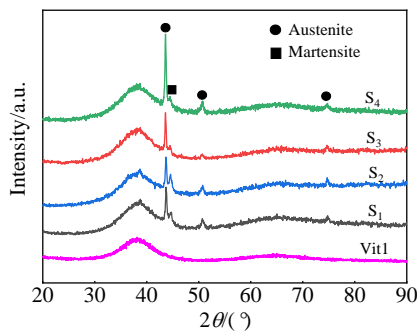


图 2 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of 304 stainless steel mesh/Vit1 BMG composites

诱发微米丝中形成大量的马氏体相<sup>[40,41]</sup>。在压铸充型凝固的过程中，高温金属熔体对不锈钢丝加热，造成了马氏体相向奥氏体相的回复。由于目数越大，金属丝径越小，较高温度的非晶熔体对不锈钢丝会产生的热效应效果越明显，马氏体的反向回复效果越好，因此，对应的峰值相对强度越小。

图 3 展示了不同目数 304 不锈钢编织网/Vit 1 非晶复合材料的 SEM 照片。由于编织网的“波浪状”缠绕结构，所以在单一截面 SEM 图像中的编织网分布和图 1a 中的编织网略有差异，且在压铸工艺下，编织网骨架存在一定程度的冲散现象，使得截面上观测的编织

网体积分数略低于前面所述。从图中可以看出， $S_1$ 、 $S_2$  和  $S_3$  样品中不锈钢丝均匀镶嵌于非晶合金的基体中，随着不锈钢网的目数的增大，对应的不锈钢丝的直径及间距逐渐减小。当不锈钢骨架的孔径小于  $70\ \mu\text{m}$  时（对应的不锈钢网的目数大于 200 目）， $S_4$  样品中的第二相出现了明显的不均匀性。研究表明压铸工艺的压射速率可以达到数十甚至数百米每秒，高的压射速率会导致熔体的充型动力学的改变。当不锈钢编织网目数较大，对应的丝径较小时，金属骨架的强度较低，易于被高速金属液体冲散，造成不锈钢编织网的不均匀性。此外，在  $S_1\sim S_3$  样品中，不锈钢编织网和非晶基体均展示出了良好的界面结合，界面处未见明显的间隙等缺陷。但是，在  $S_4$  试样中，不锈钢编织网和非晶合金基体的界面处仍存在着一定数量的小气孔及未填充间隙。这主要是  $S_4$  样品中不锈钢网的目数较大，对应的孔洞直径较小，熔体的充型能力下降造成的。

为了揭示 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶基体的界面结合关系，选取体积分数约为 50% 的  $S_3$  样品进行透射电镜分析，如图 4 所示。从图 4a 中可以看到，左侧为

均匀非晶合金区域，右侧为明显的晶态第二相区间。非晶相区和不锈钢编织网之间的界面结合良好，没有明显的气孔和裂纹等缺陷，与 SEM 观察的结果吻合。通过对右侧不锈钢衍射斑点分析发现，衍射斑点主要呈现“环状”，这表明经过拉拔工艺成型的不锈钢丝中存在大量的纳米晶相。进一步对衍射斑点进行标定显示，304 不锈钢编织网主要由纳米的奥氏体不锈钢相组成。此外，在远离不锈钢/非晶界面处还观察到存在大量的纳米马氏体相，长度为  $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ ，宽度约为  $40\ \text{nm}$ ，如图 4b 所示。TEM 结果与 XRD 结果吻合。这些纳米尺寸的奥氏体及马氏体相的形成主要与不锈钢编织丝的拉拔成形工艺有关。对图 4a 中左侧区域进行高分辨分析，如图 4c 所示，发现其中原子结构呈现“迷宫状”，对应的衍射斑点呈现“晕环状”。这些特征均表明所制备 Vit1 基体为非晶结构，未发生明显的晶化。进一步对非晶和不锈钢界面进行放大高分辨分析（图 4d），可以发现，非晶合金和不锈钢编织网之间存在一定宽度的过渡区域，该区域由点阵条纹和迷宫图案组成。这表明在过渡区非晶相和晶态相共存，

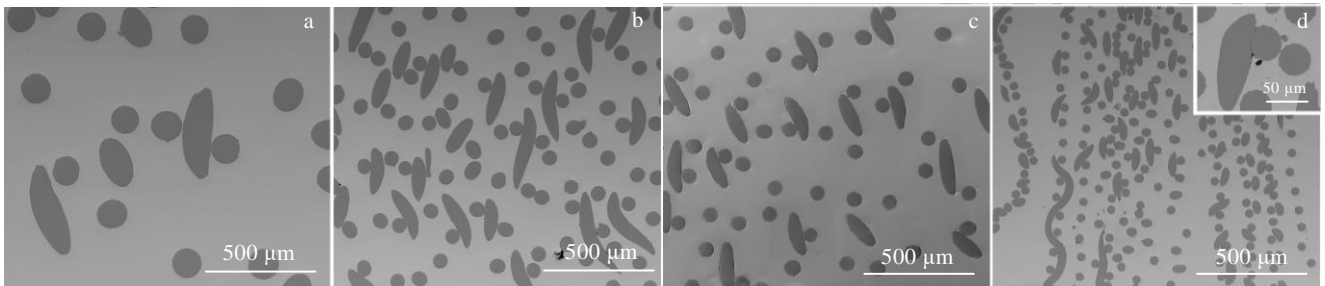


图 3 不同目数的 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料的 SEM 照片及界面处的放大图

Fig.3 SEM images of the 304 stainless steel mesh/Vit1 BMG composites: (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_3$ , and (d)  $S_4$ , (the inset shows the interface between Vit1 matrix and stainless steel mesh)

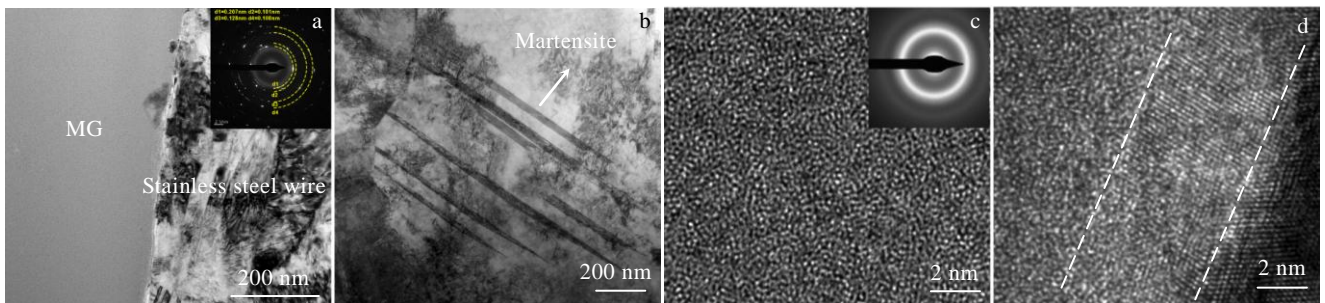


图 4 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料  $S_3$  样品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the 304 stainless steel mesh/Vit1 BMG composites  $S_3$  sample: (a) bright field TEM images at the interface (the inset shows a diffraction spot in stainless steel mesh), (b) martensite structure in stainless steel wire, (c) HRTEM image of Vit1 metallic glass (the inset is the corresponding diffraction spot), (d) HRTEM image of the interface between Vit1 metallic glass and stainless steel mesh



Vit1 非晶合金与不锈钢编织网之间存在明显的元素扩散，形成了冶金结合界面。这种优异的界面结合为复合材料力学性能的提升提供了基础。相比传统的吸铸工艺，压铸工艺的成型凝固压力（约 100 MPa）及模具温度更高（260 °C），这些均有利于非晶合金-不锈钢间的原子扩散，产生冶金界面结合。

室温下不同目数 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料的压缩性能如图 5 所示，由于该材料的各向异性差异不大，所以此处只展示了法向取样下的力学性能。可以看出，复合材料的变形过程主要包括 2 个阶段：I 弹性变形阶段；II 塑性变形阶段。表 2 总结了所有的非晶复合材料的断裂应变( $\epsilon_c$ )和断裂强度( $R_{mc}$ )值。从图 5 及表 2 可以看出，压铸工艺制备的 Vit1 合金展示出了约 1600 MPa 的强度，但未发现明显的塑性。通常而言，在实验室条件下制备 Vit1 合金具有 1% 的塑性及 1800 MPa 左右的强度<sup>[42]</sup>。本研究中 Vit1 合金强度及塑性均降低的主要原因是本实验采用的是工业级别的原料，杂质含量较高。此外，为了生产效率的需求，

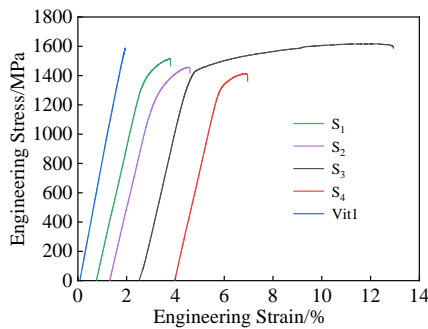


图 5 室温下 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料准静态压缩应力-应变曲线

Fig.5 Quasistatic compressive stress-strain curves of Vit1 and 304 stainless steel mesh/Vit1 BMG composites at room temperature

表 2 非晶合金、304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Vit1 BMG prepared by HPDC in this study, 304 stainless steel mesh/Vit1 BMG interpenetrating-phase composites

Sample	$V_f$ /%	$R_{mc}$ /MPa	$\epsilon_c$ /%
Vit1 BMG	-	1575	2.3
S <sub>1</sub>	38.7	1517	3.42
S <sub>2</sub>	46.3	1457	3.89
S <sub>3</sub>	53.7	1616	10.46
S <sub>4</sub>	58.1	1412	3.32

Note:  $V_f$ -volume fraction of stainless steel,  $R_{mc}$ -fracture strength,  $\epsilon_c$ -fracture strain

压铸工艺的真空度较低（10~100 Pa 附近）。在压铸成型的过程中，不可避免会引入一些氧化物夹渣等，在塑性变形过程中产生应力集中，导致材料在较低的强度及塑性应变下断裂。因此，通过压铸工艺制备的非晶合金的强度和塑性相对略微降低。这些低塑性变形特性正是压铸非晶合金结构件中存在的共性问题，亟待解决。用作骨架的不锈钢材料单根丝的拉伸强度可以达到 800 MPa，这是由于不锈钢由纳米级的奥氏体和马氏体相组成的。当脆性的 Vit1 中引入不锈钢金属骨架后，压缩测试显示，所制备的非晶复合材料的断裂强度相较于纯非晶而言略有下降，但是合金试样出现了明显的脆-延性转变。随着不锈钢网目数的增大，对应的不锈钢体积分数的增加，非晶复合材料的断裂应变呈现先增加后下降的趋势。其中，S<sub>3</sub> 样品的断裂应变达到了 10% 左右，断裂强度为 1616 MPa。通过对比发现，S<sub>3</sub> 样品中的压缩塑性远高于已经报道的不锈钢纤维增强 Vit1 非晶复合材料<sup>[30]</sup>，这表明类三维不锈钢骨架相对于金属丝具有更为优异的韧化效应。需要指出的是，S<sub>3</sub> 样品中虽然有接近 50% 左右体积分数的晶态相，然而力学测试显示，其屈服强度并没有显著的降低。

图 6 展示了不同目数的不锈钢编织网增韧的非晶复合材料的压缩断口形貌。从图中可以看出，在所有的试样中，均可以发现不锈钢网穿插于 Vit1 非晶基体中。当不锈钢网的目数较小，对应的晶态相体积分数较小，网丝直径较大时（S<sub>1</sub> 和 S<sub>2</sub>），图 6a 和 6b 显示不锈钢网从基体中被拉拔出，留下明显的凹坑。同时，还可以发现，非晶基体及界面处存在明晰的裂纹，如图中箭头所示。相关结果表明非晶合金与不锈钢网间的结合力较弱，非晶基体中可能存在局域晶化。图 6a 和 6b 的插图放大基体的部分，显示大部分区域为典型的河流花样，这是非晶合金的典型断口特征，相关结构与 XRD 结果吻合。当不锈钢编织网的目数达到 200 目，对应的晶态相的体积分数约为 50% 时，S<sub>3</sub> 样品中不锈钢编织网和非晶合金的界面处开裂现象消失。断裂截面的图像中可以发现二者之间的结合效果良好（如图 6c 所示），没有观察到不锈钢从基体中被拔出现象。此外，在 S<sub>3</sub> 样品的不锈钢丝的截面上发现有大量的韧窝存在（如图 6c 插图所示）。这表明在非晶复合材料塑性变形的过程中，不锈钢编织网发生了较大的塑性变形。当不锈钢编织网增加到 300 目，对应的体积分数增加到 58.1% 时，S<sub>4</sub> 样品编织网的孔径接近 50  $\mu\text{m}$ ，在断口中可以发现一些未填充区（图 6d）。在图 6d 的插图也可以看出，非晶合金和不锈钢编织网的结合效果较差。在塑性变形过程中，未填

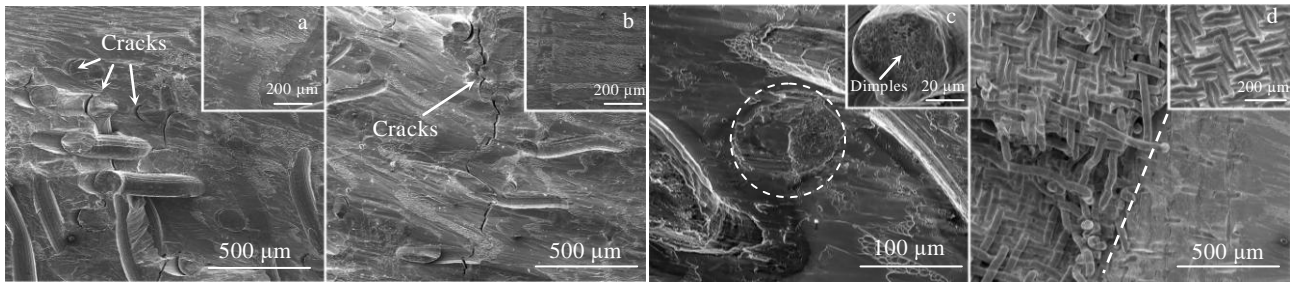


图 6 不同目数的 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料室温压缩断口 SEM 照片

Fig.6 SEM images of fracture surface of the 304 stainless steel mesh/Vit1 BMG composites: (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>2</sub>, (c) S<sub>3</sub>, and (d) S<sub>4</sub>

充区会造成非晶复合材料在铸造缺陷处迅速开裂，极大地降低非晶复合材料的力学性能。未填充区域的结合较差主要是由于铸件内部存在大量非连续介质区，导致该区域的热量不足，不锈钢网预热效果较差，导致两相界面之间的扩散不充分，难以形成冶金结合界面。不同目数的不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料室温压缩断口的演变与对应的力学性能有较好的吻合。

为了揭示压铸工艺所制备的类三维结构非晶复合材料塑性的起源，进一步研究了压缩过程中的剪切带的扩展、增殖机制。图 7 为经过抛光的不同体积分数的 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料压缩变形后试样的 SEM 照片。对于晶态相体积分数相对较小、丝径较大的样品 S<sub>1</sub>，由图显示，剪切带多起源于非晶基体和不锈钢编织网的界面上，并向前不断扩展，终止于另外一个不锈钢相。同时可以发现，在不锈钢与非晶合金的界面处存在明显的裂纹。这表明应力集中优先在界面处形成，且界面结合相对较差。对于样品 S<sub>3</sub>，剪切带的数量及密度显著增加，而且剪切带之间存在明显的相互交织，形成了多重剪切带的现象（如图 7b 所示），剪切带的大量增殖、萌生降低了非均匀变形的局域化程度，有利于塑性的提高。此外，不锈钢丝的表面上，S<sub>3</sub> 样品表面上的不锈钢编织网具有挤压起皱

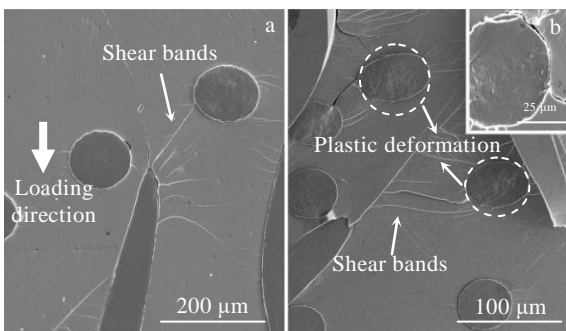


图 7 304 不锈钢编织网/Vit1 非晶复合材料侧面的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of side surface of the 304 stainless steel mesh/Vit1 BMG composites: (a) S<sub>1</sub> and (b) S<sub>3</sub>

的痕迹。这表明 200 目的不锈钢网在断裂前经历了大的塑性变形，这与断口的 SEM 观察结果较为吻合。

为了进一步揭示不同目数的不锈钢编织网对类三维结构非晶复合材料的力学性能的影响机制，构建了不同直径及间距的不锈钢增强的非晶复合材料模型，研究了压缩变形过程非晶复合材料的应力场分布及演变规律。在压缩变形量为 2% 的条件下，4 个模型的 Mises 应力云图如图 8a~8d 所示。从中可以看出，最大应力值都出现在不锈钢编织网和非晶基体之间的界面处，这主要是由第二相与基体的弹性模量的差异造成的。因此，非晶复合材料的裂纹起源于界面处并开始不断扩展。当 Vit1 与不锈钢网的界面结合较弱时，塑性变形过程中界面处会在较低的塑性应变下形成裂纹，如图 7a。当界面结合较强时，裂纹的形成得到大量的延缓。即便 Vit1 基体中形成了裂纹，但是裂纹的扩展会受到第二相的阻碍，避免材料的宏观断裂，如图 7b 所示。同时，对比图 8a~8d 后可以发现，随着不锈钢编织网的直径和不锈钢丝径之间的间距不断变小，整个模型中的 Mises 应力分布越来越均匀，最大的应力值逐渐减小，这与前期的相关的实验及模拟结果吻合<sup>[43]</sup>。图 9 展示了编织网丝径间距和模型中最大 Mises 应力和切应力 S<sub>12</sub> 之间的关系，随着间距的减小，即丝径不断细小，有限元模型中最大切应力从 260 MPa 降低到 198 MPa，Mises 应力从 1255 MPa 降低到 1055 MPa。相关结果表明，编织网的目数的增大可以有效降低非晶复合材料中二相界面处之间的最大应力值，改善复合材料之中的应力分布状态，延缓裂纹从二相界面处产生，降低裂纹迅速穿过非晶基体导致脆性断裂的可能性。但是当体积分数过大，丝径较小时，复合材料的填充性能会大大降低，严重影响了复合材料的力学性能。

通过非原位方法引入第二相是大块非晶合金提高塑性的主要途径，目前已经在一系列的非晶合金得到应用。第二相尺寸、形态、分布等除了决定非晶复合



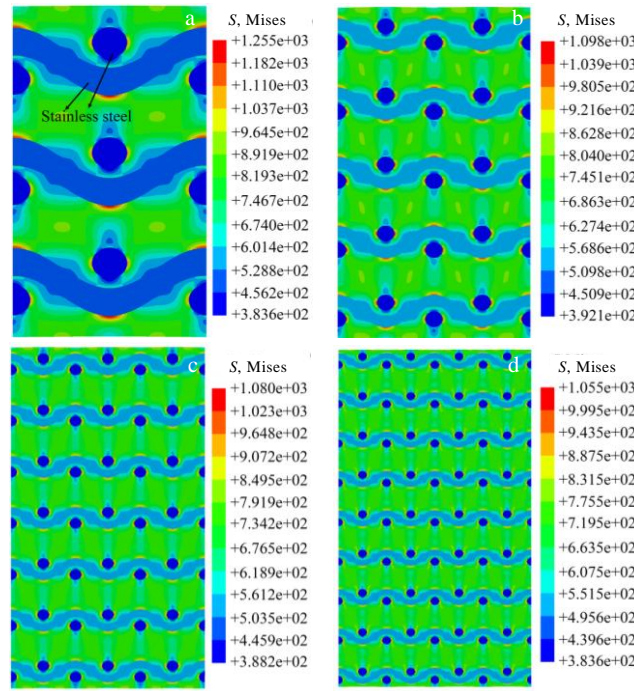


图 8 在 2% 压缩变形量下不同体积分数的不锈钢网/非晶复合材料二维有限元模型的 Mises 应力图

Fig.8 Mises stress diagrams of two-dimensional finite element model of BMG composites with different volume fractions under 2% compression deformation: (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>2</sub>, (c) S<sub>3</sub>, and (d) S<sub>4</sub>

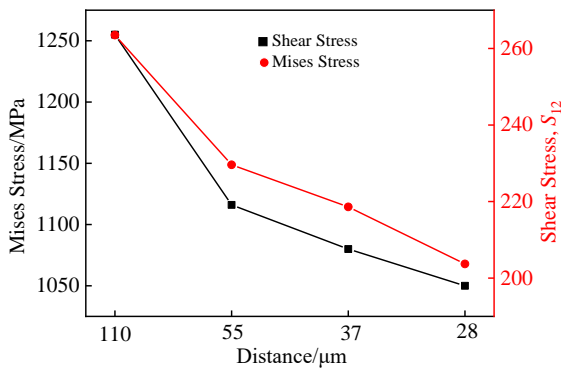


图 9 2% 压缩变形量下非晶复合材料最大 Mises 应力和切应力与丝径间距的关系

Fig.9 Relationship between maximum Mises stress, shear stress and wire diameter spacing of BMG composites under 2% compression deformation

材料塑性外，还对材料的屈服强度有着显著的影响<sup>[4]</sup>。然而，本研究力学性能测试发现，高体积分数的不锈钢网的引入虽然提高了塑性，但并未有显著的降低材料的屈服强度，这和之前的研究相吻合<sup>[30,44-48]</sup>。对于非晶合金而言，剪切变形区模型（shear transformation zone, STZ 模型）是一种被广泛接受的模型，用来描述非晶固体原子局部重排机制。在塑性变形的过程中，当载荷逐渐增大时，非晶合金的 STZ 区或者流变单元

会在剪切力方向上发生渗溢，形成剪切带。因此，非晶合金的屈服强度一定程度上被认为取决于 STZ 激活能的大小<sup>[1]</sup>。一般认为当晶态相的体积分数过高时（约 50%），非晶复合材料的屈服由 STZ 事件调控转变为位错的激活调控。然而，本实验中并未发现随着晶态相体积分数的增大，屈服强度有显著的降低。这主要是由于不锈钢编织网/Vit1 非晶合金间的双强化机制决定的。TEM 像显示微米不锈钢丝中主要由纳米尺度的马氏体、孪晶相和位错组成。这些结构对不锈钢丝具有巨大的界面及位错强化作用，使得不锈钢丝具有比传统铸态不锈钢更高的屈服强度、加工硬化率。研究表明，纳米尺寸的不锈钢的屈服强度可以达到 900~1000 MPa<sup>[49-51]</sup>。在变形的过程中，随着载荷的增大，即使存在位错被激活，但是位错会受到大量纳米晶界及位错的阻碍，同时无法穿越不锈钢/非晶界面导致大量堆积，造成不锈钢网的急剧加工硬化，使得其强度急剧提高。由于金属玻璃通常具有接近 2% 的弹性变形能力。因此，在基体发生屈服或复合材料发生宏观屈服前，纳米超细晶的不锈钢网的强度实际强度已经远高于 900~1000 MPa，接近甚至可能超越 Vit1 BMG 的屈服强度。这种多重的强化作用导致了本研究的非晶复合材料的屈服强度并没有随着不锈钢编织网体积分数的增大而显著的降低。

非晶合金的塑性主要源于剪切带中的纳米尺度的

局域化的应变, 因此, 提高非晶合金的塑性的一个重要途径是提高剪切带的数量。第二相的加入会使得剪切带在扩展过程中受到阻碍, 促使剪切带增殖萌生, 降低非均匀变形的局域化程度, 进而获得塑性提高<sup>[52]</sup>。本研究表明, 类三维不锈钢骨架增强的 Vit1 非晶复合材料的压缩塑性相比较于前期已经报道的利用不锈钢丝增强的 Vit1 非晶复合材料压缩塑性有较大的提高<sup>[30]</sup>。这主要是由于相比于传统的颗粒增强或者纤维增强, 不锈钢骨架可以从三维方向上, 更有效地阻碍剪切带的扩展, 促使剪切带增殖萌生, 降低非均匀变形的局域化程度, 进而提高非晶复合材料的塑性。此外, Matsumoto 等研究表明, Zr 基非晶合金中灾难性失稳断裂的临界剪切带长度约为  $45\ \mu\text{m}$ <sup>[53]</sup>, 增强体在基体中分布的距离若过大则无法起到抑制剪切带扩展的作用。本实验中, 样品  $S_1$  和  $S_2$  的不锈钢编织网的体积分数过小, 编织网的特征尺寸在  $110\sim 80\ \mu\text{m}$  附近, 所以对非晶复合材料剪切带的失稳扩展的抑制作用有限。而在  $S_3$  样品中, 不锈钢编织网的丝径为  $50\ \mu\text{m}$  左右, 约等于这一数值。因此, 均匀化分布的编织网刚好达到了抑制失稳扩展的临界要求, 可以有效抑制剪切带的扩展, 使得复合材料具有更高的塑性。

本研究还发现断裂应变随着目数增大 (对应的晶态相体积分数的增大) 呈现出先增大, 再降低的趋势, 这主要与复合材料的界面结合强度及应力场分布等因素有关。有限元模拟结果显示, 由于弹性模量的差异, 大量的应力集中会出现在非晶/不锈钢之间的界面处, 因此, 在塑性变形的过程中, 裂纹优先形成于界面处。对于复合材料而言, 当变形过程中形成的剪切无法得到抑制, 就会造成宏观的失稳断裂。随着不锈钢编织网目数的增加, 非晶基体和编织网之间的界面数量不断增加, 剪切带的形核质点增加, 利于塑性变形局域化程度的降低。另一方面当不锈钢网的目数增大时, 对应的晶态相的体积分数增大, 参与的塑性变形变形的第二相增多, 对塑性的贡献越大。此外, 随着不锈钢编织网目数的增大, 最大应力值减少, 界面结合强度增大<sup>[43]</sup>。因此, 裂纹形成的时间随着目数的增大而被推移, 即便基体中形成了剪切带, 但是良好的基体与第二相的界面结合可以有效阻碍裂纹的迅速扩展, 延缓断裂。因此, 本研究非晶复合材料的塑性应变随着目数的增大呈现先逐渐增大的趋势。但是, 过大的目数会导致非晶复合材料的填充效果降低, 缺陷增多, 塑性应变降低。

### 3 结 论

1) 提出了一种类三维结构非晶复合材料的压铸

成型新方法, 基于这个方法, 成功实现了不锈钢编织网增韧的铅基非晶复合材料的制备, 并系统研究了不同体积分数的不锈钢编织网对非晶复合材料的结构-性能的影响规律。

2) 随着非晶复合材料中类三维不锈钢骨架体积分数的增加, 非晶合金中应力集中处的最大应力值减小, 塑性呈现先增大后减小趋势, 但是屈服强度并未有显著的降低。

3) 当编织网的目数为 200 目, 对应的骨架的体积分数为 53.7% 时, TEM 电镜实验结果证实, 铅基非晶复合材料具有较强的界面结合, 非晶复合材料的力学性能达到最优, 其中断裂强度为 1616 MPa, 断裂应变为 10.46%, 其值远高于传统的不锈钢丝增强铅基非晶复合材料。

4) 相关结果证实了类三维结构具有更有效的剪切带扩展抑制作用。当不锈钢编织网进一步增加到 300 目时, 过低的孔隙尺寸会导致材料中出现未填充区域缺陷, 恶化力学性能。

### 参考文献 References

- [1] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2004, 44(2): 45
- [2] Wang Weihua. *Reports on Progress in Physics*[J], 2013, 33(5): 177
- [3] Liu L H, Zhang T, Liu Z Y *et al. Materials Letters*[J], 2019, 247: 215
- [4] Chen Jie, Zhu Zhenghou, Bai Ruru *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(11): 3264
- [5] Liu L H, Zhang T, Liu Z Y *et al. Materials*[J], 2018, 11(11): 2338
- [6] Inoue A, Takeuchi A. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(6): 2243
- [7] Dong X X, Yang H L, Zhu X Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 773: 86
- [8] Ma Yunfei(马云飞), Gong Pan(龚攀), Li Fangwei(李方伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1445
- [9] Qu R T, Liu Z Q, Wang G *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 91: 19
- [10] Wu Yuan(吴渊), Song Wenli(宋温丽), Zhou Jie(周捷) *et al. Acta Physica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 66(17): 176 111
- [11] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A *et al. Nature*[J], 2008, 451: 1085
- [12] Löser W, Das J, Güth A *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12(10-11): 1153
- [13] Wu Y, Wang H, Wu H H *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(8): 2928



- [14] Fan C, Ott R T, Hufnagel T C. *Applied Physics Letters*[J], 2002, 81: 1020
- [15] Louzguine D V, Kato H, Inoue A. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 84: 1088
- [16] Chen Y, Tang C G, Jiang J Z. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 546: 120 288
- [17] Chen Y, Tang C G, Laws K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153 079
- [18] Kaneno Y, Asao K, Yoshida M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 456(1-2): 125
- [19] Yanaguchi T, Kaneno T, Takasugi T. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(1): 39
- [20] Kim Y S, Hong S H, Park H J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 707: 87
- [21] Gargarella P, Pauly S, Khoshkhoo M S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 65: 259
- [22] Hong S H, Kim J T, Park H J *et al.* *Intermetallics*[J], 2016, 75: 1
- [23] Zhang Z Y, Wu Y, Zhou J *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(1): 73
- [24] Qiao J W, Zhang Y, Zheng Z L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477: 436
- [25] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *Physical Review Letters*[J], 2000, 84(13): 2901
- [26] Gilbert C J, Ritchie R O. *Applied Physics Letters*[J], 1997,71: 476
- [27] Wu Y, Wang H, Wu H H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(8): 2928
- [28] Pauly S, Liu G, Wang G *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57(18): 5445
- [29] Choi-Yim H, Johnson W L. *Applied Physics Letters*[J], 1997, 71(26): 3808
- [30] Conner R D, Dandliker R B, Johnson W L. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(17): 6089
- [31] Deng S T, Diao H, Chen Y L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 64(1): 85
- [32] Zhou J, Wu Y, Wang H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 806: 1497
- [33] Dandliker R B, Conner R D, Johnson W L. *Journal of Materials Research*[J], 1998, 13: 2896
- [34] Zhang M. *Science Advances*[J], 2020, 6(19): 5581
- [35] Wang H, Li R, Wu Y *et al.* *Composites Science and Technology*[J], 2013, 75: 49
- [36] Li Z, Zhang M, Li N *et al.* *Materials Research Letters*[J], 2020, 8(2): 60
- [37] Chen S, Zhang L, Fu H M *et al.* *Materials & Design*[J], 2018, 160: 652
- [38] Sun Y, Zhang H F. *Applied Physics Letters*[J], 2009, 95(17): 171 910
- [39] Cheng Sirui(程思锐). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [40] Zhang C, Zhang H, Sun Q *et al.* *Results in Physics*[J], 2018, 8: 1
- [41] Tang G Y, Zhang J, Yan Y J *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 137(1-3): 96
- [42] Feng Hanchen(冯汉臣), Min Xuegang(闵学刚), Wei Dasheng(魏大圣) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(5): 587
- [43] Yan Y W, Geng L, Li A B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 448(1): 315
- [44] Zhang H, Zhang Z F, Wang Z G *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2006, 37(8): 2459
- [45] Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F *et al.* *Intermetallics*[J], 2002, 10(11): 1283
- [46] Jang J S C, Jian S R, Li T H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 485(1): 290
- [47] Li J B, Jang J S C, Jian S R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(28): 8244
- [48] Choi-Yim H, Conner R D, Szuecs F *et al.* *Acta Materialia* [J], 2002, 50(10): 2737
- [49] Yi H Y, Yan F K, Tao N R *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2016, 114: 133
- [50] Yi H Y, Yan F K, Tao N R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 647: 152
- [51] Kumar B R, Raabe D. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66: 634
- [52] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 74: 71
- [53] Matsumoto R, Miyazaki N. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(1): 107

## HPDC Forming and Mechanical Properties of Stainless-Steel Skeleton Reinforced Zr-Based Bulk Metallic Glass Composites

Gao Wangjun<sup>1,2</sup>, Zhai Jiting<sup>1,2</sup>, Zhang Weiwen<sup>1,2</sup>, Yang Chao<sup>1,2</sup>, Zhang Tao<sup>3</sup>, Li Weirong<sup>3</sup>, Li Yangde<sup>3</sup>, Liu Lehua<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Research Center for Near-net Forming of Metal Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangdong Key Laboratory for Processing and Forming of Advanced Metallic Materials, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(3. Institute of Eontech New Materials Co., Ltd, Dongguan 523662, China)

**Abstract:** 304 stainless steel skeletons were introduced into  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit1) bulk metallic glasses (BMGs) by high pressure die casting (HPDC) technique under high pressure and with large filling rate to create BMG/stainless steel composites. Furthermore, the effects of stainless-steel volume fraction on the microstructure and mechanical properties were studied. The results show that the stainless steel skeleton in the HPDCed composites is uniformly distributed in the metallic glassy matrix and displays metallurgical interface with the Vit1 BMG. The mechanical properties test indicates that the plasticity of the brittle Vit1 BMG is significantly improved with the introduction of stainless steel skeleton. As the mesh number of stainless steel increases (corresponding to the increase of the volume fraction of crystalline phase), the plasticity of composites displays an increasing trend. However, when the mesh number exceeds 200, there are some deteriorations in mechanical properties due to the unfilled porosity defects in the composites. When the volume fraction of crystalline phase is about 53.7%, the fracture strain of composites reaches the maximum value of about 10%, which is much higher than that of Zr-based BMG composites toughened by traditional stainless steel fibers. The analysis of the toughening mechanism shows that the brittle-ductility transition of the HPDCed Vit1 BMGs mainly results from high efficiency suppression of shear band propagation by metal skeleton, which promotes the proliferation and initiation of shear bands and reduces the localization of macroscopic plastic deformation, as well as the reduced stress concentration due to decrease of mesh number. This study provides new insights for the design and preparation of BMGs composites with excellent mechanical properties, and has important engineering value for application of BMGs.

**Key words:** bulk metallic glass composite; high pressure die casting; mechanical properties

---

Corresponding author: Liu Lehua, Ph. D., National Engineering Research Center for Near-net Forming of Metal Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, E-mail: liulh@scut.edu.cn