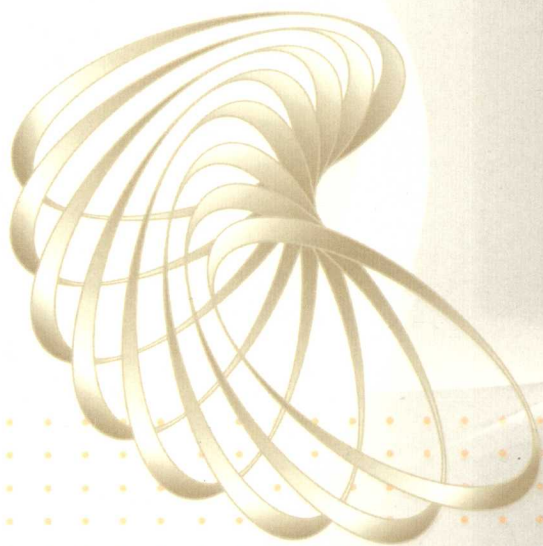


原位自生复合材料 制备与流变成形

○ 闫洪 胡勇 著

Fabrication and Rheoforming of In-situ
Synthesized Composites



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

013048445

TB33
90

原位自生复合材料 制备与流变成形

闫洪 胡勇 著



机械工业出版社



北航

C1656497

TB 33

90

013048492

本书对作者近年来研究和开发的原位自生复合材料制备与流变成形技术作了系统的介绍,内容包括原位自生复合材料的热力学与动力学,原位自生复合材料的组织性能,原位自生复合材料的变质处理,高能超声对原位自生复合材料的影响,原位自生复合材料半固态浆料的制备,原位自生复合材料的流变特性以及复合材料流变成形的数值模拟。另外,还介绍了表观粘度模型嵌入软件的二次开发程序。

本书可为高等院校师生、科研院所研究人员以及从事复合材料加工的企事业单位工程技术人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

原位自生复合材料制备与流变成形/闫洪,胡勇著. —北京:机械工业出版社, 2013. 6

ISBN 978-7-111-42231-0

I. ①原… II. ①闫…②胡… III. ①原位—自生复合材料—材料制备②原位—自生复合材料—流变—成型 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 080579 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:冯春生 责任编辑:冯春生 吕芳 丁昕祯

版式设计:潘蕊 责任校对:陈越

封面设计:张静 责任印制:乔宇

北京瑞德印刷有限公司印刷(三河市胜利装订厂装订)

2013 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

184mm×260mm·8.5 印张·207 千字

标准书号:ISBN 978-7-111-42231-0

定价:29.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066 教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010)68326294 机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010)88379649 机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010)88379203 封面无防伪标均为盗版

前 言

由于国际性能源危机的冲击以及环保、节能方面的压力，在许多领域，传统钢铁材料已被各种综合性能优良的新型材料所代替。近年来，随着航空航天、交通运输、电子信息产业的发展，新型轻合金材料的研发受到各国的高度重视。但是，轻合金的综合力学性能较低，制约了它们的广泛应用。复合材料为解决这一问题提供了良好的途径。

复合材料的制备按增强体的加入方法可分为外加复合法和原位自生法。长期以来，对复合材料制备工艺的研究一直侧重于传统的外加增强体与基体复合的方法，如粉末冶金、挤压铸造、液态搅拌法等。这类方法不仅工艺复杂、成本较高，而且存在增强体与基体之间相容性较差、结合不良等问题。原位自生颗粒增强金属基复合材料方法是在合金基体熔液中加入能反应生成预期增强颗粒的固态元素，在熔融的基体合金中，在一定的温度下发生反应，生成细小、弥散、稳定的陶瓷或金属化合物的颗粒增强物，形成增强金属基复合材料。与外加增强体制备法相比，原位自生法的增强相由于在基体内反应生成，能克服外加复合法的缺点，已成为当前金属基复合材料制备技术研究的热点。传统铸造中，典型的枝晶组织容易产生氧化夹渣、缩孔缩松等各种各样的缺陷，从而导致产品的力学性能不能满足使用要求。众多学者一直在探索改善枝晶凝固方式的方法，进而改善产品的力学性能。其中，近年来发展起来的半固态金属成形（SSP）方法引起了一场革新潮流，成为国内外研究的热点。半固态金属成形技术作为一种先进的金属加工技术，因其有凝固收缩小、偏析小、材料消耗少、节约能源、产品质量较高、近终成形等优良特性，被誉为 21 世纪新一代金属成形技术。

将半固态金属成形技术应用于复合材料制备及成形之中，不仅可以丰富复合材料的研究领域，而且对复合材料在工业上的应用具有重要的指导意义。本书以镁基复合材料 $Mg_2Si/AM60$ 和铝基复合材料 $TiAl_3/7075$ 为例，论述了原位自生复合材料制备与流变成形的技术理论。其中，第 1 章为绪论，第 2 章介绍原位自生复合材料的热力学与动力学，第 3 章介绍原位自生复合材料的组织性能，第 4 章介绍原位自生复合材料的变质处理，第 5 章介绍高能超声对原位自生复合材料的影响，第 6 章介绍原位自生复合材料半固态浆料的制备，第 7 章介绍原位自生复合材料的流变特性，第 8 章介绍复合材料流变成形的数值模拟，附录介绍了表观粘度模型嵌入软件的二次开发程序。

在本书撰写过程中，得到了南昌大学陈国香教授、揭小平教授等课题组成员以及作者指导的硕士生陈小会、吴庆捷、贺雄伟、梅楹煜、吴孝泉、袁有录等的帮助，在此表示衷心的感谢。同时感谢国家自然科学基金等项目的支持。

由于作者水平有限，书中难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者
于江西南昌

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 原位自生复合材料的研究概况	1
1.1.1 增强相的选择	1
1.1.2 原位自生复合材料的制备方法	2
1.1.3 原位自生复合材料的组织控制	4
1.1.4 原位自生复合材料的力学性能	6
1.1.5 原位自生复合材料的发展前景	7
1.2 半固态金属成形	7
1.2.1 半固态金属制备方法	7
1.2.2 半固态金属成形工艺	8
1.2.3 半固态金属的流变性	9
1.2.4 半固态金属成形的数值模拟	12
1.2.5 半固态金属加工技术的应用及发展趋势	13
1.3 半固态金属基复合材料的研究	13
1.3.1 半固态金属基复合材料的制备	13
1.3.2 半固态金属基复合材料触变性的研究	14
1.3.3 半固态金属基复合材料流变性的研究	14
第2章 原位自生复合材料的热力学与动力学	16
2.1 热力学	16
2.1.1 原位自生 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料的热力学	17
2.1.2 原位自生 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料的热力学	18
2.2 动力学	22
2.2.1 动力学模型的建立	22
2.2.2 动力学方程的建立	23
第3章 原位自生复合材料的组织性能	26
3.1 原位自生 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料的组织性能	26
3.1.1 $AM60$ 镁合金的显微组织	26
3.1.2 Si 对 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料显微组织的影响	27
3.1.3 Si 对 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料力学性能的影响	31
3.1.4 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料的抗高温蠕变性能	33
3.1.5 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料的摩擦磨损性能及磨面形貌	34
3.2 原位自生 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料的组织性能	38
3.2.1 7075 铝合金的显微组织	38
3.2.2 Ti 对 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料显微组织的影响	40
3.2.3 Ti 对 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料性能的影响	49

3.3 复合材料的强化机制探讨	51
3.3.1 Orowan 机制	51
3.3.2 载荷传递	52
3.3.3 热膨胀系数不同引起的位错增加	52
3.3.4 几何变形差异引起的位错增加	52
3.3.5 基体晶粒细化	53
3.3.6 界面物理强化	53
第4章 原位自生复合材料的变质处理	55
4.1 原位自生 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料的变质处理	55
4.1.1 Sb 对复合材料组织性能的影响	55
4.1.2 Y 对复合材料组织性能的影响	60
4.1.3 Er 对复合材料组织性能的影响	62
4.2 原位自生 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料的变质处理	67
4.2.1 Y 对 7075 铝合金铸态组织的影响	67
4.2.2 Y 对 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料铸态组织的影响	69
第5章 高能超声对原位自生复合材料的影响	75
5.1 高能超声对原位自生 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料组织性能的影响	75
5.1.1 高能超声作用下的 $Mg_2Si/AM60$ 复合材料	75
5.1.2 不同工艺条件下的微观组织	76
5.2 高能超声对原位自生 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料组织性能的影响	79
5.2.1 超声处理对 7075 铝合金组织的影响	79
5.2.2 超声处理对 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料组织的影响	80
5.2.3 超声处理对原位自生 $TiAl_3/7075$ 铝基复合材料性能的影响	82
5.3 超声影响原因分析	83
第6章 原位自生复合材料半固态浆料的制备	86
6.1 原位自生 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料半固态浆料的制备	86
6.1.1 实验设备及相关参数计算	86
6.1.2 原位自生 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料的半固态组织	87
6.1.3 工艺参数对复合材料半固态组织的影响	87
6.2 晶粒的球化细化机制	90
6.2.1 搅拌对枝晶的抑制	90
6.2.2 动力学形核	91
6.2.3 晶粒的游离与增殖	92
第7章 原位自生复合材料的流变特性	97
7.1 工艺参数对半固态 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料表观粘度的影响	97
7.1.1 增强颗粒含量对表观粘度的影响	97
7.1.2 固相体积分数(剪切温度)对表观粘度的影响	98
7.1.3 剪切速率对表观粘度的影响	98
7.1.4 剪切时间对表观粘度的影响	99
7.2 半固态 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料流变模型的研究	99
第8章 复合材料流变成形的数值模拟	105

8.1 流变成形的模拟假设和基本方程	105
8.1.1 模拟假设	105
8.1.2 数值模拟的基本方程	105
8.2 半固态流变成形的数值模拟	106
8.2.1 模拟模型和参数	106
8.2.2 程序流程	107
8.2.3 模拟结果与分析	107
8.3 半固态流变成形实验	113
8.3.1 实验材料和装置	113
8.3.2 实验结果	113
附录 表观粘度模型嵌入软件的二次开发程序	115
参考文献	120

第1章 绪 论

1.1 原位自生复合材料的研究概况

金属基复合材料的发展与现代科学技术和高新技术产业的发展密切相关，特别是航天、航空、电子、汽车以及先进武器系统的迅速发展对材料提出了更高的性能要求，除了要求材料具有一些特殊的性能外，还要求其具有优良的综合性能，这就有力地促进了先进复合材料技术的迅速发展。如航天技术和先进武器系统的迅速发展，对轻质高强结构材料的需求十分强烈。由于航天装置越来越大，结构材料的结构效率变得更为重要。宇航构件的结构强度、刚度随构件线性尺寸的平方提高，而构件的质量随线性尺寸的立方增加。为了保持构件的强度和刚度就必须采用高比强度、高比刚度和轻质的结构材料。又由于电子技术的迅速发展，大规模集成电路器件的集成度越来越大，器件的散热成为阻碍集成电路迅速发展的关键，这就需要线膨胀系数小、热导率高的电子封装材料。

单一的金属、陶瓷、高分子等工程材料都难以满足这些迅速增长的性能要求。为了克服单一材料性能上的局限性，充分发挥各种材料的特性，弥补其不足，人们越来越多地根据零件、构件的功能要求和工况条件，设计和选择两种或两种以上化学、物理性能不同的材料按一定的方式、比例、分布结合成复合材料，充分发挥各组成材料的优良特性，以满足各种特殊和综合性能的要求，也可以更经济地使用材料^[1]。

按增强相的加入方法，复合材料的制备可分为外加复合法和原位自生法。长期以来，对复合材料制备工艺的研究一直侧重于传统的外加增强相与基体复合的方法，如粉末冶金^[2]、挤压铸造^[3]和液态搅拌法^[4]等。这类方法不仅工艺复杂、成本较高，而且存在增强相与基体之间相容性较差、结合不良等问题。与外加增强相制备复合材料相比，由于原位自生法的增强相在基体内反应生成，具有增强相尺寸小、界面洁净无污染、热稳定性好、增强相与基体相容性好、制备成本低等优点，已成为金属基复合材料的一个重要发展方向^[5-7]。

1.1.1 增强相的选择

增强相是指在复合材料中起提高强度、改善性能作用的组分，因此，增强材料不仅要具有良好的力学性能（高强度、高模量），还要有高的熔点、高的化学稳定性和良好的高温稳定性。原位自生复合材料的增强相与外加增强相相比，可供选择的种类比较少。目前，使用比较多的增强相有 TiC^[8-10]、TiB₂^[11,12]、Mg₂Si^[13-15]、Al₂O₃^[16]等。几种内生增强相的物理特性参数见表 1-1。增强相的选择并不是随意的，选择一个合适的增强相需要从复合材料应用情况、制备方法以及增强相的成本等诸多方面综合考虑。

表 1-1 几种内生增强相的物理特性参数

增强相	密度 $\rho / (\text{g/cm}^3)$	热膨胀系数 $/10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	弹性模量 E/GPa	熔点/ $^\circ\text{C}$
TiC	4.93	7.7	448 ~ 451	3065

(续)

增强相	密度 $\rho / (\text{g/cm}^3)$	热膨胀系数 $/10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	弹性模量 E/GPa	熔点/ $^\circ\text{C}$
TiB_2	4.38	8.28	414	3225
Mg_2Si	1.88	7.5	120	1080
Al_2O_3	3.98	7.92	329	2054

1.1.2 原位自生复合材料的制备方法

原位自生是指复合材料中的增强相是通过物理化学反应生成于材料的复合过程之中,即增强相不是在材料复合之前就有的,而是在复合过程中原位就地产生的。熔体原位自生的原理是:根据材料设计要求选择适当及适量的反应剂,在高于基体合金熔点的温度下,借助于与基体合金熔体之间的反应,原位生成均匀分布的增强相。

常见的原位自生方法有:自蔓延高温合成法(SHS)、放热反应法(XD)、直接反应合成法(DRS)、反应自发浸渗法(RSI)、机械合金化法(MA)以及熔盐辅助合成法(FAS)等。

1. 自蔓延高温合成法(SHS)

自蔓延高温合成(SHS)是20世纪60年代中期由前苏联科学院院士 Merzhanov 及其同事共同提出并逐渐发展起来的一种材料合成与制备的新技术,现已成为复合材料制备方法中极具潜力的技术之一。它利用外部提供的能量诱发,使高放热反应体系的局部发生化学反应,形成反应前沿燃烧波。此后化学反应在自身放出热量的支持下,继续向前进行,使邻近的物料发生化学反应,结果形成一个以一定速度蔓延的燃烧波,随着燃烧波的推进,原始混合物料转化为产物,待燃烧波蔓延至整个试样时,则合成了所需的材料。

Q. C. Jiang 等^[17,18]采用 SHS 法制备了 TiC 颗粒增强 AZ91 镁基复合材料,结果表明, TiC 颗粒在基体中分布均匀,大小约为 $5\mu\text{m}$ 。H. Y. Wang 等^[8,11,19,20]采用该方法制备了 TiC/Mg、 TiB_2/Mg 及 $(\text{TiC} + \text{TiB}_2)/\text{Mg}$ 复合材料,结果发现, TiB_2 为分布均匀、大小为 $2 \sim 3\mu\text{m}$ 的六角形或矩形颗粒。在 $\text{TiB}_2 - \text{Al}$ 母合金和 TiB_2/Mg 复合材料中,存在很难消除的脆性相 TiAl_3 ,但是通过加入适量的 C 可将 TiAl_3 相消除,并能生成 TiB_2 和 TiC 增强相。L. Klinger 等^[12]和 L. Contreras 等^[21]采用此方法制备了 TiC-TiB₂ 镁基复合材料。A. O. Kunrath 等^[22]制备了 TiC-Cr₃C₂ 镁基复合材料。

与传统的材料合成方法相比,SHS 技术有许多优点,主要表现在以下几个方面:①工艺设备简单、能耗少;②可获得高纯的合成产物;③可获得亚稳定相的燃烧合成产物;④对于 SHS 粉末,由于合成过程中的温度梯度大,粉末材料缺陷浓度高,故有较高的活性,在较低的温度下易于烧结,且烧结的材料具有较好的性能。该法的主要缺点是:①孔隙率高、密度低,需经二次加工才能获得最终产品;②反应速度快,难以控制;③产品中易出现集中缺陷和非平衡过渡相;④较难直接合成颗粒含量低的复合材料。

2. 放热反应法(XD)

由于金属间反应的放热量相对较低,采用 SHS 工艺时通常达不到较高的绝热温度,针对这种情况,1983 年美国 Martin Marietta 公司首次研制并开发出放热反应法(XD)这一新技术制备材料。其基本原理是把含有反应剂元素的合金粉末混合均匀或把反应剂元素与基体金属或合金以粉末态混合均匀,将混合物加热到基体金属或合金的熔点以上,这时反应剂元

素在熔体中发生放热反应,生成陶瓷粒子。

H. Z. Ye 等^[23]采用该方法向 AM60 合金中添加 Mg_3N_2 , 在 700℃ 时制备了 AlN 颗粒增强镁基复合材料,但是获得的 AlN 颗粒较大,且分布不是很均匀。Zhang Xiuqing 等^[24-27]通过此方法制备了大小为 0.2 ~ 1.0 μm 、分布均匀的 TiC 颗粒增强镁基复合材料,研究了其阻尼性能。结果表明,在低应力载荷作用下,其阻尼性能与振动频率无关,但与应变幅有关,并随应变幅的增大而提高。与 AZ91 合金相比,复合材料的阻尼更高,且阻尼峰值在更低的应变幅下出现。复合材料的阻尼性能随温度升高而快速提高,与 AZ91 合金相比,阻尼峰值在更低的温度时出现。研究还发现,对复合材料进行热处理时,可进一步提高其阻尼性能。

XD 反应是一个短暂的过程,因而基体与强化相之间的界面反应大大减弱。与其他制备方法相比,其优点为增强相颗粒形状均匀,无尖角,尺寸为在 0.1 ~ 10 μm 之间可调,颗粒分布均匀,基体与增强相之间的界面干净,结合好,增强相的含量可在大范围内变化,既可以提高强度,又可以降低密度,且由于增强颗粒是通过高温放热反应生成的,因而热稳定性好。另外, XD 工艺设备简单,节省能源。因此,该方法具有很高的使用价值。但是,该方法工艺技巧性很强,难度高,不易掌握,并且工艺过程中有类似于燃烧合成的高放热反应,产物也为疏松多孔材料,还需要把它作为母合金进行再熔铸或通过后续的二次热加工技术使其密实。

3. 直接反应合成法 (DRS)

直接反应合成法 (DRS) 是在 XD 法的基础上衍生而来的。其基本原理是将反应物以粉料或压坯的形式直接加入到金属熔体中,通过熔体的热量引发反应物和熔体内合金元素之间的化学反应,从而原位生成所需增强相,再通过机械搅拌,使增强相进一步弥散。

于化顺等^[28]对 SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体的反应动力学进行了分析,得出了 SiO_2 与 Mg-Li 熔体反应的动力学模型及速度表达式,确定了 Mg_2Si 的形成位置。陈晓等^[29]对 MgO/Mg_2Si 增强镁基复合材料的热力学和动力学机制进行了研究,建立了 Si 与 Mg 反应的动力学模型。李元元等^[13]研究了 Si 含量对 Mg_2Si/Mg 复合材料的影响。王连登等^[30]研究了 Si 对 $Mg_2Si/ZM5$ 复合材料组织的影响。

与 XD 法的区别是,该法不需要预先将基体合金制成粉末,而只需要将基体合金锭或块体熔化至适当温度。该方法具有成本低廉、工艺简单、增强体与基体结合好等优点,而且可以通过铸造的方法制备出形状复杂和尺寸较大的复合材料铸件,应用范围较广,市场潜力大。

4. 反应自发浸渗法 (RSI)

反应自发浸渗 (RSI) 是指将基体合金锭和反应物的混合粉料或压坯在一定气氛如 Ar 或 N_2 下同时加热,合金熔化后在毛细力作用下自发浸渗到反应物的孔隙中,并同时发生反应,生成细小的、热力学上稳定的陶瓷增强相。

Wang Jijie 等^[9]制备了 TiC 体积分数为 42.1% 的 TiC/AZ91D 复合材料。研究表明, AZ91D 合金及复合材料的拉伸变形符合 Hollomon 关系,当温度为 423 ~ 723K 时,复合材料的硬化指数 n 为 0.71 ~ 0.82,表现为脆性断裂,而 AZ91D 的 n 值为 0.11 ~ 0.32,表现为韧性断裂。陈礼清等^[10,31,32]采用 RSI 法制备了 TiC_p 增强镁基复合材料,结果表明,增强相分布均匀,呈细小的颗粒状及网片状。A. Contreras 等^[33]研究了 TiC 与纯铝和纯镁的润湿关系,结果表明, TiC 与 Al 会发生界面反应生成 Al_4C_3 化合物,而与 Mg 不发生界面反应。

该技术的突出优点是能够制备出大体积分数增强体和近终成形的复合材料。RSI 技术的

主要缺点是制备的复合材料尺寸较小, 由于浸渗层的厚度有限, 很难制备大尺寸或者是厚壁件。

5. 机械合金化法 (MA)

机械合金化 (MA) 是一种制备合金粉末的非平衡高新技术。它将不同的粉末在高能球磨机中球磨, 粉末经磨球的碰撞、挤压, 重复地发生变形、断裂、焊接、原子间相互扩散或进行固态反应而形成合金粉末或复合材料。

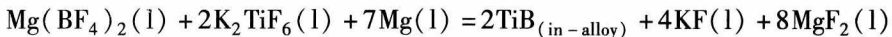
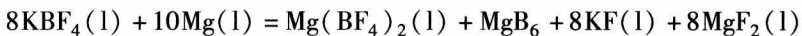
M. O. Lai 等^[34]采用机械合金化法制备了大小约为 24nm 的增强颗粒。结果表明, 未进行机械球磨的粉末加热至 500℃ 也没有反应发生, 而球磨后的粉末加热到 390℃ 时就有放热反应发生。随机球磨时间的增加, 颗粒尺寸减小, 但是高温烧结可使晶粒长大, 机械球磨 10h 后进行烧结, 颗粒从 33nm 长大到 177nm, 机械球磨 40h 后进行烧结, 颗粒从 24nm 长大到 113nm。L. Wang 等^[35]采用 MA 法制备了 Mg_2Si 增强颗粒镁基复合材料。研究发现, 机械球磨时间从 20h 增至 70h 时, Mg_2Si 的平均颗粒尺寸由 74nm 降至 44nm。结果还发现, 机械球磨后的粉末, Mg_2Si 相在 180℃ 开始形成, 比未进行球磨的 460℃ 低了 280℃。DSC 分析发现, 未进行球磨的粉末只在 500℃ 时有一个放热峰, 而机械球磨后的粉末在 220℃ 和 420℃ 时有放热峰出现。L. Lu 等^[15,36]也得出了类似的结论。S. Hwang 等^[37]采用此方法合成了分布均匀、大小为 3~7nm 的 TiC 颗粒。

与其他原位自生法相比, 机械合金化技术避开了复杂的凝固过程。基体相的晶粒超细化, 原位反应合成的颗粒增强相可达纳米级, 各组成相的分布均匀, 粉末系统的储能很高, 有利于降低其成形致密化温度。该方法工艺简单, 成本低廉, 且形成材料时不受相图规律支配, 可以较自由地选择金属或构成相。机械合金化法存在的明显不足就是材料的氧化和污染。一般原始粉末的含氧量较高, 而且在研磨过程中粉末变得特别细小, 表面活性大, 很容易吸附氧发生氧化。此外, 该方法制得的粉体材料需经后续烧结和热压或挤压等技术才能最终成形, 因此增加了成本。

6. 熔盐辅助合成法 (FAS)

熔盐辅助合成 (FAS) 有时也称混合盐反应, 是由 LSM (London & Scandinavian Metallurgical) 公司开发的专利技术, 其工艺是将盐类 (如 K_2TiF_6 和 KBF_4) 加入到熔体中反应生成所需的增强相。

M. A. Matin 等^[38]将 K_2TiF_6 和 KBF_4 加入到镁熔体中, 制备了大小从纳米级至 1.3μm 的 TiB-TiB₂ 颗粒。并通过热力学计算研究了两种盐在镁熔体中的反应, 结果表明两种盐不能直接进行化学反应, 反应按下面两式进行。



目前, 采用熔盐辅助合成法制备铝基复合材料的报道较多, 而采用该方法制备镁基复合材料的报道较少, 而且主要是微观组织方面的研究报道。因此, 熔盐辅助合成法的下一步工作重点是对镁基复合材料生成机制及力学性能进行研究。

1.1.3 原位自生复合材料的组织控制

原位增强颗粒只有弥散地分布于基体当中, 才能有效地提高材料的力学性能。陈晓等^[29]发现, 原位反应过程中, 未施加搅拌时, 虽反应生成的 Mg_2Si 相分布均匀, 但 MgO 相

却大多聚集在底部；采用机械搅拌后，生成的 MgO 细小，可达亚微米级，分布均匀。因此，通过施加外力（如机械搅拌、超声振动、电磁搅拌等）可以改善增强相在基体中的分布情况。Q. C. Jiang 等^[17]采用 SHS 法获得了在镁基体中弥散分布的细小 TiC 颗粒（图 1-1b），且 TiC 颗粒与基体之间的界面洁净，无污染（图 1-1a）。

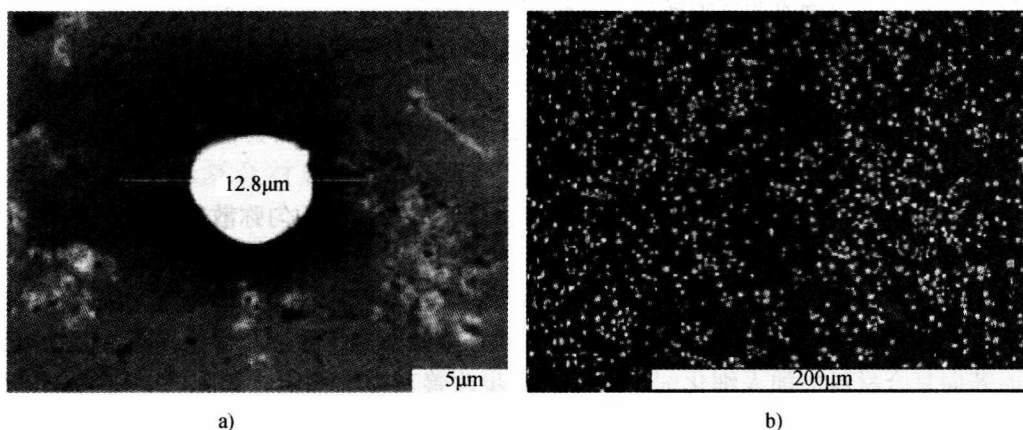


图 1-1 AZ91-10% TiC （体积分数）镁基复合材料 SEM 组织

除了获得均匀分布的增强相外，获得细小的增强相也是必须重点考虑的问题。自生增强相的细化方法很多，如添加细化剂。

添加细化剂是通过在制备或熔炼过程中向复合材料中加入某种合金元素或化合物等作为变质剂，从而改变复合材料增强体的形态、分布或基体组织特征的一种方法。张春香等^[39]向镁合金中加入 AlP 发现， Mg_2Si 由粗大的汉字状变为细小、分布均匀、弥散的颗粒状，平均尺寸由原来的 $250\mu\text{m}$ 降到 $8\mu\text{m}$ 左右，合金的平均晶粒尺寸由原来的 $90\mu\text{m}$ 降到 $40\mu\text{m}$ 左右。宋海宁等^[40]向 Mg-6Zn-1Si 合金中添加微量的 Ca ，合金组织得到明显细化，且初生 Mg_2Si 颗粒的形貌由粗大汉字状转变为细小、弥散分布的颗粒状。由于显微组织得到改善，使得 Mg-6Zn-1Si 合金的室温和高温力学性能均有提高。Wang Liguang 等^[41]向 AM60 合金中加入硅钙合金后，合金平均尺寸由 $180\mu\text{m}$ 降到 $80\mu\text{m}$ 左右。陈晓等^[42]向 ZM5 合金加入 Ca 也得出了相似的结论。 Ca 除了作为晶粒细化剂外，还可以提高镁合金的燃点，形成 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 复合保护膜，起到阻燃作用。

稀土也能有效地细化初生 Mg_2Si 颗粒的大小及改善其形貌。如向熔体中添加质量分数为 0.8% 的 Y 时，初生 Mg_2Si 颗粒的平均尺寸由 $100\mu\text{m}$ 以上降到 $30\mu\text{m}$ 以下，其形态也由粗大的汉字状变为细小的纤维状^[14]。黄晓峰等^[43,44]向 Mg-5Al-1Si 中加入富镧和富铈混合稀土，向 $\text{Mg}_{25}\text{Al}_{21}\text{Si}$ 中加入 Nd 后， Mg_2Si 都由粗大的汉字状变为细小、弥散分布的颗粒状。袁广银等^[45]研究发现，向 Mg-Al-Zn-Si 中加入质量分数为 0.5% 的 Sb 后， Mg_2Si 也由粗大的汉字状变为细小、弥散分布的颗粒状，且合金的平均尺寸由 $134\mu\text{m}$ 下降到 $68\mu\text{m}$ 。陈晓等^[46]向 ZM5 合金加入 Sr 也得出了相同的结论。

此外，对于 TiC 增强颗粒镁基复合材料，提高 Al-Ti-C 预制块中的 Al 含量和原位反应温度，对预制块采用适当的预热温度以及减小所添加的反应物中的 C 颗粒大小都会对增强相颗粒的大小、形貌和材料的组织产生有益的影响。

除了采用化学方法改变增强颗粒的尺寸、形貌、分布之外，还可以采用物理的方法。如 M. Mabuchi 等^[47]采用快速凝固和热挤压技术制备了含大小 0.7 μm Mg₂Si 的 Mg₂Si/Mg 复合材料。C. Y. Chen 等^[48]采用喷射沉积技术制备的 AZ91-3.34% Si（质量分数）镁合金与铸造态相比，其析出相细小，为等轴晶，均匀分布在镁合金基体上，平均晶粒尺寸为 2 μm。这些技术为采用外力场改变增强颗粒尺寸提供了方向。

在添加细化剂的同时，可再对合金施加外力场，这种多种细化方法的综合使用，将比单独使用一种方法更加有效。

1.1.4 原位自生复合材料的力学性能

原位自生技术制备的复合材料的显微组织由细小的增强相均匀弥散地分布于基体中，增强相与基体之间界面洁净、无污染，结合牢固。因此，其力学性能与基体合金相比，一般都有较大的提高。表 1-2 列出了几种原位反应制备的镁基复合材料的力学性能。从表 1-2 可看出，加入增强体之后，镁合金的屈服强度、抗拉强度及高温蠕变性能得到提高，但是伸长率降低。若向复合材料中加入细化剂，则可进一步改善其力学性能。如陈晓^[49]向含 1.5% Si（质量分数）的 Mg₂Si/ZM5 复合材料中加入 0.5% Sr（质量分数）后，伸长率、抗拉强度及屈服强度分别由 2.15%、187MPa、131MPa 上升到 5.3%、195MPa、170MPa。同时，增强相还能提高复合材料的耐磨性能，据 Q. C. Jiang 等的研究，在各种载荷作用下，基体合金的磨损速率为复合材料的 2 倍以上（表 1-3）^[17]。

表 1-2 原位反应制备的镁基复合材料的力学性能

制备方法	材料	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ (%)	σ_b (723K)/MPa	参考文献
铸造	AZ91	82	175	6	41.4	32
RSI	47.5% (体积分数) TiC/AZ91		215.9		91.1	32
	42.1% (体积分数) TiC/AZ91		203.4		95.2	30
SHS	10% (体积分数) TiC/AZ91		214	4		130
XD	8% (质量分数) TiC/AZ91	115	235	1		12
	3.9% (体积分数) (TiB ₂ + TiC)/AZ91	95	298	2.4		15
DRS	Mg ₂ Si/ZM5[1% (质量分数) Si(200℃)]	84.2	124.4	6.34		45
	Mg ₂ Si/ZM5[5% (质量分数) Si(室温)]	31.3	187.3	2.15		45
	ZM5(200℃)	71.3	108.3	17.9		45
	ZM5(室温)	81.3	156	4.89		45

表 1-3 AZ91 镁合金及 10% TiC/AZ91 的磨损速率

载荷/N	磨损速率/(10 ⁻³ g/m)	
	AZ91	10% (体积分数) TiC/AZ91
5	1.2059	0.4952
15	2.4271	1.1108
25	2.8084	1.5256
35	3.6696	1.8105

1.1.5 原位自生复合材料的发展前景

由于对原位自生制备镁基复合材料的研究时间比较短,其工艺及基础研究尚不成熟。而且,在反应过程中,如果控制不当,会生成有害化合物而割裂金属基体使其力学性能降低。因此,下一步研究的重点是选择适宜的颗粒作为增强相以及研究增强颗粒的形成机制和完善其热力学和动力学体系。虽然,目前该技术还没有被广泛地应用于工业领域,但是考虑到我国镁资源丰富、镁合金的独特优点以及原位自生技术的优越性,必然会促使众多专家学者投入到原位自生镁基复合材料的研究中。随着工艺技术及设备的不断完善,相信在不久的将来,原位自生镁基复合材料必将应用于工业领域,为国民经济的发展发挥重要的作用^[5,6,50-52]。

金属基复合材料在提高其强度、硬度的同时,却降低了塑性,不利于复合材料的二次塑性加工,而传统铸造又易产生氧化夹渣、缩孔缩松等各种各样的缺陷,从而导致产品的性能不能满足使用要求,半固态成形技术和理论的不断成熟与发展为金属基复合材料的成形提供了新的途径。

1.2 半固态金属成形

半固态金属成形的概念、理论和技术是在美国麻省理工学院 Flemings 教授的领导下,投入大量的人力和物力,经过对半固态金属的力学行为和成形特点进行深入研究而创立的。半固态金属与液态金属相比,具有一定的固相,且固相为非枝晶,而与固态金属相比,又有一定的液相,因此,半固态成形技术具有一系列优点^[53-57,216]:①半固态金属在充型过程中,不易发生喷溅,减轻了合金的氧化和裹气,同时还可以减少凝固收缩,使得铸件具有更少的收缩孔洞,提高了铸件的致密性;②半固态金属由于已释放了部分结晶潜热,因而减轻了对模具的热冲击,使得模具寿命大大提高;③与固态成形相比,半固态金属成形流动应力显著降低,可以成形复杂零件;④半固态金属的粘度高,可以方便地加入增强材料,为复合材料的生产开辟了新途径。

由于上述优点,半固态技术被认为是 21 世纪金属制造的新兴技术之一,对固液两相温度间隔比较大的合金材料具有很大的吸引力,可以获得性能优异的各种金属产品。

1.2.1 半固态金属制备方法

在进行半固态成形之前,首先要将枝晶晶粒转化为(类)球状晶粒,主要方法有:机械搅拌^[58-72]、电磁搅拌^[73-79]、应变诱发熔体激活法(SIMA)^[80,81,205]、半固态等温热处理^[82,83]、近液相线法^[84,85]、粉末冶金法^[86,87]和超声振动法^[88,199,200]等。

1) 机械搅拌法的原理是在金属液的冷却过程中施加强烈的机械搅拌,树枝晶因受到剪切力的作用而断裂。机械搅拌制备半固态金属浆料或坯料是目前实验室应用最广泛的方法,这是因为机械搅拌装置结构简单、造价低、操作方便、剪切速率易于控制。

2) 电磁搅拌法是利用旋转电磁场在金属液中产生感应电流,金属液在洛伦兹力的作用下产生运动,实现搅拌,这是一种非接触式的搅拌方法。与机械搅拌法相比,电磁搅拌的突出优点是不用搅拌器,不会污染金属浆料,也不会卷入气体,生产效率高,且电磁搅拌参数

控制方便灵活,是目前工业化生产中应用最为广泛的方法,但是设备投资大,工艺复杂,成本较高,由于趋肤效应,该技术只适用于制备小直径的半固态金属坯料。

3) 应变诱发熔体激活法(SIMA)先利用传统连铸方法预先连续铸造出晶粒细小的金属坯料,再对该金属坯料在回复再结晶的温度范围内进行大变形量的热态挤压,通过变形破碎铸态组织,然后再对热态挤压变形过的坯料加以少量的冷变形,在坯料的组织中储存部分变形能量,最后按需要将经过变形的金属坯料切成一定大小,迅速将其加热到固液两相区并适当保温,从而获得具有触变性的球状半固态坯料。与机械搅拌法和电磁搅拌法相比,SIMA法少了熔体搅拌处理,但多了预变形工序。此方法制备的半固态金属坯料纯净、生产效率较高,也是目前实际商业应用的方法之一,但这种方法需要很大的挤压变形量,因此,只能制备小直径的金属半固态坯料。

4) 半固态等温热处理的制浆原理是在熔融合金中加入变质元素,进行常规铸造,然后再将浆料加热到固液两相区进行保温处理而获得非枝晶组织。半固态等温热处理法与SIMA法相比省去了预变形,与机械搅拌法和电磁搅拌法相比省去了专门制备非枝晶组织的工艺,可在半固态成形前的二次加热中实现非枝晶化。此法设备简单、节约能源、工序简化,但是工艺参数难于控制。

5) 近液相线法是将合金熔体冷却至液相线温度附近保温形核后进行浇注,获得具有半固态触变组织的制浆方法。此法的特点是合金熔体温度低,温度场均匀,在浇注过程中,大量的晶核在熔体中均匀产生,有利于细小、均匀、等轴的半固态组织的形成,且工艺简单、生产效率高,适用合金品种宽。

6) 粉末冶金法先将金属粉末混合、压块,再加热使一种粉末熔化或不同成分的粉末相互扩散形成合金后熔化而得到液相,形成固液混合金属浆料。

7) 超声振动法利用超声机械振动波扰动金属的凝固过程,细化金属晶粒,以获得球状初晶的半固态金属浆料。

1.2.2 半固态金属成形工艺

半固态金属成形工艺方法可分为流变成形和触变成形两种(图1-2)。

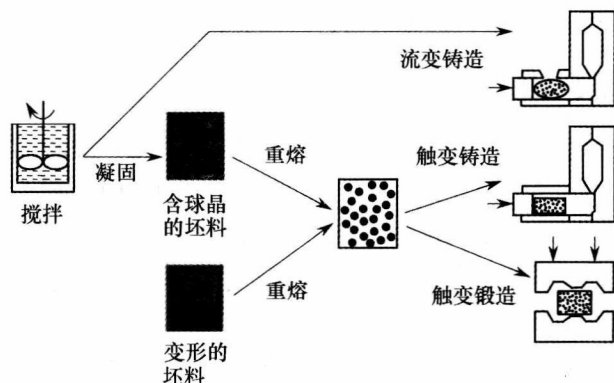


图 1-2 半固态金属成形工艺流程图

1. 流变成形

流变成形 (Rheforming) 是利用剧烈搅拌等方法制备出预定固相体积分数的半固态金属浆料, 并对半固态浆料进行保温, 将该半固态金属浆料直接送至成形设备进行铸造或锻造成形的工艺方法。流变成形充型前浆料已成半固态状态, 虽然粘度较高, 但具有良好的流动性, 充型流态为层流, 因此可以制造尺寸精确、形状复杂、没有内部孔隙的高质量零部件。由于半固态金属浆料的保存和输送不方便, 因而该技术的进展很缓慢。

D. N. Li 等^[89]采用机械搅拌法研究了镁合金熔体注射温度、双螺旋器料筒预热温度及剪切速率对半固态浆料组织的影响, 结果表明, 随镁合金熔体注射温度和料筒预热温度的降低, 非枝晶固相体积分数增加, 初生 α 相的颗粒尺寸减小; 非枝晶固相体积分数随剪切速率的增加而增加, 与此同时, 初生 α 相尺寸变化很小; 获得了 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 的球状 AZ91D 镁合金颗粒, 成功制得了壁厚 1mm、轮廓清晰、性能优良的薄壁件。最佳工艺参数为: 镁合金熔体注射温度 $610 \sim 620^\circ\text{C}$, 料筒预热温度 $575 \sim 590^\circ\text{C}$, 剪切速率 $4100 \sim 6840 \text{ s}^{-1}$, 注射压力 40MPa。肖泽辉等^[90]采用双螺旋搅拌机研究了不同工艺参数对 AZ91D 半固态浆料微观组织的影响, 得出了与 D. N. Li 一致的结论, 同时他还用流变压铸成形方法制备了坯料, 结果表明, 金属的抗拉强度和伸长率分别较普通液态铸造提高了 37% 和 44%。H. Watari 等^[91]还做了流变轧制方面的研究。

2. 触变成形

触变成形 (Thixoforming) 是利用剧烈搅拌等方法制备出球状晶的半固态金属浆料, 将该半固态金属浆料进一步凝固成坯料, 再按需要将金属坯料分切成一定大小, 把这种切分的固态坯料重熔加热至固液两相区, 然后利用机械搬运将该半固态坯料送往成形设备进行铸造或锻造成形的工艺方法, 其实质是一种近净成形工艺。由于坯料输送方便, 易于实现自动化操作, 因此触变成形是目前应用最广的半固态金属成形方法。

闫洪等^[92-94]针对半固态金属触变塑性成形的特点, 发展了上限法理论在半固态金属触变塑性成形分析中的应用, 提出速度间断值不仅要包括切向分量, 还要包括法向分量; 速度间断的法向分量是金属通过速度不连续面时, 材料固相体积分数的变化而引起的; 由此建立了半固态金属触变塑性成形的上限分析模型和理论方法。然后运用半固态金属触变塑性成形上限法, 对半固态镁合金触变挤压过程进行了上限分析, 导出了半固态镁合金触变挤压上限功率的计算公式, 其计算结果与触变挤压半固态镁合金的实验值吻合。此外, 还利用 Gleeble-1500 热模拟试验机分别对 SIMA 法制备的半固态 AZ61 镁合金和常规铸态试样进行了压缩实验, 分析了它们的应力-应变关系和组织变化, 结果表明, 半固态镁合金触变压缩变形时, 变形抗力明显低于常规铸态时的变形抗力, 并且随着变形温度的提高, 变形抗力显著减小; 同时随着应变速率的升高, 变形抗力增大; 半固态镁合金触变压缩变形后, 其球状组织呈明显的受压变形特征。在半固态镁合金触变压缩过程中, 其变形机制为: 液相流动、阻尼液相流动、颗粒滑动及颗粒塑性变形, 且主要为后三种机制。

虽然半固态金属流变成形技术应用较少, 但与触变成形相比, 流变成形更节约能源、流程更短、设备更简单, 因此, 流变成形技术仍然是未来半固态金属成形技术的一个重要发展方向。

1.2.3 半固态金属的流变性

半固态金属的流变性是指在外力作用下半固态金属的流动、变形性能, 是半固态金属物

理特性研究中的一项重要内容,它直接影响半固态金属成形与流动的工艺条件。半固态金属的流变性能主要表现为其表观粘度的变化规律,通常用半固态金属的表观粘度 η_a 作为其流变性的指标。通过研究,不仅揭示了半固态金属易于成形的本质,而且可以确定半固态金属制备中浆料流动、成形浆料流动规律动量方程中的有关物理量,为定量研究合金浆料的流动与成形奠定基础。

影响半固态金属表观粘度的因素很多,如固相体积分数 f_s 、剪切速率 $\dot{\gamma}$ 、冷却速度 ε 、固相颗粒形状系数 m 等。若把影响表观粘度的主要因素全部考虑在内,则其模型可用式(1-1)表示^[53-56],即

$$\eta_a = f(f_s, \dot{\gamma}, \varepsilon, m) \quad (1-1)$$

半固态金属表观粘度的模型直接影响到人们对半固态合金流动和充型能力的分析,为半固态合金流动性能的研究重点。然而,半固态金属稳态或非稳态表观粘度的模型仍然不健全。

1. 稳态流变行为

当半固态金属的表观粘度随剪切时间的延长不再下降,而是趋于一个稳定值时,那么这个值就是半固态金属浆料的稳态表观粘度。

Joly 等^[95]对 SnPb15 半固态合金浆料的稳态表观粘度的研究发现,随着剪切速率的提高,稳态表观粘度下降;而固相体积分数越高,表观粘度也越高。

Kattamis 等^[96]对半固态 Al-4.0% Cu-1.5% Mg (质量分数) 合金的稳态表观粘度的研究结果与 Joly 等人的结论类似,并提出了该合金的稳态表观粘度模型,即

$$\eta_a = \eta_L \left[1 + \frac{\bar{d}S_V}{\bar{d}_0 S_{V0} \left(\frac{1}{f_s} - \frac{1}{f_s^*} \right)} \right] + 2.333 \times 10^4 f_s (\dot{\gamma})^{-0.727} \quad (1-2)$$

式中, η_L 是液态金属的表观粘度; $\bar{d}/\bar{d}_0$ 和 S_V/S_{V0} 反映的是浆料中固相组织的特征,由固相体积分数和剪切速率决定,并通过显微组织分析计算出来。

Taha 等^[97]对 BiSn17 固态合金浆料的稳态表观粘度的研究发现,其稳态表观粘度与剪切速率和固相体积分数符合以下数学模型,预测数值与实验值吻合较好,即

$$\eta_a = 0.34 \exp(13.08 f_s) \dot{\gamma}^{-0.6} \quad (1-3)$$

谢水生等^[98]对半固态 AZ91D 镁合金的研究发现,在相同剪切速率条件下,搅拌温度越低,表观粘度越大;在等温条件下,随着剪切速率的增大,表观粘度开始迅速减小,然后随着剪切速率的增大,表观粘度缓慢减小。

甄子胜等^[99]对半固态 AZ91D 镁合金的稳态表观粘度提出了下列关系式,预测值与实验值吻合较好,即

$$\eta_a = 10.74 \exp(6.95 f_s) \dot{\gamma}^{-0.83} \quad (1-4)$$

周志华等^[100]检测了 AlSi4Mg2 铝合金稳态表观粘度,结果表明:半固态 AlSi4Mg2 合金浆料的稳态表观粘度随着固相体积分数的增加而增大,并且当固相体积分数达到某一临界值之后迅速增大。当固相体积分数较低时,半固态 AlSi4Mg2 合金浆料的粘滞力主要来自液态合金的粘度,但随着固相体积分数的增加,固相颗粒之间以及与液相之间的碰撞和摩擦变得越来越强烈,使得合金浆料的表观粘度越来越高。半固态 AlSi4Mg2 合金浆料的稳态表观粘