

• 前沿进展 Research Progress •

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2023.2339

镁基复合材料的强韧化研究进展

张 斌, 孙云霞, 梁 拓, 李 天, 杨长林

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 镁基复合材料具有密度低、比强度和比模量高、热稳定性好等优点, 在航空、航天以及汽车工业领域具有广泛的应用前景。然而, 镁基复合材料在强度提高的同时往往伴随着塑性的降低, 而且其室温断裂伸长率通常低于 5%, 这严重制约了该材料的工业推广与应用。而现有的镁基复合材料制备技术及强塑性理论不完善是目前导致其强塑性难以同时提高的主要原因。因此, 发展高强韧镁基复合材料制备技术、完善镁基复合材料强塑性机理、突破镁基复合材料的性能瓶颈成为其发展方向。基于此, 本文总结了目前镁基复合材料常用的基体与增强体、主要的制备技术、力学性能的研究现状以及相应的强韧化机理, 提出了镁基复合材料强塑性调控的方法, 并展望了未来发展趋势。

关键词: 镁基复合材料; 制备技术; 力学性能; 强塑性调控

中图分类号: TG113.25; TB33

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2023)03-0203-18

Progress in Strengthening and Toughening of Magnesium Matrix Composites

ZHANG Bin, SUN Yunxia, LIANG Tuo, LI Tian, YANG Changlin

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Magnesium matrix composites show great application potential in the aerospace and automobile industries due to a series of advantages, such as low density, high specific strength and modulus, and good thermal stability. However, for traditional magnesium matrix composites, the increase in strength is always at the expense of ductility, and the room temperature elongation to fracture of as-cast magnesium matrix composites is less than 5% in most cases, which severely hinders the development and application of magnesium matrix composites in industries. The main reasons that the strength and plasticity of magnesium matrix composites cannot be improved simultaneously are the imperfections of the current fabrication techniques and strengthening and toughening mechanisms. Therefore, innovating fabrication techniques, modifying strengthening and toughening mechanisms and breaking through the performance bottleneck eventually become the development direction of magnesium matrix composites with high strength and ductility. Based on this, this work is aimed at reviewing the commonly used matrix and reinforcements, the main fabrication techniques, the mechanical properties and the corresponding strengthening and toughening mechanisms of magnesium matrix composites. The development tendency of magnesium matrix composites in the future is prospected, and the mechanisms tailoring the strength-ductility behavior of magnesium matrix composites are proposed.

Key words: magnesium matrix composites; fabrication techniques; mechanical properties; strength-ductility tailoring

随着现代科技的高速发展, 金属材料的消耗与日俱增, 而金属矿产资源面临枯竭, 能源消耗也日趋增加, 轻量化、高性能、低成本已成为金属材料可持续发展的方向。而金属镁(Mg)不仅是陆地上储量最丰富的元素之一, 盐湖以及海洋中也拥有巨大的

储量。此外, 作为目前工业应用的最轻金属结构材料, 镁及镁合金还具有比重低、比强度和比刚度高、阻尼减震性好、尺寸稳定性好、压铸性能好、回收利用率高、散热能力强、抗辐射和抗疲劳等一系列优点, 被誉为“21 世纪绿色工程结构材料”, 在资源、性能

收稿日期: 2022-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(52071268, 51771151); 陕西省重点研发计划项目(2022GY-366); 凝固技术国家重点实验室博士后基金(2022-BJ-04)

作者简介: 张 斌, 1990 年生, 博士, 博士后, 研究方向: 镁基复合材料制备及强韧化机理等。电话: 18165383598, Email: zb@nwpu.edu.cn

通讯作者: 杨长林, 1974 年生, 博士, 教授, 研究方向: 高强韧镁基复合材料制备技术及组织控制等。电话: 13700281182,

Email: ycl@nwpu.edu.cn

引用格式: 张斌, 孙云霞, 梁拓, 等. 镁基复合材料的强韧化研究进展[J]. 铸造技术, 2023, 44(3): 203-220.

ZHANG B, SUN Y X, LIANG T, et al. Progress in strengthening and toughening of magnesium matrix composites[J]. Foundry Technology, 2023, 44(3): 203-220.

和环境等方面的优势日益明显,特别是新能源汽车、新型航空航天器、电子通讯等便携产品对轻量化结构材料的市场需求,促进了高性能镁合金的快速发展,同时也对镁合金提出了更高的性能要求^[1]。

然而,传统镁合金强度低、易氧化、塑性、耐磨性、耐蚀性及抗高温蠕变性能差等固有的弱势性能严重阻碍了镁合金在工业上的广泛应用^[2-3]。特别是作为结构材料时,镁合金由于低的力学性能通常仅用于非承力件,这已成为当前限制镁合金结构材料产业化的关键问题。因此,为了满足工业产品对镁合金材料高性能、低成本、质量稳定和长寿命等需求,并突破镁合金强韧性差的技术瓶颈,提高现有镁合金的强度和塑性,研究和开发新型高强高韧镁合金材料及其强韧化机理,拓展其应用范围,成为目前迫切需要解决的重要课题以及镁合金当前与今后发展的主要方向。

传统的镁合金强化工艺和方法虽然能够改善镁合金的力学性能,但强度的提高往往伴随着塑性的降低,因而力学性能提高空间有限。颗粒增强镁基复合材料制备技术,充分利用了增强体高模量、高硬度、高熔点以及高稳定性等优点,通过增强体和基体组织的协同作用,能较大幅度地提高镁合金的高低温强度、耐磨性、抗蠕变性等综合性能^[4]。但增强体的种类、尺度大小、加入方式、分布等因素直接影响复合材料的各种性能。近些年研究发现,微米尺度的增强体在提高镁合金强度的同时伴随着塑性的降低。而依据已有的颗粒强化理论,纳米尺度的增强体能同时提高基体的强度和塑性,但外加纳米颗粒在熔体中普遍存在难以均匀分布,以及颗粒易污染等问题,从而导致复合材料存在致密度差、性能不稳定以及工艺复杂、制备成本高缺点^[5],尤其是强度和塑性的实际提高效果并不显著。相比之下,增强体通过元素与元素或元素与化合物之间的化学反应在镁合金基体内部原位生成的技术则可以弥补传统外加强化颗粒方法的不足,但目前开发的原位反应体系有限,原位制备技术不成熟,原位镁基复合材料的发展缓慢。因此,在当前节能降耗、绿色环保的技术创新主题下,研究和开发颗粒增强镁基复合材料的强韧化机制,制备高强高塑性镁基复合材料已成为当前轻质结构材料领域中的一项重要课题,具有重要的理论意义和工程应用背景。

1 镁基复合材料概述

1.1 镁基复合材料的概念

金属基复合材料中连续的组元被称为基体,其

余不连续的组元被称为增强体^[6]。按照基体材料种类的不同,金属基复合材料可分为铝基复合材料、镁基复合材料、铁基复合材料、钛基复合材料、高温合金基复合材料以及金属间化合物基复合材料。其中镁基复合材料是继铝基复合材料之后出现的具有高竞争力的轻金属基复合材料,在航空航天与汽车工业等领域具有广阔的应用前景。如德国克劳斯塔尔工业大学利用 SiC 增强的镁基复合材料制成了汽车轴承、活塞以及气缸内衬等零件,显著降低了汽车的油耗;美国海军卫星上已将镁基复合材料做成支架、轴套以及横梁等结构件使用,经过测试其综合力学性能比铝基复合材料优异;除此之外,镁基复合材料被用于人造卫星抛物面天线骨架的制作,使人造卫星天线的接收效率提高了 539%。

金属基复合材料中的增强体一般要求具备高强度、高模量、耐磨性好、热稳定性好等特性。因此,根据金属基复合材料“优势互补,取长补短”的设计理念,将增强体复合到镁及镁合金基体中制备成镁基复合材料,能够有效弥补基体材料性能上的不足,使其具有优异的力学与物理性能^[2,7]。随着材料制备新技术的不断提高和发展,当前镁基复合材料的研制已经取得了较为显著的进步,众多类型的镁合金基体与种类繁多的增强体优化组合的镁基复合材料体系相继被开发和研究。但与铝基复合材料相比,镁基复合材料的发展相对缓慢,大部分仍停留在实验室阶段,因此,镁基复合材料的制备技术与强韧化机理方向具有广阔的发展空间。

1.2 镁基复合材料的基体

按照镁基复合材料的应用需求,镁基复合材料的基体主要分为纯镁^[7]、铸造镁合金^[2,5,8-9]与变形镁合金^[10-11]。

(1)Mg 纯镁的优势在于没有合金元素的加入,相组成单一,微观组织易于调控,增强体的作用机理也易于分析。但缺点是强化手段简单,通常塑性变形后其屈服强度也很难突破 200 MPa,难以满足结构件的性能使用需求。

(2)AZ91 合金 AZ91 合金是工业上应用最广泛的铸造镁合金,具有良好的铸造性能和耐蚀能力,在汽车工业和交通运输领域有广阔的应用前景,也是目前镁基复合材料研究中使用最广泛的基体材料。高含量的 Al 元素决定了 AZ91 基复合材料高的强度及时效硬化能力,同时也直接导致其塑性普遍较低,阻碍了其工业应用。

(3)AZ31 合金 AZ31 合金是目前工业上使用最广泛的变形镁合金,拥有较高的塑性和良好的变

形能力,在板材轧制、棒材挤压和锻件成形等领域具有优异的应用前景,也是目前镁基复合材料中选用较多的基体材料。然而,由于 Al 含量较低,AZ31 基复合材料的强度在变形过程中难以获得显著提升,且后续时效强化效果也不尽人意;另一方面,增强体的引入通常会降低基体合金的塑性,从而弱化 AZ31 基复合材料的成形性,限制 AZ31 基复合材料的应用。

此外,镁基复合材料也选择综合性能优良的 Mg-6Zn^[12]、Mg-5Al-2Ca^[13]和 Mg-Zn-Ca^[14]等合金作为基体,但制备方法单一,主要通过外加法引入增强体,导致复合材料的塑性通常较低,限制了其进一步应用。因此,选择合适的基体材料对于镁基复合材料的发展和应用至关重要。

1.3 镁基复合材料的增强体

镁基复合材料的增强体直接决定了复合材料性能的优劣。因此,增强体除了要求具有高的强度与硬度、高模量、良好热稳定性等特性外,还必须要与基体材料的物理、化学相容性好,润湿性好,载荷承受能力强,增强体与基体之间的界面化学反应可控。根据增强体的形貌特征,可将镁基复合材料的增强体分为纤维、晶须、颗粒、碳纳米管和石墨烯等。

Capel 等^[15]通过高压浸渗法制备的连续碳纤维增强的纯镁基复合材料,其弯曲强度超过了 1 000 MPa,但由于存在界面缺陷,导致其断裂伸长率仅为 0.63%。此外,纤维制作工艺复杂,生产成本低,制备的镁基复合材料在性能上具有各向异性,制约了其进一步的发展与工业应用。

常见的晶须增强体主要为 SiC 晶须和金属硼酸盐化合物晶须。近几年研究发现, SiC 晶须不仅具有优异的力学性能,且与 Mg 基体不发生界面反应,具有良好的润湿性。因此 SiC 晶须增强的镁基复合材料比 SiC 晶须增强的铝基复合材料具有更好的力学性能^[6]。Zheng 等^[16]对 SiC 晶须增强的纯 Mg 及 AZ91 基复合材料的显微组织、界面行为和时效行为进行了研究,发现 SiC 晶须与 Mg 基体具有高的界面结合强度,提高了载荷从 Mg 基体到 SiC 晶须的传递效率,有效改善了基体合金的抗拉强度,但随着 SiC 晶须的引入,镁基复合材料的塑性急剧下降。此外,硼酸铝($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 和 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$)和硼酸镁($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$)等也被成功用于镁基复合材料的制备。虽然金属硼酸盐化合物具有优异的力学性能,如杨氏模量高、化学稳定性好、热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)低,能够一定程度上提高镁合金的强度,但其合成工艺复杂、成本高且制备的

复合材料塑性差,因此晶须增强镁基复合材料的发展存在较大的局限性。

与纤维和晶须增强镁基复合材料相比,颗粒增强镁基复合材料制备工艺简单、成本价格低廉、性能具有各向同性且有利于进行结构设计以及后续的成形加工。因此,颗粒增强体被广泛应用于镁基复合材料的制备。

按颗粒种类分类,增强颗粒主要包括陶瓷颗粒、纯金属或合金颗粒、金属间化合物颗粒、非晶以及准晶颗粒等。相比众多增强颗粒,陶瓷颗粒具有更高的强度与硬度、高的模量以及良好的高温稳定性、低的密度以及低的加工成本,是目前使用最多、研究最广泛的增强体。随着纳米技术的进步,颗粒增强的镁基复合材料已经由最初的微米颗粒强化发展到纳米颗粒强化,且优选出碳化物(SiC、TiC、ZrC)、氮化物(AlN 、 Si_3N_4 、TiN、ZrN)、氧化物(Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2)、硼化物(TiB_2)及金属间化合物(Mg_2Si)等作为镁基复合材料的增强体。表 1 列举了陶瓷颗粒增强镁基复合材料中常用陶瓷颗粒的性能指标^[17]。由此可见,陶瓷颗粒增强体具备高弹性模量、高强度、高硬度、低密度、高熔点、热稳定性好、低热膨胀系数等众多优点。

然而,受现有制备技术的限制,陶瓷颗粒作为增强体在提升镁基复合材料的强度、硬度以及弹性模量的同时,仍普遍存在降低镁基复合材料塑性的不足,这主要是由于:一方面,陶瓷增强体本身属于硬性相,载荷传递过程中,应力累积不能通过增强体充分释放,导致塑性变差;另一方面,陶瓷颗粒与基体的润湿性较差或发生不良的界面反应,导致基体与陶瓷颗粒的界面结合强度薄弱,从而引起复合材料塑性的降低。另外,在传统颗粒强化镁基复合材料的制备过程中,为保证陶瓷颗粒在基体组织中的均匀分布,需借助机械搅拌、电磁搅拌以及后续挤压变形等工艺。而且颗粒增强体的制备过程中普遍存在团聚以及颗粒易污染等现象,其中纳米尺度的陶瓷颗粒尤为明显,导致复合材料制备过程难以控制、性能不稳定、制备成本高等,进而限制了颗粒增强镁基复合材料的发展。

作为另外一类增强体,金属间化合物同时拥有金属键与共价键,可有效提升增强体与镁基体间的界面结合强度,但其种类有限。目前,已被成功开发的金属间化合物如 Al_2Y 等^[18],同样存在分布不均匀、制备成本高、性能提升不显著等不足。此外,非晶合金又称金属玻璃,是一种不存在位错、晶界、层错等晶体缺陷的亚稳态材料,具有长程无序、短程有序的结构

表 1 镁基复合材料中常用陶瓷颗粒的性能指标^[17]Tab.1 Selected properties of commonly used ceramic reinforcements in magnesium matrix composites^[17]

Reinforcements	Density/($\times 10^{-3}$ Kg·m ⁻³)	CTE/(10 ⁻⁶ /°C)	Strength/MPa	Modulus/GPa
AlN	3.26	4.4	2 069 (24 °C)	345 (24 °C)
SiC	3.21	5.4	-	324 (1 090 °C)
TiC	4.93	7.6	55 (1 090 °C)	269 (24 °C)
TiB ₂	4.5	8.28	-	414 (1 090 °C)
SiO ₂	2.66	<1.08	-	73
MgO	3.58	11.61	41 (1 090 °C)	317 (1 090 °C)
Al ₂ O ₃	3.98	7.92	221 (1 090 °C)	379 (1 090 °C)
B ₄ C	2.52	6.08	2 759 (24 °C)	448 (24 °C)
ZrO ₂	5.89	12.01	83 (1 090 °C)	132 (1 090 °C)
ZrC	6.73	6.66	90 (1 090 °C)	359 (24 °C)
VC	5.77	7.16	-	434 (24 °C)
WC	15.63	5.09	-	669 (24 °C)
ZrB ₂	6.09	8.28	-	503 (24 °C)
WSi ₂	9.4	9	-	248 (1 090 °C)
UO ₂	10.96	9.54	-	172 (1 090 °C)
ThO ₂	9.86	9.54	193 (1 090 °C)	200 (1 090 °C)
TaC	13.9	6.46	-	366 (24 °C)
NbC	7.6	6.84	-	338 (24 °C)
Mo ₂ C	8.9	5.81	-	228 (24 °C)
MoSi ₂	6.31	8.91	276 (1 090 °C)	276 (1 260 °C)
CeO ₂	7.13	12.42	589 (24 °C)	185 (24 °C)

特点。考虑到非晶合金强度高、硬度高、耐腐蚀性优异且断裂韧性和弹性应变极限高等性能优势,也被用于镁合金的强化,包括 Ni₅₀Ti₅₀ 和 Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀ 颗粒^[19-20]。然而,非晶增强复合材料同样存在强度增加但塑性显著降低的问题。而准晶是介于晶体和非晶体之间的一种形态,准周期的晶格结构使其具有高的硬度、高的热稳定性、高的耐腐蚀能力和低的表面能等优异的物理性质及力学性能^[21],也是一种可供选择的增强体。目前已经发现在 Mg-Zn-RE(RE 为 Gd, Er 和 Y 等稀土元素)体系中可形成稳定的二十面体准晶相 (I 相),有利于镁合金力学性能的提升。然而,准晶的形成机理目前尚不明确,其实际应用还有待进一步验证。

作为新型碳材料,碳纳米管(CNTs)和石墨烯(GNPs)的弹性模量远高于常见的陶瓷颗粒且热稳定性好,强度高,同时具有细化晶粒和促进载荷传递等作用^[22-23],是制备镁基复合材料的理想增强体。然而,碳纳米管和石墨烯具有表面能高和比表面积大的特点,易相互缠结和吸附,同时与镁熔体的润湿性较差,在基体中难以实现均匀分布和与基体的良好界面结合。因此,碳纳米管和石墨烯增强镁基复合材料的制备面临三大难题^[24]:①如何实现碳纳米管和石墨烯的均匀分布?②如何提高碳纳米管和石墨烯与基体的界面结合强度?③制备过程如何保

持碳纳米管与石墨烯的结构完整性?目前碳纳米管和石墨烯增强镁基复合材料的制备方法主要有铸造法和粉末冶金法两大类。传统的铸造方法虽能保证碳纳米管和石墨烯的结构完整性却难以实现其均匀分布和与基体的良好界面结合。如图 1 所示,Ding 等^[12]先通过化学气相沉积法将 CNTs 预分散在微米 SiC 颗粒表面,然后通过半固态搅拌结合超声波处理和热挤压变形制备出 CNTs@SiC/Mg-6Zn 复合材料。该制备过程实现了 CNTs 与基体的良好界面结合以及绝大多数 CNTs 的结构完整性,但依然有大量 CNTs 微米团簇形成,从而导致复合材料的屈服强度虽然由 154 MPa 增加到 218 MPa,但其室温断裂伸长率却由 15.6%降低到 6.1%。目前制备碳纳米管和石墨烯增强镁基复合材料的常用方法为粉末冶金法,而且液体分散和球磨分散是粉末冶金法使用最多的分散手段。液态分散适用于少量碳纳米管或者石墨烯的预分散,但当增强体较多时液态分散的效果不明显,此外,当停止搅拌后,液体与增强体易分层而难以获得稳定的分散效果^[24]。球磨法分散效果较好,但易损伤碳纳米管的结构,如 Zhou 等^[25]研究表明球磨后碳纳米管 D 峰与 G 峰拉曼光谱的相对强度由 0.27 增加到 0.61,证实了绝大多数碳纳米管的结构在球磨过程中遭到破坏。此外,镁粉易爆炸且粉末冶金法难以制备大尺寸且形状复杂的复合材

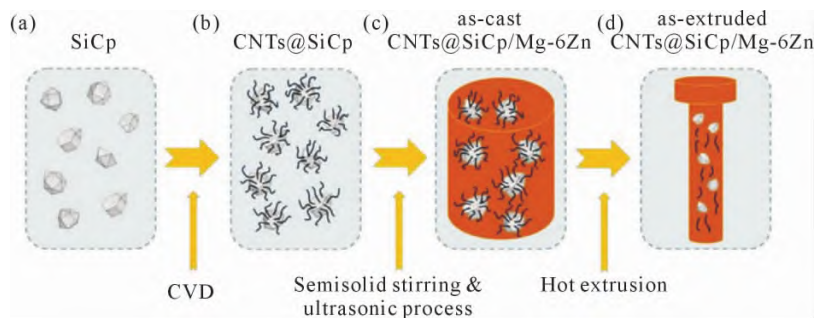


图1 CNTs@SiCp/Mg-6Zn 复合材料制备过程示意图:(a) SiC 颗粒,(b) CNTs@SiC,(c) 铸态复合材料,(d) 挤压态复合材料^[12]

Fig.1 Illustration of the fabrication procedure of CNTs@SiCp/Mg-6Zn composites: (a) SiC particles, (b) CNTs@SiC, (c) as-cast composites, (d) as-extruded composites^[12]

料,同时碳纳米管和石墨烯的成本较高,因此目前碳纳米管和石墨烯增强镁基复合材料的研究仅限于实验室。

总之,现有镁基复合材料强化方式主要采用颗粒强化,但普遍存在强度提高不明显而塑性骤降的现象,其主要原因在于强化颗粒选择方面缺乏合理的强韧化理论指导,且现有的制备技术不能有效实现强化颗粒与基体的有效结合以及强化颗粒的均匀分布。因此,选择有效的增强体和采用新的制备技术成为提高和改善镁基复合材料性能的关键所在。

2 镁基复合材料的制备技术

镁基复合材料的制备技术按增强体加入方式,主要分为外加增强体法和原位自生增强体法。

2.1 外加增强体法

外加增强体法简称外加法,是指镁基复合材料制备前先单独制备增强体,随后在镁基复合材料制备过程中将预先准备的增强体从外部加入到基体中,从而制备出镁基复合材料。常用的外加法主要包

括搅拌铸造法、挤压铸造法和粉末冶金法等,可用于制备颗粒、晶须及长纤维增强的镁基复合材料^[3]。

搅拌铸造法 搅拌铸造法(stir casting)是借助机械搅拌、电磁搅拌或者超声波搅拌等方式在镁合金熔体中产生涡流,从而把外加增强颗粒弥散分布在镁合金基体中,再通过铸造工艺制备镁基复合材料,增强体体积分数一般介于10%~20%。Shen 和 Sun 等^[26-27]通过半固态搅拌结合超声波振动技术制备了不同体积分数、不同尺度 SiC 陶瓷颗粒增强的 AZ31 和 AZ91 基复合材料。虽然超声波振动技术改善了 SiC 颗粒的分散效果,但凝固过程中 SiC 颗粒仍会随凝固前沿液相的推动在晶界处发生严重偏聚。为了进一步提高 SiC 颗粒的分散程度,需要进一步借助热挤压变形工艺对铸态复合材料进行处理。如图2所示,虽然热挤压变形能显著促进 SiC 陶瓷颗粒的离散分布,但沿挤压方向呈现的带状偏聚仍影响了复合材料力学性能的有效提升^[28]。Cao 等^[29]通过超声波搅拌技术将 1.0%(质量分数)的纳米 AlN 颗粒加入至 AZ91D 合金中,相比基体合金,该 AlN/AZ91D

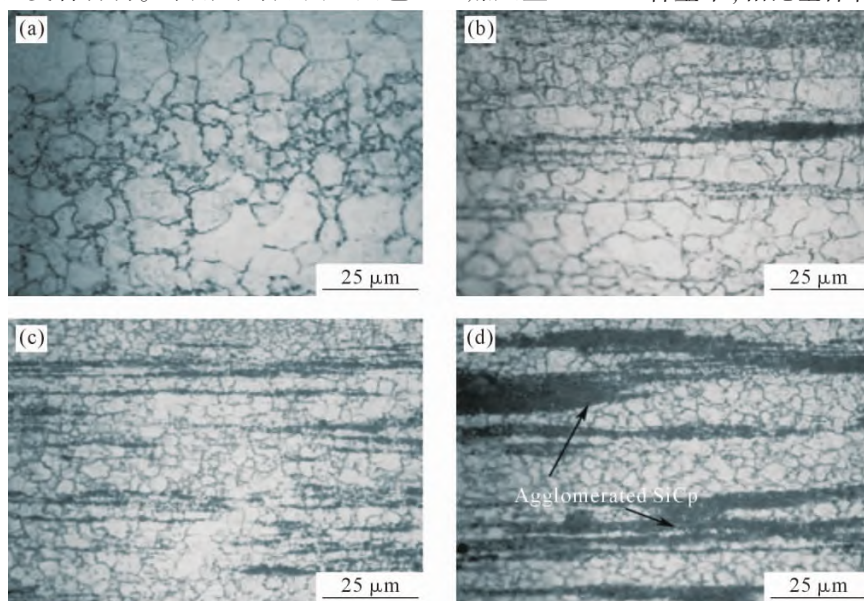


图2 SiC 含量不同的挤压态 SiC/AZ91 复合材料的光镜照片:(a) 0%(体积分数,下同),(b) 0.5%,(c) 2%,(d) 5%^[28]

Fig.2 Optical images of as-extruded SiC/AZ91 composites with different contents of SiC: (a) 0%(volume fraction), (b) 0.5%(volume fraction), (c) 2%(volume fraction), (d) 5%(volume fraction)^[28]

复合材料的室温屈服强度、拉伸强度分别提高 44% 和 18%, 伸长率仅为 3.3%; 在 200 °C 条件下的屈服强度、拉伸强度分别提高 21% 和 25%, 伸长率低于 8%。由此可见, 虽然搅拌铸造法较其他制备方法成本更低, 工艺简单, 且制备效率高, 可用于制备大体积、复杂形状的铸件, 但增强体的分散效果较差, 熔体搅拌过程中易引入气体而形成气孔和夹杂物等缺陷, 致使镁基复合材料强度和塑性难以同时显著提高。

挤压铸造法 挤压铸造法(squeeze casting)是指在一定的压力条件下, 将基体合金熔体压入到增强体预制体而制备镁基复合材料的一种方法。首先, 将增强体压制成一定形状的预制体, 并进行预热、烘干处理后放入模具中; 随后在压力作用下将基体合金熔体压入模具中, 制备成接近最终形状和尺寸的镁基复合材料^[30]。挤压铸造法的分散效果优于搅拌铸造, 适合制备高体积分数的增强体的镁基复合材料, 其中增强体体积分数最高可达到 40%~45%。此外, 由于镁合金在高压下浸渗和凝固, 有助于消除气孔、缩孔等铸造缺陷, 从而提高镁基复合材料的致密度, 而且由于基体与增强体的结合良好, 利于力学性能的提升。目前, 采用挤压铸造法已经制备出 $Mg_2B_2O_5$ 晶须、 B_4C 颗粒、 SiC 颗粒和 SiC 晶须、 Al_2O_3 纤维及碳纤维等强化的 AZ91 镁基复合材料^[31], 有效提高了材料的强度、模量及塑性, 但该方法不适合于制备形状复杂、体积偏大的零件。此外, 在挤压铸造中, 压力过大会造成镁熔体中形成湍流而产生气孔和氧化, 也可能使增强体预制体出现裂纹或者断裂, 使其强化效果减弱, 因此其制备效率低, 工艺较复杂, 成本也高于搅拌铸造法。

粉末冶金法 粉末冶金法(powder metallurgy)是指通过球磨技术将基体材料粉末与增强体粉末混合到一起, 在一定压力下将二者压成胚体材料, 随后对其进行脱气处理, 最后在一定的温度范围内和特定的气氛下(或真空环境)通过烧结而得到镁基复合材料的制备方法。该方法的优点在于可制备高体积分数的增强体复合的镁基复合材料。同时, 该制备过程温度较低, 有效避免了增强体与基体的界面反应以及基体材料的氧化燃烧。然而, 该方法的制备过程中粉末存在严重的氧化和污染, 而且增强体难以均匀分布。图 3 为通过粉末冶金法制备的 $AlN/Mg-9Al$ 复合材料的 SEM 照片以及区域 1、2 和 3 的 EDS 点分析结果^[32]。对比区域 1 和 2 的 EDS 点分析结果可知复合材料的晶界处有氧元素富集, 同时结合区域 3 的 EDS 点分析结果可知 AlN 颗粒主要沿晶界成链状分布。此外, 该方法制备工艺复杂,

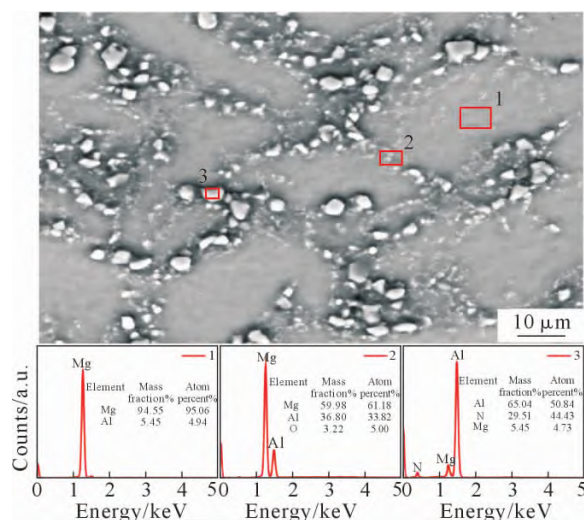


图 3 $AlN/Mg-9Al$ 复合材料的 SEM 照片以及相应的 EDS 点分析结果^[32]

Fig.3 SEM image and the corresponding EDS point analysis results of $AlN/Mg-9Al$ composites^[32]

制备效率较低, 成本高, 不适合制备大尺寸和形状复杂的零件, 这极大地束缚了粉末冶金法在镁基复合材料制备中的应用。

2.2 原位增强体法

原位增强体法又称为“原位自生法”。增强体是通过固/液、气/液、固/固反应等冶金反应或化学发应在镁基复合材料制备过程中直接生成。原位自生法制备的镁基复合材料具有以下特点^[33]:

(1) 增强体是在基体材料内部原位自生和长大的热力学稳定相, 增强体表面无污染、无氧化, 避免了与基体润湿性差的问题, 而且与基体材料界面结合强度高。

(2) 通过合理选择反应元素的类型、成分及反应条件, 可有效控制原位生成增强体的种类、大小和数量, 形成纳米尺寸的增强体, 且能实现分布均匀, 有效避免了外加增强体易团聚的问题。

(3) 原位自生工艺摒除外加增强体制备、添加以及搅拌等工艺, 成本低, 可用于制备大体积、形状复杂的镁基复合材料。

固/液和气/液反应是常用的原位生成增强体的反应类型, 即在基体合金熔体中加入固相或气相反应物, 通过与熔体发生原位反应生成一定体积分数的增强体。为了在基体材料中原位生成有效的增强体, 增强体除了满足必须的物理及力学性能外, 对其生成的反应体系和制备技术的选择也尤为重要。对于原位反应体系, 通常首先要求生成增强体的原位反应在热力学上能够发生; 其次, 原位反应生成的增强体是热力学稳定相, 在镁合金基体中能够稳定存在; 第三, 在动力学上, 原位反应过程能够可控, 实现

增强体尺寸、体积分数、分布等特征参量的量化设计。近年来,通过结合热力学计算和实验验证发现能够在镁合金基体中发生原位反应的增强体主要生成体系如表 2 所示^[34]。随着金属基复合材料制备技术的发展,采用原位反应机理制备镁基复合材料的主要方法有:自蔓延高温合成法、机械合金化法、混合盐反应法、反应自发浸渗法、热扩散反应法和气泡反应法等^[5]。

自蔓延高温合成法 自蔓延高温合成法(self-propagating high temperature synthesis, SHS)是利用反应物之间高化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的一种技术。当反应物一旦被引燃,便自动向尚未反应的区域传播,直至反应完全。这种方法的主要优点是反应合成所需要的能量由自身产生,产品纯度高(高温下低沸点杂质挥发)、反应速度快、制备效率高等。Jiang 等^[35]利用球磨技术将 Al 粉、Ti 粉和 C 粉混合,通过自蔓延高温合成反应和冷等静压技术首先制备出 TiC-Al 预制体,再结合半固态搅拌铸造技术制备出均匀分布、界面干净、尺寸为 5 μm 的 TiC 颗粒强化的 AZ91 镁基复合材料,显著提高了基体合金的硬度和抗拉强度以及耐磨性能,但塑性有所降低。这主要是由于 SHS 法制备的预制体通常采用搅拌铸造法加入到基体合金中,因此增强体的分散效果较差,难以实现增强体的均匀分布和与基体的良好界面结合。此外,该方法制备工艺复杂,反应过程控制难度大,导致成本较高。

机械合金化法 机械合金化法(mechanical alloying, MA)是通过高能球磨技术加速粉末碰撞,使其发生变形、破碎、冷焊等复杂的物理化学反应而制备化合物或复合材料的一种方法。球磨后的粉末通常需要进行热等静压、烧结及挤压等工艺处理才能制

备金属基复合材料。该方法对增强体的分散效果优于自蔓延高温合成法,但仍存在工艺复杂,制备成本高,效率较低的问题。Lu 等^[36]将纯的 Mg 粉、Al 粉以及 Si 粉在氩气保护下进行球磨及混合,随后通过冷压、烧结和热挤压的工艺制备了 Mg₂Si/Mg-9Al 镁基复合材料。随着原位生成 Mg₂Si 颗粒含量的增加,复合材料晶粒的细化作用愈加明显,且拉伸强度、屈服强度和断裂伸长率均得到了提高。但随球磨时间的延长,由于基体粉末的氧化,复合材料的性能会被恶化。

混合盐反应法 混合盐反应法(flux assisted synthesis, FAS)是指将含有增强体元素的盐类物质加入镁合金熔体中,通过原位反应形成所需要的增强体,进而制备出镁基复合材料的方法。Xiao 等^[37]将 KBF₄和 K₂TiF₆混合盐加入镁铝合金熔体中,通过原位反应得到了纳米 TiB₂颗粒,使铸态 AZ91 合金的屈服强度由(81±3) MPa 增加到(121±4) MPa,抗拉强度由(165±10) MPa 增加到(207±10) MPa,断裂伸长率由(4.5±0.93)%增加到(6.8±0.5)%。由于增强体是在合金熔体中原位形成,其分散性较好,工艺较为简单,成本较低,制备效率高。然而,FAS 法生成的增强体主要为微米尺寸且混合盐加入熔体后需要搅拌,这个过程会引入气孔、夹杂物等缺陷,导致复合材料的力学性能较差。因此,目前混合盐反应法制备镁基复合材料的技术仍主要停留在实验室阶段,研究进展缓慢。

反应自发浸渗法 反应自发浸渗法(reaction spontaneous infiltration, RSI)是将镁合金铸锭与含有增强体元素的粉末或者压坯一起加热,当镁合金铸锭熔化后会浸渗到粉末或者压坯上并与其发生反应形成增强体,待其凝固后获得镁基复合材料的方法。如图

表 2 镁基复合材料中常用的原位反应体系^[34]
Tab.2 Commonly used in-situ reaction systems in magnesium matrix composites^[34]

Reaction systems	Reinforcements	In-situ reactions
Ti-Al-C	TiC	Ti+3Al=Al ₃ Ti
		Al ₃ Ti+C=TiC+3Al
Al-Ti-B	TiB ₂	4Al+2Ti+2B=TiB ₂ +Al ₃ Ti+Al
Al-Ti-B-C	TiB ₂ +TiC	4Al+2Ti+2B=TiB ₂ +Al ₃ Ti+Al
		Al ₃ Ti+C=TiC+3Al
Al-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	TiB ₂	3K ₂ TiF ₆ +6KBF ₄ +10Al=3TiB ₂ +9KAlF ₄ +K ₃ AlF ₆
Mg-Ti-B	TiB ₂	Ti+2B=TiB ₂
Mg-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	TiB	8KBF ₄ +2K ₂ TiF ₆ +17Mg=2TiB+MgB ₆ +12KF+16MgF ₂
Mg-Si	Mg ₂ Si	Mg+2Si=Mg ₂ Si
Mg-TiO ₂ -B	TiB ₂ +MgO	2Mg+2B+TiO ₂ =TiB ₂ +2MgO
Mg-TiO ₂ -C	MgO+TiC	2Mg+C+TiO ₂ =2MgO+TiC
Mg-Al-N	AlN	Al+N=AlN
		Mg ₃ N ₂ +Al=2AlN+3Mg

4 所示, Bedolla 等^[38]在 1 350 °C 将 AlN 粉末压成预制体(致密度为 98%), 然后利用反应自发浸渗法制备出 AlN 颗粒分布均匀的 AlN/AZ91E 复合材料, 其弹性模量和硬度分别高达 133 GPa 和 260 HV, 但由于粉末易污染, 复合材料中 AlN 增强体与基体的界面处有氧化物形成。因此, 该方法虽可制备高体积分数增强体的复合材料且能够实现增强体的均匀分布, 但其制备工艺复杂, 成本较高, 制备效率低, 难以制备大尺寸和形状复杂的镁基复合材料。

重熔稀释法 重熔稀释法 (remelting and dilution, RD) 包含两步, 首先制备包含有增强体的中间合金, 然后将中间合金稀释到镁合金熔体中制备镁基复合材料。Zhang 等^[39]先将一定比例的 Ti、C 和 Al 粉球磨、压块后在高温下制备含有 TiC 强化颗粒的中间合金, 随后将中间合金加入镁合金熔体中进行搅拌并浇铸, 最终制备出 8% (质量分数) TiC/AZ91 镁基复合材料, 在降低伸长率的同时显著提高了阻尼性能、模量和强度。该方法通常结合机械合金化和搅拌铸造法的工艺, 因此其对增强体的分散效果优于搅拌铸造法, 但仍工艺复杂, 制备效率低, 成本较高。

气泡反应法 即通过气/液反应在镁合金熔体中原位生成一定体积分数的增强体。该方法优点在于反应气体在合金熔体中形成大量细小的气泡并参与反应, 因反应气泡与合金熔体的接触面积大而极大地提高了增强体的形成速率。传统的固/液反应法虽然制备工艺简单, 但往往需要借助熔体搅拌等其它手段促使反应充分进行, 而且存在去除剩余反应物等需要精确控制反应过程的问题。Ye 等^[40]利用在 Mg-Al 合金熔体中吹 N₂ 的方法生成了 AlN 颗粒增强体, 但由于没有成功解决增强体均匀分布的问题导致形成的 AlN 颗粒仅分布在试样的顶部。而且其研究并没有涉及 AlN 增强体形成的热力学和动力学条件, 因此没有实现通过控制反应条件获得均匀分布的纳米 AlN 增强体。而本文作者所在的课题组, 通过前期研究发现, 该原位反应能够在大体积分数的 Mg-Al 合金熔体中形成均匀分布的纳米颗粒 AlN 增强体, 其反应温度与镁合金常规熔炼温度一致, 反

应生成物单一, 增强体和基体合金不会产生氧化夹杂, 且制备工艺参数简单可控, 实现了非稀土镁合金强度和塑性的同时大幅提升^[2,5,41]。因此, 该方法由于增强体的分散效果好, 界面结合强度优良, 制备效率高且成本低, 已经具备了工业化生产和应用的基础。

3 镁基复合材料的力学性能

如前文所述, 虽然传统的外加法和原位自生法制备的镁基复合材料在一定程度上提高了基体合金的力学性能, 但由于增强体分布不均匀、易受污染且尺寸难以控制等问题, 镁基复合材料中易出现各种组织缺陷, 导致性能的实测结果与理论预测值存在较大悬殊, 尤其是断裂伸长率普遍下降。表 3 为采用多种工艺和方法制备的镁基复合材料与对应的基体材料的铸态屈服强度 ($\sigma_{0.2}$)、抗拉强度 (σ_b) 及断裂伸长率 (ε) 对比^[35-37,42-43]。可以看出, 铸态镁基复合材料强度提高的同时, 几乎都不可避免地恶化了基体材料的塑性。镁基复合材料力学性能的这种“强塑性互斥”现象, 极大的局限了镁基复合材料的应用前景。

表 3 铸态镁基复合材料及其相应基体合金的力学性能^[35-37,42-43]

Tab.3 Mechanical properties of as-cast magnesium matrix composites and the corresponding matrix alloys^[35-37, 42-43]

Materials	Fabrication techniques	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	ε /%
AZ91	-	72~95	126~198	2.1~9
ZM5	-	81.3	156	4.89
Mg-Zn-Ca	-	68	163	7.2
TiC/AZ91	RD, SHS	110~120	214~235	1~4
Mg ₂ Si/ZM5	RSI	131.3	187.3	2.15
SiC/AZ91	Stir casting	99~150	136~215	0.2~2.3
SiC/Mg-Zn-Ca	Stir casting	97~149	136~260	1.3~2.7
TiB ₂ /AZ91	FAS	117~125	197~217	6.3~7.3

由于变形加工可细化组织、消除铸造缺陷, 提高材料的综合力学性能。因此, 热挤压等变形处理已经成为提高铸态镁基复合材料力学性能的重要手段, 同时这也对铸态镁基复合材料的塑性变形能力提出了更高要求。表 4 列出了几种典型镁基复合材料体系

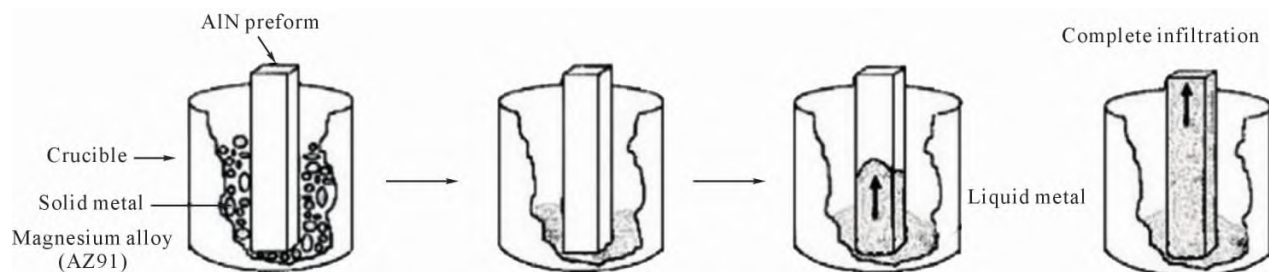


图 4 AlN/AZ91E 复合材料的浸渗过程示意图^[38]

Fig.4 Schematic representation of the infiltration process of AlN/AZ91E composites^[38]

表 4 挤压态镁基复合材料及相应基体的力学性能^[3,25,45-50]

Tab. 4 Mechanical properties of the as-extruded magnesium matrix composites and the corresponding matrix alloys^[3, 25, 44-49]

Composites	Fabrication techniques	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	ε /%
AZ91	-	185~222	308~340	10.2~17
AZ31	-	175~210	245~275	12~19
AZ61	-	200~215	270~290	11.8~14
SiC/AZ91	Stir casting	257~372	289~444	0.7~4.3
SiC/AZ31	Stir casting	275~326	345~375	1.2~3.5
AlN/AZ91	Powder metallurgy	261±11	334±11	4.7±0.6
(SiC+CNTs)/AZ61	Powder metallurgy	368±5.5	420±4	4.7±0.6
(SiC+TiC)/AZ91	Stir casting	345.6	397.2	5.2

挤压变形后的室温拉伸性能^[3,25,44-49]。可以看出,挤压态镁基复合材料的强度较铸态有显著提高,部分体系的强度甚至堪比中强铝合金的强度(屈服强度高于 300 MPa^[50]),但伴随塑性的急剧恶化,导致挤压态镁基复合材料的塑性依然很难高于 5%。通过对比表 3~4 发现,铸态镁基复合材料力学性能“强塑性互斥”现象会“遗传”给后续的挤压变形态,因此,同时显著提高铸态镁基复合材料的强度与塑性是目前镁基复合材料面临的一个重要课题。

Hassan 等^[51]通过粉末冶金法和热挤压变形制备出 Al₂O₃/Mg 纳米复合材料,其中 Al₂O₃ 颗粒的尺寸为 50 nm,当纳米 Al₂O₃ 颗粒的体积分数为 0.22%、0.66%和 1.11%时,纯镁的屈服强度和抗拉强度分别由(132±7) MPa 和(193±2) MPa 增加到(169±4) MPa、(191±2) MPa、(194±5) MPa 和(232±4) MPa、(247±2) MPa、(250±3) MPa,同时,其断裂伸长率也由(4.2±0.1)%增加到(6.5±2.0)%、(8.8±1.6)%、(6.9±

1.0)%,实现了基体合金强度与塑性的同时提高。而论文作者所在课题组通过“气-液反应法”在 AZ91 合金熔体中原位形成了微米(1.033 μm,0.17%(体积分数))、纳米(23.7 nm,0.71%(体积分数))和亚微米(231.2 nm,0.62%(体积分数))多尺度的 AlN 颗粒,AlN 颗粒在基体中分布均匀且与基体界面结合良好^[41,52]。图 5(a)为铸态 AZ91 合金与铸态 AlN/AZ91 复合材料的室温拉伸工程应力-应变曲线^[41],如图所示,铸态 AlN/AZ91 复合材料的屈服强度和抗拉强度由铸态 AZ91 合金的(78±7) MPa 和(133±7) MPa 增加到 (106±5) MPa 和 (232±8) MPa,分别增加了 36%和 74%。此外,复合材料的断裂伸长率由 AZ91 合金的(3.4±0.3)%增加到(19.3±3)%,增加了约468%。图 5(b)将铸态 AlN/AZ91 复合材料与其他镁基复合材料以及镁合金的抗拉强度和断裂伸长率进行了对比,可以看出 AlN/AZ91 复合材料具有最优的强塑性结合。

图 6(a)为 AlN/AZ91 复合材料铸态以及轧制态沿轧制方向(RD)和轧板横向(TD)拉伸的工程应力-应变曲线^[53],可以看出铸态 AlN/AZ91 复合材料经轧制后取得了屈服强度与抗拉强度的显著提高。结合表 5 的数据可知,通过轧制,AlN/AZ91 复合材料的拉伸屈服强度(TYS)和抗拉强度(UTS)分别由(103±4) MPa、(226±8) MPa 增加到 (338±5) MPa、(387±7) MPa(RD)和(351±6) MPa、(405±9) MPa(TD),分别增加了 228%、71%(RD) 和 241%、79%(TD),达到了中强铝合金的强度。虽然轧制后 AlN/AZ91 复合材料的拉伸断裂伸长率(ε_T)有所降低(图 6(a)),但如表 5 所示,AlN/AZ91 复合材料轧板在 RD 和 TD 依然拥有较高的塑性(8%~10%)。图 6(b)将各种镁基复

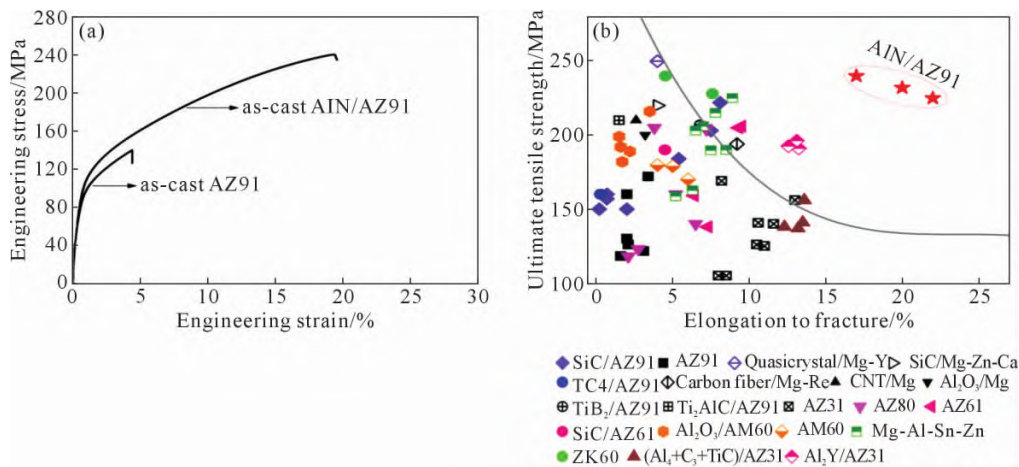


图 5 铸态 AlN/AZ91 复合材料的力学性能:(a) 铸态 AZ91 合金与 AlN/AZ91 复合材料的工程应力-应变曲线,(b) 铸态 AlN/AZ91 复合材料与其他镁基复合材料以及镁合金的抗拉强度与断裂伸长率^[41]

Fig.5 Mechanical properties of as-cast AZ91 alloy and AlN/AZ91 composites: (a) engineering stress-strain curves of as-cast AZ91 alloy and AlN/AZ91 composites, (b) ultimate tensile strength and elongation to fracture of as-cast AlN/AZ91 composites, other magnesium alloys and magnesium matrix composites^[41]

表 5 铸态、轧制态和挤压态 AlN/AZ91 复合材料的力学性能^[41,52-53]
 Tab.5 Mechanical properties of as-cast, rolled and extruded AlN/AZ91 composites^[41,52-53]

AlN/AZ91 composites	Direction	TYS/MPa	CYS/MPa	UTS/MPa	eT/%	TYS/CYS (CYS/TYS)
As-cast	-	103±4	108±2	226±8	19±3	0.95
Rolled	TD	351±6	-	405±9	10.5±0.6	-
	RD	338±5	-	387±7	8.1±0.3	-
Extruded	ED	181±7	166±3	336±6	28±2	0.92

合材料轧板的拉伸屈服强度与断裂伸长率进行了对比,从中可以看出 AlN/AZ91 复合材料轧板具有更好的强塑性结合^[53]。此外,从图 6(b)中可知目前镁基复合材料的轧制主要集中于 AZ31(变形镁合金)基复合材料,而本文作者所在课题组通过对 AZ91(铸造镁合金)复合材料的轧制,进一步验证了铸态 AlN/AZ91 复合材料高的塑性以及良好的成形能力。

从图 6(c)和表 5 中可以看出,挤压后 AlN/AZ91 复合材料的 TYS、UTS 和 ε_T 由 (103±4) MPa、(226±8) MPa 和 (19±3)% 增加到 (181±7) MPa、(336±6) MPa 和 (28±2)%,分别增加了 76%、49% 和 47%^[52]。对镁基材料挤压棒材而言,强的基面织构会导致沿挤压方向的压缩屈服强度(CYS)远小于其拉伸屈服强度,这种现象也被称作“拉压不对称性”^[54],经常用 CYS 与 TYS 的比值来对其进行表征,CYS/TYS 值越小,挤压棒材的“拉压不对称性”越强。通常情况下,具有典型“纤维织构”^[55]的镁合金挤压棒材的 CYS/TYS

值在 0.3~0.6 之间^[55]。然而,从表 5 中可以看出,AlN/AZ91 复合材料挤压棒材沿挤压方向(ED)的 CYS 与 TYS 之比为 0.92,与铸态下的比值(0.95)几乎相等,都接近于 1,由此表明 AlN/AZ91 复合材料挤压棒材的拉压不对称性可以忽略。此外,跟其他挤压的 AZ91 基复合材料相比,如图 6(d)所示,AlN/AZ91 复合材料挤压棒材拥有高的强塑性结合^[52]。因此,同时提高铸态镁基复合材料的强度与塑性是制备高强高塑性镁基复合材料的前提,而发展纳米颗粒增强体的原位反应体系与制备技术是铸态镁基复合材料取得良好强塑性的有效途径。

4 镁基复合材料的强韧化机理

金属基复合材料的强韧化机制与性能预测是材料学近年来的研究热点,但金属基复合材料的强韧化机制尤为复杂,颗粒增强镁基复合材料更是如此。目前已有多种强化模型被提出,如“混合定律”“剪切

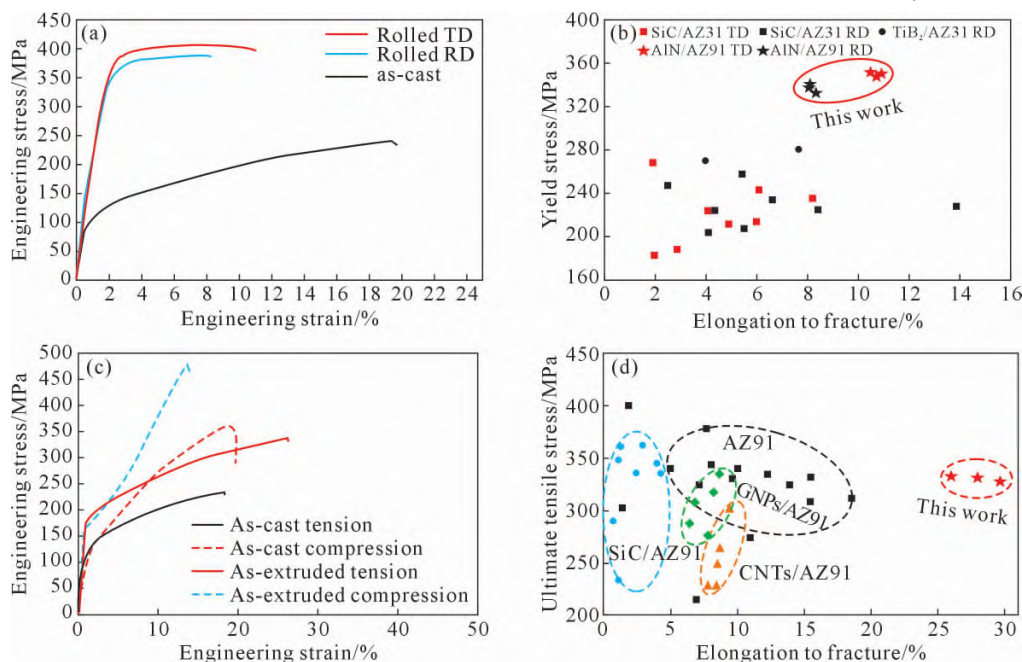


图 6 铸态 AlN/AZ91 复合材料轧制与挤压后的力学性能:(a) 铸态与轧制态 AlN/AZ91 复合材料的室温拉伸应力-应变曲线, (b) 不同种类镁基复合材料轧制板材的屈服强度与断裂伸长率对比, (c) 铸态与挤压态 AlN/AZ91 复合材料室温拉伸与压缩的应力-应变曲线, (d) 挤压态 AZ91 合金及其复合材料的抗拉强度与断裂伸长率对比^[52-53]

Fig.6 Mechanical properties of as-cast AlN/AZ91 composites after rolling and extrusion: (a) room temperature tensile stress-strain curves of as-cast and rolled AlN/AZ91 composites, (b) comparison of the yield strength and elongation to fracture of various rolled magnesium matrix composites, (c) room temperature tensile and compressive stress-strain curves of as-cast and extruded AlN/AZ91 composites, (d) comparison of ultimate tensile strength and elongation to fracture of various extruded AZ91 matrix composites and AZ91 alloys^[52-53]

套模型”“球化模型”“连续介质模型”“有限元分析数学模型”“协同理论”等^[56]。但由于影响颗粒增强复合材料强度的因素复杂,迄今仍难以达到共识。一般认为金属基复合材料的强韧化机制主要包括基体与增强体之间的载荷传递、位错强化、沉淀强化、固溶强化、细晶强化、加工硬化和模量强化等。这些理论模型均引入了与强化颗粒有关的参量,如颗粒尺寸、体积分数、热膨胀系数差异及基体晶粒尺寸等。但随着纳米颗粒或亚微米、纳米颗粒组成的双峰结构增强体的引入,已有的强化理论将面临新的挑战。对于颗粒增强镁基复合材料的塑性来说,更是由于制备过程中引入了过多的微观组织缺陷导致塑性普遍降低。因此,在颗粒增强镁基复合材料强度提高的基础上,其塑性变形机制由于其塑性差而无法深入开展研究。这些科学问题的解决需要进一步深入研究颗粒强化镁基复合材料的强韧化机制,建立和完善颗粒增强镁基复合材料的强韧化理论,从而实现高强韧镁基复合材料的性能预测和设计。

4.1 镁基复合材料的强化机理

位错强化 位错强化被认为是纳米和亚微米颗粒增强的镁基复合材料的一种重要的强化机制。在应力作用下,增强体会与变形过程中启动的位错相互作用,而目前的研究结果表明增强体难以被运动的位错剪切,因此只有位错绕过增强体才能继续运动,而这个过程会对位错滑移起到有效的阻碍作用,并且当位错绕过增强体运动的曲率半径越大,增强体对位错移动的阻力也越大,同时材料表现出更高的变形抗力。该理论适用于颗粒尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$ 的增强体,即纳米和亚微米颗粒,且假设增强体为等轴颗粒。纳米和亚微米颗粒增强体阻碍位错运动而引起的位错强化也被称为 Orowan 强化。根据“Orowan 模型”^[53],运动的位错绕过纳米和亚微米颗粒增强体而提高的强度可以通过公式(1)进行估算:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{Gb}{2\pi\lambda\sqrt{1-\nu}} \ln \frac{d_p}{r_0} \quad (1)$$

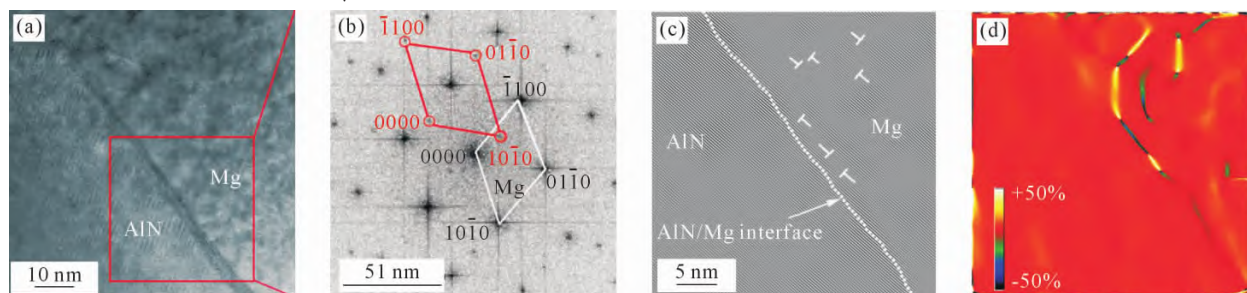


图7 AlN颗粒周围的应变场分析:(a) $\langle 0001 \rangle$ 晶带轴下固溶态 AlN/AZ91 复合材料的 HRTEM 照片,(b) 红色矩形区域相应的傅里叶变换图案,(c) 沿基体 $(\bar{1}100)$ 面反傅里叶变换得到的 HRTEM 照片,(d) 应变场分布^[9]

Fig.7 Analysis of the strain field around AlN particles: (a) HRTEM image of AlN/AZ91 composites after solid solution treatment along the $\langle 0001 \rangle$ zone axis, (b) the corresponding FFT pattern, (c) inverse FFT HRTEM image along the matrix $(\bar{1}100)$ planes, (d) the strain distribution of the red rectangular region in (a)^[9]

式中, G 为剪切模量; b 为伯氏矢量; λ 为增强体在滑移面上的平均有效间距; ν 为泊松比; d_p 为增强体在滑移面上的有效直径; r_0 为位错芯的半径。从式(1)中可以看出,位错强化的效果只与增强体在滑移面上的平均有效间距 λ 和增强体在滑移面上的有效直径 d_p 相关。对于球形的增强体颗粒而言,增强体在滑移面上的平均有效间距和增强体在滑移面上的有效直径可根据 Nie 等^[57]提出的方法进行计算,此时式(1)写作:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \left(\frac{0.779}{\sqrt{f}} - 0.785 \right) \ln \frac{0.785d_t}{b} \quad (2)$$

式中, d_t 和 f 分别为增强体的平均直径和体积分数。因此,增强体的体积分数越高,尺寸越小,位错强化效果越显著。

热错配强化 由于增强体与基体合金的热膨胀系数不同,当镁基复合材料温度变化时会导致基体与增强体发生不同程度的热变形,从而在增强体与基体的界面附近产生几何必须位错(geometrically-necessary dislocations, GNDs),造成基体局部强化。因此,热错配强化也属于一种位错强化。论文作者所在团队前期对 AlN/AZ91 复合材料中 AlN 颗粒周围的热错配位错进行了研究,结果如图 7 所示^[9]。图 7(a)为固溶处理后 AlN/AZ91 复合材料的 HRTEM 照片,其中红色矩形区域经傅里叶变换(FFT)得到的衍射图案如图 7(b)所示。通过对图 7(b)中的衍射斑点进行标定可判断出图 7(a)中的红色矩形区域内界面两侧的物相分别为 AlN 与 α -Mg。图 7(c)为图 7(a)中红色矩形区域沿基体 $(\bar{1}100)$ 面经反傅里叶变换得到的 HRTEM 照片。由此可以得知,由于原位 AlN 增强颗粒与 AZ91 合金的热膨胀系数错配,水淬后在 AlN 增强颗粒与 α -Mg 的界面周围形成了大量的热错配位错。利用 GPA 软件对图 7(a)中红色矩形区域内 AlN 增强颗粒与 α -Mg 界面周围的应变场分布进行模拟,结果如图 7(d)所示,其中的插图颜色标

尺,对应着应变变化。通过对比图 7(c~d)可以看出,最大应变主要发生在刃型位错的“位错芯”处,并且随着与“位错芯”距离的增加,应变程度逐渐降低。由此推断,热变形导致的应变分布会在“位错芯”的周围形成一个应变场,而大量“位错芯”产生的应变场叠加会导致原位 AlN 增强颗粒周围形成一个高能应变区。

由于增强体与基体材料热错配而提高的强度($\Delta\sigma_{CTE}$)一般可根据下式来计算^[46]:

$$\Delta\sigma_{CTE} = \sqrt{3} \beta G b \sqrt{\frac{12 \Delta T \Delta \alpha V}{b d}} \quad (3)$$

式中, β 为强化系数; ΔT 为镁基复合材料加工过程中的温度变化; $\Delta \alpha$ 为增强体与基体的热膨胀系数差; V 为增强体的体积分数。从公式(3)中可以看出,增强体引起的热错配强化效应主要与增强体的热膨胀系数、体积分数及尺寸有关。增强体的热膨胀系数越低、尺寸越小、体积分数越高,则产生的热错配强化效应越显著。

载荷传递 载荷传递机制是复合材料弹性变形过程的重要强化机制,也是影响复合材料弹性模量的关键因素,同时模量的高低也直接体现了界面结合状况的好坏。强结合界面会有效地将载荷从软的基体传递到硬的增强体而不发生界面破坏,从而有利于提高复合材料的强度。原位自生颗粒增强镁基复合材料中由于增强体是通过原位反应生成,因此增强颗粒与基体的界面结合强度要高于外加颗粒增强镁基复合材料。本文作者所在课题组前期对 AlN/AZ91 复合材料中原位 AlN 颗粒与基体的界面进行了研究,结果如图 8 所示^[53]。图 8(a)为 AlN/AZ91 复合材料轧板的 TEM 明场照片,可以看出原位 AlN 颗粒与 γ -Mg₁₇Al₁₂ 析出相均匀分布于 Mg 基体中。图 8(a)中黄色矩形区域的 HRTEM 照片如图 8(b)所示,通过对傅里叶变换得到的 SAED 图案进行标定可以确定出红色虚线两侧的区域分别为 Mg 基体和 AlN 陶瓷相。如图 8(b)所示,在 AlN 颗粒内部和 AlN/Mg 界面周围观察不到裂纹的萌生与扩展,这表明在 AlN/AZ91 复合材料轧制过程中位错能够绕过 AlN 强化颗粒,从而使得载荷能够有效地从基体传递到 AlN 增强相,由此表明原位 AlN 颗粒与 Mg 基地之间具有强的界面结合。

对于等轴的增强体颗粒,通过载荷传递增加的屈服强度 $\Delta\sigma_{Load}$ 可以表示为^[41]:

$$\Delta\sigma_{Load} = 0.5 V \sigma_m \quad (4)$$

式中, σ_m 为基体材料的屈服强度。在基体确定的情况下,载荷传递引起的强化主要取决于增强体的体

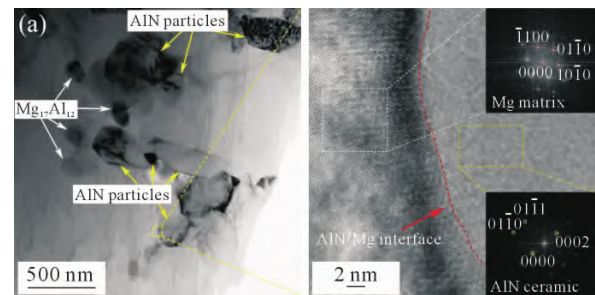


图 8 变形过程中 AlN 颗粒与 Mg 基体的界面结合:
(a) AlN/AZ91 复合材料轧板的 TEM 明场照片,(b) 轧板中 AlN/Mg 界面的 HRTEM 照片以及相应的 SAED 图案^[53]
Fig.8 The interfacial bonding between AlN particles and Mg matrix during deformation: (a) TEM bright field image of rolled AlN/AZ91 composites, (b) HRTEM image of the AlN/Mg interface in the rolled sheets and the corresponding SAED patterns^[53]

积分数,增强体的体积分数越高,载荷传递效应越显著。

细晶强化 在凝固过程中,部分具有特定结构的增强体可以作为基体晶粒的异质形核质点,通过提高形核率而达到细化基体晶粒的目的,如体积分数为 1.11%的 Al₂O₃ 颗粒将纯镁的晶粒尺寸由(60±10) μm 细化到(31±13) μm^[51],体积分数为 1.5%的 AlN 颗粒将 AZ91 合金的晶粒尺寸由(113±10) μm 细化到(50±6) μm^[41]。此外,颗粒增强金属基复合材料进行热机械加工时,常常伴随再结晶的发生。当强化颗粒尺寸较小($V/d > 0.1 \text{ mm}^{-1}$)时,颗粒可钉扎大角晶界;当强化颗粒尺寸较大($V/d < 0.1 \text{ μm}^{-1}$)时,颗粒可促进再结晶形核,使复合材料获得显著细化^[58]。增强体产生的细晶强化效应($\Delta\sigma_{Hall-Petch}$)可通过传统的 Hall-Petch 公式计算^[41]:

$$\Delta\sigma_{Hall-Petch} = k (d_{com}^{-1/2} - d_m^{-1/2}) \quad (5)$$

式中, d_{com} 和 d_m 分别为复合材料与基体的平均晶粒尺寸; k 为与材料晶体类型有关的常数。然而该公式对纳米材料并不适用。因此,在常规的晶粒尺寸范围内,晶粒尺寸越小,屈服强度越高。

4.2 镁基复合材料的强度调控

(1)增强体体积分数 根据镁基复合材料的强化机理可知,镁基复合材料的强度随增强体体积分数的增加而增加。表 6 列举了几种不同含量增强体下镁基复合材料的屈服强度^[3,59-61]。可以看出,Y₂O₃、AlN 和 Al₂O₃ 颗粒强化的镁基复合材料以及 SiC 颗粒强化的 AZ91 基复合材料的屈服强度随增强体体积分数和质量分数的增加而显著提高。而在碳纳米管强化的 AZ91 基复合材料中,当 CNTs 的含量达到 3%(质量分数)时,CNTs/AZ91 复合材料具有最优的屈服强度,继续增加 CNTs 的含量,复合材料的屈

表 6 镁基复合材料屈服强度与增强体含量的关系^[3,59-61]
Tab.6 The relationship between the yield strength and the content of reinforcements in magnesium matrix composites^[3,59-61]

Materials	The content of reinforcements	$\sigma_{0.2}$ /MPa
Y ₂ O ₃ /Mg	0	96±6
	1%(volume fraction)	151±5
	2%(volume fraction)	162±10
	0.2%(volume fraction)	102±6
	0.4%(volume fraction)	120±1
AlN/Mg	0.8%(volume fraction)	129±5
	0	168±5
	1%(mass fraction)	173±4
	2%(mass fraction)	197±4.5
	3%(mass fraction)	250±3.8
CNTs/AZ91	4%(mass fraction)	187±3.5
	5%(mass fraction)	154±4.4
	0	75
	5%(volume fraction)	110
	10%(volume fraction)	120
SiC/AZ91	15%(volume fraction)	145
	20%(volume fraction)	169
	0.5%(mass fraction)	169
	1.5%(mass fraction)	191
	2.5%(mass fraction)	194

服强度逐渐降低，这主要是由于 CNTs 的团聚而导致。因此，控制合理的增强体体积分数是获得理想微观组织和力学性能的关键。

(2)增强体尺寸 基于镁基复合材料的制备技术和强韧化机理,如上文所述,近些年的研究发现,微米尺度的增强体在提高镁合金强度的同时伴随着塑性的降低,而纳米尺度的增强体虽然能够同时提高强度和塑性,但外加纳米颗粒在熔体中由于难以均匀分布且易污染等因素易导致复合材料出现致密度差、性能不稳定、工艺复杂、制备成本高等问题,尤其是强度和塑性的实际提高效果并不显著。虽然国内外对纳米颗粒增强镁基复合材料已经有不少研究成果,包括制备方法、力学性能等方面,但更多停留在对外加纳米颗粒强化的镁基复合材料的研究上。同时,虽然纳米颗粒增强体比微米颗粒增强体更有效地提高了镁合金基体的强度和塑性,但需要利用超声波、热挤压等后续技术促使纳米颗粒在基体合金中均匀分布。而且,纳米颗粒的制备、保存、添加、后续的搅拌、与熔体的润湿等每一个环节几乎都会遇到一定的困难并导致制备成本升高,组织缺陷且难以有效控制,从而使强度和塑性提高的空间有限,这也是外加纳米颗粒强化镁基复合材料一直发展缓慢的重要原因。

然而,如果设法让纳米颗粒增强体直接从镁合金基体中形成,即原位生成纳米颗粒增强体,则会彻底克服上述困难,且极大地简化工艺,降低生产成本。研究表明,1%(体积分数) 200 nm SiC 颗粒增强 AZ91 基复合材料的屈服强度为 275.3 MPa,1%(体积分数) 200 nm+9%(体积分数)10 μm SiC 颗粒增强 AZ91 基复合材料的屈服强度为 328.8 MPa,而 10%(体积分数)10 μm SiC 颗粒增强 AZ91 基复合材料的屈服强度仅为 283.1 MPa^[3]。此外,在相同条件下,体积分数为 1%、尺寸为 50 nm 的 SiC 颗粒产生的强化效果远高于体积分数为 10%、尺寸为 25 mm 的 SiC 颗粒产生的强化效果^[62]。因此,增强体尺寸的降低能够大幅提高镁基复合材料的屈服强度。Hassan 等^[60]利用“外加法”制备出了体积分数相同,但尺度不同的 Al₂O₃ 颗粒增强的镁基复合材料,其力学性能如表 7 所示。从表中可以看出,在增强体体积分数相同的情况下,纳米 Al₂O₃ 颗粒的强化效果远不如微米 Al₂O₃ 颗粒。因此,纳米增强体虽具有显著的强化效果,但使其均匀分布是提高镁基复合材料力学性能的关键。

表7 不同Al₂O₃颗粒尺寸增强的镁基复合材料的力学性能^[60]

Tab.7 Mechanical properties of different sizes of Al ₂ O ₃ particulates reinforced magnesium matrix composites ^[60]			
Materials	The volume fraction of reinforcements/%	The size of reinforcements	$\sigma_{0.2}$ /MPa
Al ₂ O ₃ /Mg	1.1	50 nm	175±3
		1 μm	209±1

(3)增强体与基体的界面结合 对于镁基复合材料而言,增强体与基体形成的界面是它与镁合金的主要区别。在力学性能强化方面,界面主要起到传递载荷、诱导裂纹偏转以及对位错运动的阻碍、湮灭和吸收等作用。同时,界面特性也决定了材料的失效模式和功能特性。因此,只有提高增强体与金属基体的界面结合力,才能有效提高复合材料的界面载荷传递效率。此外,通过界面对位错等结构缺陷的吸收和抑制作用,可实现复合材料拥有高强度的同时兼备良好的韧性。同时,增强体与基体的界面结构特征也直接影响着镁基复合材料的载荷传递、导电、导热、导磁等物理和力学性能。因此,界面结构一直是镁基复合材料力学性能和物理性能研究的重点。

然而,界面稳定性是影响镁基复合材料增强体与基体界面结合的主要因素。镁基复合材料中的界面稳定性主要来源于 2 个方面:首先是增强体表面质量。传统制备技术容易使增强体表面吸附杂质和氧化,杂质与氧化膜可作为新相依附在界面上影响

界面的结合强度。Wu 等^[63]发现外加 SiC 纤维由于其表面吸附的氧能与 Mg 基体发生化学反应,在 SiC/Mg 界面处形成 MgO 相,导致界面结合强度的降低;其次是镁基体与增强体发生界面化学反应。研究发现 SiC 颗粒和 Al₂O₃ 纤维强化 AZ91 合金时都会发生界面化学反应,在界面处形成脆性相,弱化了增强体与 Mg 的界面结合强度,导致力学性能降低。表 8 中列举了常见的易与镁基体发生界面反应的增强体以及形成的不利于提高界面结合强度的反应产物^[64]。因此,为了提高增强体与基体的界面结合强度,在制备镁基复合材料的过程中应当选择合适的增强体或者通过控制反应条件,抑制或者减少界面反应的发生。

表8 镁基复合材料及其相应的界面反应产物^[64]

Tab.8 Magnesium matrix composites and the corresponding interfacial reaction products^[64]

Matrix	Reinforcements	Interfacial reaction products
Mg	SiC	Mg ₂ Si
Mg	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
Mg-Li	SiC	Mg ₂ Si, Li ₂ C ₂
AZ91	Al ₂ O ₃	MgO
AZ91	SiC	Mg ₂ Si

(4)增强体分布 增强体分布是影响镁基复合材料强度的另一重要因素,尤其是纳米尺度的增强体,由于其表面能大,极易团聚。随着金属基复合材料制备技术以及纳米材料的快速发展,机械搅拌、电磁搅拌、气体搅拌、超声波振动以及后续的固态热变形等工艺技术相继被用于提高增强体在基体合金中的均匀分布,虽然取得一定效果,使镁基复合材料的强度有了很大提升,但制备技术以及工艺措施仍不够完善,增强体均匀分布仍是需要解决的一大难题。Hassan 等^[51]研究表明通过粉末冶金法和热挤压变形制备的 Al₂O₃/Mg 复合材料中当纳米 Al₂O₃ 颗粒的体积分数由 0.66%增加到 1.11%时团聚严重,复合材料的屈服强度和抗拉强度仅由(191±2) MPa 和 (247±2) MPa 增加到(194±5) MPa 和(250±3) MPa,而断裂伸长率也由(8.8±1.6)%降低为(6.9±1.0)%。为此,增强体的原位自生技术在镁基复合材料中得到了充分应用和发展,这为增强体的均匀分布提供了有效途径。本文作者研究团队利用气泡反应法制备出了纳米 AlN 增强颗粒分布均匀且与基体界面结合良好的原位 AlN/Mg-9Al 复合材料和原位 AlN/AZ91 复合材料,其 σ_b 和 ε 分别为 200~230 MPa、16%~47% 和(240±10) MPa、(20±3)%,实现了 Mg-9Al 合金与 AZ91 合金强度与塑性的同时显著提高^[41]。这主要是由于增强体在镁合金基体中原位生成,仅需要促使

原位反应彻底进行,即可实现增强体的均匀分布,而且也解决了增强体由于外加而易受污染的影响,同时也能够生成细小尺寸甚至纳米尺度的增强体。另外,原位生成的增强体是热力学稳定相,能够有效避免界面反应的发生,从而提高了增强体与基体的结合强度,能够有效进行载荷传递和阻碍位错运动,显著提高镁合金基体的强度和塑性。

4.3 镁基复合材料的塑性调控

由于受晶界阻力,多晶材料的塑性变形具有不对称性,导致每个晶粒的变形都受其周围晶粒的影响和约束,不能实现独立自由地变形。而在金属基复合材料中,增强体不仅能够增加晶界运动的阻力,另外由于增强体通常为硬质相,变形困难,还会与基体晶粒产生不同的变形程度。增强体在传递载荷的同时,也会与基体微观组织发生交互作用,促使基体中的晶界及晶界两侧的晶粒取向发生改变,协调相邻晶粒变形,从而产生多系滑移。而变形量的增加还能够促进多系滑移强化和晶界强化,提高复合材料的变形抗力。因此塑性变形可以提高金属基复合材料的强度,但这对金属基复合材料的塑性变形能力提出了更高要求,尤其对于塑性普遍较低的镁基复合材料尤为重要。

金属镁属于密排六方结构(hexagonal close-packed structure, HCP),滑移系分为基面滑移、柱面滑移和锥面滑移。在室温下,柱面滑移系和锥面滑移系开动的临界分切应力(critical resolved shear stress, CRSS)分别为 10~45 MPa 和 35~80 MPa,远高于基面滑移系启动的 CRSS(0.5 MPa)^[65-66],因此室温下只有基面滑移系可以启动。按照 Von-Mises 准则,材料要进行均匀塑性变形至少需要 5 个独立的滑移系^[67],而基面滑移只能提供两个独立的滑移系,从而导致镁合金及其复合材料塑性差。

孪生(twinning)作为塑性变形的另一重要方式,在镁合金低温变形中普遍出现,主要是由于孪生开动的 CRSS(拉伸孪晶为 2~5 MPa)低于柱面滑移系及锥面滑移系开动的 CRSS。因此,镁在室温变形过程中基面滑移系最先开动,当基面滑移受阻引起局部应力集中时,拉伸孪生被激活^[68]。然而,孪生产生的形变较小,如体积分数为 1.5%的孪晶只能诱导 0.1%的塑性变形^[69],但孪生能够调整晶体位向(孪晶面两侧晶体形成镜面对称),进一步激发滑移发生,使滑移与孪生交替进行,从而获得较大塑性变形。此外,孪生与裂纹的形成是一个相互竞争的过程,通过形成孪晶能够释放局部应力,减少裂纹的形核,反之孪晶能够钝化裂纹尖端,阻碍裂纹的扩展,从而提高

塑性^[70]。因此,可以通过增强体与基体微观组织的交互作用,调控基体材料发生孪生变形,从而达到提高镁基复合材料塑性的目的。然而,目前关于颗粒与孪生行为的研究更多地集中于析出相与孪生行为的相互作用,对镁基复合材料中增强体与孪生的相互作用机理仍然缺乏足够的认识。而本文作者研究团队发现原位 AlN 增强颗粒在室温变形过程中能够阻碍孪生位错的运动,其导致的局部应力增加可作为基体材料孪生形核的驱动力,进而导致变形过程中孪生数目与类型的增加^[71],这为镁基复合材料的塑性调控提供了新的思路。另外,扭折变形也是镁合金位错滑移受阻,为适应外力作用而产生的一种不均匀变形方式,常以扭折带的形式出现在变形组织中。扭折变形不仅能够促使应力松弛而协调变形,也能够改变晶粒取向而促进和激发变形。

然而,相比于孪生、扭折等变形,非基面滑移系的启动对提高镁基复合材料的塑性更加有效。需要指出的是,虽然柱面 $\{10\bar{1}0\}<11\bar{2}0>$ 滑移系的激活也能增加滑移系数量,但其滑移方向与基面滑移系相同,都为 $<11\bar{2}0>$ 方向,都不能协调晶体沿 c 轴的变形,因此对塑性的贡献有限。由此可见,改善镁基复合材料塑性的有效途径是激活锥面 $<c+a>$ 滑移系。此时,不仅 Von-Mises 准则要求的独立滑移系数目能够得到满足,而且晶体 c 轴的应变也能够得到有效的协调。研究发现通过调控晶粒尺寸及织构类型难以激活锥面 $<c+a>$ 位错^[70],而少量 Li、Y 元素的添加能显著增加锥面滑移的活性,从而促使室温下 Mg-Li 和 Mg-Y 合金的塑性提高^[72-73]。本文作者研究团队发现 AlN 增强体的原位形成促使锥面 $<c+a>$ 位错在室温拉伸过程中被激活,赋予 AlN/AZ91 复合材料挤压棒材(28±2)%的室温塑性^[52]。Koike 等^[65]发现 AZ31B 合金经 ECAE 挤压变形及高温热处理后,非基面滑移系的开动使其室温断裂伸长率可达到 47%。因此,锥面 $<c+a>$ 位错的激活能极大地提高镁基复合材料的塑性。

此外,增强体与基体的界面结合是影响镁基复合材料室温塑性的另一个重要因素。Chen 等^[74]发现在利用反应自发浸渗法制备 $Mg_2B_2O_5$ 晶须增强 AZ91 基复合材料的过程中, Mg_2Si 脆性相在 $Mg_2B_2O_5/Mg$ 的界面上形成;同时,在复合材料熔体浸渗过程中, $Mg_2B_2O_5$ 晶须与 AZ91 合金熔体发生界面反应,形成包含 MgO 和 MgB_2 脆性相两层界面反应层,因而显著降低了 $Mg_2B_2O_5$ 晶须与 Mg 基体的界面结合强度,致使基体合金的塑性由 7.3%下降为 0.98%。

增强体与基体的界面对镁基复合材料塑性的影响主要体现在界面的阻断效应上。阻断效应指的是基体和增强体之间结合良好的界面能够有效阻止裂纹扩展、减缓应力集中。因此增强体与基体结合良好的界面不仅能提高镁基复合材料的强度,更能保证镁基复合材料拥有较高的塑性。在镁基复合材料室温拉伸过程中,与基体界面结合薄弱的增强体扮演着裂纹源的角色,促使裂纹首先在增强体与基体的界面处形核,加速镁基复合材料的断裂,导致增强体对孪生以及位错滑移的促进作用无法体现。因此增强体与基体良好的界面结合是镁基复合材料高塑性的前提。

总之,设计合适的镁基复合材料体系以及采用先进的制备技术,使增强体与基体有一个良好的界面结合是提高镁基复合材料室温塑性的前提;其次,明确增强体与基体中位错、界面、析出相等微观组织特征之间的交互作用,才能使增强体有效促进基体的孪生和启动非基面滑移系等其他变形方式,实现镁基复合材料塑性变形能力的提高。

5 结语

由于镁合金在节能降耗、保护环境方面的重要作用,近十多年来,镁基材料的研究得到了快速发展,也取得了丰硕的成果。在航空航天、交通运输、便携装备等领域已经得到了大量应用和广泛重视。然而,随着高新技术领域的快速发展,传统工艺强化的镁合金及其复合材料的性能已经无法满足产品设计和使用要求,而通过结构优化设计来提高组件强度的空间也已经很小。要使镁合金的性能从根本上得到大幅度提高,研究和开发新型高强高塑性镁基复合材料已成为切实可行的途径。

针对目前的研究现状,今后新型高强高塑性镁基复合材料的研发应注重以下几个方面的工作:

(1)开发新的原位反应体系。外加制备技术依然是目前镁基复合材料制备过程中采用最多的方法,其导致的增强体与基体界面结合薄弱(界面反应)以及增强体难以均匀分布等问题,不利于镁基复合材料综合力学性能的提升。增强体的原位自生技术能够有效避免上述问题,实现基体材料强塑性的有效改善,然而,由于原位反应体系有限,原位镁基复合材料的发展一直受限,这也是高强高塑性镁基复合材料的发展缓慢的重要原因。

(2)加大纳米镁基复合材料的研究力度。跟微米以及亚微米颗粒增强的镁基复合材料相比,纳米增强颗粒能够同时改善基体材料的强度和塑性,有望

实现高强塑性镁基复合材料的制备。但纳米颗粒具有很高的化学活性,表现出强烈的表面效应,容易团聚和吸附杂质,因此纳米镁基复合材料的制备应优先选用原位自生技术。

(3)加强镁基复合材料强韧化机理的研究。基体材料是镁基复合材料塑性变形的载体,其室温变形模式主要为孪生与基面位错滑移,因此提高镁基复合材料室温塑性的有效途径为促进孪晶形核和启动非基面滑移系。而目前关于增强体与孪生以及非基面位错的相互作用机理仍不清楚,难以指导高强塑性镁基复合材料的设计和制备。

参考文献:

- [1] XU T C, YANG Y, PENG X D, et al. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, 7(3): 536-544.
- [2] YANG C L, ZHANG B, ZHAO D C, et al. In-situ synthesis of AlN/Mg-Al composites with high strength and high ductility[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 627-632.
- [3] DENG K K, WANG C J, NIE K B, et al. Recent research on the deformation behavior of particle reinforced magnesium matrix composites: A review [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2019, 32: 413-425.
- [4] CHEN L Y, XU J Q, CHOI H S, et al. Processing and properties of magnesium containing a dense uniform dispersion of nanoparticles [J]. *Nature*, 2015, 528: 539-543.
- [5] YANG C L, ZHANG B, ZHAO D C, et al. Microstructure and mechanical properties of AlN particles in situ reinforced Mg matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 674: 158-163.
- [6] 张贤. 镁基复合材料的分类与研究进展 [J]. *热加工工艺*, 2015, 44(24): 37-39.
ZHANG X. Classification and research progress of magnesium-matrix composite[J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44(24): 37-39.
- [7] XIANG S L, GUPTA M, WANG X J, et al. Enhanced overall strength and ductility of magnesium matrix composites by low content of graphene nanoplatelets[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100: 183-193.
- [8] SUN Y X, ZHANG B, YANG C L, et al. Microstructure and mechanical properties of caliber rolled AlN/AZ91 composite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 853: 143779.
- [9] SUN Y X, YANG C L, ZHANG B, et al. The aging behavior, microstructure and mechanical properties of AlN/AZ91 composite [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.01.009>.
- [10] DIERINGA H, KATSAROU L, BUZOLIN R, et al. Ultrasound assisted casting of an AM60 based metal matrix nanocomposite, its properties, and recyclability[J]. *Metals*, 2017, 7(10): 388.
- [11] TORABI PARIZI M, EBRAHIMI G R, EZATPOUR H R. Effect of graphene nanoplatelets content on the microstructural and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 742: 373-389.
- [12] DING C, HU X S, SHI H L, et al. Development and strengthening mechanisms of a hybrid CNTs@SiCp/Mg-6Zn composite fabricated by a novel method[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(4): 1363-1372.
- [13] ZHANG X, DENG K K, LI W J, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Ca alloy influenced by SiCp size[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 647: 15-27.
- [14] LI W J, DENG K K, ZHANG X, et al. Microstructures, tensile properties and work hardening behavior of SiCp/Mg-Zn-Ca composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 2215-2223.
- [15] CAPEL H, HARRIS S J, SCHULZ P, et al. Correlation between manufacturing conditions and properties of carbon fiber reinforced Mg[J]. *Material Science and Technology*, 2000, 16(7-8): 765-768.
- [16] ZHENG M Y, WU K, YAO C K, et al. Interfacial bond between SiCw and Mg in squeeze cast SiCw/Mg composites[J]. *Materials Letters*, 1999, 41(2): 57-62.
- [17] IBRAHIM I A, MOHAMED F A, LAVERNIA E J. Particulate reinforced metal matrix composites-a review[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26: 1137-1156.
- [18] LI N, ZHANG Q Q, NIU L Y, et al. Microstructure, properties and application of YAl₃ intermetallic compound as particle reinforcements[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 617: 139-145.
- [19] SANKARANARAYANAN S, HEMANTH SHANKAR V, JAYALAKSHMI S, et al. Development of high performance magnesium composites using Ni₅₀Ti₅₀ metallic glass reinforcement and microwave sintering approach[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 627: 192-199.
- [20] JAYALAKSHMI S, SAHU S, SANKARANARAYANAN S, et al. Development of novel Mg-Ni₆₀Nb₄₀ amorphous particle reinforced composites with enhanced hardness and compressive response[J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 849-855.
- [21] 李仲杰, 姬长波, 于化顺, 等. 镁基复合材料中常用颗粒增强相的研究现状[J]. *精密成形工程*, 2017, 9(5): 104-109.
LI Z J, JI C B, YU H S, et al. The research status of reinforced particle in magnesium matrix composites[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2017, 9(5): 104-109.
- [22] 涂腾, 陈先华. 高模量镁基材料的研究现状及展望[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(7): 284-295.
TU T, CHEN X H. Research status and prospect of high-modulus magnesium matrix materials[J]. *Materials China*, 2018, 37(7): 284-295.
- [23] TJONG S C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2013, 74(10): 281-350.
- [24] 袁秋红, 曾效舒, 刘勇, 等. 碳纳米管增强镁基复合材料弹性模量的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(1): 86-97.
YUAN Q H, ZENG X S, LIU Y, et al. Research progress of elastic modulus of magnesium matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25

- (1): 86-97.
- [25] ZHOU M Y, REN L B, FAN L L, et al. Achieving ultra-high strength and good ductility in AZ61 alloy composites containing hybrid micron SiC and carbon nanotubes reinforcements[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 768: 138447.
- [26] SHEN M Y, WANG X J, ZHANG M F, et al. Significantly improved strength and ductility in bimodal-size grained microstructural magnesium matrix composites reinforced by bimodal sized SiCp over traditional magnesium matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 118: 85-93.
- [27] SUN X F, WANG C J, DENG K K, et al. High strength SiCp/AZ91 composite assisted by dynamic precipitated $Mg_{17}Al_{12}$ phase [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 328-335.
- [28] DENG K K, WU K, WU Y W, et al. Effect of submicron size SiC particulates on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504(2): 542-547.
- [29] CAO G, CHOI H, OPORTUS J, et al. Study on tensile properties and microstructure of cast AZ91D/AlN nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 494(1-2): 127-131.
- [30] 周亚军, 刘建秀. 镁基复合材料的制备技术研究进展[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(20): 79-82.
- ZHOU Y J, LIU J X. Research progress of fabrication methods for magnesium matrix composite[J]. *Hot Working Technology*, 2011, 40(20): 79-82.
- [31] LI J G, WANG F F, WENG W, et al. Characteristic and mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with $Mg_2B_2O_5$ and B₄Cp[J]. *Materials & Design*, 2012, 37: 533-536.
- [32] CHEN J, BAO C G, WANG Y, et al. Microstructure and lattice parameters of AlN particle-reinforced magnesium matrix composites fabricated by powder metallurgy[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28: 1354-1363.
- [33] NIE K B, WANG X J, DENG K K, et al. Magnesium matrix composite reinforced by nanoparticles-a review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(1): 57-77.
- [34] 孙志强, 张荻, 丁剑, 等. 原位增强镁基复合材料研究进展与原位反应体系热力学[J]. *材料科学与工程*, 2002, 20(4): 579-584, 559.
- SUN Z Q, ZHANG D, DING J, et al. Research development of in situ magnesium matrix composites and the in situ reaction thermodynamics of the reaction systems[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2002, 20(4): 579-584, 559.
- [35] JIANG Q C, LI X L, WANG H Y. Fabrication of TiC particulate reinforced magnesium matrix composites [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(6): 713-717.
- [36] LU L, THONG K K, GUPTA M. Mg-based composite reinforced by Mg_2Si [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(5): 627-632.
- [37] XIAO P, GAO Y M, YANG C C, et al. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanisms of Mg matrix composites reinforced with in situ nanosized TiB_2 particles[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 710: 251-259.
- [38] BEDOLLA E, LEMUS-RUIZ J, CONTRERAS A. Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AlN composites[J]. *Materials & Design*, 2012, 38: 91-98.
- [39] ZHANG X Q, LIAO L H, MA N H, et al. Mechanical properties and damping capacity of magnesium matrix composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(11): 2011-2016.
- [40] YE H Z, LIU X Y, LUAN B. In situ synthesis of AlN in Mg-Al alloys by liquid nitridation[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 166(1): 79-85.
- [41] ZHANG B, YANG C L, ZHAO D C, et al. Microstructure characteristics and enhanced tensile properties of in-situ AlN/AZ91 composites prepared by liquid nitriding method[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 725: 207-214.
- [42] WANG X J, NIE K B, SA X J, et al. Microstructure and mechanical properties of SiCp/Mg-Zn-Ca composites fabricated by stir casting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 534: 60-67.
- [43] NIE K B, WANG X J, WU K, et al. Development of SiCp/AZ91 magnesium matrix nanocomposites using ultrasonic vibration[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 540: 123-129.
- [44] NIE K B, WANG X J, XU L, et al. Influence of extrusion temperature and process parameter on microstructures and tensile properties of a particulate reinforced magnesium matrix nanocomposite [J]. *Materials & Design*, 2012, 36: 199-205.
- [45] DENG K K, SHI J Y, WANG C J, et al. Microstructure and strengthening mechanism of bimodal size particle reinforced magnesium matrix composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(8): 1280-1284.
- [46] GUO Y C, NIE K B, KANG X K, et al. Achieving high strength magnesium matrix nanocomposite through synergistical effect of external hybrid (SiC+TiC) nanoparticles and dynamic precipitated phase[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 847-856.
- [47] CHEN J, BAO C G, CHEN F L. Evolutions of microstructure and mechanical properties for Mg-Al/AlN composites under hot extrusion[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 667: 426-434.
- [48] SHEN M J, ZHANG M F, YING W F. Processing, microstructure and mechanical properties of bimodal size SiCp reinforced AZ31B magnesium matrix composites [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2015, 3(2): 162-167.
- [49] SHEN M J, WANG X J, YING T, et al. Characteristics and mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with micro/submicron/nano SiC particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 831-840.
- [50] XU S W, OH-ISHI K, KAMADO S, et al. High-strength extruded Mg-Al-Ca-Mn alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(3): 269-272.
- [51] Hassan S F, GUPTA M. Development of high performance magnesium nano-composites using nano- Al_2O_3 as reinforcement[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 392(1-2): 163-168.
- [52] ZHANG B, YANG C L, LI H X, et al. Achieving high strength-ductility combination and negligible yield asymmetry in extruded AlN/AZ91 composite rods[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 773: 138842.
- [53] ZHANG B, YANG C L, SUN Y X, et al. The microstructure, mechanical properties and tensile deformation mechanism of rolled

- AlN/AZ91 composite sheets[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 763: 138118.
- [54] ZHANG D L, WEN H M, ARUL KUMAR M, et al. Yield symmetry and reduced strength differential in Mg-2.5Y alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 120: 75-85.
- [55] SASAKI T T, YAMAMOTO K, HONMA T, et al. A high strength Mg-Sn-Zn-Al alloy extruded at low temperature[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(10): 1111-1114.
- [56] 权高峰, 柴东朗, 宋余九, 等. 非连续体增强金属基复合材料的物理增强机制研究[J]. *西安交通大学学报*, 1994, 28(2): 49-54.
- QUAN G F, CHAI D L, SONG Y J, et al. An investigation on physical strengthening mechanisms in discontinuously reinforced metal matrix composites[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 1994, 28(2): 49-54.
- [57] NIE J F. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(8): 1009-1015.
- [58] 陈剑锋, 武高辉, 孙东立, 等. 金属基复合材料的强化机制[J]. *航空材料学报*, 2002, 22(2): 49-53.
- CHEN J F, WU G H, SUN D L, et al. Strengthening mechanisms of metal matrix composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2002, 22(2): 49-53.
- [59] SEETHARAMAN S, HABIBI M K, JAYALAKSHMI S, et al. Nano-AlN particle reinforced Mg composites: Microstructural and mechanical properties [J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 31(9): 1122-1130.
- [60] HASSAN S F, GUPTA M. Effect of particulate size of Al_2O_3 reinforcement on microstructure and mechanical behavior of solidification processed elemental Mg[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419(1-2): 84-90.
- [61] YUAN Q H, ZENG X S, LIU Y, et al. Microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy reinforced by carbon nanotubes coated with MgO[J]. *Carbon*, 2016, 96: 843-855.
- [62] GUPTA M, WONG W L E. Magnesium-based nano-composites: Lightweight materials of the future[J]. *Materials Characterization*, 2015, 105: 30-46.
- [63] WU K, ZHENG M Y, ZHAO M, et al. Interfacial reaction in squeeze cast squeeze cast SiCw/AZ91 magnesium alloy composite [J]. *Scripta Materialia*, 1996, 35(4): 529-534.
- [64] SURAPPA M K. Microstructure evolution during solidification of DRMMCs (Discontinuously reinforced metal matrix composites): State of art[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 63(1-3): 325-333.
- [65] KOIKE J, KOBAYASHI T, MUKAI T, et al. The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(7): 2055-2065.
- [66] KELLEY E, HOSFORD W. Plane-strain compression of magnesium and magnesium alloy crystals[J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1968, 242: 5-13.
- [67] AGNEW S R, DUYGULU Ö. Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B[J]. *International Journal of Plasticity*, 2005, 21(6): 1161-1193.
- [68] BARNETT M R. Twinning and the ductility of magnesium alloys: part I: "tension" twins[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 464(1-2): 1-7.
- [69] ROBSON J D, BARNETT M R. The effect of precipitates on twinning in magnesium alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(4): 1800460.
- [70] HONG S G, PARK S H, LEE C S. Role of twinning characteristics in the deformation behavior of a polycrystalline magnesium alloy [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(18): 5873-5885.
- [71] ZHANG B, YANG C L, SUN Y X, et al. Effects of AlN reinforcement particles on the twinning nucleation and growth in AZ91 alloy[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 24: 101023.
- [72] AGNEW S R, HORTON J A, YOO M H. Transmission electron microscopy investigation of $\langle c+a \rangle$ dislocations in Mg and a-solid solution Mg-Li alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2002, 33: 851-858.
- [73] SANDLÖBES S, FRIÁK M, NEUGEBAUER J, et al. Basal and non-basal dislocation slip in Mg-Y[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 576: 61-68.
- [74] CHEN S H, JIN P P, SCHUMACHER G, et al. Microstructure and interface characterization of a cast $Mg_2B_2O_5$ whisker reinforced AZ91D magnesium alloy composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(1): 123-129.