

非晶复合材料的半固态成形技术研究动向

杨湘杰^{1,2}, 张树国^{1,2,3}, 郭洪民^{2,4}, 刘旭波^{1,2}

(1. 南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031; 2. 江西省高性能精确成形重点实验室, 南昌 330031;

3. 南昌航空大学 工程训练中心, 南昌 330063; 4. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

摘要: 综述了国内外非晶复合材料的制备与成形方法, 特别对内生块体非晶复合材料的制备和成形技术的现状进行了分析, 对内生块体增塑非晶复合材料半固体成形技术的研究动向进行了详细的介绍。最后, 对内生块体非晶复合材料的半固体流变铸造成形技术进行了详细的论述和展望。

关键词: 非晶; 内生块体; 半固态; 研究动向

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2014.05.002

中图分类号: TG249.2⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2014)05-0009-04

Study on Semi-solid Forming Technology Trend of Amorphous Composite Material

YANG Xiang-jie^{1,2}, ZHANG Shu-guo^{1,2,3}, GUO Hong-min^{2,4}, LIU Xu-bo^{1,2}

(1. School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Key Lab of Near Net Forming in Jiangxi Province, Nanchang 330031, China;

3. Engineering Training Center, Nanchang Hongkong University, Nanchang 330063, China;

4. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University Nanchang 330031, China)

ABSTRACT: Amorphous composites fabrication and forming methods were reviewed, in particular, the current situation of preparation and forming technology of endogenous block amorphous composite material was analyzed, and the research trends in endogenous block plasticized amorphous composite semi-solid forming technology were described in detail. The semi-solid rheological casting forming technology for endogenous block amorphous composite was discussed and reviewed in detail.

KEY WORDS: amorphous; endogenous block; semi-solid; research trends

1960年, 美国的 Duwez 首次采用快速凝固的方法获得了 $\text{Au}_{70}\text{Si}_{30}$ 非晶态合金, 从此科学家们对非晶态合金材料(金属玻璃)的研究不断深入。到了20世纪90年代, 经过不断地研究和发展, 人们在非晶合金制备方面取得了突破性的成果, 相继开发了如

Fe, Co, Zr, Ni, Mg, Pd, Ti, Cu, Nd, La 等非晶合金系列材料, 其尺寸达到毫米级, 称之为块状金属玻璃, 具备了工程应用的价值。块体非晶材料因具有独特的结构和优异的性能, 在机械、电子、化工、运动器材乃至国防军事行业中, 显示出了广泛的应用前

收稿日期: 2014-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(51261019, 11364031); 江西省自然科学基金(2012BAB206022)

作者简介: 杨湘杰(1960—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为金属半固态成形, 承担国家自然科学基金项目、江西省自然科学基金项目、江西省工业攻关项目等国家、省部级以及企业合作项目20余项, 发表学术论文70余篇。

景^[1]。块体非晶材料的强度基本接近于理论强度,但高度局域化的剪切行为,使得绝大部分块体非晶在没有明显室温宏观塑性变形的情况下,以突然失效的方式发生灾难性的断裂,这严重地制约着该类材料作为先进结构材料在工程中的应用^[1-3]。目前提高块体非晶材料室温塑性的主要思路是开发非晶复合材料,即在非晶基体中引入第二相。内生晶体第二相增塑的成形方法从最初的水淬、喷铸-吸铸、电弧熔炼吸铸^[4],发展到了 Bridgman 定向凝固^[5],再到最近的半固态成形^[6],表明了控制晶体第二相的尺寸、形态、分布和界面结构,是提高该类非晶复合材料性能的关键。文中主要对内生块体非晶复合材料的半固态成形技术的研究动向进行介绍。

1 内生晶体增塑非晶复合材料成形方法

目前,内生晶体第二相增塑的非晶基复合材料,都是通过水淬、喷铸-吸铸、电弧熔炼吸铸等方法制得。这些方法属于极端冷却,沿棒状试样直径方向的冷却速率不可控制,使得样品的表层冷却速率高,芯部冷却速率低,从而表层非晶含量高而芯部晶体含量高。近期,乔珺威等人^[5]利用 Bridgman 定向凝固技术,在制备锆基内生晶体第二相增塑非晶体复合材料方面取得了很大成功,有效改善了内生晶体在试样断面的分布,见图1。然而,上述方法均还不

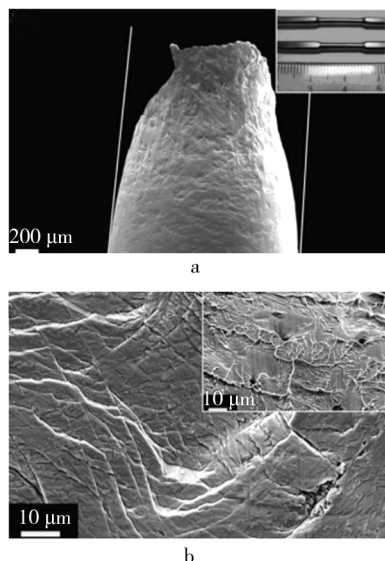


图1 利用 Bridgman 定向凝固技术获得的高塑性和大的缩颈
Fig. 1 High plasticity and tensile necking obtained using Bridgman directional solidification technology

能实现材料制备的工业化,它们只能制备坯锭,不能用于成形复杂零件。

2 内生晶体增塑非晶复合材料的半固态成形研究现状

半固态成形是利用材料从固态向液态或从液态向固态转变过程中,液固两相区的材料具有良好的流变特性而进行的精密成形工艺,包括流变铸造和触变铸造^[7-8]。其中触变铸造是将特定工艺处理的合金坯锭,从固态重熔加热到液固两相区,进行液固两相区等温处理获得半固态金属,将此半固态金属在高压下加工成形。陈光等人^[10]将制备的 $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ 复合材料重新加热到液固两相区进行保温处理,调控复合材料的组织形态和分布,水淬后获得的复合材料的室温压缩屈服强度和断裂塑性应变,分别达到了 1325 MPa 和 12.0%,与未经调控的复合材料相比,分别提高了 13% 和 20%。

W. L. Johnson 等人^[11]采用类似的液固两相区等温处理工艺,对 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 系和 Ti-Zr-V-Cu-Be 系块体非晶复合材料进行了成分和组织调控,系统研究了室温力学性能、变形和断裂行为。以 $Ti_{57.3}Zr_{26.4}V_{9.8}Cu_{4.9}Be_{1.6}$ 为例^[12],晶体第二相体积分数为 60%,密度为 5.03 g/cm^3 ,屈服强度为 1068 MPa,断裂强度为 1098 MPa,屈服应变为 2.1%,总应变为 9.8%,弹性模量为 83.7 GPa,剪切模量为 30.4 GPa,断裂韧性为 $61.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,泊松比为 0.377,体现了高强度、高塑性和优良断裂韧性的完美结合。近期,陈光等人^[13]将液态合金直接冷却到液固两相区,保温一定时间,经快冷将两相组织保留下来,问题是制备效率很低。

根据上述研究成果,液固两相区等温处理可有效改善块体非晶复合材料的综合性能,但上述研究均是以液固两相区等温处理为基础制备块体非晶复合材料,之后再利用特定的加工工艺和技术实现成形^[14],没有充分体现半固态成形的优越性。因此严格地讲,上述研究不属半固态成形范畴。

2009 年 12 月, JOM 报道了 W. L. Johnson 研究组的最新成果^[6],如图 2 所示,该成果标志着半固态成形所用的合金从铝合金、镁合金、钛合金和黑色

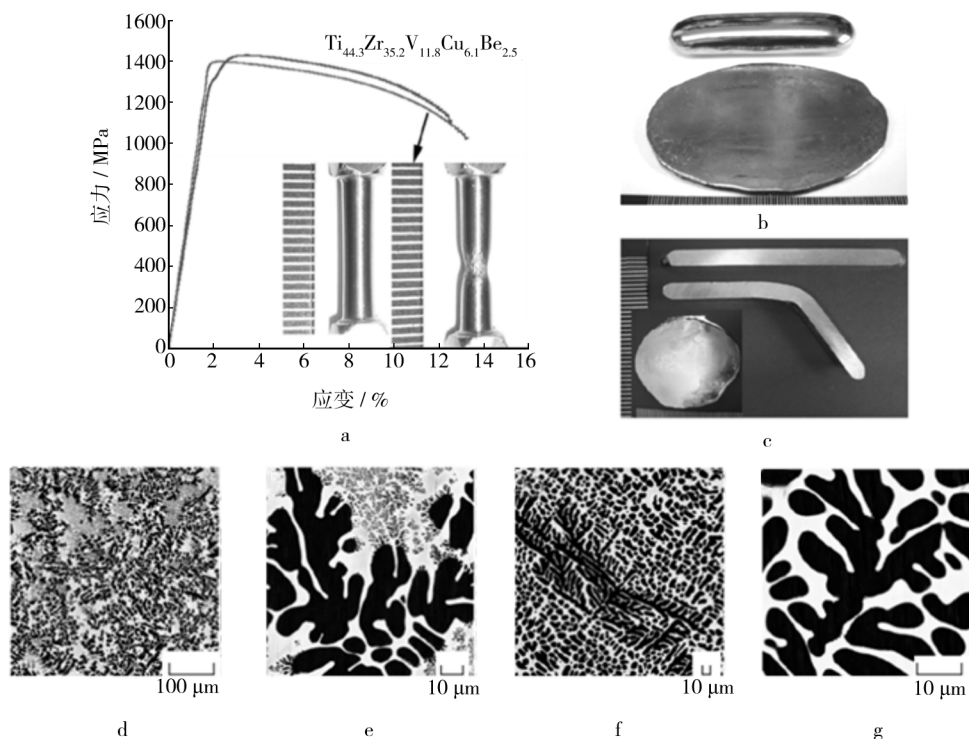


图2 半固体非晶厚板材料($\text{Ti}_{44.3}\text{Zr}_{35.2}\text{V}_{11.8}\text{Cu}_{6.1}\text{Be}_{2.6}$)的机械性能和微观组织

Fig. 2 Mechanical properties and microstructure of chick plates made of semi-solidly processed $\text{Ti}_{44.3}\text{Zr}_{35.2}\text{V}_{11.8}\text{Cu}_{6.1}\text{Be}_{2.6}$ (DV1)

金属等,真正地扩展到了块体非晶材料。该成形过程属于触变铸造,受到预制坯锭质量的限制,前期工作量大,目前仅限于实验室初步研究。

近期,A. Makaya 等人^[15]在解决预制坯锭质量方面进行了探索,采用半固态成形中的冷却斜坡法制备了预制坯锭,如图3所示,但合金凝固时间极短,整个制备过程可控因素少,且由于半固态金属的黏度非常高,在吸铸条件下无法完成充型,仅获得了很小的样品。



图3 冷却斜坡法半固体预制坯锭实验装置

Fig. 3 Photograph of a cooling slope casting experiment device

3 内生晶体增塑非晶复合材料流变成形研究展望

通过引入晶体第二相以形成块体非晶复合材料,是解决非晶材料室温脆性的有效方法,而利用块体非晶复合材料在液固两相区的黏塑流变实现近净成形,是解决块体非晶材料成形的途径。半固态成形非晶复合材料具有独特的优点:液固两相区等温处理可有效控制溶质扩散、液固界面形貌、熔体成分与结构均匀化;成形温度低,可延长成形模具寿命,降低凝固收缩和内应力;具有黏塑性的半固态金属,在高压下具有很强的流动性,有望实现成形复杂零件。

目前,关于非晶材料在过冷液相区和液态区的流变行为的研究,已经取得了卓有成效的成果^[16-19],但非晶复合材料在液固两相区的流变行为尚未进行研究。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、变形的性能,是半固态金属物理特性研究中的一项重要基础内容。弄清和掌

握非晶复合材料在液固两相区内的流变行为,如流变应力、变形特点、应变速率和晶体第二相对流变行为的影响规律,是从本质上把握流变铸造工艺、合理制定工艺参数的关键。

采用流变铸造制备(成形)内生晶体第二相增塑块体非晶复合材料,其工艺流程如图4所示,包括

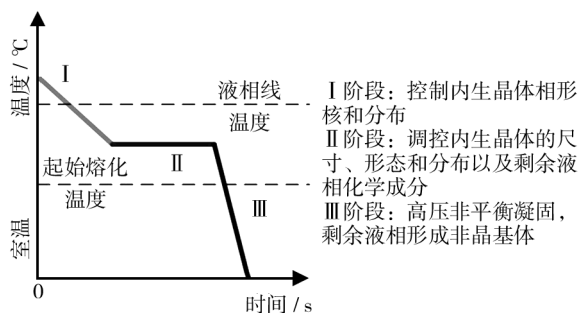


图4 流变铸造工艺流程

Fig. 4 The rheological casting process

较快冷却的第Ⅰ阶段、液固两相区等温处理的第Ⅱ阶段以及高压非平衡凝固的第Ⅲ阶段。通过第Ⅰ阶段和第Ⅱ阶段控制内生晶体相的尺寸、形态和分布以及剩余液相的非晶形成能力,获得具有流变特性的半固态合金;最后通过第Ⅲ阶段使得半固态合金在高压下非平衡凝固,将两相组织结构快速保存下来。流变铸造将非晶复合材料的凝固过程分成3个可控的阶段,并能够实现制备和成形一体化,有望用于成形复杂零件。围绕流变铸造工艺,重点解决流变铸造中,块体非晶复合材料组织结构形成规律和控制原理,奠定块体非晶复合材料半固态流变成形,特别是流变铸造的工艺控制和工业应用的理论基础,将是块体非晶复合材料半固态成形技术的发展方向。

参考文献:

- [1] 惠希东,陈国良.块体非晶合金[M].北京:化学工业出版社,2007.
HUI Xi-dong, CHEN Guo-liang. Bulk Amorphous Alloy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] LIU Y H, WANG G, WANG R J, et al. Super Plastic Bulk Metallic Glasses at Room Temperature[J]. Science, 2007 (315): 1385—1389.
- [3] 胡壮麒,张海峰.块体非晶合金及其复合材料研究进展[J].金属学报,2010,46(11):1391—1421.

HU Zhuang-qi, ZHANG Hai-feng. Recent Progress in the Area of Bulk Amorphous Alloys and Composites[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2010, 46(11): 1391—1421.

- [4] HAYS C C, KIM C P, JONHSON W L. Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in Situ Formed Ductile Phase Dendrite dispersions[J]. Physical Review Letters, 2000(84): 2901—2904.
- [5] QIAO J W, WANG S, ZHANG Y, et al. Large Plasticity Tensile Necking of Zr-based Bulk - metallic-glass-matrix Composites Synthesized by Bridgman Solidification [J]. Applied Physics Letter, 2009(94): 151905.
- [6] HOFMANN D C, KOZACHKOV H, KHALIFA H E, et al. Semi-solid Induction Forging of Metallic Glass Matrix Composites[J]. JOM, 2009, 61(12): 11—17.
- [7] 康永林,毛卫民,胡壮麒.金属材料半固态加工理论与技术[M].北京:科学出版社,2004.
KANG Yong-lin, MAO Wei-min, HU Zhuang-qi. Theory and Technology of Semi Solid Metal Forming Processing [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [8] 毛卫民.半固态金属成形技术[M].北京:机械工业出版社,2004.
MAO Wei-min. Forming Technology of Semi Solid Metal Forming[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2004.
- [9] <http://www.xssc.ac.cn/Web/ListConfs/ConfBrief.asp?rno=1223>.
- [10] SUN G Y, CHEN G, CHEN G L. Comparison of Microstructures and Properties of Zr-based Bulkmetallic Glass Composites with Dendritic and Spherical Bcc Phase Precipitates[J]. Intermetallic, 2007(15): 632—634.
- [11] HOFMANN D C, SUH J Y, WIEST A, et al. Designing Metallic Glass Matrix Composites with High Toughness and Tensile Ductility[J]. Nature, 2008(451): 1085—1089.
- [12] LAUNEY M E, HOFMANN D C, SUH J Y, et al. Fracture Toughness and Crack-resistance Curve Behavior in Metallic Glass-matrix Composites [J]. Applied Physics Letters, 2009(94): Art, 241910.
- [13] CHENG J L, CHEN G, XU F, et al. Correlation of the Microstructure and Mechanical Properties of Zr-based in-situbulk Metallic Glass Matrix Composite Intermetallics, 2010(18): 2425—2430.
- [14] HOFMANN D C, SUH J Y, WIEST A, et al. New Processing Possibilities for Highly Toughened Metallic Glass Matrix Composites with Tensile Ductility[J]. Scripta Materialia, 2008(59): 684—687.

2) 使用不同载荷加载时,蠕变应力指数表现出明显的加载效应,相同材料的蠕变应力指数随保压载荷的增大而减小。

3) 1600 °C 条件下烧结制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的晶粒细小均匀,晶界数多,室温表现出较强的蠕变性能。

参考文献:

- [1] PETRA R, ANDREAS R, HEINZ H. Mechanical Properties of Gas Pressure Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Nanocomposites [J]. Journal of The European Ceramic Society, 2002, 22 (12): 2061—2070.
- [2] BISWAS S K, RILEY M A T, F L. Gas Pressure Sintering of Silicon Nitride—Current Status [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 67 (1-3): 175—179.
- [3] RADWAN M, KASHIWAGI T, MIYAMOTO Y. New Synthesis Route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Ceramics Based on Desert Sand [J]. Journal of The European Ceramic Society, 2003, 23 (13): 2337—2341.
- [4] ZHANG T, WU M Q, ZHANG S R, et al. Local Electric Field Investigation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and Its Electronic Structure, Elastic and Optical Properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509 (5): 1739—1743.
- [5] LUO Jun-ting, LIU Ri-ping. Formation and Vanishment of the Intragranular Microstructure in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{Si}_3\text{N}_4$ Nanocomposites [J]. Science China—Technological Sciences, 2010, 53 (4): 284—286.
- [6] LUO Jun-ting, LIU Ri-ping. Effect of Additives on the Sintering of Amorphous Nano-sized Silicon Nitride Powders [J]. Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition, 2009, 24 (4): 537—539.
- [7] LUO Jun-ting, ZHAO Zhi-yong, SHEN Jiang-long, et al. Elastic-plastic Analysis of Ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites by Nano indentation and Finite Element Simulation [J]. Ceramics International, 2014, 40 (5): 7073—7080.
- [8] OLIVE W C, PHARR G M. An Improved Technique Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7 (6): 1564—1583.
- [9] POISL W H, OLIVER W C, FABES B D. The Relationship between Indentation and Uniaxial Creep in Amorphous Selenium [J]. Materials Research Society, 1995, 10 (8): 2024—2032.
- [10] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展和应 [J]. 力学进展, 2002 (3): 349—364.
- [11] 姬峰, 薛松柏, 刘霜, 等. 纳米压痕法测量铝钎料的室温蠕变应力指数 [J]. 焊接学报, 2013, 34 (2): 75—78.
- [12] 高阳, 文胜平, 王晓慧, 等. 纳米压痕法测试压痕蠕变的应用研究 [J]. 航空材料学报, 2006, 26 (3): 148—151.
- [13] MAHMUDI R, GERANMAYEH A R, KHANBAREH H, et al. Indentation Creep of Lead-free Sn-9Zn and Sn-8Zn-3Bi Solder Alloys [J]. Materials and Design, 2009, 30 (3): 574—580.
- [14] LI W B, HENSHALL J L, HOOPER R M, et al. The Mechanism of Indentation Creep [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39 (12): 3099—3110.
- [15] 谭孟曦. 利用纳米压痕加载曲线计算硬度-压入深度关系及弹性模量 [J]. 金属学报, 2005, 41 (10): 1020—1024.
- [16] 张黎楠, 堪棋, 柳林. $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 块体非晶合金在过冷液态区的流变行为及本构关系 [J]. 金属学报, 2009, 45 (4): 450—454.
- [17] ZHANG Li-nan, KAN Qi, LIU Lin. Deformation Behavior and Constitutive Equation for $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ Bulk Metallic Glass in Supercooled Liquid Region [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45 (4): 450—454.
- [18] JUN H, LEE K S, KUHN U, et al. Effect of Crystalline Phases on Deformation and Warm Formability of a Bulk Metallic Glass Composites within Supercooled Region [J]. Materials Science & Engineering A, 2009 (526): 62—68.
- [19] WAY C, WADHWA P, BUSCH R. The Influence of Shear Rate and Temperature on the Viscosity and Fragility of the ZrTiCuNiBe Metallic-Glass-Forming Liquid [J]. Acta Materialia, 2007 (55): 2977—2983.
- [20] ZHAO Y, BIAN X, HOU X. Viscosity and Fragility of the Supercooled and Superheated Liquids of the NiZrAl Metallic Glass-forming Alloy [J]. Physica A, 2006 (367): 42—54.

(上接第 12 页)