

特约专栏

镁合金中的第二相颗粒强化

曾小勤^{1,2}, 朱庆春^{1,2}, 李扬欣^{1,2}, 丁文江^{1,2}

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

(2. 上海交通大学材料科学与工程学院 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 镁合金作为最为轻质的金属结构材料, 广泛应用于航空航天、汽车工业以及数码电子产品等领域。相比于钢铁和铝合金, 镁合金目前的强化手段有限, 因此镁合金中的第二相强化就显得尤为重要。通过总结不同体系镁合金中第二相(包括时效析出相、长周期堆垛有序(LPSO)相和镁基合金中的增强体)的组织特点、强化效果及其强化机制发现: ① 非稀土系镁合金主要依靠析出相强化; ② 稀土系镁合金有效强化第二相比非稀土系镁合金多; ③ 增强体的强化效果取决于其自身的成分、形貌、尺寸以及和基体的结合能力等因素。未来镁合金第二相强化的研究可重点关注以下几个方向: ① 新型纳米强化相的引入; ② LPSO相和多种析出相的协调强化作用; ③ 优质廉价镁基增强体的设计。

关键词: 镁合金; 第二相; 时效强化; 长周期堆垛有序结构相; 镁基增强体

中图分类号: TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)03-0193-12

Second Phase Particle Strengthening in Magnesium Alloys

ZENG Xiaoqin^{1,2}, ZHU Qingchun^{1,2}, LI Yangxin^{1,2}, DING Wenjiang^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: As the lightest structural metals, magnesium alloys have been widely used in fields of aerospace, automotive industry and digital electronic products. Compared with steels and aluminum alloys, magnesium alloys exhibit limited strengthening methods, so the second phase strengthening in magnesium alloys becomes particularly important. In this review paper, microstructure, strengthening effect as well as strengthening mechanism of the second phases (including aged precipitates, long-period stacking ordered (LPSO) phase and reinforcements in Mg-based alloy) in different magnesium systems are summarized as follows: ① in RE-free magnesium alloys, the most effective strengthening phases are mainly formed during ageing; ② Mg-RE based alloys show more options of strengthening second phases, as compared with RE-free magnesium alloys; ③ the strengthening effect of reinforcement depends on its own composition, morphology, size and bonding ability with the α -Mg matrix. In future, the research on the second phase strengthening in magnesium alloys should be focused on the following aspects: ① the introduction of advanced nano-strengthening phases; ② the manipulation of synergistic strengthening effect of the LPSO phase and other precipitates; ③ the design of inexpensive magnesium-based reinforcements.

Key words: magnesium alloy; second phase; age-hardening; long period stacking ordered (LPSO) phase; Mg-based reinforcement

1 镁合金的强化机制

在现有工程用金属中, 镁合金密度最小, 按合金成分不同, 其密度通常在 $1.75 \sim 1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 范围内, 约为铝的 $2/3$, 钢的 $1/4$ ^[1,2]。如果能大量采用镁合金来取代目前航空航天、军工等行业主要使用的铝合金及钢结构材料, 可以有效实现轻量化的目标^[3,4]。

镁的晶体结构和原子核外层的电子构造决定了镁及

收稿日期: 2018-09-25 修回日期: 2019-01-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51171113); 国家自然科学基金重点项(51631006)

第一作者: 曾小勤, 男, 1974年生, 教授, 博士生导师,

Email: xqzeng@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.03.01

镁合金特有的物理化学性质和力学性能。纯镁的 $3s^2$ 自由价电子结构排除了构成任何共价键的可能性,使其具有最低的平均价电子结合能和结构金属材料中最弱的原子间结合力^[1]。工业纯镁的强度低、室温塑性差,如纯镁砂型铸造试棒的屈服强度和抗拉强度只有 21 和 90 MPa,不能直接用作结构材料^[1,5,6]。通过合金化、热处理、晶粒细化、引入陶瓷颗粒增强相与镁合金复合等多种方法的综合运用,镁的力学性能会得到大幅度提高。长期以来,人们对镁合金的强化机理进行了大量研究,通常有以下几个手段:热处理强化(固溶强化、沉淀析出强化)、弥散强化、增强体强化以及细晶强化。

1.1 固溶强化

合金是由两种或两种以上的元素组成的固溶体,其中一种主要元素作为溶剂,另外的元素作为溶质溶解于固态的溶剂之中而不以第二相的形式存在。目前,镁合金中暂未发现间隙固溶体,全部都是以置换形式固溶,即溶质原子在溶剂原子排布中取代了部分溶剂原子的占位。由于不同种原子间的原子半径不同而导致局部点阵畸变,而点阵畸变会阻碍位错运动从而起到强化作用。

根据 Hume-Rothery 准则,溶质在溶剂中的固溶度与两种原子的半径相关,当原子半径差超过 15% 时固溶度不会很大^[7]。稀土元素的原子半径虽大于 Mg 的原子半径,但大部分稀土金属的原子半径与 Mg 的原子半径的差别都小于 15% (La, Eu 和 Yb 除外)。“Y”组稀土元素的固溶度大于“Ce”组稀土元素,且满足原子半径差值越小,固溶度越大的规律;除固溶度大外,固溶度随温度变化大也很重要,其中 Gd 和 Y 元素固溶度随温度降低而减小的十分显著,可以预期它们在 Mg 中的固溶强化效果十分可观^[8,9]。

1.2 析出强化

在固溶度随温度降低的合金中,将溶质元素先在高温固溶处理后,在温度较低的状态下逐步析出形成析出相从而起到强化作用则称之为(时效)析出。析出相的形貌、尺寸、本身强度以及其与基体之间的界面结合等因素都对强化效果有重要影响。

从增强析出强化效果的角度来说,合金元素的选择应该满足如下 3 个标准:①元素在 Mg 中应具有足够的固溶度,且固溶度随着温度的降低而明显降低;②溶质元素在 Mg 中的扩散速率不应过高,否则会增加过时效倾向和位错的攀移;③析出相中 Mg 原子的比例应当较高,这样可以在形成大量析出相时减少合金元素的消耗量^[1,9]。从形貌上来说,细小弥散的析出相会使强化效果优异^[10],而从界面角度来说,共格析出相强化效果较好^[11]。这就使得高温形成的析出相或时效后期的非共格相对性能改

进一般不佳,在高温下此类相也容易失配和长大。

根据位错理论,位错-析出相颗粒的交互作用可以细分为几类,按作用方式可分为局部交互作用和扩散交互作用;而另一方面,第二相粒子又可分为点状障碍物和延性(有限)障碍物。点状障碍物被认为与位错发生了直接的物理接触,而延性障碍物则被认为只在交互作用范围所表征的有限距离内与位错发生交互作用。此外,根据障碍物的比强度,颗粒可以分为“弱的”即可切过的障碍物和“强的”即不可穿透型的障碍物。因而, Kelly 和 Nicholson 对临界分切应力(CRSS)的“切过”和“绕过”机制进行了明确区分^[12]。从更为唯象的观点来看,颗粒可依据其分散性质及其与基体的晶体学关系即共格程度来分类。

当位错在滑移面滑移时会遇到第二相颗粒,之后会与其发生作用。根据界面类型的不同,发生的反应也不同。在图 1 中, τ 为位错运动穿过颗粒的剪切应力, F_m 为最大交互作用力, G 为剪切弹性模量, b 为柏格斯矢量的模, T_L 为位错线张力, l 为弯曲位错线上有效的平均平面颗粒间距, L 为滑动平面完全柔软直线上最小的障碍物间距, f 为球形颗粒体积分数, τ_{FF} 和 τ_{OR} 分别是 FF 切割应力和 Orowan 应力, h 为硬化参数,代表点障碍近似法导出的特殊硬化机制, r 代表球形颗粒的半径, C_1 、 C_2 和 C_3 是系数^[9]。

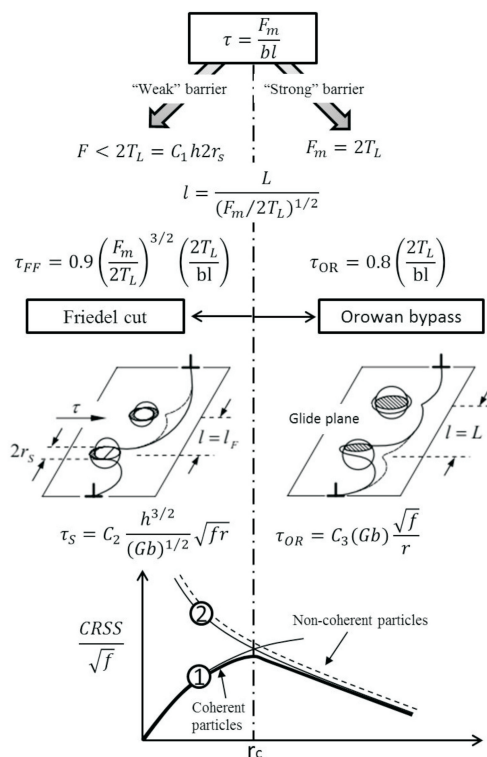


图 1 位错切过机制和绕过机制示意图^[9]

Fig. 1 Schematic of friedel cutting and Orowan looping mechanism^[9]

基体位错不能直接穿过非共格颗粒,而是在外力作用下绕过该颗粒并在颗粒周围形成位错环,并且此过程产生的交滑移可能会改变此环的形貌,如图1右侧所示。而位错可以穿过与基体共格的颗粒,如图1左侧所示,位错同时切过基体与析出相。

合金的时效强化过程大致如下^[10]:时效早期,先是合金元素的偏聚,之后形成G.P.区或者原子团簇,随后时效进行取得合适的 f 和 r ,形成弥散分布的细小颗粒。这时绕过的能垒过高,从而位错启动机制为FF切过机制,其CRSS曲线如图1曲线1所示。当时效过程继续,颗粒不断长大, f 的增长速度已较小。当第二相颗粒间距过大时则切过机制所需克服能垒较高而转变为绕过机制,如图1曲线2所示。之后CRSS呈双曲线形式递减(如图1中虚线所示)。因此,共格颗粒的峰值时效是交互作用机制发生转变的结果。

1.3 弥散强化

镁合金中除了有时效过程形成的析出相外,还有铸造过程中形成的弥散相。相比较,析出相虽然有固溶时效手段可以达到很好的效果,但是析出相在时效过程中会随着温度的升高和时间的延长导致析出相粗化长大,这样不仅界面失配而且体积也会增大,最终溶解入基体而失去强化效果。但是弥散相不同,这些铸造过程中形成第二相一般拥有较高的热稳定性,晶界钉扎效果十分突出,不仅可以防止晶粒长大,同时高温下还可以抵抗应变软化,也会防止位错运动,这使得合金在高温下性能尤其抗蠕变性能优异^[13]。

1.4 增强体强化

镁合金中的强化相由其自身生成,而对于镁基复合材料中的强化相人为添加的增强体。一般来说增强体会选择模量和比强度较高的材料,比如SiC、TiB等。影响增强体强化效果的因素很多,除本身模量及强度外,镁基体的界面结合情况、增强体的尺寸大小与形状等诸多因素都对其强化效果起到重要作用^[14, 15]。

在增强体和基体结合良好的情况下,随着增强体体积分数的增加,镁基复合材料的硬度和强度会随之增加,但同时材料的塑性一般会随之降低。增强体对材料的强化机制主要是增强体在外力加载时作为力的承载体,从而提高材料强度^[16]。当颗粒体积增加时,可以承载的加载应力也会增加,但颗粒增加过多会形成化合物,这些化合物会影响界面结合从而导致材料的强度降低。而增强体的细化和弥散不仅可以在制备过程中起到一定的细化晶粒的效果,同时在加载变形的过程中可以阻碍位错运动和晶界滑移从而提高材料强度^[14]。

1.5 细晶强化

镁合金晶体结构为密排六方(hcp)结构,室温下只有

两个独立的滑移系,塑性变形能力较差,晶粒细化对变形时的应力集中效应减少十分显著,可以很好地提高材料变形能力。镁合金结晶温度范围较大,铸造过程中体积收缩大,晶粒细化可以同时改善铸造缺陷^[1]。

细晶强化是金属材料中一种有效的强化手段,根据霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式: $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ 可知,多晶体的强度随晶粒细化而提高^[7]。 k 值随着Taylor指数的增加而增加,而该指数与合金的滑移系相关,即滑移系越少此指数越大。对于hcp结构的镁合金来说,其Taylor指数较大, k 值也会较大,所以对于镁合金来说,晶粒细化的强化效果要明显优于其他种类合金^[17]。比如当晶粒尺寸大约为2 μm 时,5083合金的屈服强度高于AZ31合金;但是当晶粒尺寸减小到2 μm 以下时,AZ31合金屈服强度则比5083铝合金高^[17]。

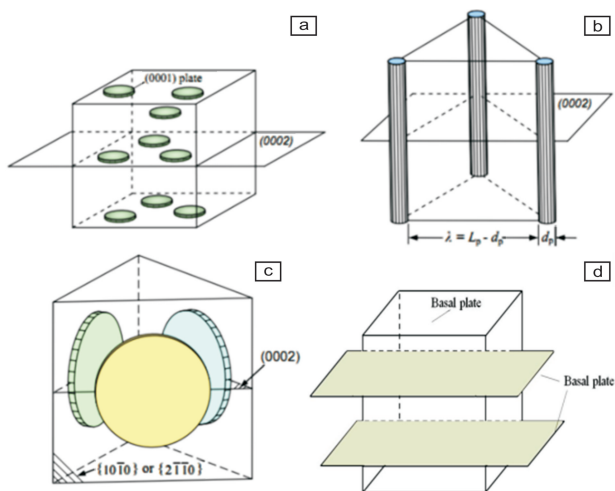
2 第二相强化

镁合金由于本身原子间结合力较低导致其强度较低,而其在热处理过程中无法相变,同时其晶体结构导致其滑移系少造成其塑性较差,这就使得相变强化和加工硬化手段在镁合金当中无法像在钢铁和铝合金当中一样占有重要地位。细晶强化虽然对镁合金效果很好,但尚未找到成本合适的镁合金普适细化剂,而用塑性变形手段细化晶粒不仅对材料的可加工性有一定要求,而且工件尺寸和成本都有限制。在镁合金当中尤其是在未变形镁合金中,第二相强化的作用重大。

第二相的尺寸、形貌、分布以及与基体的位相和匹配都对第二相的强化效果有重要影响。通过控制析出相与基体匹配关系可以改变位错与析出相的作用方式从而调控镁合金的强塑性。同时,从成本和工艺角度考虑,合金元素的选择、元素在析出相中的比例等因素也很大程度上影响了合金的应用。所以镁合金中第二相的研究不仅对提高镁合金性能同时对镁合金的应用推广有重要意义。

2.1 时效析出相强化

镁合金中的主要强化析出相按照其与镁基体的位向关系大致分为4种,其简化模型如图2所示^[9]:第1种为图2a所示与镁基体基面平行的圆盘状析出相,如Mg-Zn合金中的 $\text{MgZn}_2(\beta_2')$ 和Mg-Al合金中的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相;第2种为垂直于镁合金基面的杆状析出相,如图2b所示,其代表为Mg-Zn合金中的 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7(\beta_1')$;第3种如图2c所示,为垂直于基面生长的盘状析出相,而且该析出相一般沿3个呈等边三角形的柱面生长,Mg-RE合金中的析出相很多都属于这种;第4种为图2d所示平行于镁基体基面的层片状析出相,如高温下形成的LPSO相以及较低温度析出的 γ 和 γ' 等相^[18]。

图 2 镁合金中常见析出相的简化模型图^[9, 18]Fig. 2 Schematic diagrams of precipitate morphology in magnesium alloys^[9, 18]

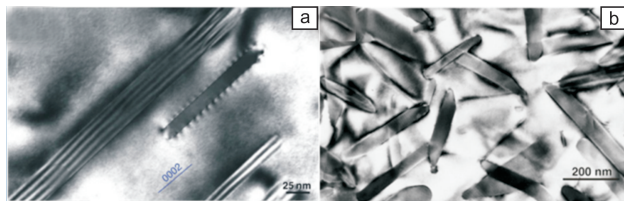
镁合金应用广泛,但是目前较为成熟的合金体系并不是很多,主要有 Mg-Al 系、Mg-Zn 系、Mg-Sn 系和 Mg-RE 系,4 个体系合金的性能特点各不相同,当中析出相的差别是合金性能不同的重要因素。

2.1.1 Mg-Al 系

Al 在 Mg 中的固溶度最高可达 12.7% (质量分数),具有很强的固溶强化效果,同时为析出强化提供了可能。Mg-Al 系合金是最早设计的铸造镁合金,也是目前应用较为广泛的镁合金系列。大部分 Mg-Al 合金需要添加其他合金元素,比较有效的添加元素为 Zn、Mn、Si 和 RE 元素。其中 AZ 系列合金是目前使用广泛的镁合金系列,最具代表性的牌号是 AZ31 和 AZ91 合金^[1, 8]。

Mg-Al 合金在时效过程中析出的第二相为 β -Mg₁₇Al₁₂ 相,其晶体结构为 bcc 结构,空间群为 I43m,点阵常数为 1.06 nm。Duly 等^[19]在 1995 年对 Mg-Al 合金的不连续析出行为做了系统全面的研究,合金中的不连续析出沉淀相发生在合金晶界处,取向关系为 $(110)_\beta // (0001)_\alpha$, $[111]_\beta // [1-210]_\alpha$,即满足 Burgers 关系。在 2000 年, Celotto 等^[20]系统地研究了 AZ91 合金中的 β -Mg₁₇Al₁₂ 析出相,并将其中的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相进行总结分类:① 呈片层状的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相,与基体保持 Burgers 关系,这一类析出相从形貌即可判定占 Mg-Al 合金中析出相的大多数;② 垂直于镁合金基面的棱柱型 β -Mg₁₇Al₁₂ 相,取向关系表达式为 $(111)_\beta // (0001)_\alpha$, $[1-10]_\beta // [0-110]_\alpha$,即满足 Crawley 关系;③ 长轴与镁基体 c 轴夹角为 15° 的棱柱型 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相,取向关系为 $(11-5)_\beta // (0001)_\alpha$, $[110]_\beta // [10-10]_\alpha$,即满足 Porter 关系,其析出相形貌

如图 3 所示。之后 Zhang 等^[21]又发现有不满足上述 3 种位向关系的层片状析出相,该片层状析出相 $(110)_\beta$ 面与镁基体基面的夹角为 2°。

图 3 Mg-Al 系合金中析出相形貌^[20]Fig. 3 The morphology of precipitates in Mg-Al series alloys^[20]

晶界上析出的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相熔点较低,导致其在温度较高时很难钉扎晶界,抗蠕变性能较差。晶内第二类和第三类的析出相垂直于镁合金基面,能够较好地阻碍镁合金的基面滑移,所以能起到较强的强化效果。而第一类析出相平行于镁合金基面,其强化效果就较差,而且此类析出相没有出现 G. P. 区和其他过渡相,这是导致 Mg-Al 系合金时效硬化效果不佳的一个重要原因。

2.1.2 Mg-Zn 系

Zn 在 Mg 中的固溶度约为 6.2% (质量分数),固溶度随温度变化较大,是镁合金中一种较为理想的合金化元素。但是 Mg-Zn 二元合金的结晶温度区间过大,同时流动性较差,这样使得该合金在铸造条件下容易产生缩孔、疏松等缺陷,并且晶粒也较为粗大,工业上很少直接使用 Mg-Zn 二元合金作为结构件,目前比较常见的 Mg-Zn 系合金有 Mg-Zn-Zr、Mg-Zn-(Zr)-RE 和 Mg-Zn-Al 系。

对 Mg-8Zn 合金的研究表明,铸态合金中的析出相主要为 Mg₇Zn₃ 相在时效早期发生分解,变为 Mg₄Zn₇ 相,继续时效则转变为稳定的 MgZn 相。合金中的主要析出强化相为垂直于基面的杆状 β_1' 相 (Mg₄Zn₇),此外还有 β_2' 相 (MgZn₂) 和 β 相 (MgZn)。其中 β_1' 相和基体的位相关系为 $(11-20)_{\beta_1'} // (0001)_\alpha$; β_2' 相为平行于基体基面的盘状析出相,位向关系为 $[0001]_{\beta_2'} // [1-210]_\alpha$, $(0001)_{\beta_2'} // (0001)_\alpha$, $[11-20]_{\beta_2'} // [10-10]_\alpha$ 。目前普遍能接受的 Mg-Zn 合金析出序列为:过饱和固溶体 (SSSS) → G. P. 区 → $\beta_1' \rightarrow \beta_2' \rightarrow \beta$ ^[22]。

Mg-Zn-Zr 系合金中最具代表性的合金牌号是 ZK60,少量 Zr 的添加主要作用是细化晶粒,但是由于 Zn 的溶解度较低导致其析出相密度较低且尺寸较大。同时 ZK60 合金的热裂倾向严重,同时服役温度升高时其强度下降明显导致该合金的应用受到限制。在 ZK60 合金中添加少量 (质量分数为 1%) 稀土元素 (如 Y, Gd, Ce 和 Nd 等) 会使性能明显改善,合金中的共晶相熔点可以提高到

500 ℃左右,明显改善高温性能,同时细化晶粒^[5]。其他元素(Cu, Co, Ca, Al)的添加会使得析出相的尺寸和密度发生变化,具体析出相变化如图4所示。图4a和4b为Mg-Zn二元合金200 ℃时效析出相^[23];图4c和4d为

Mg-8Zn-1Co三元合金200 ℃时效析出相^[23];图4e和4f为Mg-4Zn-0.35Ca在177 ℃时效析出相^[24];图4g和4h为Mg-8Zn-1Al在200 ℃时效析出相^[10]。

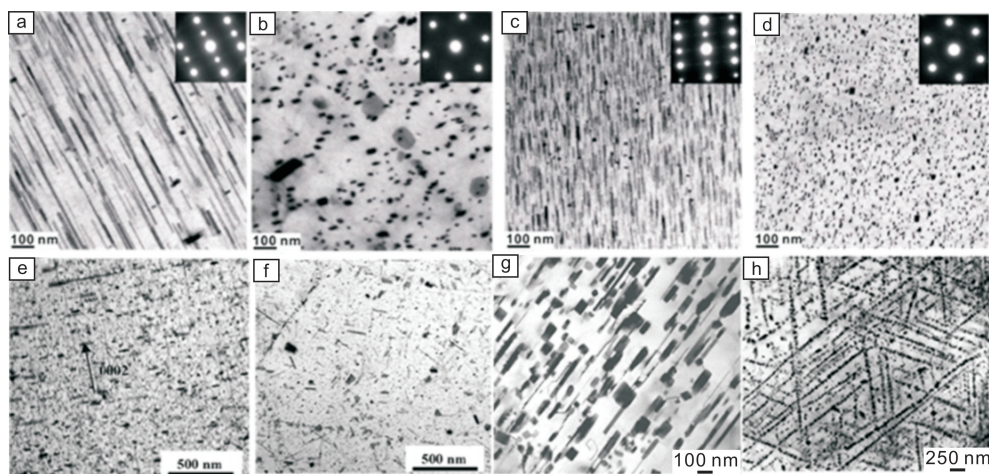


图4 Mg-Zn系合金中析出相形貌^[10, 23, 24]

Fig. 4 The morphology of precipitates in Mg-Zn series alloys^[10, 23, 24]: (a, b) Mg-Zn, (c, d) Mg-8Zn-1Co, (e, f) Mg-4Zn-0.35Ca, (g, h) Mg-8Zn-1Al

2.1.3 Mg-RE系

稀土元素多呈三价,能够增强镁合金中原子的结合力,镁合金中添加稀土元素不仅可以提高铸造性能而且可以去除氧化物夹杂、细化晶粒、提高抗腐蚀性能等,同时稀土元素在镁合金中大多拥有较大的固溶度,拥有较好的析出强化能力^[1, 2, 25]。

对于普通Mg-Al系的商用镁合金,其时效析出相为大量的非连续析出相和少量长轴平行于基面分布的连续析出相,这些析出相对镁合金中的基面位错滑移的阻碍作用十分有限,因此时效强化效果较差,即使在变形条件下抗拉强度也很难超过400 MPa。而Mg-RE系合金,尤其是添加大固溶度稀土元素Gd, Y, Dy等的镁稀土合金,其析出相细小弥散,且长轴垂直于基面,对基面位错滑移有非常好的阻碍作用,因此Mg-RE合金的强度远高于Mg-Al和Mg-Zn系合金^[9]。

Mg-RE系合金按析出相类别主要分为3类,即Mg-Gd型、Mg-Y型和Mg-Nd型。Mg-Gd系合金沉淀析出序列为SSSS→G. P. 区→ β'' (Mg₃Gd)→ β' (Mg₇Gd)→ β_1 (Mg₃Gd)→ β (Mg₅Gd)^[26, 27]。 β'' 相在时效早期以板状、棒状或球状析出,晶格结构为D0₁₉且与基体共格,晶格常数为 $a=0.64$ nm, $c=0.52$ nm。继续时效一段时间 β' 相即会取代 β'' 相, β' 相以细小的板条状形貌垂直于基体基面分布,并且一般以相互间呈60°平行于3个[11-20]方向分布。其晶体结构为正交晶系(cbco)并与基体半共格,晶格常数为 $a=0.64$ nm, $b=1.14$ nm, $c=0.52$ nm。

β_1 相为fcc晶体结构,晶格常数 $a=0.74$ nm,取向关系为 $[1-11]_{\beta_1} // [2-1-10]_{\alpha}$, $(110)_{\beta_1} // (0001)_{\alpha}$ 。平衡相 β 为fcc结构,晶格常数为 $a=2.22$ nm,位向关系为 $[1-11]_{\beta} // [2-1-10]_{\alpha}$, $(110)_{\beta} // (0001)_{\alpha}$ 。

Mg-Y(Y, Dy等)系合金沉淀析出序列为SSSS→ β' (Mg₇Y)→ β (Mg₂₄Y₅)^[28, 29]。 β' 相为球状析出相,晶体结构为正交晶系,晶格常数为 $a=0.65$ nm, $b=2.27$ nm, $c=0.52$ nm,取向关系为 $[100]_{\beta'} // [2-1-10]_{\alpha}$, $(001)_{\beta'} // (0001)_{\alpha}$ 。平衡相 β 为bcc结构, $a=1.13$ nm,为平行于基体{31-40}面的片状析出相。

Mg-Nd(Nd, Ce)系合金沉淀析出序列为SSSS→G. P. 区→ β'' (Mg₃Nd)→ β' (Mg₇Nd)→ β_1 (Mg₃Nd)→ β (Mg₁₂Nd)→ β_e (Mg₄₁Nd₅)^[30]。其析出规律在 β 相出现之前与Mg-Gd系合金类似,其 β 相为四方结构,晶格常数为 $a=1.03$ nm, $c=0.59$ nm,垂直于基面以棒状析出生长。Nie^[10]认为Mg-Nd合金的析出相最终析出相为 β_e 相,为 $a=1.47$ nm, $c=1.04$ nm的四方结构相。

Mg-RE二元合金和三元合金的析出相与析出规律并不完全相同,比如Mg-Y二元合金在添加了Gd元素后时效析出序列中会出现G. P. 区和 β_1 相,性能也会有所改善。何上明^[9]优化出高强度镁稀土合金Mg-12Gd-3Y-0.6Zr(GWK123),探明了过饱和固溶体SSSS(hcp)的四阶段析出序列:Mg(SSSS)→ β'' (D0₁₉)→ β' (cbco)→ β_1 (fcc)→ β (bcc),其中 β'' 和 β' 在时效峰值处共存,并以极细的针状或片状弥散析出,能够有效阻止镁基体通过

基面 $\{0001\}$ < 1120 > 滑移和锥面 $\{10\bar{1}2\}$ < 1011 > 孪晶进行的塑性变形, 具有显著的强化效果, 该合金挤压后 T5 处理抗拉强度达到 491 MPa, 屈服强度为 436 MPa^[9]。在高温力学方面, WE54 作为目前镁合金中最为成功的耐热镁合金, 拥有良好的高温力学性能, 其抗蠕变能力明显高于其他镁合金如 AZ91 等。该优异的高温力学性能得益于合金中垂直于基面呈蜂窝状的析出相, 这种位向的

析出相可以很好地阻碍基面位错的滑移, 同时蜂窝状的形貌结构使得其对位错的阻碍作用较片层状析出相更为强烈^[31], 其析出相形貌及示意图如图 5 所示^[10]。稀土元素在镁合金当中的作用极为重要, 其不仅能提高常温下的力学性能, 同时能提高材料的抗蠕变性、耐腐蚀性以及变形能力, 在加工变形中可以弱化织构, 进而扩大镁合金的适用范围。

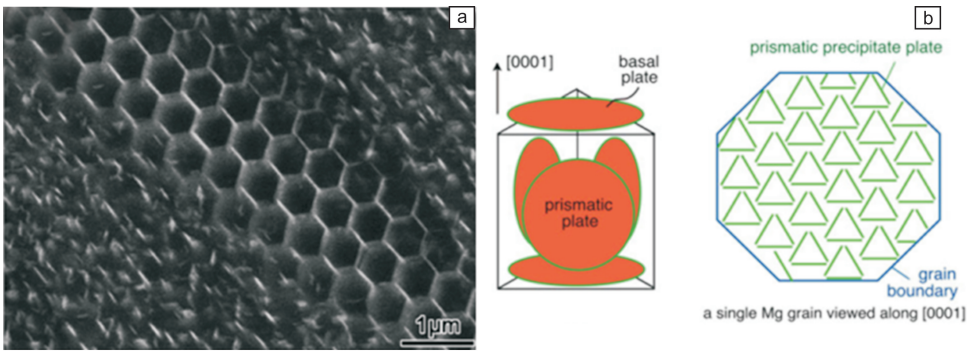


图 5 WE54 合金中析出相形貌与示意图^[10]

Fig. 5 Precipitate morphology and corresponding schematic diagram in WE54 alloy^[10]

2. 1. 4 Mg-Sn 系

Al, Zn 等元素会提高镁合金的析出强化效果, 但是 Al 元素的添加会使得合金中生成 β -Mg₁₇Al₁₂ 相, 该相的熔点很低, 会降低材料的高温力学性能。Mg-Sn 系合金由于其中热稳定性很高的 β -Mg₂Sn 相的存在使得高温下的力学性能明显优于 Mg-Al 系和 Mg-Zn 系合金。

Sn 元素在镁中的固溶度为 14.48% (质量分数), 室温下小于 1%, 具有析出强化的条件^[1, 32]。Mg-Sn 系合金中的 β 相的取向关系和形貌较为多样, 根据文献里报道的总结如下表 1, 主要有 8 种^[33-40]。一般认为 Mg-Sn 系合金没有 G. P. 区和 β' 相, Nie 等^[41] 在 2018 年对 Mg-9.8Sn 合金的析出行为做了深入研究, 在 100 °C 左右短时时效发现了 G. P. 区和 β' 相的存在并且精确测量了 Mg-Sn 合金析出相的析出序列 (SSSS→G. P. 区→ β' → β) 和相结构, 其中 β' 相的取向关系为 $[011]_{\beta'}/[2\bar{1}10]_{\alpha}$, $(11\bar{1})_{\beta'}/(0001)_{\alpha}$, β 相的取向关系满足表 1 中的关系 3。

在 Mg-Sn 系合金中添加一些其他合金元素能够提高合金的析出强化效果进而提高力学性能。Hono 等^[42] 在 Mg-9.8Sn 合金中添加了 1% (质量分数) 的 Zn 获得 Mg-Sn-Zn 三元合金, 合金的峰值时效硬度大幅升高, 合金中除了平行于基面的 Mg₂Sn 相外还有满足表 1 中关系 6 的沿锥面析出的 Mg₂Sn 相。Wang 等^[43-45] 对 Mg-Sn-Al 系合金进行了大量的研究, 发现 Al 和 Sn 的复合添加可以降低

表 1 Mg-Sn 系合金中析出相与基体取向关系

Table 1 Orientation relationship between precipitates and the matrix in Mg-Sn alloys

	Orientation relationship	Morphology	Reference
1	$[1\bar{1}0]_{\beta}/[2\bar{1}10]_{\alpha}$ $(111)_{\beta}/(0001)_{\alpha}$	Long laths, short laths, polygons	[38-43]
2	$[2\bar{1}1]_{\beta}/[2\bar{1}10]_{\alpha}$ $(111)_{\beta}/(0001)_{\alpha}$	Long laths, short laths	[39]
3	$[\bar{1}11]_{\beta}/[1\bar{2}10]_{\alpha}$ $(110)_{\beta}/(0001)_{\alpha}$	Long laths, short laths	[38-40]
4	$[001]_{\beta}/[2\bar{1}10]_{\alpha}$ $(110)_{\beta}/(0001)_{\alpha}$	Long laths	[38, 44]
5	$[1\bar{1}0]_{\beta}$ 9° away from $[2\bar{1}10]_{\alpha}$ $(111)_{\beta}/(0001)_{\alpha}$	Short laths	[38]
6	$[1\bar{1}0]_{\beta}/[2\bar{1}10]_{\alpha}$ $(111)_{\beta}/(01\bar{1}0)_{\alpha}$	Long laths	[39]
7	$[1\bar{1}1]_{\beta}/[01\bar{1}0]_{\alpha}$ $(110)_{\beta}/(0001)_{\alpha}$	Long laths	[45]
8	$[001]_{\beta}/[01\bar{1}0]_{\alpha}$ $(110)_{\beta}/(0001)_{\alpha}$	Long laths	[45]

镁合金中的层错能, 有利于提高合金塑性, 同时析出相平行于基面析出, 对塑性损失较小, 所以该系列合金的塑性较为优异。Mg-Sn-RE 合金方面, 发现在 Mg-Sn 合金

中添加少量 Y 或 MM(混合稀土)对蠕变性能有较大提升, Mg-5Sn-2MM 的抗蠕变性能要明显优于 AE42 合金, 是一种抗蠕变性能较为优异的镁合金^[13]。目前研究结果表明 Al, Zn, Ca 和 RE 元素的单独和混合加入都能不同程度地提高 Mg-Sn 系合金的力学性能^[10]。

2.2 长周期堆垛有序结构相(LPSO 相)强化

2.2.1 LPSO 相基本情况

Mg-RE 合金是镁合金中运用最为广泛的一种, 但是稀土元素的添加一方面使得镁合金重量增加, 另一方面使得镁合金成本上升。为此, 许多材料研究者在研发过程中使用较为廉价的 Zn, Cu, Al 和 Ni 等元素部分替代稀土元素, 之后在研究过程中发现了 Mg-RE-Zn 系列合金的性能较为优异, 从而使得该系合金的研发成为了镁合金研究领域的一个热点。随着对该系列合金研究的进行, 一种全新结构的长周期堆垛有序结构相(long period stacking ordered phase, 简称 LPSO 相)^[46, 47]在镁合金中被发现, 在之后的研究中这种新相成为了镁合金研究中的热点。这种 LPSO 相是由我国航天材料研究所的罗志平教授在 1994 年首先发现^[48]并在 2000 年对该相进行了详细表征^[49], 但是罗教授对该相的力学性能方面的研究没有深入, 并没有引起足够的重视。2001 年, 日本学者 Kawamura 等采用快速凝固/粉末冶金的方法制备 Mg-Y-Zn 合金, 该合金晶粒尺寸约 500 nm, 组织含有 LPSO 相, 常温下的屈服强度大约 600 MPa, 同时拥有约 5% 的延伸率^[50]。接下来的几年里, 日本的 Abe、Honma 等, 澳大利亚的 Zhu 等以及国内的杨志清等对 Mg-Y-Zn 合金中的 LPSO 相进行了较为充分的研究^[51, 52]。Abe 和 Zhu 等^[52, 53]对 Mg-Y-Zn 合金用高角环形暗场(HAADF)的方法对 LPSO 相的微观结构和原子占位进行了深入的研究, 之后很多的学者对该系列合金的不同成分比例形成的 LPSO 相的微观结构进行了大量研究, 对 LPSO 相的了解也不断深入, 之后在不同体系的 Mg-RE-X(X 代表原子半径小于 Mg 的金属元素)合金中陆续发现了 6H(后被证明为 18R 的片段)^[53, 54]、10H^[55, 56]、12H^[57]、12R^[58]、15R^[57]、14H^[51, 52, 55, 59-66]、18R^[51, 52, 59, 65-67]、21R^[57]和 24R^[59]等结构的 LPSO 相。

Kawamura^[68]和吴玉娟^[69]定性地归纳了 Mg-RE-X 体系中 LPSO 相形成的几条原则: ① RE 在室温下为 hcp 结构, 且在 Mg 中具有大的固溶度; ② Mg, RE, X 两两原子对具有负混合焓, 尤其是 RE-X 的绝对值最大; ③ 原子半径大小排序: RE>Mg>X。Saal 等在 2014 年对形成 LPSO 相的元素进行了计算, 筛选出了可能形成的元素组成^[70], 如图 6 所示。蓝色区域表示理论上可以形成稳定 LPSO 相的三元镁合金; 黑色叉表示已证实存在 LPSO 相

的三元镁合金, 都处于蓝色区域中; 黄色区域表示可能形成 LPSO 相的三元镁合金, 但目前尚未在此类合金中观测到 LPSO 相; 红色区域表示不可能形成 LPSO 相的三元镁合金。该图中 Mg-Y-Al 体系的 LPSO 相当时尚未通过实验发现, 而 Li 等在同年报道了 Mg-Y-Al 体系中首次发现的 18R-LPSO 相^[71], 随着研究的深入可能会有更多蓝色区域的合金成分中发现 LPSO 相。值得一提的是, 虽然研究者希望获得含 LPSO 相的 Mg-Zn-Ca 合金, 然而至今未能在该体系中发现 LPSO 相。

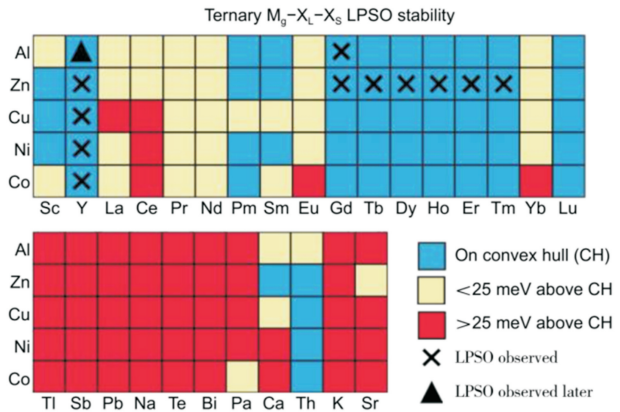


图 6 Saal 模型下可形成稳定 LPSO 相的三元镁合金成分^[46, 70]

Fig. 6 Composition of ternary magnesium alloys with stable LPSO phase predicted by Saal's model^[46, 70]

Mg-RE-X 合金中的 LPSO 相根据其形成条件的不同可分为两类: 一类形成于合金的铸造过程中, 把这种称为 Type I LPSO 相; 另一类在随后对合金进行高温热处理过程中形成, 记为 Type II LPSO 相。LPSO 相根据其结构分类主要分为 R 型和 H 型两大类, 细分有 6H、10H、15R、14H、18R 和 24R 等具体结构^[72]。

2.2.2 LPSO 相的生长与转变

LPSO 相的本质是一种周期性的面缺陷(堆垛层错), 是在一定的合金成分、温度、冷却速率等条件下形成的包括成分有序化和堆垛层错有序化的有序固溶体。Zhu 等^[52]理论计算发现: 纯 Mg 层错能在 30~80 mJ·m⁻²之间, 而在添加了其他合金元素之后, 比如 Y 和 Zn 的添加会使得 Mg-Y-Zn 合金的层错能降低至 0.9~1.8 mJ·m⁻²之间。如前所述, LPSO 相本质上是层错的有序堆垛, Mg-Y-Zn 合金的低层错能为层错的形成提供了合适的热力学条件。Zhu 等^[73]利用透射电镜围绕层错问题进行了双束明场(two-beam bright field)和弱束暗场(weak beam dark field, WBDF)的表征工作, 在 Mg-Y-Zn 合金体系中观察到了大量层错和 LPSO 相共同存在, 同时对合金中存在的几种不同形貌的析出相进行了一一鉴定并且这些层错均包含在 ABCA 型的堆垛块(building block)中。

从图 7 可以看出, 无论何种 LPSO 相, 其结构中均含有 ABCA 单元, 所不同的是当中所夹的基体层数, 而从图 8 中可以看出, 在热处理过程中不同类型的 LPSO 相之间的转化过程^[51, 66, 74]。图中左侧的 ABCA 单元间距为 2 层, 右侧的为 3 层, 在较高温度保温的条件下, 不太稳定的 18R 型 LPSO 相转变为较为稳定的 14H 型 LPSO 相。之后 Zhu^[51] 和 Kishida 等^[75] 对热处理过程中 18R 型 LPSO 相转变为 14H 型 LPSO 相的这一过程进行了研究与总结, 这些学者的研究结果认为 LPSO 相间的转变可归结为扩散-位移型相变。

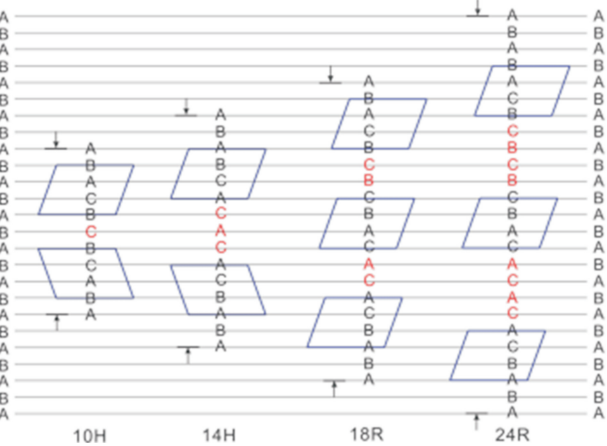


图 7 10H, 14H, 18R, 24R 型 LPSO 相结构特征结构单元示意图^[66, 74]

Fig. 7 Schematic diagram of the characteristic stacking features for the unit cells of the 10H, 18R, 14H, and 24R LPSO structures^[66, 74]

从中也可以看出不同 Mg-RE-X 合金体系中同一结构类型 LPSO 相的溶质原子有序化过程不尽相同。由此可见, 不同种类溶质原子对 LPSO 相结构的影响规律仍需进一步深入研究。

2.2.3 力学行为与强化机制

前文所提 Kawamura 等在 2001 年率先采用快速凝固/粉末冶金工艺制备出一种新型 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ (原子分数, 下同) 合金, 该合金在不同温度热挤压后的室温力学性能为: 屈服强度 $\sigma_s = 480 \sim 610$ MPa、延伸率 $\delta = 5\% \sim 16\%$ 。其中, 300 °C 热挤压成型样品的综合力学性能优异: $\sigma_s = 610$ MPa, $\sigma_b = 628$ MPa, $\delta = 5.0\%$, 硬度为 136HV, 在目前报道的镁合金中, 这是稀土含量较低而强度很高的一种新型镁合金。与此同时由于快速凝固/粉末冶金工艺能显著细化晶粒并使元素偏析的程度降低, 因此用该方法制备的 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金的力学性能优异, 同时拥有很好的耐腐蚀性, 明显优于其他熔炼方法制备的镁合金。除此之外, 在该 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中还观察到了大量层片状的 LPSO 相。随后的研究发现, LPSO 相也可以通过传统熔炼铸造法在 Mg-RE 合金中获得。这些含 LPSO 相的镁合金通常具有较好的综合力学性能和耐腐蚀性。

Nie 等^[10] 认为在镁合金中最有效的析出强化方式是在镁基体中形成高体积分、高密度和大纵横比的沿柱面分布的盘片状析出相。室温下镁合金中一般只能开动基面的位错, 故而 LPSO 相对镁合金的塑性没有降低, 但是由于其平行于基面, 在常温下 LPSO 相的强化作用有限, 常温下的 LPSO 相需要和晶界或其他晶内缺陷相互作用才能起到较好的强化效果, 单一的大块状沿晶界析出的 LPSO 相其强化效果有限。

Chen 等^[76, 77] 对含 LPSO 相的 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金进行了力学行为的研究, 研究结果认为, LPSO 相虽预期有阻挡非基面滑移的能力, 但是在拉伸过程中依然会有大量的非基面滑移产生。有研究证实^[71] 在高温下 LPSO 相有钉扎晶界的作用, 限制晶界运动, 从而可以提高合金的强度, 起到强化的作用。邱冬等^[46, 78] 在 Mg-Y 合金中引入 LPSO 相, 计算了镁合金高温变形中各种因素所起的影响, 结果表明 LPSO 相在蠕变过程中可以降低镁合金的蠕变速率, 对蠕变有较强的抵抗作用。

为了提高 LPSO 相钉扎晶界的能力从而更好地优化镁合金性能, 李扬欣等^[18, 79] 提出了一种 LPSO 相和 β' 相的复合组织。如图 9 中的示意图所示, 在调控好板条形貌的 LPSO 相中间均匀地生长 β' 相从而形成该复合组织。在该理想模型中, β' 相有增强基体的作用而 LPSO 相可以限制 β' 相的长大从而防止 β' 相粗化恶化性能。同时在

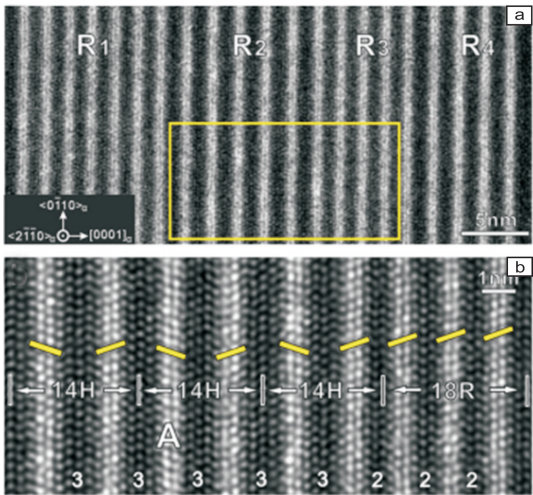


图 8 Mg-Y-Zn 合金中 18R 和 14H 型 LPSO 相^[51]
Fig. 8 18R and 14H LPSO phases in the Mg-Y-Zn alloy^[51]

Zhu 和 Kishida 等根据各自的研究结果, 分别从原子层面上解释了不同 Mg-RE-X 合金中 LPSO 相的形成过程,

晶界处均匀引入的 LPSO 相可以钉扎晶界保证高温强度, 提高镁合金强塑性和抗蠕变性能, 这样的理想微观结构为下一代镁合金的设计提供了一个全新的思路。

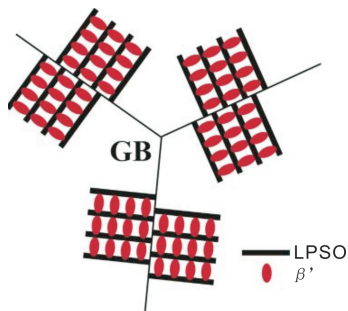


图9 高强高韧且耐热的新型 Mg-RE-X 合金显微组织模型^[79]

Fig.9 Microstructure model of new Mg-RE-X alloy with high strength, toughness and heat resistance^[79]

2.3 镁基复合材料中的增强体

镁合金虽有密度低、比强度高等诸多优点, 但是其绝对强度低、耐磨性差且高温抗性差。研究者在镁合金中通过添加增强体制备镁基复合材料, 用以提高镁合金的比强度、比刚度以及耐磨和高温性能, 目前镁基复合材料已成为材料研究的热点之一。

不同于传统镁合金, 镁基复合材料中的增强相依靠多种制备工艺在制备过程中外加增强体, 增强体的种类从单一类型单一尺寸逐渐改进为多种类型增强体不同尺寸混合添加。增强体一般要求有很好的承载能力和润湿性以及不与基体反应等特点^[14]。尺寸方面, 增强体整体向着细化甚至纳米化发展; 种类方面, 镁基复合材料中的增强体主要有以下几种: 碳化物 (SiC 、 B_4C 以及 TiC 等^[80, 81])、碳纤维和碳纳米管^[15]、氮化物 (Si_3N_4 ^[82]、 AlN ^[83] 等)、硼化物^[84] (Ti_2B 和 TiB)、金属氧化物^[85] (Al_2O_3 、 MgO 等) 以及金属颗粒^[86, 87] (Cu/Mg 、 Ni/Mg 、 Ti/Mg 等)。

2.3.1 颗粒增强体

增强体按照形貌分类, 分为颗粒、纤维、晶须等。对颗粒增强体而言, 颗粒越细小、分布越均匀则力学性能越优异。其分布情况很大程度上取决于该材料的制备工艺, 比如陈振华等^[88]利用快速凝固结合粉末冶金方法制备的 Al_2O_3 增强 AZ91 复合材料, 由于其 Al_2O_3 分布非常均匀, 故其力学性能十分优异, 150 °C 下抗拉强度可达 278 MPa。颗粒增强体的尺寸减小, 镁基复合材料的力学性能一般会增加, 一方面细小的颗粒可以作为形核质点从而细化晶粒; 另一方面, 颗粒密度的增加以及颗粒间距的减小会增加位错运动的阻力, 同时颗粒自身可

以替基体承载更多的载荷从而增加材料的强度。颗粒增强相的添加数量上有一极限值, 在高于此值后会在材料内部形成化合物而恶化性能, 由于增强相一般具有较高的强度、硬度以及模量, 在此范围内增加增强相的量, 会提高材料的强度和模量, 而塑性一般会降低^[80, 81]。

而对于金属颗粒来说, 由于这种颗粒可以一定程度地溶入镁基体同时拥有良好的润湿性和自身延展性, 所以金属颗粒增强的镁基复合材料一般拥有较好的延展性^[86]。但是金属颗粒本身的添加需要较好的设计, 否则颗粒和基体可能形成化合物, 继而恶化材料性能。

2.3.2 纤维增强体

碳纤维增强相可以分为连续型碳纤维增强相和非连续型碳纤维增强相。连续型碳纤维增强镁基复合材料具有良好的比刚度、抗热变形性能和力学性能, 非连续型碳纤维增强镁基复合材料虽然有些性能不如连续型碳纤维增强镁基复合材料, 但它在成形和加工性能上有明显优势, 同时成本也更低。由于碳纤维增强相为二维形貌, 这也导致了它的特点与颗粒状完全不同。在失效过程中, 主要是纤维自身的纵向断裂或者纤维与基体之间的横向断裂, 而且二维的纤维增强相这一现象要比单向纤维更明显^[15], 为解决这一问题一般要对纤维进行涂层保护。

2.3.3 晶须增强体

晶须增强相和纤维增强相有些相似, 一般具有较高的刚度和模量, 只是尺寸上和纤维有些区别。晶须增强体与镁基体的界面结合一般较差, 依然需要对晶须进行界面处理, 如经 CuO 界面涂覆的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 增强镁基复合材料其抗拉强度和延伸率比未经处理的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 增强镁基复合材料平均提高 35% 左右^[16, 89]。在加载时 CuO 涂层可以改善界面结合情况, 从而延缓晶须与基体界面的开裂和晶须自身断裂。碳纳米管增强方面的研究已经较为系统, 其主要问题和晶须类似, 依然为界面结合较差, 解决办法是采用涂覆剂进行界面改良。如将 Al 粉和碳纳米管同时加入镁基体中, 镁基复合材料的强度和塑性将同时提高, Al 可以细化晶粒同时弱化织构, Al 对碳纳米管的润湿作用使得界面结合大大增强。

目前对 SiC 、碳纤维和碳纳米管、 Al_2O_3 等增强体的镁基复合材料研究已经较为系统, 而金属颗粒、准晶、 Mg_2Si 、 TiB_2 等增强体的研究才刚刚起步。对于镁基复合材料来说, 有两大问题较为重要: 第一是其耐腐蚀性有待改进, 第二是增强体与基体的结合。镁合金的耐腐蚀性本身较差, 外加的增强体可能与镁基体形成微型原电池, 进一步恶化材料的抗腐蚀性。目前有研究表明, 对经过涂覆处理增强体的镁基复合材料, 其耐腐蚀性有所

改良,但目前耐腐蚀性依然是镁基复合材料研究的一个重要问题。增强相和基体的界面结合问题方面,除了上文所说的界面结合不好之外,增强体与基体还可能会发生反应,造成界面不稳定。例如 Al_2O_3 增强体在镁合金中会反应生成 MgO 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相熔点较低,对材料的高温性能影响很大; SiC 颗粒在 Mg-Al 系合金中也会发生反应,生成 Mg_2Si 。目前解决这些问题的主要方向是界面优化,即通过界面优化的方式控制界面反应,提高增强体与基体的润湿性和结合能力,从而改善材料性能,主要方法是添加合金元素、增强体的表面改性(涂覆剂)和优化制备工艺。未来的研究重点应该在开发新的增强体,寻找合适的界面优化方法以及开发合理的制备工艺上。

3 结 语

如前所述,第二相强化是提高镁合金强度最直接有效的手段,而镁合金中有效析出强化相比较少是造成镁合金应用瓶颈的主要原因之一。目前,针对二元镁合金的第二相研究已有规律性的总结,但针对三元及多元镁合金中第二相强化的研究工作仍有待进一步开发。

未来镁合金中第二相强化的工作可围绕以下几个方向进行:(1)通过优化合适的形变热处理工艺在镁合金中引入与基体共格、错配度低且均匀分布的纳米析出相,大幅度提高镁合金的强度;(2)深入研究 LPSO 相在镁合金中的强化作用,通过调控其分布及尺寸与其它析出相协同作用进一步改善 Mg-RE 合金的力学性能,同时尝试在非稀土系镁合金中引入 LPSO 相;(3)增强体的种类、形貌及其与基体的界面结构是决定镁基复合材料的关键因素,更为有效廉价增强体的开发是镁基复合材料的研究重点。

参考文献 References

- [1] Ding Wenjiang(丁文江). *Science and Technology of Magnesium Alloys* (镁合金科学与技术) [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [2] Han Xiuzhu(韩修柱), Feng Jincheng(逢锦程), Zhang Xuhu(张绪虎), et al. *Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报) [J], 2015, 35(6): 8-13.
- [3] Pollock T M. *Science* [J], 2010, 328(5981): 986-987.
- [4] Schumann S, Friedrich H E. *Materials Science Forum* [J], 2003, 419-422: 51-56.
- [5] Liu Peng(刘 鹏), Jiang Haitao(江海涛), Duan Xiaoge(段晓鸽), et al. *Journal of Materials Engineering* (材料工程) [J], 2014(12): 1-10.
- [6] Liu Guanghua(刘光华). *Rare Earth Solid Materials Science* (稀土固体材料科学) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1997.
- [7] Hu Gengxiang(胡赓祥). *Fundamentals of Materials Science* (材料科学基础) [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010.
- [8] Yin Xiaoming(尹晓明), Feng Kaixuan(冯凯旋), Liu Rui(刘 瑞), et al. *Special-cast and Non-ferrous Alloys* (特种铸造及有色合金) [J], 2018, 38(02): 155-160.
- [9] He Shangming(何上明). *Thesis for Doctorate* (博士学位论文) [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [10] Nie J F. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2012, 43(11): 3891-3939.
- [11] Jiang S, Wang H, Wu Y, et al. *Nature* [J], 2017(544): 460-464.
- [12] Freise E J, Kelly A, Nicholson R B. *Acta Metallurgica* [J], 1961, 9(3): 250-255.
- [13] Liu H, Chen Y, Tang Y, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2007, 464(1): 124-128.
- [14] Feng Yan(冯 艳), Chen Chao(陈 超), Peng Chaoqun(彭超群), et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (中国有色金属学报) [J], 2017(12): 2385-2407.
- [15] He Fu(贺 福). *Carbon Fiber and Its Composites* (碳纤维及其复合材料) [M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [16] Han Li(韩 丽), Jin Peipeng(金培鹏), Chen Shanhua(陈善华), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(6): 1221-1225.
- [17] Kubota K, Mabuchi M, Higashi K, et al. *Journal of Materials Science* [J], 1999(34): 2255-2262.
- [18] Li Yangxin(李扬欣). *Thesis for Doctorate* (博士学位论文) [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [19] Duly D, Simon J P, Brechet Y, et al. *Acta Metallurgica Et Materialia* [J], 1995(43): 101-106.
- [20] Celotto S. *Acta Materialia* [J], 2000, 48(8): 1775-1787.
- [21] Zhang M X, Kelly P M, et al. *Scripta Materialia* [J], 2003, 48(5): 647-652.
- [22] Bourgeois L, Muddle B C, Nie J F, et al. *Acta Materialia* [J], 2001, 49(14): 2701-2711.
- [23] Geng J, Gao X, Fang X Y, et al. *Scripta Materialia* [J], 2011, 64(6): 506-509.
- [24] Bettles C J, Gibson M A, Venkatesan K, et al. *Scripta Materialia* [J], 2004, 51(3): 193-197.
- [25] Ding Wenjiang(丁文江), Wu Yujuan(吴玉娟), Peng Liming(彭立明), et al. *Materials China* (中国材料进展) [J], 2010, 29(8): 37-45.
- [26] Gao X, He S M, Zeng X Q, et al. *Materials Science & Engineering A* [J], 2006, 431(1-2): 322-327.
- [27] Nishijima M, Hiraga K. *Materials Transactions* [J], 2006, 48(1): 10-15.
- [28] Nishijima M, Yubuta K, Hiraga K, et al. *Materials Transactions* [J],

- 2006, 48(1): 84–87.
- [29] Zhang M X, Kelly P M. *Scripta Materialia* [J], 2003, 48(4): 379–384.
- [30] Wilson R, Bettles C J, Muddle B C, et al. *Materials Science Forum* [J], 2003, 419: 267–272.
- [31] Xu Z, Weyland M, Nie J F, et al. *Acta Materialia* [J], 2014, 75(75): 122–133.
- [32] Fu J W, Yang Y S. *Journal of Crystal Growth* [J], 2011, 322(1): 84–90.
- [33] Min Z, Zhang W Z, Zhu G Z, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2007, 17(6): 1428–1432.
- [34] Sasaki T T, Oh-ishi K, Ohkubo T, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2011, 530: 1–8.
- [35] Mendis C L, Bettles C J, Gibson M A, et al. *Philosophical Magazine Letters* [J], 2006, 86(7): 443–456.
- [36] Kang D H, Park S S, Oh Y S, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2007, 449–451: 318–321.
- [37] Mendis C L, Bettles C J, Gibson M A, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2006, 435–436: 163–171.
- [38] Sasaki T T, Oh-ishi K, Ohkubo T, et al. *Scripta Materialia* [J], 2006, 55(3): 251–254.
- [39] Sasaki T T, Ju J D, Hono K, et al. *Scripta Materialia* [J], 2009, 61(1): 80–83.
- [40] Shi Z Z, Dai F Z, Zhang W Z, et al. *Materials Science and Technology* [J], 2012, 28(4): 411–414.
- [41] Liu C Q, Chen H W, Liu H, et al. *Acta Materialia* [J], 2018, 144: 590–600.
- [42] Sasaki T T, Yamamoto K, Honma T, et al. *Scripta Materialia* [J], 2008, 59(10): 1111–1114.
- [43] Wang H Y, Nan X L, Zhang N, et al. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2012, 132(2): 248–252.
- [44] Wang H Y, Zhang N, Wang C, et al. *Scripta Materialia* [J], 2011, 65(8): 723–726.
- [45] Luo D, Wang H Y, Chen L, et al. *Materials Letters* [J], 2013, 94: 51–54.
- [46] Li Y, Yang C, Zeng X, et al. *Materials Characterization* [J], 2018(141): 286–295.
- [47] Li Yangxin (李扬欣), Zeng Xiaoqin (曾小勤). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2018(38): 1–9.
- [48] Luo Z P, Zhang S Q, Tang Y L, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 1994, 209(1): 275–278.
- [49] Luo Z P, Zhang S Q. *Journal of Materials Science Letters* [J], 2000, 19(9): 813–815.
- [50] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A, et al. *Materials Transactions* [J], 2001, 42(7): 1172–1176.
- [51] Zhu Y M, Morton A J, Nie J F, et al. *Acta Materialia* [J], 2012, 60(19): 6562–6572.
- [52] Zhu Y M, Morton A J, Nie J F, et al. *Acta Materialia* [J], 2010, 58(8): 2936–2947.
- [53] Abe E, Kawamura Y, Hayashi K, et al. *Acta Materialia* [J], 2002, 20: 3845.
- [54] Amiya K, Ohsuna T, Inoue A. *Materials Transactions* [J], 2003, 44(10): 2451–2156.
- [55] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2005, 393(1–2): 269–274.
- [56] Hagihara K, Okamoto T, Izuno H, et al. *Acta Materialia* [J], 2016, 109: 90–102.
- [57] Mi S B, Jin Q Q. *Scripta Materialia* [J], 2013, 68(8): 635–638.
- [58] Liu C, Zhu Y M, Luo Q, et al. *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2018, 34(12): 2235–2239.
- [59] Abe E, Ono A, Itoi T, et al. *Philosophical Magazine Letters* [J], 2011, 91(10): 690–696.
- [60] Itoi T, Seimiya T, Kawamura Y, et al. *Scripta Materialia* [J], 2004, 51(2): 107–111.
- [61] Yoshimoto S, Yamasaki M, Kawamura Y. *Materials Transactions* [J], 2006, 47(4): 959–965.
- [62] Honma T, Ohkubo T, Kamado S, et al. *Acta Materialia* [J], 2007, 55(12): 4137–4150.
- [63] Yamasaki M, Sasaki M, Nishijima M, et al. *Acta Materialia* [J], 2007, 55(20): 6798–6805.
- [64] Wu Y J, Zeng X Q, Lin D L, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 477(1–2): 193–197.
- [65] Egusa D, Abe E. *Acta Materialia* [J], 2012, 60(1): 166–178.
- [66] Nie J F, Zhu Y M, Morton A J, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2014, 45(8): 3338–3348.
- [67] Jin Q Q, Fang C F, Mi S B, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 568: 21–25.
- [68] Kawamura Y, Kasahara T, Izumi S, et al. *Scripta Materialia* [J], 2006, 55(5): 453–456.
- [69] Wu Yujuan (吴玉娟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011.
- [70] Saal J E, Wolverton C. *Acta Materialia* [J], 2014; 68: 325–338.
- [71] Li Y X, Qiu D, Rong Y H, et al. *Philosophical Magazine* [J], 2014, 94(12): 1311–1326.
- [72] Kawamura Y, Yamasaki M. *Materials Transactions* [J], 2007, 48(11): 2986–2992.
- [73] Zhu Y M, Morton A J, Weyland M, et al. *Acta Materialia* [J], 2010, 58(2): 464–475.
- [74] Kim J K, Ko W S, Sandlöbes S, et al. *Acta Materialia* [J], 2016, 112: 171–183.
- [75] Kishida K, Inoue A, Yokobayashi H, et al. *Scripta Materialia* [J], 2014, 89: 25–28.

[76] Chen R, Sandlöbes S, Zehnder C, *et al. Materials & Design* [J], 2018, 154: 203–216.

[77] Chen R, Sandlöbes S, Zeng X, *et al. Materials Science and Engineering: A* [J], 2017, 682: 354–358.

[78] Qiu D, Zhang M X. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2012, 43(9): 3314–3324.

[79] Li Y X, Zhu G Z, Qiu D, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 660: 252–257.

[80] Yao Y, Chen L. *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2014, 30(7): 661–665.

[81] Shen M J, Wang X J, Ying T, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 686: 831–840.

[82] Paramsothy M, Chan J, Kwok R, *et al. Composites Part A Applied Science & Manufacturing* [J], 2011, 42(12): 2093–2100.

[83] Cao G, Choi H, Oportus J, *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2008, 494(1–2): 127–131.

[84] Shamekh M, Pugh M, Medraj M, *et al. Materials Chemistry & Physics* [J], 2012, 135(1): 193–205.

[85] Trojanová Z, Lukáč P, Riehemann W, *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2002, 324 (112): 122–126.

[86] Sankaranarayanan S, Jayalakshmi S, Gupta M, *et al. Journal of Magnesium & Alloys* [J], 2014, 2(1): 13–19.

[87] Hassan S F, Gupta M. *Metal Science Journal* [J]. 2003; 19(2): 253–259.

[88] Sheng Shaoding(盛绍顶), Yan Hongge(严红革), Chen Zhenhua(陈振华). *Mechanical for Engineering Materials* (机械工程材料) [J], 2010, 34(10): 40–42.

[89] Su Lizheng(苏力争), Yang Fang(杨 方), Qi Lehua(齐乐华), *et al. Journal of Materials Engineering* (材料工程) [J], 2006(2): 61–65.

(编辑 吴 锐)