



**Study on Semi-solid Forming AZ91D Magnesium Alloy**

**Surface Nanocrystallization Technology**

**by**

**KANG Yanping**

**B.E. (Lanzhou University of Technology) 2008**

**A thesis submitted in partial satisfaction of the**

**Requirements for the degree of**

**Master of Engineering**

**in**

**Materials Processing Engineering**

**in the**

**Graduate School**

**of**

**Lanzhou University of Technology**

**Supervisor**

**Professor LI Yuandong**

**May, 2010**



# 兰州理工大学学位论文原创性声明和使用授权说明

## 原创性声明

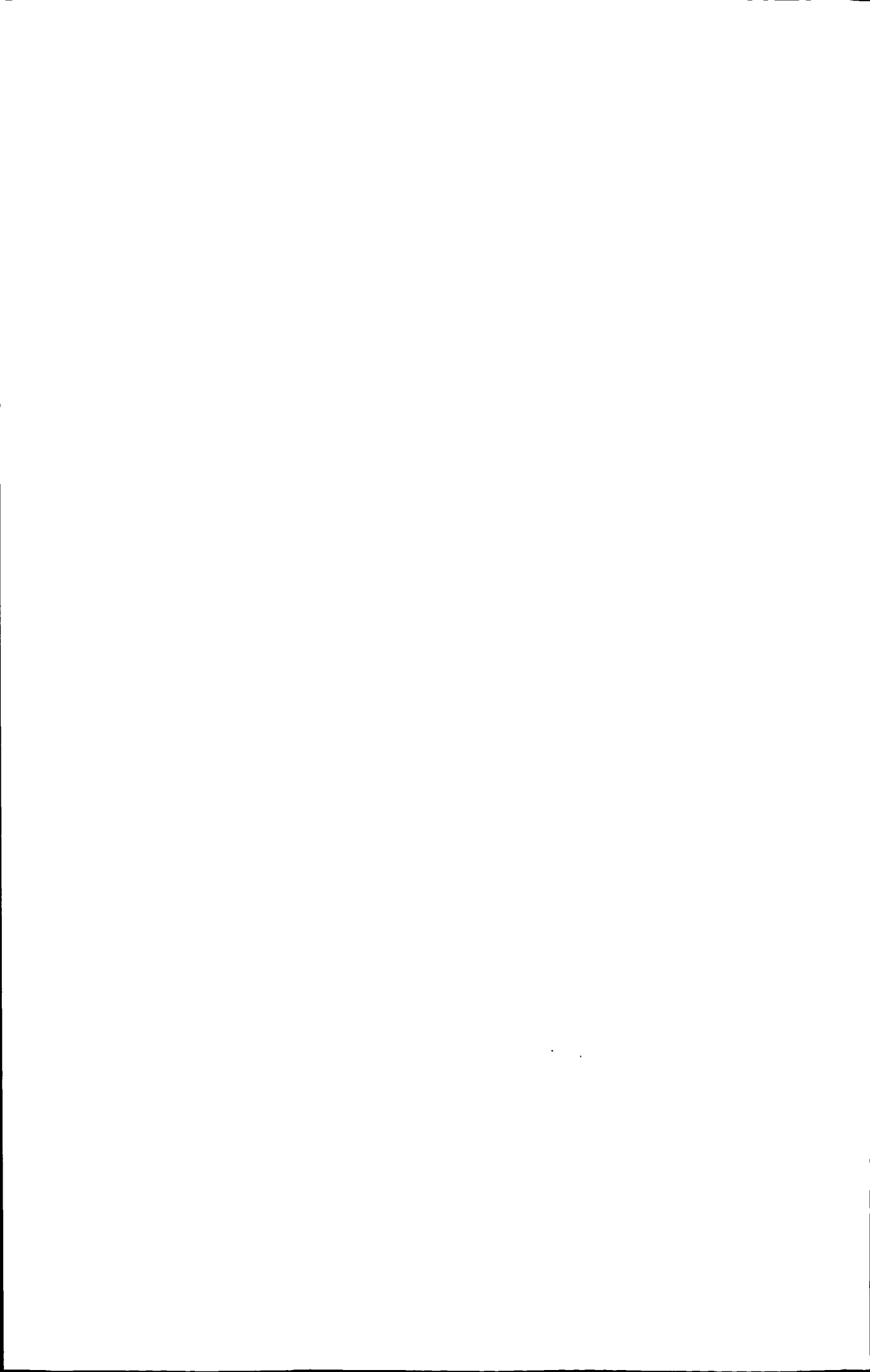
本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：康燕年 日期：2011年 6月 9日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权兰州理工大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：康燕年 日期：2011年 6月 9日  
导师签名：李杰 日期：2011年 6月 9日



## 目 录

目 录 .....	i
摘 要 .....	I
Abstract .....	II
插图索引 .....	IV
附表索引 .....	VI
第 1 章 绪论 .....	1
1.1 纳米材料及其制备 .....	1
1.1.1 纳米材料的简介 .....	1
1.1.2 纳米材料的结构 .....	1
1.1.3 纳米材料制备 .....	2
1.2 表面纳米化的基本原理与制备方法 .....	3
1.2.1 表面涂层或沉积 .....	3
1.2.2 表面自纳米化 .....	4
1.2.3 混合纳米化 .....	4
1.3 表面自纳米化的常用研究方法 .....	5
1.4 表面纳米化金属材料性能的改变 .....	7
1.4.1 整体性能 .....	7
1.4.2 表面性能 .....	8
1.4.3 化学性能 .....	10
1.5 镁及镁合金表面纳米化 .....	11
1.5.1 镁及镁合金塑性变形的结构特征 .....	11
1.5.2 镁及镁合金表面纳米化的意义 .....	12
1.6 本文的研究目的、意义及内容 .....	13
第 2 章 实验材料及方法 .....	14
2.1 实验材料和方法 .....	14
2.1.1 实验材料 .....	14
2.1.2 实验方法 .....	14
2.2 表面机械研磨处理后试样的结构和性能表征方法 .....	15
第 3 章 表面机械研磨处理工艺参数对 AZ91D 镁合金表面纳米化的影响 .....	17
3.1 喷丸距离与时间对 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响 .....	17
3.1.1 喷丸距离与时间对金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响 .....	18



3.1.2 喷丸距离与时间对半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响.....	22
3.2 弹丸直径与含量对 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响.....	28
3.2.1 弹丸直径与含量对金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响 .....	28
3.2.2 弹丸直径与含量对半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响.....	32
3.3 镁合金 SMAT 晶粒细化机制 .....	37
3.4 固溶处理对 AZ91D 镁合金表 SMAT 的影响 .....	38
3.4.1 固溶处理对 AZ91D 镁合金 SMAT 显微组织的影响 .....	38
3.4.2 固溶处理对 AZ91D 镁合金 SMAT 显微硬度的影响 .....	40
3.5 本章小结 .....	41
<b>第 4 章 表面机械研磨处理对 AZ91D 镁合金性能的影响 .....</b>	<b>42</b>
4.1 显微硬度 .....	42
4.2 腐蚀行为 .....	43
4.3 热稳定性 .....	47
4.3.1 SAMT 试样不同温度退火后的显微组织与 XRD 分析.....	47
4.3.2 SAMT 试样不同温度退火后的显微硬度 .....	50
4.4 本章小结 .....	50
<b>结 论 .....</b>	<b>52</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>54</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>59</b>
<b>附录 A 攻读硕士学位期间所发表的学术论文 .....</b>	<b>60</b>
<b>附录 B 半固态成形 AZ91D 镁合金不同工艺参数 SMAT 显微组织 .....</b>	<b>61</b>
<b>附录 C AZ91D 镁合金不同工艺参数 SMAT 后试样表面层晶粒尺寸、变形层厚度及显微硬度 .....</b>	<b>64</b>





## 摘要

在服役环境下,材料的疲劳、腐蚀、磨损对其表面结构和性能极其敏感,表面机械研磨处理(Surface Mechanical Attrition Treatment, SMAT)技术不仅可以在材料表面制备出无污染、无缺陷及体致密的纳米结构层,而且避免了纳米层与基体的结合界面。

利用 SMAT 对金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金进行了表面纳米化处理,通过 OM、XRD、CHI600C 电化学工作站、HX-1000TM 显微硬度计分析了喷丸效果与喷丸时间、距离和弹丸直径、含量各参数之间的关系,以及固溶处理对喷丸效果的影响。实验结果表明,SMAT 可在半固态成形 AZ91D 镁合金表面得到一定深度的剧烈塑性变形层,表层晶粒尺寸达到了纳米级,并从最表面到基体形成了一个梯度结构。随喷丸时间的延长,剧烈变形层的厚度逐渐增大,到 120min 后趋于稳定;随喷丸距离的增大,喷丸相同时间(120min)后剧烈变形层的厚度呈先增大后减小的趋势,喷丸距离为 13mm 时最大。剧烈变形层的厚度随弹丸直径的增大而先增大后减小,弹丸直径为 8mm 时最大约为 53 $\mu\text{m}$ ;弹丸含量也有相似的变化趋势,弹丸含量为 100%时最大,最表层的纳米晶达到 20nm 左右。对不同工艺参数 SMAT 后试样的组织观察和性能测试得到以下结论:

1. SMAT 只改变了半固态成形 AZ91D 镁合金的二次凝固组织,对初生  $\alpha$  相的颗粒组织几乎没有影响。

2. 半固态成形和金属型 AZ91D 镁合金经完全固溶处理再进行 SAMT 后,试样的表层塑性变形区域变得更显著;沿试样厚度方向,组织呈梯度变化;金属型 SMAT 试样最表层变形层厚度大约有 40 $\mu\text{m}$ ,半固态成形 SMAT 试样最表层变形层厚度大约有 50~60 $\mu\text{m}$ 。

3. 部分固溶和完全固溶处理使半固态成形 AZ91D 镁合金 SAMT 试样表面显微硬度略有降低,而对金属型 AZ91D 镁合金的影响不大。

4. AZ91D 镁合金经 SMAT 后表面硬度明显提高,沿厚度方向逐渐减小至基体硬度;采用不同工艺参数,试样的表面硬度的提高幅度不同;半固态成形镁合金在最佳工艺参数下,硬度提高了 36.7Hv,金属型的提高了 49.34Hv。

5. 在 3.5wt% NaCl 水溶液中,对于半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样,耐蚀性除弹丸含量为 80%外都有不同程度的降低;对于金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 试样,只有弹丸直径为 10mm 的耐蚀性提高了。

6. 半固态成形 AZ91D 镁合金在 300 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 2h 后,试样表面晶粒尺寸和硬度都有良好的稳定性。

关键词: 半固态成形; 金属型; AZ91D 镁合金; 显微组织; 显微硬度; 表面纳米化



## Abstract

After serving environment, the fatigue, corrosion and abrasion of material are extremely sensitive to structure and performance of its surface. Surface mechanical attrition treatment (SMAT) technique not only form the nanostructure of bulk density, porosity-free and contamination-free on materials surface layer, but also avoid bonding interface between the nanostructured surface layer and matrix.

In this work, surface nanocrystallization of permanent mold casting and semi-solid forming AZ91D magnesium alloy was realized by means of the surface mechanical attrition treatment (SMAT). The relationships of peening effectual with shot peening time, shot peening distance, balls diameter and balls content were analyzed by using OM, XRD, and CHI600C electrochemical workstation and microhardness testing machine, and analyzed the effect of solution treatment for peening effectual. Research results indicated that the severely plastic deformation layer were deformed after SMAT on the surface of semi-solid forming AZ91D magnesium alloy, and a gradient structure was formed from the topmost surface to the matrix.

The depth of severely deformation layer increased with peening time longer and then reached certain number when the peening time is 120min; Under shot peening time invariant, the depth of severely deformation layer increased with shot peening distance first and then decreased, when shot peening distance is 13mm, the depth of severely deformation layer reached 53 $\mu\text{m}$  and this is maximum value. The depth of severely deformation layer increased with balls diameter first and then decreased, and reached a most value (53 $\mu\text{m}$ ) when the balls diameter is 8mm; the effect of the balls content on the depth of severely deformation layer had a similar trend; when balls content is 100%, the grain size of the topmost surface layer would reach to about 20nm. By treating properties and observing microstructure for different process parameters SAMT samples received the following conclusions:

1. SMAT only changed the solidification structure of semi-solid forming AZ91D magnesium alloy; it was not almost affect to the particle primary  $\alpha$  phase.

2. When proceeded solid solution treatment before SMAT for permanent mold casting and semi-solid forming AZ91D magnesium alloy, the surface plastic deformation area got more prominent. Gradient structure became more prominent from the topmost surface to the matrix. The depth of permanent mold casting AZ91D deformation layer was 40 $\mu\text{m}$ , the depth of semi-solid forming AZ91D deformation layer was 50~60 $\mu\text{m}$ .

3. Partial and completely solid solution treatment enabled surface microhardness to



decrease a litter for semi-solid forming AZ91D magnesium alloy, but which were not too much effect on permanent mold casting AZ91D magnesium alloy SMAT sample.

4. Microhardness of the surface layer of AZ91D magnesium alloy had got evident enhancement after SMAT; the microhardness would decrease gradually to the level of the matrix surface along thickness direction. The increasing of surface microhardness was different when adopted different process parameters. Under optimal process parameters, the microhardness of semi-solid forming AZ91D magnesium alloy SMAT sample enhanced 36.7Hv, permanent mold casting AZ91D magnesium alloy SMAT sample enhanced 49.34Hv.

5. In 3.5wt% NaCl aqueous solution, the corrosion resistances of semi-solid forming SMAT samples decreased but for the sample with 80% content balls; for permanent mold casting AZ91D magnesium alloy SMAT samples, only the corrosion resistance of sample with 10mm balls diameter improved.

6. The grain size and mircohardness of the surface layer for semi-solid forming AZ91D magnesium alloy SMAT samples had a good thermal stability under 300℃ annealing 2h.

**Key Words:** Semi-solid forming; AZ91D magnesium alloy; permanent mold casting; microstructure; microhardnees; surface nanocyrstallization(SNC)



## 插图索引

图 1.1 纳米晶体材料二维硬球模型 .....	1
图 1.2 表面纳米化的三种基本方式 .....	4
图 1.3 表面自纳米化 .....	5
图 1.4 表面自纳米化设备示意图 .....	6
图 1.5 金属镁晶胞 .....	11
图 2.1 技术路线 .....	15
图 3.1 金属型 AZ91D 镁合金不同喷丸距离下喷丸 120min 后的截面组织 .....	18
图 3.2 金属型 AZ91D 镁合金喷丸距离 13mm、不同喷丸时间后的截面组织 .....	19
图 3.3 金属型 AZ91D 镁合金不同喷丸距离、时间的 XRD .....	21
图 3.4 金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 晶粒尺寸与喷丸距离、时间的变化关系 .....	21
图 3.5 半固态成形 AZ91D 镁合金不同喷丸距离下喷丸 120min 后的截面组织 .....	23
图 3.6 半固态成形 AZ91D 镁合金喷丸距离 13mm、不同时间后的截面组织 .....	24
图 3.7 半固态成形 AZ91D SMAT 变形层厚度与喷丸距离、时间的变化关系 .....	25
图 3.8 半固态成形 AZ91D 不同喷丸距离下、时间的 XRD .....	27
图 3.9 半固态成形 AZ91D SMAT 后晶粒尺寸与喷丸距离、时间的变化关系 .....	27
图 3.10 金属型 AZ91D 镁合金不同弹丸含量、弹丸直径 $\Phi 8\text{mm}$ 的截面组织 .....	29
图 3.11 金属型 AZ91D 镁合金不同弹丸直径、弹丸含量 100% 的截面组织 .....	29
图 3.12 金属型 AZ91D 不同弹丸含量、直径的 XRD 图谱 .....	30
图 3.13 金属型 AZ91D SMAT 后晶粒尺寸与弹丸含量、直径的变化关系 .....	31
图 3.14 半固态成形 AZ91D 不同弹丸含量、弹丸直径 $\Phi 8\text{mm}$ 的截面组织 .....	32
图 3.15 半固态成形 AZ91D 不同弹丸直径、弹丸含量 100% 的截面组织 .....	33
图 3.16 半固态成形 AZ91D SMAT 后变形层厚度与弹丸含量、直径的变化 .....	34
图 3.17 半固态成形 AZ91D 不同弹丸含量、直径的 XRD 图谱 .....	35
图 3.18 半固态成形 AZ91D SMAT 后晶粒尺寸与弹丸含量、直径的变化关系 .....	36
图 3.19 固溶处理对金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 显微组织的影响 .....	39
图 3.20 固溶处理对半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 显微组织的影响 .....	39
图 3.21 固溶处理对 AZ91D 镁合金 SMAT 显微硬度的影响 .....	40
图 4.1 AZ91D 镁合金经 SAMT 后表面硬度变化 .....	42
图 4.2 AZ91D 镁合金经 SAMT 后截面硬度变化 .....	43
图 4.3 AZ91D 镁合金 SMAT 后 Tafel 曲线 .....	44
图 4.4 AZ91D 镁合金 SMAT 试样 EPMA 面扫描分析 .....	46



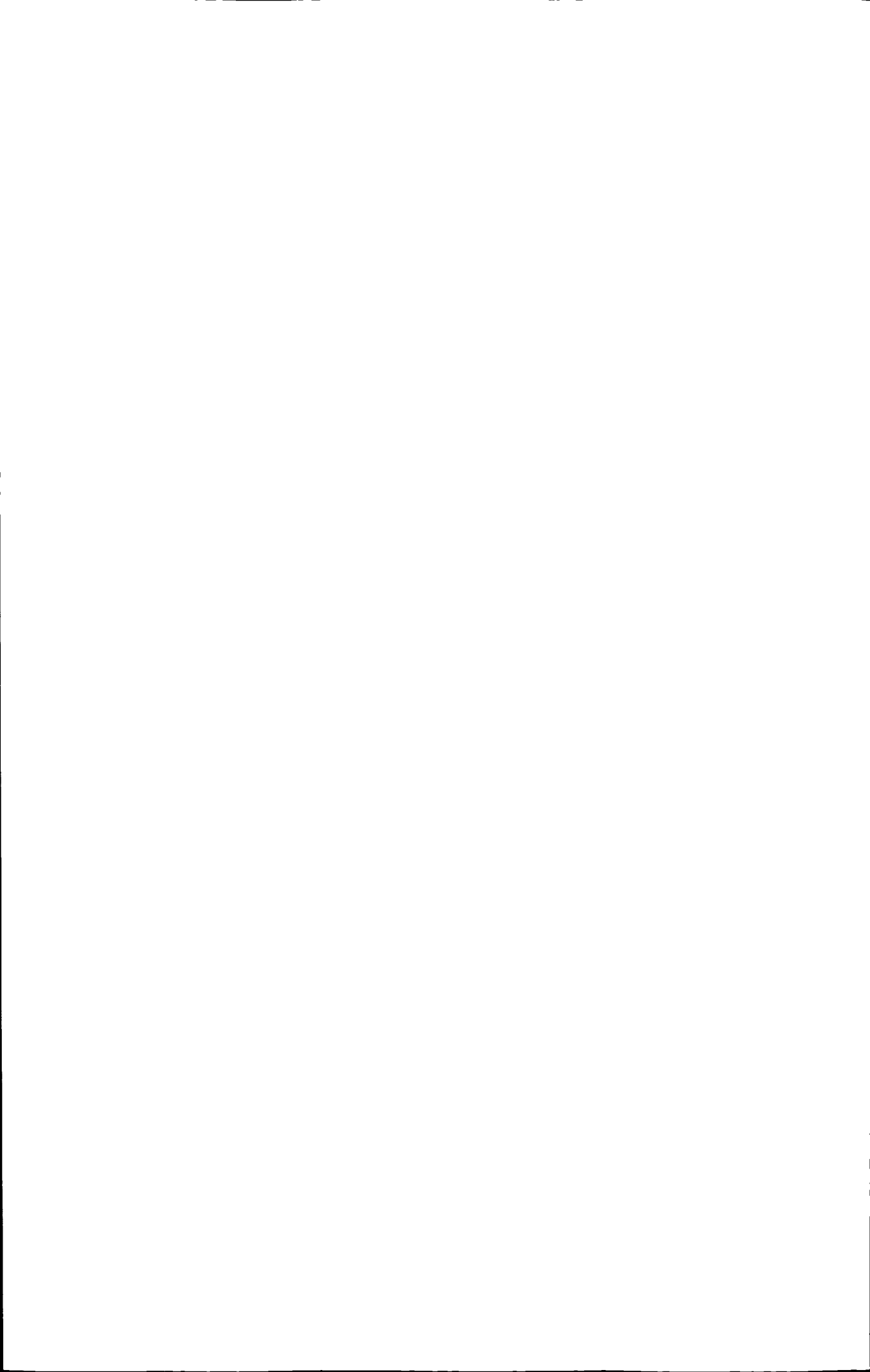
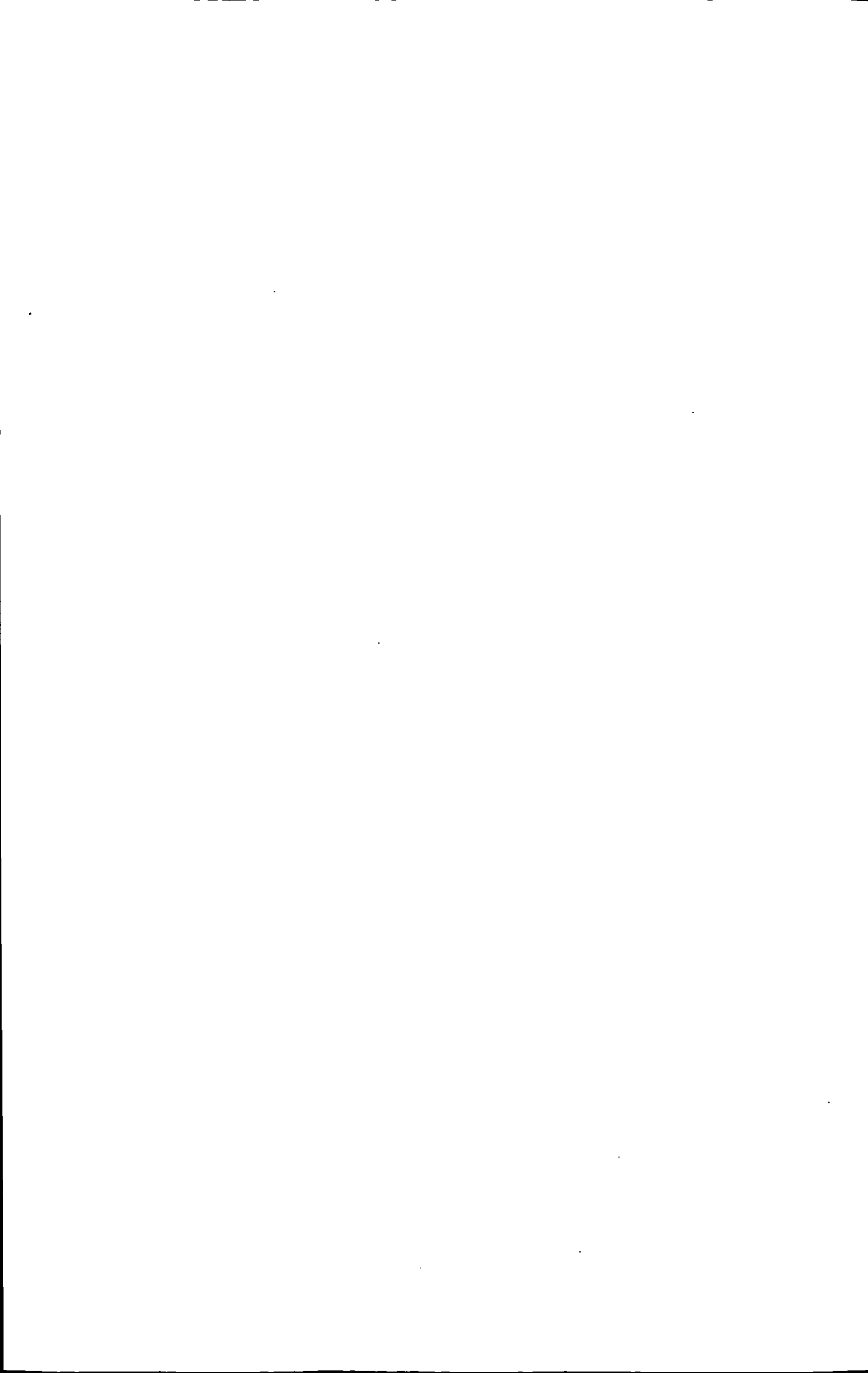
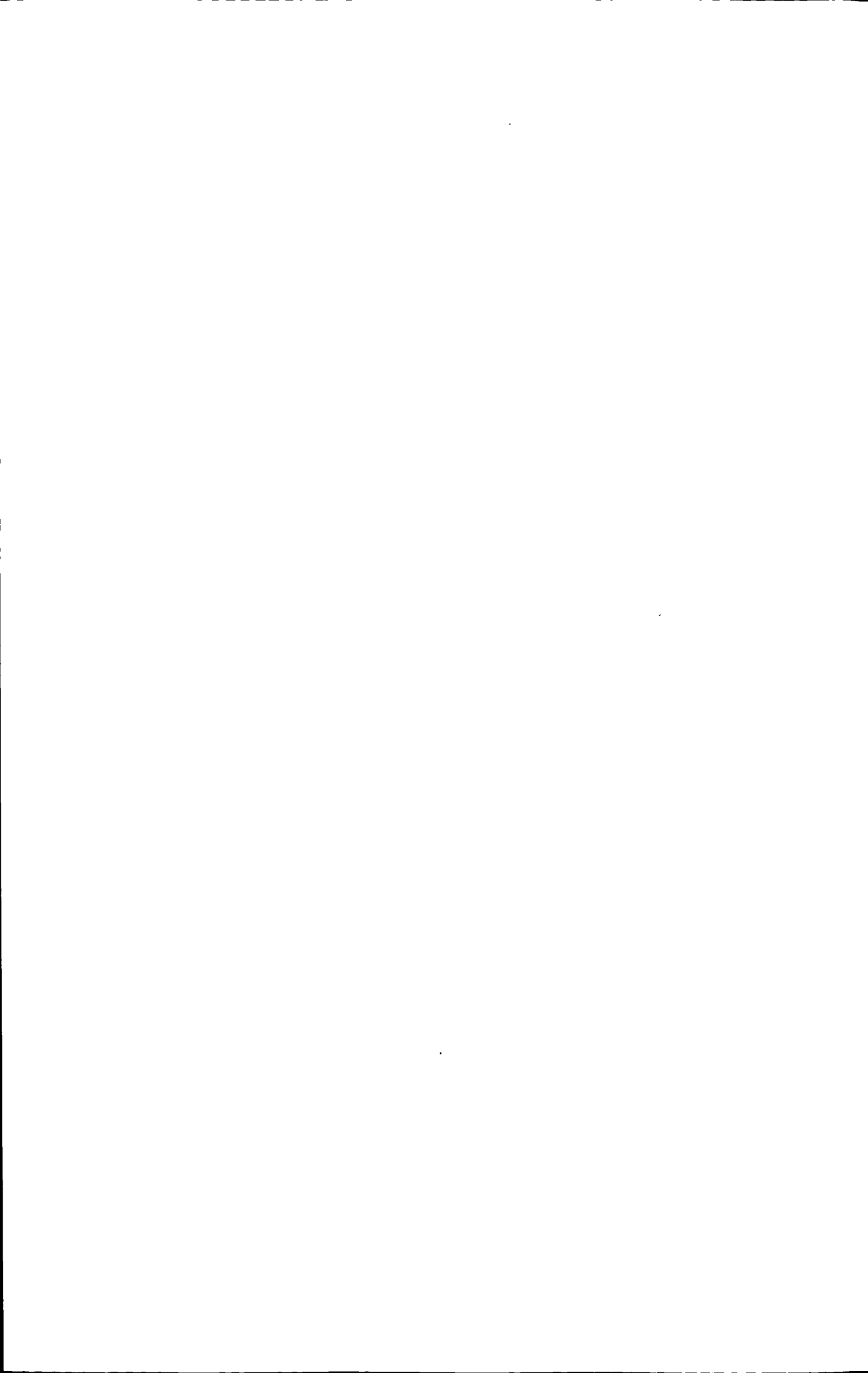


图 4.5 AZ91D 镁合金 SMAT 试样 EPMA 线扫描分析 .....	47
图 4.6 半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样不同温度退火后 XRD 图谱.....	48
图 4.7 半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样不同温度退火后显微组织.....	49
图 4.8 AZ91D 镁合金 SMAT 试样不同温度退火后显微硬度 .....	50



## 附表索引

表 1.1 不同结构材料的层错能与变形方式.....	7
表 2.1 AZ91D 镁合金成份.....	14
表 2.2 腐蚀液的化学成份.....	15
表 4.1 AZ91D 镁合金不同工艺参数 SMAT 后的动电位极化曲线参数值.....	44



# 第 1 章 绪论

## 1.1 纳米材料及其制备

### 1.1.1 纳米材料的简介

纳米材料首先是由德国科学家 H.Gleiter 教授在 1981 年提出的<sup>[1]</sup>, 按 H.Gleiter 的定义, 纳米材料是指微观结构的特征尺寸处于纳米(小于 100nm)量级的多晶材料。按此定义, H.Gleiter 于 2000 年对纳米材料进行了定义和分类<sup>[2]</sup>: (1)低维纳米材料, 包括纳米粉末、纳米线(如 Si 线)、纳米管(C 管)等; (2)表层纳米材料, 包括各种表面处理技术(如离子注入、激光处理、物理和化学气相沉积、表面机械研磨<sup>[3,4]</sup>)制备的用以提高材料表面性能(如抗蚀、耐磨等)的固体表层结构; (3)块体纳米材料, 由尺度为纳米量级的结构单元构成, 包括单相纳米材料、多相纳米材料、纳米复合材料和纳米结构等。

### 1.1.2 纳米材料的结构

纳米晶体材料的特点是晶粒尺寸细小, 缺陷密度高, 晶界占较大的体积百分数<sup>[2]</sup>。纳米金属材料主要结构参量包括: 晶界或相界的形态、结构特征, 晶粒尺寸、形态及其分布, 晶粒内部的结构缺陷等。H.Gleiter 提出纳米晶界既不表现出晶态的长程有序也不具备非晶态的短程有序, 而是呈现出类似气体结构的所谓“类气态”结构<sup>[1]</sup>。但是 Lu 等的研究结果表明<sup>[5]</sup>: 纳米晶体的晶界处于很低的能量状态, 同时在界面结构中有大量的原子无序状态时存在。图 1.1 是纳米晶体材料的二维结构模型<sup>[1,2]</sup>, 可见它是由位于晶内和晶界的两种不同的原子构

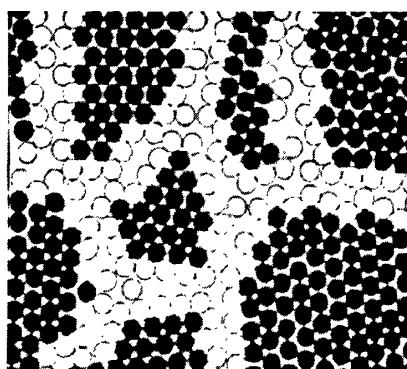


图 1.1 纳米晶体材料二维硬球模型

Fig.1.1 Two-dimensional model of nanocrystalline material: the atoms in the centers of the crystals are indicated in black, the ones in the boundaries core are represented by open circles

成。正因为纳米晶体材料结构上的特殊性决定了其特殊的性能。

纳米晶体材料由于具有极细的晶粒, 以及大量处于晶界和颗粒内的中心原子具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等, 纳米材料高度的弥散性和大量的界面为原子提供了短程扩散途径, 导致了高扩散率; 对蠕变、超塑性有显著影响, 并使有限固溶体的固溶性增强、烧结温度降低、化学活性增大、耐腐蚀性增强。与传统晶体材料相比, 纳米材料具有高强度—硬度、高扩散性、高塑性—韧性、低密度、低弹性模量、高电阻、高比热、高热膨胀系数、低热导率、强软磁性能。这些特点能使纳米材料广泛地用于高力学性能环境、光热吸收、非线性光学、磁记录、特殊导体、分子筛、超微复合材料、催化剂、热交换材料、敏感元件、烧结助剂、润滑剂等领域。

### 1.1.3 纳米材料制备

自 1984 年 H Gleiter<sup>[6]</sup>采用惰性气体冷凝法制备出纳米金属粉末以来, 相继发展出许多制备纳米材料的技术, 机械球磨法、非晶晶化法、快速凝固法、剧烈塑性变形法(等通道挤压法、滚压法、机械研磨法等)、电解沉积法、磁控溅射法等。下面对其中几种主要的制备方法作以简要的介绍。

#### 1) 惰性气体冷凝法(Inert Gas Condensation, IGC)

IGC 原理是将金属在惰性气体中蒸发, 蒸蒸发出的金属原子与惰性气体相碰撞后动能降低, 凝结成的小粒子通过热对流运输到液氮冷却的旋转冷却板表面, 形成疏松的金属纳米粉末。对收集到的粉末在高真空( $10^{-5}\sim 10^{-6}$ Pa)下冷压(压力通常为 1~5GPa)制成纳米金属材料。目前, 利用该方法制备了出多种纳米晶体材料, 如纳米纯金属(Fe、Cu、Pd、Ag、Al、Cr)、纳米合金、纳米陶瓷( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MgO)和纳米复合材料等。

此种制备方法的优点是块体纯度高, 相对密度也较高。但是工艺设备复杂, 产量极低, 很难满足性能研究及应用的要求。更主要的缺点是, 用这种方法制备的纳米晶体试样中存在大量的微空隙(尺寸为几个纳米致几个微米)。

#### 2) 机械球磨法(Mechanical Attrition, MA)

机械球磨法是通过磨球与磨球之间, 磨球与球罐之间的碰撞, 使粉末发生塑性变形、加工硬化和破碎, 在其后的球磨过程中又发生冷焊合和再次破碎, 这样的过程周而复始, 使晶粒不断细化, 达到纳米量级。目前利用该方法已经制备出纳米金属粉末(Fe、Cu 等)、纳米金属化合物、碳化物等各种纳米晶体材料, 将这些粉末加压成型便可制得纳米块体材料。

机械球磨法具有设备简单, 投资少, 适用材料范围广, 纳米粉末的产量较高等优点, 而且制备的纳米材料晶粒尺寸比其它一般方法制备的更小。但缺点是在研磨过程中容易引入杂质及所制得粉末难于固结成高密度块体材料的点。

### 3) 非晶晶化法(Crystallization of Amorphous Materials, CAM)

非晶晶化法是将非晶态材料作为先驱材料,经适当热处理后,可将其转变为晶粒尺寸为纳米量级的多晶材料。想获得一定晶粒尺寸的纳米试样,只要控制好热处理温度和时间这两个主要因素即可。

利用非晶晶化法可获得成分相同的、晶粒尺寸不同的纳米晶体材料,此方法制备过程简单,获得的纳米材料不含孔隙,界面清洁且不受外界污染,可以为研究纳米晶体材料的形成、微观组织及性能提供可靠的材料。目前,利用此方法已在金属-类金属型和金属-金属型合金系列中制备出多种纳米固体材料,包括Fe基、Co基、Ni基和Ti基合金。但是这种方法过度依赖于非晶固体的形成能力,仅适合于那些在化学成分上可形成非晶结构的材料,目前绝大多数非晶态条带是通过快速凝固方法制备的,很难获得大尺寸的块体材料。

### 4) 剧烈塑性变形法 (Severe Plastic Deformation, SPD)

剧烈塑性变形法是通过强烈的塑性变形使材料产生大量的缺陷,如位错、孪晶等,当位错增殖到一定程度就会产生运动、湮灭、重排等一系列运动,晶粒不断的细化而达到纳米尺寸。常用的方法有:等通道挤压法<sup>[7,8]</sup>、高压扭转法<sup>[9-11]</sup>等。

近几年来,在剧烈塑性变形法的基础上又发展了表面机械研磨,高能喷丸、超声喷丸等多种制备梯度纳米材料的方法。通过这些技术在材料表面上生成一层纳米晶,有望利用纳米材料的优异性能提高材料的整体性能。

## 1.2 表面纳米化的基本原理与制备方法

根据表面纳米化制备方法和原理的不同,在块体金属粗晶材料上获得纳米结构表层的基本方法主要有三种:表面涂层/沉积纳米化、表面自身纳米化以及混合纳米化,如图1.2所示。

### 1.2.1 表面涂层或沉积

首先制备出具有纳米尺度的微粒,再将这些微粒固结在材料的表面,在材料表面形成一个与基体化学成分相同或不同的纳米结构表层。这种材料的主要特征是:纳米结构表层内的晶粒大小比较均匀,表层与基体之间存在着明显的界面,材料的外形尺寸与处理前相比有所增加,如图1.2(a)。

许多常规表面涂层和沉积技术都具有较大的开发和应用潜力,如PVD、CVD、溅射、电镀和电解沉积等方法。通过工艺参数的调节可以控制纳米结构表层的厚度和纳米晶粒的尺寸。整个工艺过程的关键是实现表层与基体之间以及表层纳米微粒之间的牢固结合,并且保证表层不发生晶粒长大。到目前为止,这些技术经不断地发展、完善,已经比较成熟。



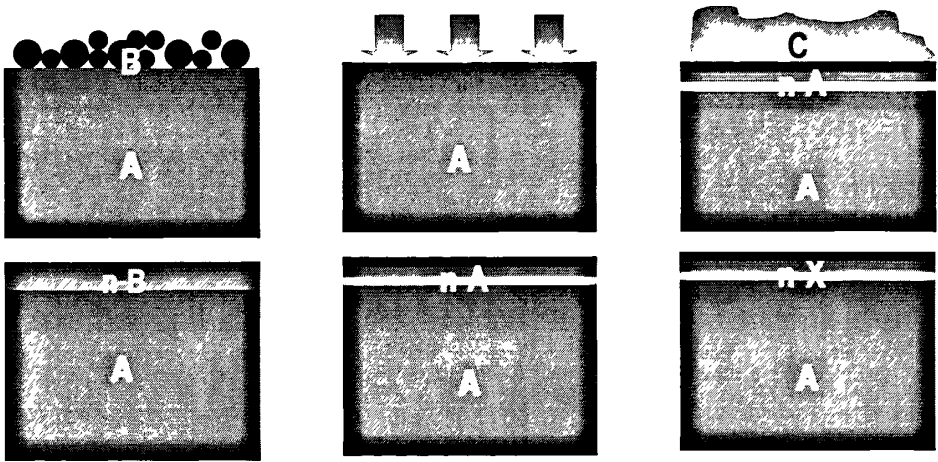


图 1.2 表面纳米化的三种基本方式

Fig.1.2 Schematic illustration of there types of surface nanocrystallization process:

(a) Surface coating or deposition, (b) Surface self-nanocrystallization,

(c) Hybrid surface nanocrystallization

### 1.2.2 表面自纳米化

表面自纳米化是通过热、相变、重结晶或机械等非平衡处理方法增加材料表面的自由能，导致材料表面粗晶逐渐细化至纳米量级，在材料的表面形成与基体化学成分相同的纳米结构表层，而材料的整体化学成分保持不变。这种材料的主要特征是：随距离处理表面深度的增加，表面层微观结构呈梯度变化，晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大，纳米结构表层与基体之间不存在明显界面，与处理前相比，材料的外形尺寸基本不变，如图1.2(b)。由非平衡过程实现表面纳米化的方法主要有表面机械加工处理和非平衡热力学法，非平衡热力学法是将材料快速加热，是材料的表面达到熔化或相变温度，再进行急剧冷却，通过动力学控制来提高形核速率并抑制晶粒长大速度，可以在材料的表面获得纳米晶组织。实现快速加热-冷却的方法主要有激光加热和电子辐射等。不同的方法所采取的工艺和由其导致的纳米化的微观机理均存在着较大的差别。

### 1.2.3 混合纳米化

将表面纳米化技术与化学处理相结合，在纳米结构表层形成时或形成后，对材料进行化学处理，从而在材料表层形成与基体化学成分不同的固溶体或化合物，这种纳米化方法称为混合纳米化，如图1.2(c)。由于纳米晶组织的形成，使晶界的体积分数明显增大，为原子扩散提供了理想的通道，而且纳米材料的活性高，因此混合纳米化技术使得常规方法难以实现的化学处理过程变得容易或可行。

三种方法比较可看出，表面自身纳米化无需考虑使用过程中发生剥层和分离等现象、材料的组织沿厚度方向呈梯度变化、又可以利用传统的表面机械处理方法或对其进行改进就可实现，因而更容易实现工业应用。

### 1.3 表面自纳米化的常用研究方法

形变诱发表面自纳米化的实质是通过材料表面进行机械加工处理，使表面产生严重的塑性变形，增加材料表面的自由能，使粗晶粒逐渐细化致纳米量级。因此，原则上讲，只要能材料表面产生严重塑性变形的的方法，都有使材料表面层自纳米化的潜力。

目前，用的比较多、相对比较成熟的方法有：表面机械研磨处理 (Surface Mechanical Attrition Treatment, SMAT)，超声喷丸 (Ultrasonic Shot Peening, USSP)，高能喷丸 (High Energy Shot Peening, HESP)，超音速微粒轰击 (Supersonic Fine Particles Bombarding, SFPB)，等通道角挤压 (Equal-channel Angle Pressing, ECAP) 等。另外，激光脉冲产生的冲击波也可以使材料发生强烈的塑性变形，并促使晶粒细化。

形变诱发表面自纳米化的工艺方法不同，所用到的装置是不同的。但不管是哪一种装置，从原理上来讲，最核心的部分都是相同的，如图 1.3 所示<sup>[12]</sup>。

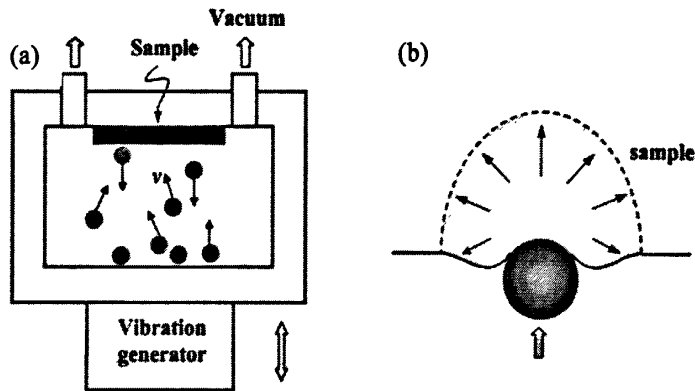


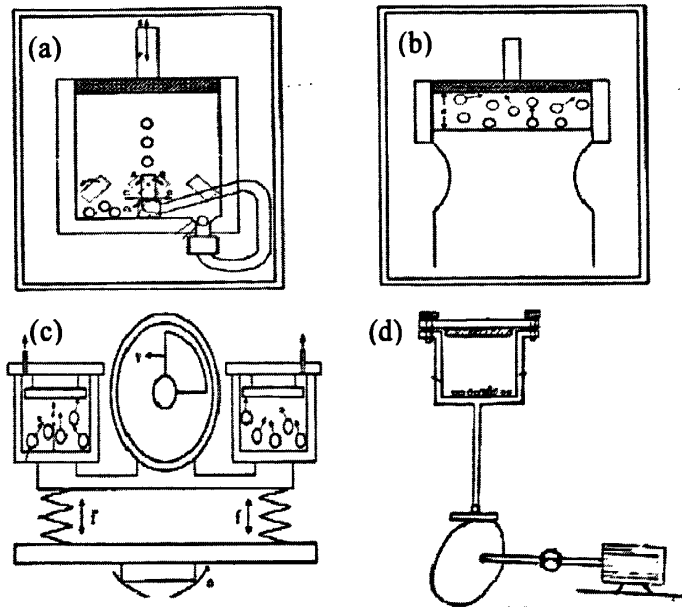
图 1.3 表面自纳米化<sup>[12]</sup>

Fig.1.3 An illustration of SSNC :

(a) set-up principle, (b) flying balls impacting on the surface of the sample

它们的共同点在于，通过某种方式使弹丸反复的从各个方向上打在试样的表面。弹丸的每一次撞击都会在试样的表面以很高的应变速率产生塑性变形。尽管试样在每次撞击中沿某一方向的整体变形量不大，但弹丸的反复多方向撞击使试样表面的任一小体积元沿各个方向的变形总量非常大。这样就使得试样表面最终产生严重塑性变形，从而导致晶粒不断细化至纳米量级，实现试样表面层纳米化。

目前，沈阳金属研究所已采用多种方式设计出了多种形变诱导表面自纳米化的设备，并已申请了专利<sup>[12-17]</sup>。如图 1.6 所示。从图中可见，主要有气动方式 (如 a)，超声波方式 (如 b)，机械振动方式 (如 c、d) 等。

图 1.4 表面自纳米化设备示意图<sup>[12-17]</sup>

(a)气动喷丸, (b)超声喷丸, (c)、(d)机械振动喷丸

Fig.1.4 Equipment for realization of SPD induced SSNC

工艺不同,设备不同,所用的工艺参数也就不同。表面自纳米化(Self-surface nanocrystallization, SSNC)涉及的主要工艺参数包括:弹丸(材料、直径、表面光滑程度、数量等);弹丸与试样表面的距离;弹丸的撞击速度与方向;振动装置的频率与振幅;处理过程中是否对试样施加热应力和(或)机械应力等。这些参数在专利说明书中都有详细的介绍,可以查阅相关文献<sup>[12-17]</sup>。

影响表面自纳米化的组织与性能的因素可简单归纳为工艺参数和材料特性两个方面。

①工艺参数<sup>[18]</sup>:主要包括弹丸能量(与弹丸的直径和速度有关)、碰撞频率、作用方向和处理时间。弹丸能量大有助于增加变形层厚度、缩短表面处理时间;碰撞频率高可以缩短表面处理的时间,并对材料的变形方式产生一定的影响;弹丸以随机方向作用于材料表面有助于材料在不同的方向产生塑性变形,加快纳米化的进程。由此可见,增加弹丸能量和碰撞频率并使其以随机方向作用于材料的表面均有助于材料的塑性变形。从另一个角度看<sup>[19]</sup>,就是从各种工艺参数引起的应变和应变速率来分析。在一定的应变速率下,应变的增加导致高密度的位错,并以各种方式最终导致晶粒的细化。在一定的应变水平下,位错密度随着应变速率的增加而增加。与低应变速率相比,高的应变速率还可以使相邻结构的取向差变得更大。以高的应变速率发生大的应变是表面机械加工处理实现自纳米化的必要条件。

②材料特性<sup>[18]</sup>:主要涉及材料的结构、层错能(如表 1.1 所述)、取向和相组

成等。

表 1.1 不同结构材料的层错能与变形方式<sup>[18]</sup>

Tab.1.1 stacking fault energy and deformation modes of materials with different structures

材料	Fe	Al	Cu	316Lss	304ss	Ti	Mg	Co
晶体点阵	BCC	FCC	FCC	FCC	FCC	HCP	HCP	HCP
层错能/ $\text{mJ}/\text{m}^2$	200	166	78	40	21	30	60-78	27
变形方式	位错运动	位错运动	位错运动 机械孪生	位错运动 机械孪生	机械孪生	位错运动 机械孪生	位错运动 机械孪生	位错运动 机械孪生

注：ss—不锈钢

## 1.4 表面纳米化金属材料性能的改变

通过表面纳米化在材料表面形成纳米结构层，纳米晶体材料结构上的特殊性，决定了它与传统的粗晶和非晶材料相比有特殊的性能。表面纳米化改变了材料的表层组织结构，使其表层达到纳米级，这不仅有效的改变了材料的表面性能，也对材料的整体性能产生了影响。

### 1.4.1 整体性能

#### 1) 强度

对于块体超细晶材料来说，强度提高的同时总是伴随着韧性的明显下降，这为块体超细晶材料的加工和使用带来了一定的困难。但对于表面纳米化材料来说，沿厚度方向呈梯度分布的组织可望为解决强度与韧性之间矛盾提供一种可行的方法。张保华等<sup>[20]</sup>对纯钛 SMAT 前后的试样进行静拉伸实验，结果表明：与未处理纯钛相比，SMAT 钛的弹性模量下降了 21.7%，屈服强度提高了 16.7%，抗拉强度提高了 9.2%，而延伸率下降了 25.9%。杨晓华等<sup>[21]</sup>对表面机械研磨处理 316L 不锈钢拉伸实验的结果表明：在 SMAT 处理 5min 时，屈服强度提高 1.5 倍，随理时间的增加，屈服强度增幅明显下降，而抗拉强度只有少量增加；同时，延伸率在处理时间 5min 时明显下降，在 15min 后下降幅度很小。李四军等<sup>[22]</sup>对双面经过 SMAT 的试样进行性能测试发现：板材整体的屈服强度由 589MPa 提高至 592MPa，抗拉强度由 627MPa 提高至 670MPa，延伸率由 10%提高至 17%。

#### 2) 疲劳

从结构上分析，材料经过表面处理后，表面形成纳米晶组织能有效抑制裂纹的萌生，而心部的粗晶组织又可以阻止裂纹的扩展，因此这种特殊的组织将有助于提高材料的疲劳性能。温爱玲等<sup>[23]</sup>研究表面纳米化 TC4 合金的疲劳实验

结果表明,高能喷丸 2h 和 8h 使 TC4 合金的疲劳极限分别提高 70MPa 和 95MPa。李东等<sup>[24]</sup>研究表面纳米化 SS400 钢焊接接头的疲劳实验发现,在疲劳寿命为  $2 \times 10^6$  周时,经高能喷丸处理的 SS400 钢焊接接头的疲劳强度提高幅度约为 79.1%。

表面纳米化技术一方面兼有常规表面处理工艺(如喷丸)的优点,另一方面又为材料表面赋予了纳米材料优异的功能特性,因此可望在提高材料疲劳强度和寿命方面发挥更大的作用。

## 1.4.2 表面性能

### 1) 硬度

金属材料表面纳米化后,由于表层形成了纳米晶组织,表层硬度显著提高,表层以下亚微晶层的硬度也明显提高。由纳米晶层到亚微米晶层,随着深度的增加,硬度逐渐减小,最终趋于稳定。以 Zr-4 合金为例,经 SMAT 后,表面硬度均有提高,60min 时合金的表面硬度与未发生变化的心部组织相比,硬度提高了约 1.3 倍<sup>[25]</sup>。纯铝经 SMAT 后,试样表面硬度明显增大,硬度沿深度方向逐渐减小;与显微组织未发生变化的心部硬度相比,表面硬度提高了 90%<sup>[26]</sup>。316L 不锈钢经 60min SMAT 后,表面硬度约是基体的 1.7 倍<sup>[27]</sup>。AISI304 不锈钢 SMAT 5min 时表面硬度达到了 3.6GPa,30min 时趋于稳定值约为 5GPa<sup>[28]</sup>。刘宝胜对表面机械研磨处理 30min 的 AZ91D 和 AZ31B 硬度测试发现,表面纳米化表面硬度提高了 2 倍以上<sup>[29]</sup>。

SMAT 后表面硬度提高的主要原因是晶粒细化和加工硬化两种效应共同作用的结果。由试样组织与性能的对对应关系可见,晶粒尺寸沿试样的深度方向逐渐增大,而硬度逐渐减小,这种现象与传统的 Hall-Petch 关系一致,也与其他超细晶材料的力学性能研究结果相符<sup>[30]</sup>,因此可以确定表面纳米化对材料表面的强化有一定的贡献。

### 2) 摩擦磨损

表面纳米化提高了材料表面的硬度,也改变了材料表面的摩擦磨损行为。王镇波等人在 MT8-002 往复式摩擦实验机上研究了表面纳米化低碳钢 Q215 在不同载荷下的摩擦磨损性实验<sup>[31]</sup>,发现表面纳米化前后材料的磨损量均随载荷增大而增大,但当载荷低于 8N 时,表面纳米化试样的磨损量总是低于原始试样的磨损量,当载荷为 4-8N 时两者相差较大,表面纳米化后的磨损量最低时只有原始试样的 1/3-2/3;当载荷增大到 10N 时,两者的磨损量基本相同。这说明表面纳米化明显增大了低碳钢在低、中载荷下的耐磨性。刘阳等对未表面纳米化、表面纳米化及表面纳米化抛光试样在有润滑的条件下进行往复式磨损实验发现<sup>[32]</sup>,在实验的载荷范围内(20-40N),表面纳米化试样的磨损体积始终最大,而

表面纳米化抛光试样的磨损量要小于未表面纳米化的试样。表面纳米化试样表面产生的鱼鳞状表层在往复犁削中容易被折断易造成片状脱落从而使其磨损量大于未表面纳米化试样；试样表面纳米化抛光后，表面的金属表面磨痕比较平整，犁沟较浅从而使磨损量最小。

表面纳米化前后试样摩擦磨损行为的差异主要源于两方面的原因<sup>[31]</sup>：一方面是因为纳米晶具有高的强度和硬度，磨粒压入表层的深度小，配副相对试样表面运动的阻力较小，所以表面纳米化试样的摩擦系数及磨粒磨损所造成的磨损量比原始试样小；另一方面是因为纳米表层的反复塑性变形量小，加之纳米化可能使得裂纹扩展较难，因此，在相同载荷下表面纳米化试样较原始试样更难于发生疲劳磨损。

### 3) 热稳定性

热稳定性通常是指在升温过程中其结构的稳定性。纳米材料中由于存在大量的非平衡晶界和晶格畸变，为晶粒长大提供了驱动力，而使纳米晶体处于热力学上的亚稳态，在一定的外界条件(如温度场、电场、磁场、力场等)作用下，将使之向更为稳定的亚稳态或稳态转变，一般表现为固溶脱溶、相转变和晶粒长大。而金属材料在经过表面纳米化后仅能在距表层几十微米的范围内形成纳米晶，一旦发生纳米晶粒的长大，表面纳米化材料即转变为普通的粗晶材料，将会失去其特有的优异性能。表面纳米化材料的纳米晶层热稳定性的好坏将直接影响到这种材料的其它性能。因此，只有保持表层纳米晶尺寸的稳定性，才能保持表面纳米化材料的固有特性。

按照经典的多晶体晶粒长大理论，晶粒长大的驱动力 $\Delta\mu$ 与晶粒尺寸 $d$ 的关系可由 Gibbs-Thompson 方程<sup>[33]</sup>描述：

$$\Delta\mu = \frac{2\Omega\gamma}{d} \quad 1.1$$

公式中 $\Omega$ 为原子体积， $\gamma$ 为晶界能。从上式可以看出，晶粒长大的驱动力与其晶粒尺寸成反比，随晶粒尺寸的减小，晶粒长大的驱动力显著增大，即纳米晶体的晶粒长大驱动力从理论上讲要远远大于一般多晶体，甚至在常温下，纳米晶粒也难以稳定。然而大量的实验表明，不同方法制备的纳米晶体材料在一定程度上都具有较高的热稳定性，在室温下稳定，尺寸不变，表现为其晶粒长大的初始温度较高(有时高达 $0.6T_m$ ， $T_m$ 为材料的熔点)。单质纳米晶体晶粒长大的起始温度在 $0.2-0.4T_m$ 之间<sup>[34]</sup>，比普通粗晶材料的再结晶温度(约 $0.5T_m$ )低，纳米合金的晶粒长大温度往往高于 $0.5T_m$ <sup>[35]</sup>。Alymov M.L 等<sup>[36]</sup>在研究中发现纳米晶体晶粒长大的驱动力主要来自体系晶粒和界面的储存能降低，阻力则表现在原子扩散或晶界迁移需要一定的激活能。王爱香等<sup>[37]</sup>对 316L 不锈钢表面机械研磨处理前后试样的热稳定性进行研究表明，当温度升高到 973K 时，梯度组织

发生了再结晶，表层纳米晶发生了缓慢长大，但晶粒尺寸仍在纳米量级。樊新民等<sup>[38]</sup>用 DSC 测试了 7A04 铝合金表面纳米化的热稳定性，结果表明试样在 473K 退火后晶粒没有明显长大，平均晶粒尺寸在约 100nm。赵西成等<sup>[39]</sup>对不同退火温度的表面纳米化 Zr-4 合金发现，当退火温度为 350℃时，表层纳米晶的晶粒尺寸为 42.2nm，当高于 350℃时晶粒明显增至 3μm(但仍比基体晶粒尺寸小)。

除了晶粒稳定性因素外，界面能降低，晶格畸变等也是影响纳米晶体热稳定性的重要因素，而且晶粒长大只是纳米晶结构失稳的表现形式之一，溶质偏聚、晶粒形态变化、第二相析出等微观结构变化过程也可能使纳米材料的性能发生明显的变化，因此，有必要对纳米材料热稳定性的影响机制做进一步的深入研究，在较宽温度范围内获得热稳定性好的材料，对进一步设计研究纳米功能元件具有重要的意义。

### 1.4.3 化学性能

表面纳米化后，由于材料的活性原子数增加，材料的反映活性普遍增加：对于活性金属，纳米化使材料的腐蚀速度增加，并且溶解速度存在明显的尺寸效应；对于钝性金属材料，使其表面更易形成钝化膜，提高了材料的钝化性能，如对于采用磁控溅射技术获得 20μm 厚的纳米 Fe-20Cr 薄膜涂层，晶粒细化增加了活性原子的数目，促使材料表面钝化膜的生成能力增加<sup>[40]</sup>。李东等<sup>[41]</sup>研究利用高能喷丸表面纳米化处理提高 SS400 钢焊接接头的抗硝酸盐溶液 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 57%+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 3%) 应力腐蚀性能。唐锋林<sup>[42]</sup>对经过喷丸的铝合金和镁合金试样，在阳极极化曲线的测量实验研究表明，铝合金的自腐蚀电位从喷丸前的 -0.88V 升高到喷丸后的 -0.82V，镁合金的自腐蚀电位从喷丸前的 -1.54V 升高到喷丸后的 -1.44V，并且不管是铝合金和镁合金经喷丸后试样的电流也明显比未喷丸的自腐蚀电流要小，这说明铝合金和镁合金经喷丸后表面层的阻抗要高，即生成的氧化膜要厚而且致密，因此无论是铝合金还是镁合金在经受喷丸后耐蚀性能都有不同程度的提高。从另一方面讲，表面纳米晶之间形成高体积分数的界面为元素扩散提供了理想的通道，使得材料表面化学处理更容易进行。胡心彬等<sup>[43]</sup>对表面机械研磨处理 H13 钢离子渗氮行为发现，在直流脉冲渗氮炉中经 520℃ 离子渗氮 5h 后，未 SMAT 处理和经 SMAT 处理后的渗氮层厚度分别为 65μm 和 115μm，表明机械研磨处理对 H13 钢离子渗氮具有明显的催渗作用。卑多慧等<sup>[44]</sup>研究表面喷丸纳米化预处理对气体渗氮行为发现，560℃ 以下表面超声喷丸纳米化预处理表面与原始表面气体渗氮 18h 以内，表面纳米化预处理可以明显提高渗氮速度，在相同的渗氮条件下，可以使化合物层的厚度成倍增加，或者可以大幅度减小渗氮时间，或者可将渗氮温度降低 50℃ 左右。





体滑移系少,冷加工成形困难。低于498K时,多晶镁的塑性变形仅限于通过基面 $\{0001\}$ 与 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向滑移和锥面 $\{10\bar{1}2\}$ 与 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 方向孪生来实现。高于498K时,原子振动的振幅增大,使得最密排面和次密排面的差别减小,从而会产生新的滑移面和滑移方向。

由于轴比(c/a)是反映密排六方晶格各晶面原子密排程度的重要参数,所以在冶炼过程中加入锂、铟和银等合金元素可以降低镁合金晶体c/a值(如加入8at.%Li后c/a值下降到1.618),使镁合金在较低温度下具有延展性而无需借助于晶粒细化。然而,这些镁合金固溶强化效果不显著,加工硬化效应低,抗蚀性差,很难实现工业化应用。大量的研究表明,除非采用快速凝固和大变形使晶粒充分细化以降低反向应力并借助晶界滑动来增强晶粒旋转,否则镁合金的室温变形非常困难。

值得注意的是镁合金的塑性变形能力不仅与温度有关,而且还与晶粒大小和变形速率有关。对晶粒尺寸约为5 $\mu\text{m}$ 的AZ31镁合金挤压棒材进行拉伸实验发现<sup>[46]</sup>:在温度为598K的应变速率为 $10^{-4}\text{s}^{-1}$ 时试样表现出明显的超塑性,最大伸长率可达608%。与铝合金相比,晶粒细化对镁合金强度和塑性的改善效果更明显。晶粒细化不仅能提高镁合金的强度和延展性,而且会导致高应变速率和低温超塑性。所以晶粒细化是改善多晶镁变形结构特征、提高镁合金各种性能的重要途径之一。根据霍尔—佩奇公式,即

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad 1.2$$

式中, $\sigma_s$ 为屈服强度; $\sigma_0$ 为单晶屈服强度;K为Hall-Petch常数;d为晶粒尺寸。从公式可知,合金的强度随晶粒尺寸的减小而增加。

一般而言,常数K正比于M(M为Taylor因子),因此常数K随Taylor因子的增大而增大,而Taylor因子通常取决于滑移系数目。镁的Taylor因子为6.5,铝的为3.06,从而得到纯镁的Hall-Petch常数K为 $280\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,纯铝的Hall-Petch常数为 $68\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。因此晶粒尺寸对密排六方金属的强度影响大。研究表明,当镁合金晶粒细化到1 $\mu\text{m}$ 左右时,能够激活新的变形机制,导致晶界滑动以及室温下新的流变过程,从而大大改善延展性,甚至产生超塑性<sup>[47]</sup>。

### 1.5.2 镁及镁合金表面纳米化的意义

镁及镁合金作为一种最轻的结构材料,且具有很多优异性能,被广泛应用于汽车、计算机、通讯及航空航天等众多领域。实验研究结果证明,金属材料经表面纳米化处理后,材料的整体性能与表面性能都有所改善和提高。同时由于表面纳米化技术本身的特点,得到的表面层与基体之间不存在脱落现象,处理前后构件尺寸几乎无变化,而且通过对喷通喷丸工艺或对其进行改进就可以实现表面纳米化。所以,近年来对金属材料表面纳米化技术研究逐渐增多,并对金属材料的

组织细化机理进行了研究，涉及到的金属材料也由原来的钢铁材料向有色金属发展，如不锈钢、低碳钢、铜合金、钛合金、铝合金、镁合金等。但是对不同工艺参数表面纳米化后的组织、性能等研究较少，此外这些镁、铝合金的成形方式都是液态成形或热轧态，对近年来研究较多的半固态成形方式得到的金属材料研究几乎没有。

## 1.6 本文的研究目的、意义及内容

在服役环境下，金属材料的失稳多始于表面，材料的疲劳、腐蚀、磨损对材料的表面结构和性能极其敏感，所以材料表面组织和性能的优化能大大提高材料的整体性能和环境服役能力；另一方面，在抑制裂纹生长方面，细小晶粒优于粗晶粒；反过来在抵抗裂纹扩展方面，粗晶粒优于细小晶粒。因此，获得表面是细晶而心部是粗晶的金属材料，可以大大提高材料的使用寿命。长期以来，国内外研究者一直在探索新的技术来提高材料的表面性能。纳米材料由于其优异的性能，所以人们很自然地想到在材料表面形成纳米结构来提高材料的表面性能及环境服役行为。1999年，卢柯等提出了表面纳米化技术<sup>[48]</sup>，即通过多方向载荷反复作用于材料表面，使表面发生强烈塑性变形，在材料的表面制备出一定厚度的致密的且沿厚度呈梯度组织的纳米结构表层，而心部仍是粗晶组织，也就是实现表面纳米化，从而实现通过表面组织和性能的优化来提高材料的整体力学性能和服役行为。此项技术已引起国内外同行的广泛关注，被认为是今后几年内纳米材料领域最有可能取得实际应用的技术之一。

目前，此技术已经在镁合金<sup>[48-50]</sup>、铝合金<sup>[51]</sup>、纯铁<sup>[19]</sup>、不锈钢<sup>[52, 53]</sup>、低碳钢<sup>[4]</sup>等金属材料表面得到了实现，并对表面纳米化过程中的塑性变形机制、纳米晶的形成以及表面纳米化后材料硬度<sup>[49]</sup>、力学性能<sup>[22, 54]</sup>、摩擦磨损性<sup>[4, 55]</sup>、热稳定性<sup>[39, 56]</sup>等进行了研究。然而，这些基体材料大多是液态铸造成形的，对近年来研究较多的半固态成形合金的表面纳米化技术研究几乎没有，而且半固态成形后的组织与液态成形的组织明显不同<sup>[57]</sup>。本论文实验对半固态成形AZ91D镁合金进行表面机械研磨处理(Surface Mechanical Attrition Treatment, SMAT)，在试样表层制备出一定厚度的纳米结构层，研究了SMAT工艺参数对表面纳米化效果的影响。利用OM、XRD等设备，研究了两种合金的变形表层的结构特征；还研究了SMAT前后的电化学腐蚀特性及显微硬度等性能变化及固溶处理对SMAT效果的影响。

## 第 2 章 实验材料及方法

### 2.1 实验材料和方法

#### 2.1.1 实验材料

本论文实验选用AZ91D镁合金，其化学成份(质量分数)如表2.1所示。实验时将其切割成尺寸为40mm×40mm×10mm的试样。进行SMAT前对试样进行去油、去污、磨边等前期处理。

表 2.1 AZ91D 镁合金成份

Tab. 2.1 Chemical Compositions of AZ91D magnesium alloy (% mass fraction)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
9.198	0.6769	0.2549	0.0203	0.0009	0.0004	0.0018	Bal.

#### 2.1.2 实验方法

本论文采用表面机械研磨处理对金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金进行表面自纳米化处理，基本原理如图 1.3(a)所示，它主要包括两部分：振动发生器和盛放弹丸、固定试样的容器。根据被处理材料力学性能选择材料和尺寸不同的弹丸以及弹丸振动频率和时间，常用的球形弹丸直径在 1-10mm 之间。GCr15 不锈钢(或玻璃和陶瓷)制成的球形弹丸放在由振动发生器驱动容器内，振动发生器的振动频率可调范围为 50Hz-20KHz。由于实验设备的原因，本实验选择的振动频率是 20Hz。为满足不同要求，处理可以在真空、氢气、氮气或氩气等不同气氛条件下进行。处理时可以通过改变弹丸的大小、振动频率来调节撞击材料表面能量的大小。

工作时，整个容器在振动发生器的驱动下做垂直振动，容器内弹丸产生共振，并连续不断的以高速撞击材料表面。由于振动频率、弹丸尺寸和距离试样表面距离的不同，弹丸速度大约在 1-20m/s 内变化，弹丸以随机的方向撞击材料的表面。每一次撞击都导致材料表面层高速率的塑性变形，连续多方向高速率的弹丸撞击，导致材料表面层发生严重塑性变形而使表层晶粒细化至纳米量级，形成表面为纳米晶、晶粒尺寸沿厚度逐渐增大的梯度组织。弹丸撞击产生的能量大约 90%转化为热能，引起被处理材料表面层温度升高，其余大约 10%的撞击能量以应变能的形式储存在材料表面层中<sup>[12]</sup>。弹丸随机的撞击方向导致材料表面层发生复杂的塑性变形。对于不同的材料，每一次弹丸撞击产生的分切应

力，可以产生滑动位错或机械孪晶来协调塑性变形。由于弹丸撞击的多方向性，通常导致不同滑移系或孪晶系的开动，这将有利于原始粗大晶粒的细化。

本实验的参数设置如下：振动频率 20Hz，弹丸材料为 GCr15，弹丸直径为 6mm、8mm、10mm，弹丸含量 60%、80%、100%、120%，喷丸距离为 11mm、13 mm、15 mm，喷丸处理时间 30min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min，SMAT 全程用氩气保护。技术路线如图 2.1 所示。

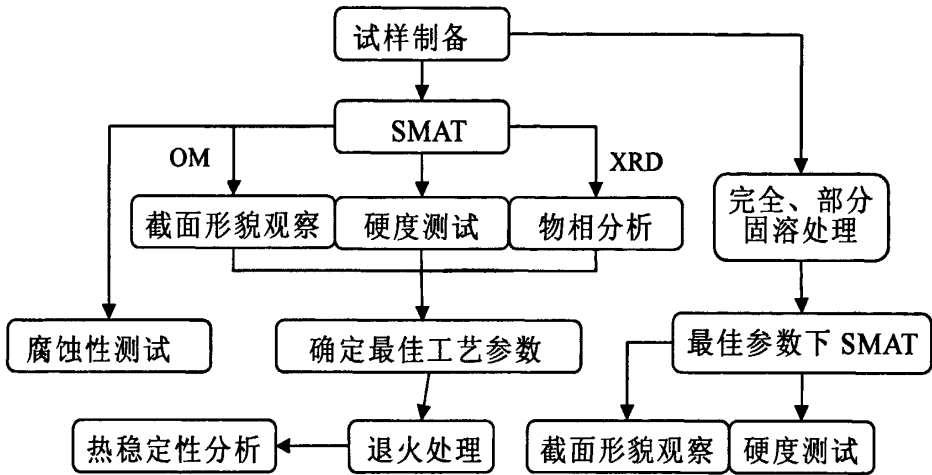


图 2.1 技术路线

Fig.2.1 Technical route of the experiment

## 2.2 表面机械研磨处理后试样的结构和性能表征方法

### 1) 金相观察(Optical Microscope, OM)

试样进行 SMAT 后，用钢锯将已经进行表面机械研磨处理的试样沿纵向锯开，在自制的夹具上固定好试样，然后依次用 800#、1000#、1200#、2000#的水砂纸打磨，将切面磨平，然后进行机械抛光，再用相应的腐蚀剂对试样进行侵蚀，最后在 MEF-3 金相显微镜下初步观察表面变形层的金相组织、变形层的厚度等。腐蚀液的化学成份见表 2.2。

表 2.2 腐蚀液的化学成份

Tab. 2.2 Chemical compositions of corrodents

试样	腐蚀剂成分
金属型 SMAT	硝酸 4ml, 96ml 蒸馏水
半固态成形 SMAT	乙二醇 60ml, 蒸馏水 20ml, 冰醋酸 20 ml, 硝酸 1 ml
半固态成形 T4+SMAT	硝酸 4ml, 96ml 蒸馏水

## 2) X 射线衍射分析(X-Ray Diffraction, XRD)

XRD 是研究纳米晶体材料结构的有利工具之一, 它可给出纳米晶体的晶粒尺寸、点阵参数、点阵畸变和宏观、微观残余应力等多种结构参数数据, 还能确定多相材料的相组成情况。本实验是用日本理学公司生产的 Rigaku D/Max-2400 衍射仪。实验采用旋转铜靶, 管压为 40Kv, 电流为 100mA。铜的波长  $\lambda_{ka1}$  和  $\lambda_{ka2}$  ( $\lambda_{ka1}=1.54056\text{\AA}$ ,  $\lambda_{ka2}=1.54439\text{\AA}$ ) 由位于测角仪接受狭缝处的石墨单晶选出。实验温度为室温, 扫描的角度范围为  $20\sim 80^\circ$ , 选用的步进为  $0.02^\circ$ 。X-射线衍射分析的目的在于测定表面机械研磨试样表面层的平均晶粒尺寸。根据所测得的 Bragg 衍射峰半高宽宽度, 利用 Scherrer 公式计算表面层的平均晶粒尺寸。Scherrer 公式表示为

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 2.1$$

式中  $k$  为 Scherrer 常数, 其值为 0.89;  $D$  为晶粒尺寸 (nm);  $\beta$  为衍射峰半高宽 (rad);  $\theta$  为衍射角;  $\lambda$  为 X 射线波长。

## 3) 成分分析 (Electron Probe Microanalyser, EPMA)

试样成分测量由日本岛津公司生产的 EPMA-1600 电子探针上进行。电子束电压为  $0\sim 30\text{Kv}$ , 光学分辨率  $1\mu\text{m}$ , 电子像分辨率  $6\text{nm}$ 。

## 4) 显微硬度测试

硬度是衡量材料抵抗塑性变形能力大小的一个指标。由于材料的硬度与材料的使用性能及加工性能密切相关, 因此测定材料的硬度被广泛用作分析材料的组织结构、检验产品性能的重要手段。为了研究试样表面纳米化后硬度的变化, 对处理试样沿厚度的显微硬度分布进行了测量。还对镁合金表面纳米化后不同温度退火的试样以及完全固溶与部分固溶后 SMAT 试样进行硬度测试。所采用的维氏显微硬度仪型号为 HX-1000TM, 所用载荷是 100gf, 加载时间是 10s。

## 5) 耐蚀性测试

利用 CHI600C 电化学工作站在  $3.5\text{wt}\%\text{NaCl}$  水溶液中测量腐蚀 30min 的 Tafel 曲线, 评价其腐蚀行为。工作电极材料用 SAMT AZ91D 镁合金线切割成  $10\times 10\times 10\text{mm}^3$  的试样, SMAT 面暴露, 顶端引出导线。参考电极用饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 扫描速度  $10\text{mV/s}$ ; 扫描范围:  $-2000\sim 1000\text{mV}$ 。

## 第3章 表面机械研磨处理工艺参数对 AZ91D 镁合金 表面纳米化的影响

金属型 AZ91D 镁合金的铸态显微组织由树枝状初生的  $\alpha$  固溶体基体和沿晶界分布的离异共晶相 ( $\alpha + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) 组成。半固态成形 AZ91D 镁合金的显微组织由颗粒状的  $\alpha\text{-Mg}$  初生相与周围细小网状分布的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与共晶相组成, 由于两种不同成形方式得到的显微组织明显不同。在镁合金中, 第二相的形貌和分布对合金的塑性变形行为有很大的影响, 所以金属型和半固态成形镁合金在相同的变形条件下, 表面机械研磨处理 (Surface Mechanical Attrition Treatment, SMAT) 的效果是不一样的。

### 3.1 喷丸距离与时间对 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响

喷丸距离是指喷丸前弹丸的上表面到试样待处理表面的距离。喷丸距离不同, 弹丸撞击试样的强度与速度就不同, 致使表面纳米化后的晶粒尺寸、变形层厚度不同。本实验经初步理论计算, 选择了 11mm、13mm、15mm 三个不同的喷丸距离, 处理时间为 30min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min。

在表面机械研磨过程中, 图 1.3(a)所示容器在外界驱动力的作用下发生上下振动, 试样是固定在容器的上盖上, 随着容器一起运动, 二者没有相对位移, 容器的运动轨迹即试样的运动轨迹同时, 容器中的弹丸随着容器的振动而进行接近抛物线形的运动, 但是, 因为弹丸的数量很多且各自的运动轨迹不一样, 在此过程中不可避免地出现相互碰撞而使得弹丸的运动路径呈不规则的形状。喷丸距离不同, 意味着在试样运动的一个周期中弹丸相对于试样的运动方向和大小都不一样。表面机械研磨的过程, 实际上是消耗弹丸的动能做功, 使试样表面产生弹塑性变形的过程<sup>[58]</sup>。由于抛物线运动在垂直方向上的分速度随着工艺条件的不同而变化, 故喷丸距离变化时, 弹丸撞击试样表面的强度是不一样的, 如果弹丸以最大的垂直分速度向试样表面运动, 则撞击的强度最大, 试样表面的塑性变形程度也就最大。但是, 容器(即试样)与弹丸的相对运动方向在相同、不同和部分相同之间变化, 容器向上运动时, 弹丸的运动方向可能向上也可能向下, 当二者的运动方向相反时, 撞击的强度最大, 而运动方向相同时, 撞击的强度最小, 而且即使二者的运动方向相反时也可能出现撞击强度不是最大的情况, 所以喷丸距离应存在一最佳值。

在最佳的喷丸距离下, 表面机械研磨处理的效果(包括变形层厚度和晶粒尺

寸)也会随喷丸时间的延长而变化。喷丸时间短时,表面层与基体基本没有区别,当喷丸时间延长,表面层与基体有了明显区别,当喷丸时间继续延长,表面层与基体之间的明显区别减弱了,这是因为长时间的喷丸处理,可能会使表面已形成的变形层发生剥离、脱落的现象,导致晶粒尺寸有长大的趋势,所以喷丸时间也应存在一个最佳值。

### 3.1.1 喷丸距离与时间对金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响

#### 3.1.1.1 显微组织观察

图 3.1 是金属型 AZ91D 镁合金在相同喷丸时间 120min 条件下,不同喷丸距离表面机械研磨处理后的横截面金相组织。从图 3.1 可以看出,处理后试样表面层沿晶界分布的离异共晶相( $\alpha+\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>)与基体组织相比,几乎没有区别,在图 3.1(b)中,试样表层发生了稍微的塑性变形,但与基体组织相比,区别不是很大,而且发生变形的地方很不均匀。这可能是因为当喷丸距离不同,弹丸撞击试样表面的能量就不同,进而会影响到塑性变形程度或能力,微观地表现在

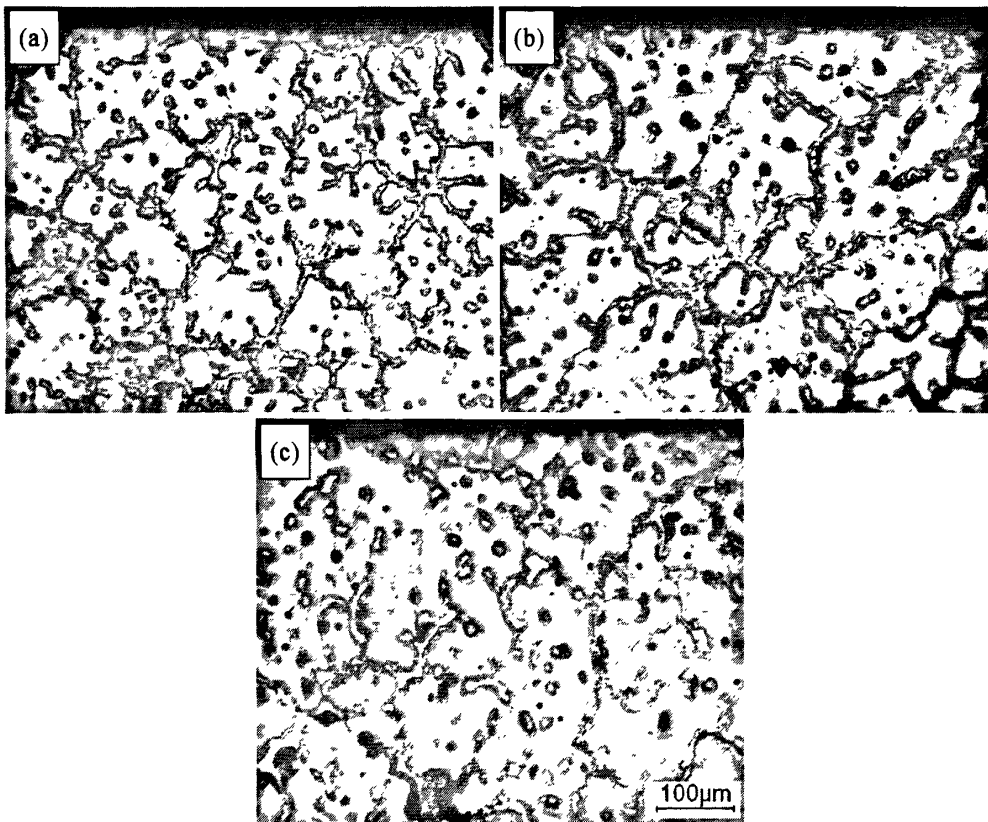


图 3.1 金属型 AZ91D 镁合金不同喷丸距离下喷丸 120min 后的截面组织

Fig. 3.1 Permanent mold casting AZ91D cross-section morphologies peened for 120min with different peen distance: (a) 11mm, (b) 13mm, (c) 15mm

试样处理表层一定深度范围内的离异共晶组织的相对含量，侯利峰<sup>[59]</sup>等研究金属型镁合金时发现表面纳米化试样表面发生了 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的反溶现象。

图 3.2 是金属型 AZ91D 镁合金在喷丸距离 13mm 的条件下，不同喷丸时间 SAMT 后试样的横截面金相组织，从图中可以看出，经不同喷丸时间 SMAT 后的试样表面层都发生了不同程度的塑性变形，可是变形程度很弱。随喷丸时间

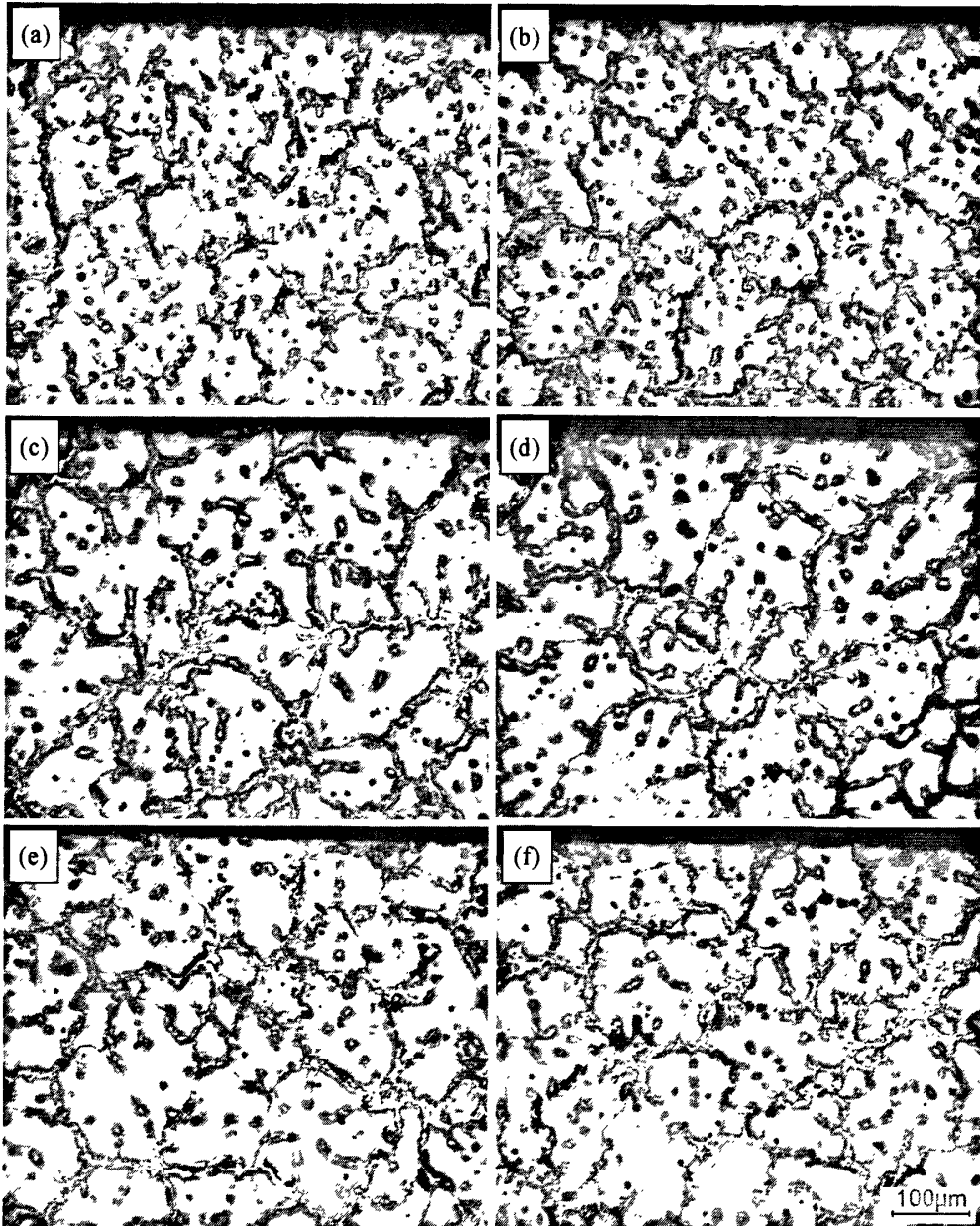


图 3.2 金属型 AZ91D 镁合金喷丸距离 13mm、不同喷丸时间后的截面组织

Fig. 3.2 Permanent mold casting AZ91D cross-section morphologies peened for peening distance 13mm with different peen time:

(a) 30min, (b) 60min, (c) 90min, (d)120min, (e)150min, (f)180min

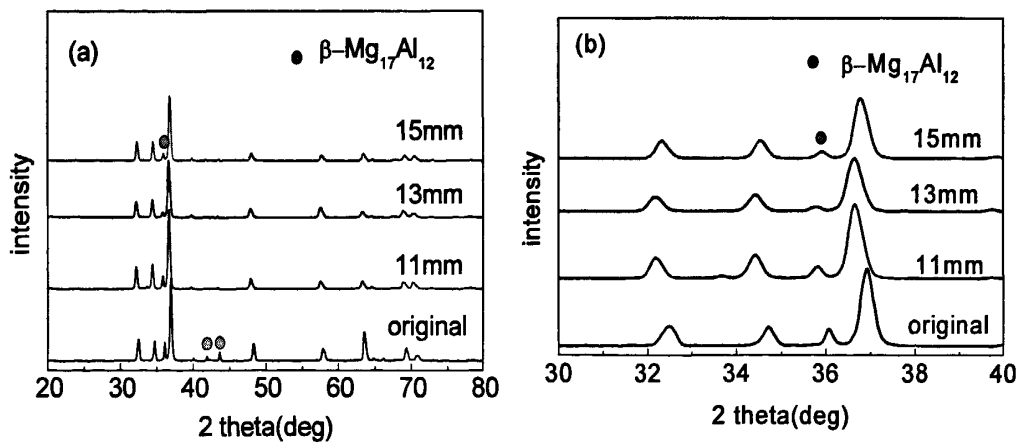


的延长变形程度有增大的趋势，同时最表层的网状结构的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 随处理时间的延长有减少的趋势，但是变化趋势不是很明显。

结合图 3.1 和 3.2 可以得出，在本实验选择的系统驱动力下(即系统频率下)，改变喷丸距离、喷丸时间时金属型 AZ91D 镁合金表面层组织在低倍下几乎没有变化。这也许是因为弹丸撞击试样表面的能量不够，导致表面发生塑性变形的深度很小。为了更清楚地观察金属型 AZ91D 镁合金表面纳米化塑性变形层的显微组织，可以对试样进行前期的热处理，如固溶处理，即部分固溶处理和完全固溶处理。

### 3.1.1.2 SMAT 后 XRD 分析

图 3.3 是金属型 AZ91D 镁合金经不同喷丸距离与喷丸时间 SMAT 后的 XRD 图谱，与原始试样相比，经不同喷丸距离、喷丸时间 SAMT 后，衍射峰明显宽化。已知，Bragg 衍射峰宽化是由晶粒细化宽化、微观应力宽化和仪器宽化三者叠加的结果，所以 Bragg 衍射峰的线形也是由这三种宽化峰的线形决定的。由于仪器宽化对不同的试样作用相同，所以可以不考虑仪器宽化的作用。图(b)、(d) 分别是(a)、(c)三强峰的放大图，可以看出，随喷丸时间的延长和喷丸距离的增加，最强衍射峰的位置发生了偏移，先向左偏移再向右偏移，这可能是因为在表面机械研磨处理的过程中，一个晶粒的发生微观应变表现为原子间距的变化，因此一个晶面如果受压应力或拉应力，它的晶面间距的平均变化将大于或小于平衡态时的晶面间距。一旦晶面间距发生变化，按照 Bragg 定律，衍射角也将发生相应的改变，导致最强衍射峰的位置发生偏移的现象。这说明试样在 SMAT 过程中晶粒尺寸和微观应力发生了很大的变化。



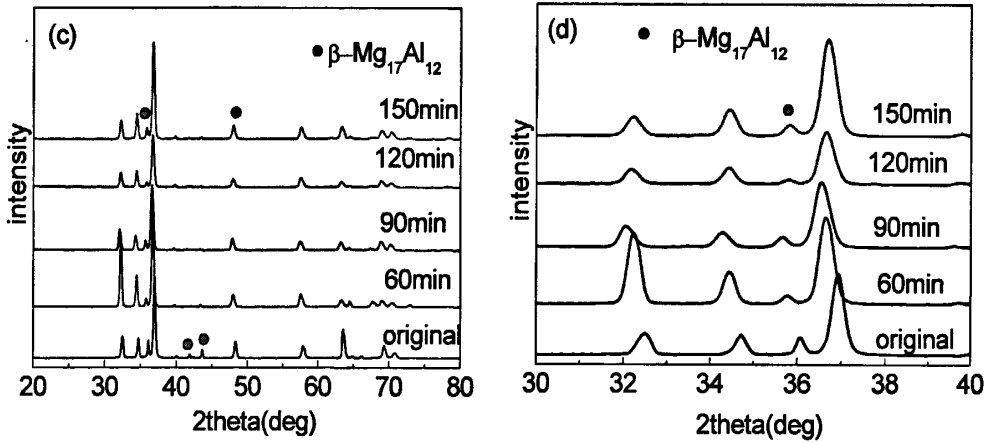


图 3.3 金属型 AZ91D 镁合金不同喷丸距离、时间的 XRD

Fig. 3.3 Permanent mold casting AZ91D Mg alloy SMAT samples of XRD profiles for different peening distance and time: (a) different peening distance, (b)magnification of (a),

(c) different peening time, (d)magnification of (c)

图 3.4 是金属型 AZ91D 镁合金不同喷丸距离、时间 SMAT 后试样最表层晶粒尺寸随喷丸距离、时间的变化关系，从图中可以看出，试样经 SMAT 后晶粒尺寸达到了纳米级，30min SMAT 时晶粒尺寸达到 30.6nm，且随喷丸时间的延长，表层晶粒尺寸有减小的趋势。随喷丸距离的增加，表层晶粒尺寸有增大的趋势，这是因为当振动频率不变时，即外界驱动力不变时，喷丸距离增大，也就是弹丸撞击试样表面的强度减弱，同时撞击到试样表面的弹丸数量也相对较少，所以表面纳米化的效果减小，晶粒尺寸略有增大的趋势，但是总体趋势变化不明显。综合分析得出最佳的喷丸距离为 13mm，喷丸时间为 120min。

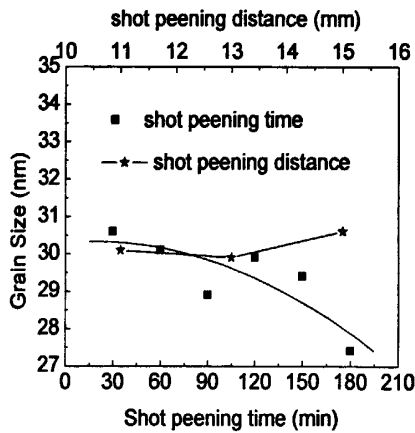


图 3.4 金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 晶粒尺寸与喷丸距离、时间的变化关系

Fig. 3.4 Permanent mold casting AZ91D Mg alloy grain size after SMAT with different peening distance and time

实际上, X-射线通过物体时, 由于物体的吸收和反射等因素, 其强度要减弱, 所以 X-射线衍射测量的结果只是反映物体表面层一定厚度范围内的信息。对某一种材料 X-射线穿透深度  $x$  可以有如下公式计算<sup>[60]</sup>:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu\rho x) \quad 3.1$$

式中:  $\frac{I}{I_0}$  为穿透系数,  $\mu$  为质量吸收系数,  $\rho$  为吸收体的密度。对镁合金来说, 质量吸收系数  $\mu=40.6\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ <sup>[61]</sup>, 吸收体的密度  $\rho=1.738\text{gcm}^{-3}$ 。按 X-射线垂直入射试样表面, 衰减到 1% 时为 X-射线穿透深度, 计算可得 X-射线穿透深度为  $5\mu\text{m}$ 。也就是说, 上述所得结果反映的是试样表面层约  $5\mu\text{m}$  厚度范围内的平均值。

### 3.1.2 喷丸距离与时间对半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响

#### 3.1.2.1 显微组织观察

图 3.5 是半固态成形 AZ91D 镁合金在相同喷丸时间 120min 下, 不同喷丸距离 SMAT 后横截面组织, 可以看出, 半固态成形镁合金表面机械研磨处理的效果明显优于金属型镁合金。半固态成形 AZ91D 镁合金试样 SAMT 后, 表面发生了明显的剧烈塑性变形, 剧烈变形层已经分辨不清明显的晶界了, 且变形程度沿试样厚度方向的增大而逐渐减小, 变形层与基体之间也没有明显的分离界面, 所以通过表面机械研磨处理后的试样在使用过程中不存在处理层脱落、剥离等现象。表面机械研磨处理过程中, 弹丸以随机方向、反复撞击试样表面, 使其发生塑性变形, 对于半固态成形试样, 在塑性变形过程中, 初生相  $\alpha\text{-Mg}$  几乎没有变化, 发生塑性变形的主要是初生相周围呈网状分布的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  和共晶组织。

对金属型铸造成形的镁合金由于  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相沿晶界分布呈网状结构, 偏聚严重, 且尺寸较大, 在光学显微镜下能够清楚地看到网状分布的第二相, 在表面纳米化处理中, 能明显的观察到试样表面层一定厚度范围内  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相含量减少及反溶现象, 但在本实验的变形条件下, 在低倍显微镜下这种现象几乎观察不到。但是半固态成形 AZ91D 镁合金, 网状分布的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相比较细小, 在低倍显微观察中看不到其相对含量的减小和反溶现象, 但能明显看到表面层组织的细化现象。在相同的工艺参数条件下, 即在相同的撞击强度下, 半固态成形镁合金表现出更强的塑性变形能力。在实验中所选取的喷丸距离和喷丸时间下, 当喷丸时间为 120min 时, 随喷丸距离的增加, 剧烈塑性变形层也有所不同, 当喷丸距离为 13mm 时, 剧烈塑性变形层的程度、厚度都相对于 11mm、15mm 时的都明显, 越接近处理表层, 晶粒越细小。

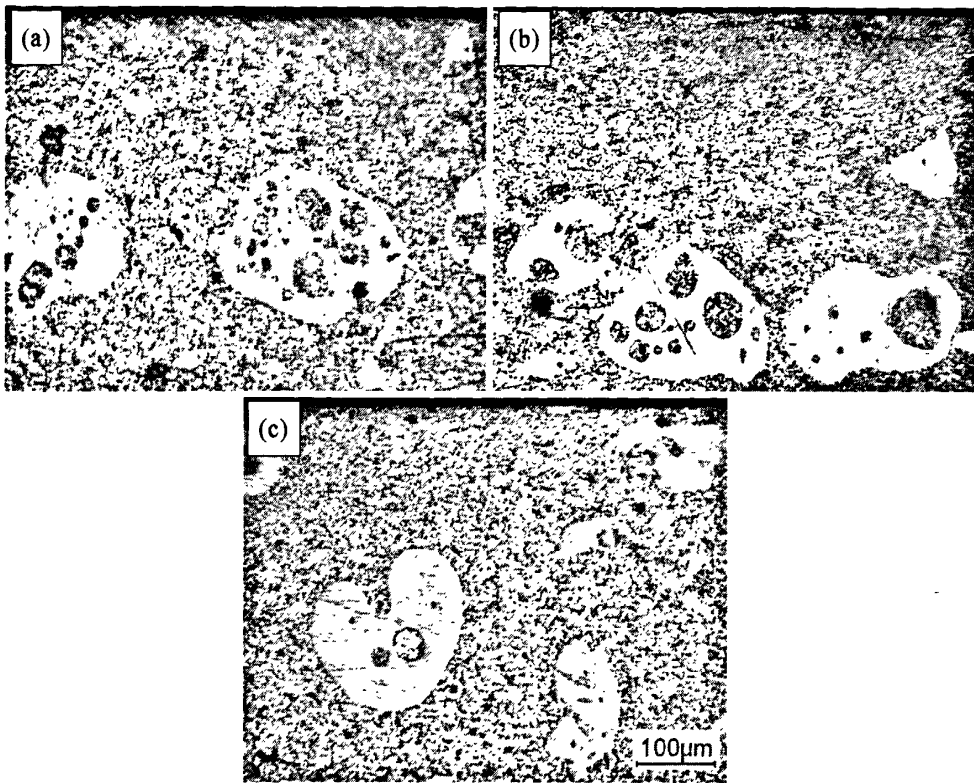


图 3.5 半固态成形 AZ91D 镁合金不同喷丸距离下喷丸 120min 后的截面组织

Fig. 3.5 Semi-solid forming AZ91D cross-section morphologies peened for 120min with different peening distance: (a) 11mm, (b) 13mm, (c) 15mm

喷丸距离不同，意味着在试样运动的一个周期中，弹丸相对于试样的运动方向和大小都不一样，因为试样是固定在罐的上盖上，随着罐一起运动，二者没有相对位移，罐的运动轨迹即试样的运动轨迹。这使得二者的相对运动方向可能出现相同、部分相同以及相反等几种情况。在不同方向的相对运动情况下，弹丸撞击试样的强度具有差别，从而导致宏观上试样喷丸处理后变形层的厚度的不同。另外，弹丸的运动速度与弹丸与上下底面的相当位置（即喷丸距离）有关。以振动时弹丸的上升过程为例，若忽略弹丸与底面的弹性碰撞，弹丸受到底面的作用力做上抛运动，初始速度较低，然后逐渐提高，达到最大速度后开始降低。显然，如果试样位于这一弹丸运动速度最大点处，所受到的作用力是最大的。因此，喷丸距离应存在一最佳值。在本实验中所用条件下，喷丸距离为 13mm 时喷丸强度最高。

图 3.6 是半固态成形 AZ91D 镁合金在喷丸距离为 13mm、不同喷丸时间 SMAT 后的横截面组织，从图中可以看出，试样表层发生了明显的塑性变形，微观结构明显不同于基体，试样横截面上塑性变形呈梯度变化，离表面越远塑性变形量越小。随喷丸时间的延长，表面机械研磨处理过程中试样的变形程度逐渐增大并趋于稳定。由图 3.6(d)可知，SMAT 处理 120min，表层发生了明显的塑

性变形。在相同的变形条件下，即处理时间相同时，塑性变形区的厚度沿表面明显不同，显示出半固态成形镁合金表面层塑性变形是不一致的。

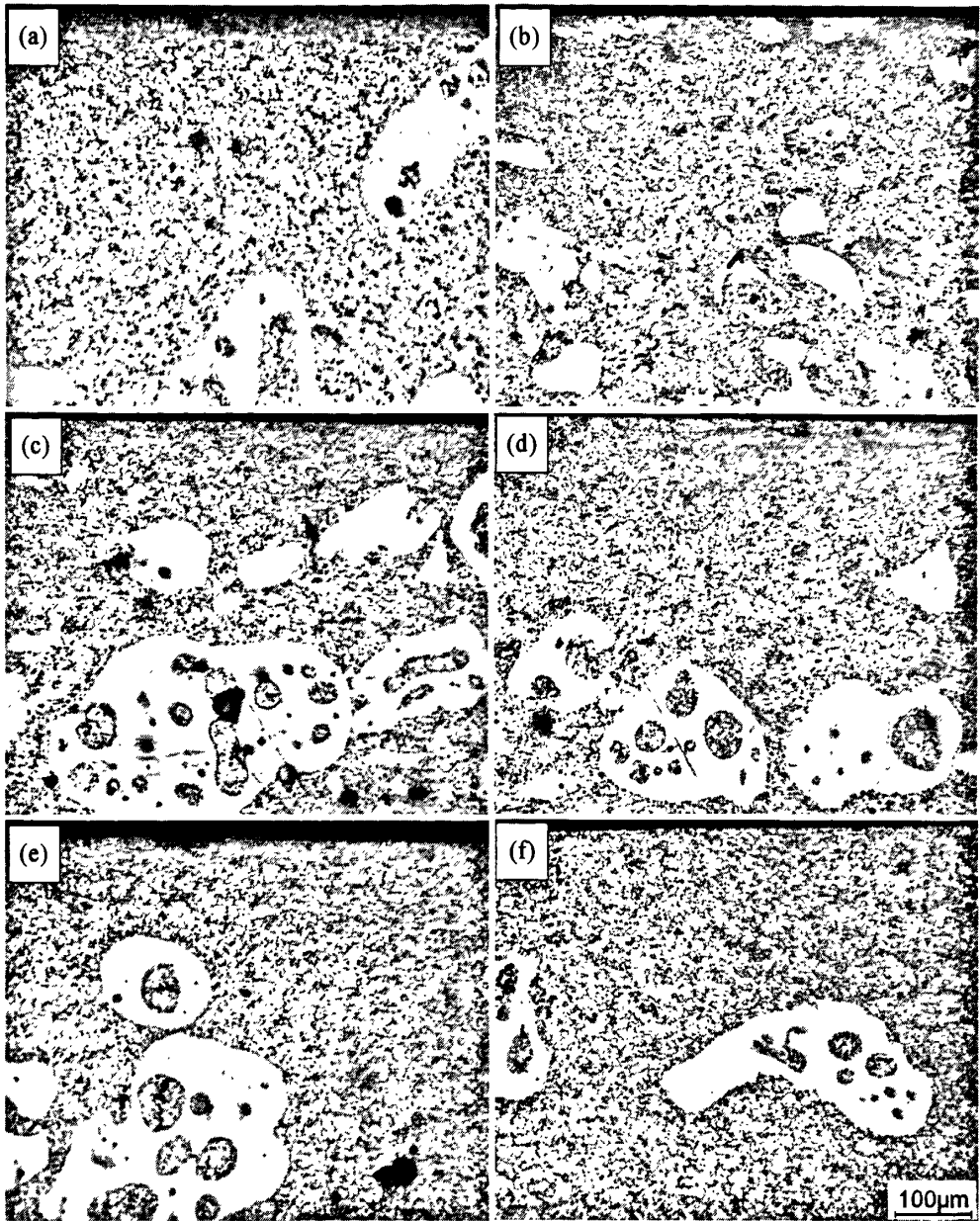


图 3.6 半固态成形 AZ91D 镁合金喷丸距离 13mm、不同时间后的截面组织

Fig. 3.6 Semi-solid forming AZ91D cross-section morphologies peened for peening distance 13mm with different peen time:

(a) 30min, (b) 60min, (c) 90min, (d)120min, (e)150min, (f)180min

从图 3.5 和 3.6 可以看出，AZ91D 镁合金经表面机械研磨处理后，与基体相比，表面层晶粒的晶界已经不能清晰辨认，试样的塑性变形是在局部范围内沿各个方向随机发生的，并且沿表面变形层厚度明显不同，显示试样表面层塑性

变形是不一致的。这是由于在相同变形条件下，不同取向的晶粒塑性变形是不相同的，甚至在同一个晶粒的不同区域，塑性变形也不尽相同而导致的<sup>[62]</sup>。表面机械研磨处理初期，塑性变形优先发生在一些取向易发生滑移的晶粒中，晶界对塑性变形具有阻碍作用，使得同一层上晶粒的塑性变形呈现出不均匀性。塑性变形由表面开始，并逐渐向深层延伸。随处理时间的增加，变形层厚度逐渐增加，并逐渐趋近于某一个恒定值。还可以发现，在表面机械研磨处理过程中，颗粒状的初生相组织在变形过程中几乎没有发生变化。

### 3.1.2.2 变形层厚度变化

到目前为止，还没有十分精确的、直接的方法来确定材料表面纳米层的深度，但可以肯定的是，材料在喷丸处理后表面纳米层的形成与材料表面层的强烈塑性变形有很大的关系。因此，材料表面剧烈塑性变形层的深度在一定程度上能够反映出材料表面纳米层的深度，变形层的深度越厚，则纳米层的深度也越厚。因此，可以通过研究表面塑性变形层的厚度近似得到经过 SMAT 处理获得的表面纳米层厚度和处理时间之间的关系。

图 3.7 是半固态成形 AZ91D 镁合金经不同喷丸距离 SAMT 后的剧烈塑性变形层后随喷丸时间的变化曲线，剧烈变形层厚度是指沿试样厚度方向在光学显微镜下可以明显分辨出塑性变形区域的距离。从图可知，在不同的喷丸距离下，在 SMAT 初始阶段，试样剧烈变形层厚度随时间的变化率较大，随着喷丸时间的延长，变形层厚度的增大趋于平缓，到 120min 时趋于一个稳定值；在相同的喷丸时间 120min 下，试样剧烈变形层厚度随喷丸距离的增大，呈先增后减的趋势，当喷丸距离为 13mm 时，达到最大值 53 $\mu\text{m}$ 。

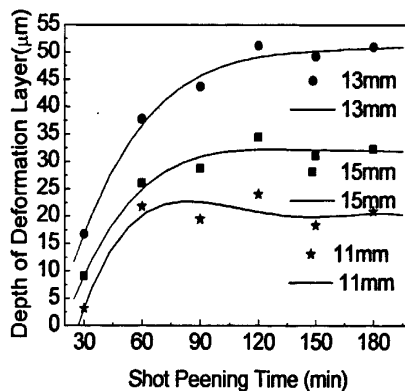


图 3.7 半固态成形 AZ91D SMAT 变形层厚度与喷丸距离、时间的变化关系

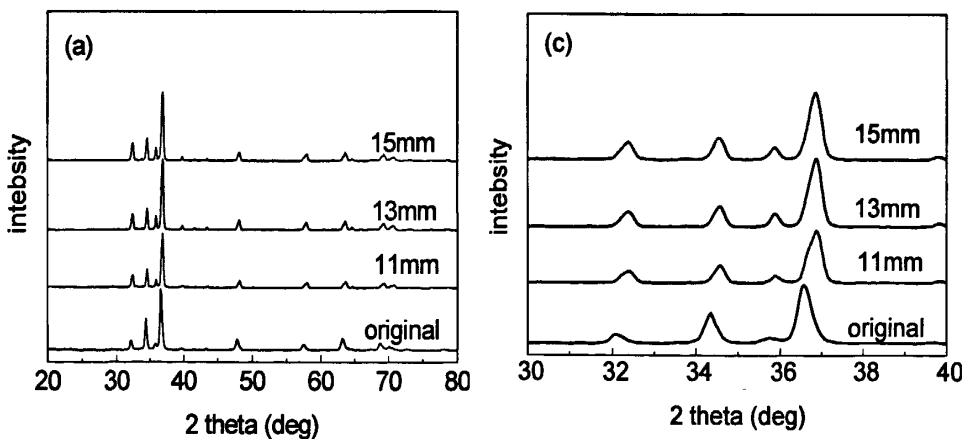
Fig. 3.7 Semi-solid forming AZ91D depth of deformation layer after SMAT with different peening distance and time

当弹丸与试样的表面接触时，碰撞产生的瞬时应力将以碰撞点为中心向试样内部传播，并且逐渐减小。随着离试样处理表面距离的增加，弹丸撞击试样

产生的应力引起的应变同样是逐步减小的，也就是应力场所能影响到的材料内部的深度有一个最大值。在 SMAT 处理初期，塑性变形即呈现出不均匀性，塑性变形优先发生在一些取向易发生滑移的晶粒中。随处理时间增加，变形层厚度逐渐增强，并逐渐趋近于某一恒定值，所以在喷丸距离、弹丸直径、弹丸含量不变的情况下，随着喷丸时间的增加，剧烈塑性变形层以及整个变形层的深度都会出现一个稳定值。

### 3.1.2.3 SMAT 后 XRD 分析

图 3.8 是半固态成形 AZ91D 镁合金经不同喷丸距离、喷丸时间 SAMT 后的 XRD 图谱，从图中可以看出，表面机械研磨处理后衍射峰明显发生宽化，宽化的主要原因是晶粒细化宽化、微观应力宽化和仪器宽化三者叠加的结果。同样 SMAT 试样的 Bragg 衍射峰的中心位置相对于原始试样向右偏移，随喷丸时间的延长和喷丸距离的增加，中心位置又向左平衡位置恢复。这可能是因为在表面机械研磨处理过程中，试样表面引入的第 I 类内应力(即宏观残余应力)和第 II 类内应力(伪宏观应力)共同造成的，因为两者的存在可以引起衍射峰的线形变化和位移，使各个微区晶面面间距发生变化，按 Bragg 定律，衍射线中心也将产生相应的位移。对于衍射中心的振荡可能是由于织构的存在造成的，织构的存在使得 X 射线不同极距角方向采集到的 X 射线照射体积内那些参与衍射的晶粒群的衍射面面间距的平均值的变化失去了原来的规律性，反映在衍射角上就是衍射中心的变化出现波动。但更有可能是因微区塑性变形不均匀而产生的第 II 类内应力所造成的衍射线的附加角位移使衍射峰的中心位置发生了偏移。此外，当喷丸距离变化时，波动幅度没有喷丸时间变化时严重，这可能是相对于喷丸距离，喷丸时间对塑性变形的影响更大些。



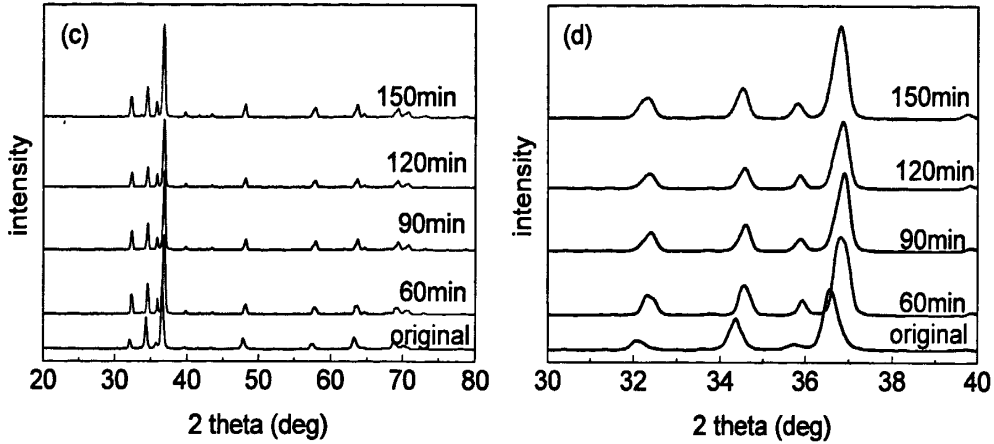


图 3.8 半固态成形 AZ91D 不同喷丸距离下、时间的 XRD

Fig. 3.8 Semi-solid forming AZ91D SMAT samples of XRD profiles for different peening distance and time: (a) different peening distance, (b) magnification of (a), (c) different peening time, (d) magnification of (c)

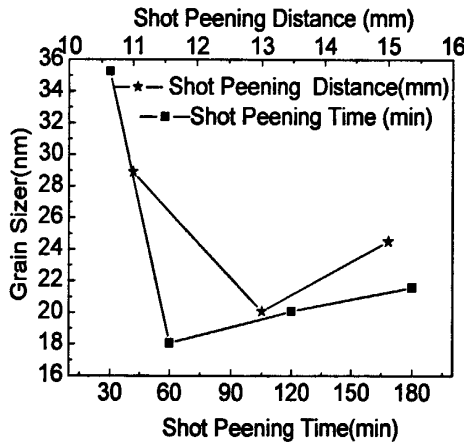


图 3.9 半固态成形 AZ91D SMAT 后晶粒尺寸与喷丸距离、时间的变化关系

Fig. 3.9 Semi-solid forming AZ91D grain size after SMAT with different peening distance and peening time

图 3.9 是不同喷丸时间、喷丸距离 SMAT 后晶粒尺寸的变化关系，从喷丸时间和距离与晶粒尺寸的拟合曲线可以看出，随喷丸时间的延长，晶粒尺寸呈先减小后稍有增大的趋势，因为当喷丸时间延长时，弹丸对表面的反复多方向的撞击，使得试样表层发生冲蚀、剥离等现象以及发生动态再结晶，造成晶粒尺寸增大。随喷丸距离的增加，晶粒尺寸呈先减小后增加的趋势。这是因为，如图 1.3(a)所示的容器里所有的弹丸在外界驱动下不可能同时或所有的弹丸撞击到试样的表面，弹丸弹起时升高的高度也有限，当喷丸距离增大时，弹丸撞击试样表面的个数减少、强度减弱，使得晶粒尺寸出现增大的趋势。综合分析晶粒尺寸与变形层厚度可得出最佳的喷丸距离与时间分别为 13mm 和 120min。这



与金属型 AZ91D 镁合金最佳的喷丸距离、喷丸时间相同，但是表面机械研磨处理的效果明显不同。

对比图 3.4 和 3.9 可以看出，在表面机械研磨处理过程中，喷丸距离和喷丸时间对金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金最表层的晶粒尺寸的影响是不同的。相比于金属型 AZ91D 镁合金，半固态成形 AZ91D 镁合金表面机械研磨处理后试样最表层晶粒尺寸对喷丸距离的敏感性更大。而且金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金表面机械研磨处理试样的表层晶粒尺寸随喷丸时间的变化趋势也不一样，这可能是因为它们原始显微组织不同造成的。

## 3.2 弹丸直径与含量对 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响

SMAT 的过程，实际上是消耗弹丸的动能做功，使试样表面产生塑性变形的过程。在 SMAT 过程中，系统频率不变，即驱动力不变，各个直径不同（即质量不同）的弹丸运动轨迹也不同，其在容器内运动时相互之间的撞击会使弹丸的运动方向不断地改变，也使得弹丸相对于试样的运动速度不一样，从而影响弹丸撞击试样表面时的强度，即使是在相同的撞击速度下，不同质量的弹丸，作用在试样表面的作用力也不同，同时，弹丸直径不同时，应变速率也有所不同，在相同的驱动下弹丸的运动轨迹不同。弹丸的数量不同，相互之间的碰撞次数就不同，总的运动状态也就越复杂，弹丸的数量多且各自的运动轨迹不同，容器与弹丸的相对运动方向在相同、不同和部分相同之间变化，如果弹丸以最大的垂直分速度向试样表面运动，则撞击的强度最大，相应地试样表面的塑性变形程度也就最大，从而影响喷丸强度的变化。所以不同弹丸含量与直径 SMAT 时会影响到试样的变形层厚度和晶粒尺寸。在本实验中，规定当弹丸在容器底面平铺一层时弹丸含量为 100%。

### 3.2.1 弹丸直径与含量对金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响

#### 3.2.1.1 显微组织观察

图 3.10 和 3.11 分别是金属型 AZ91D 镁合金在最佳的喷丸距离 13mm 和喷丸时间 120min、不同弹丸直径和弹丸含量参数条件下 SAMT 后的横截面金相组织，可以看出，对于金属型 AZ91D 镁合金而言，SMAT 对试样的表面微观组织没有明显的影响，相对于改变弹丸直径，当弹丸含量变化时，试样表面微观组织与基体相比略有不同，且随弹丸含量的增加，最表层的网状结构分布的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相相对减少，但弹丸含量为 120% 时，试样最表层塑性变化很小，几乎与基体组织一样，这可能是当弹丸含量增大时，弹丸与弹丸之间的碰撞的机会增大，损失了部分能量，使得弹丸撞击到试样表面的能量减弱，从而使试样表面的塑性变形程度减弱。从图 3.11 可以看出，当弹丸直径增大时，试

样最表层的塑性变形区域逐渐减小，这可能是因为弹丸直径增大时，一定弹丸含量下的弹丸数量是减小的，所以弹丸撞击试样表面的机会相对较少。

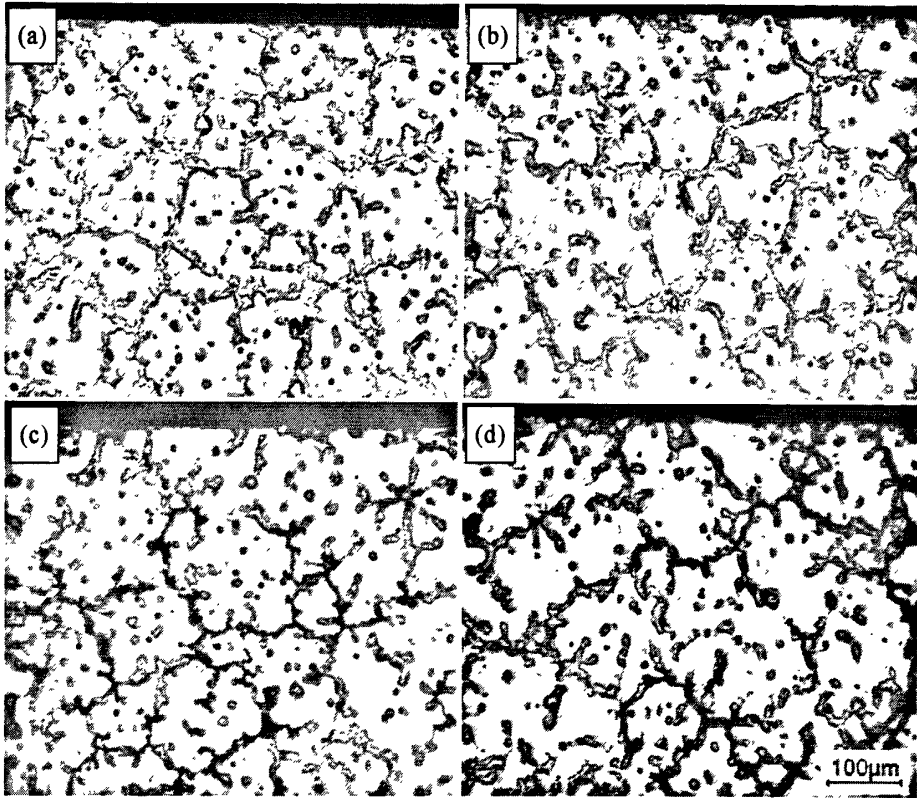


图 3.10 金属型 AZ91D 镁合金不同弹丸含量、弹丸直径  $\Phi 8\text{mm}$  的截面组织

Fig. 3.10 Permanent mold casting AZ91D cross-section morphologies for  $\Phi 8\text{mm}$  balls diameter with different balls content: (a) 60%, (b) 80%, (c) 100%, (d) 120%

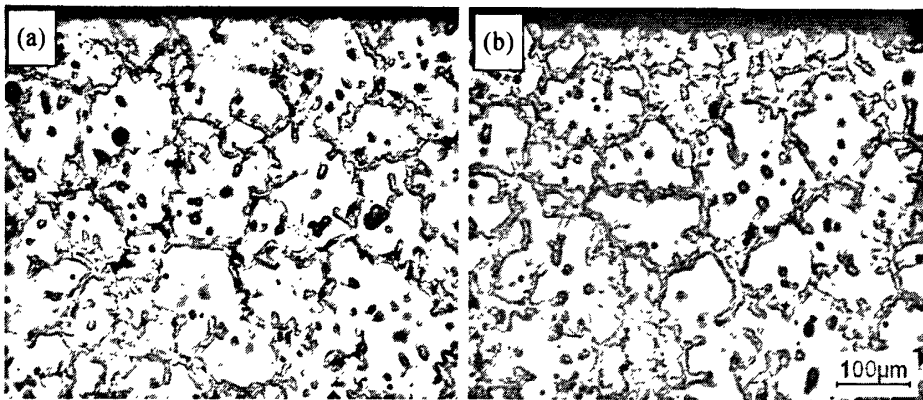


图 3.11 金属型 AZ91D 镁合金不同弹丸直径、弹丸含量 100%的截面组织

Fig. 3.11 Permanent mold casting AZ91D cross-section morphologies for 100% balls content with different balls diameter: (a)  $\Phi 6\text{mm}$ , (b)  $\Phi 10\text{mm}$

综合分析金属型 AZ91D 镁合金表面机械研磨处理试样的显微组织发现，在

本文选取的工艺参数下，在低倍显微镜下，表面层组织观察不到明显的组织细化或  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相反溶现象。这可能是设定的系统振动频率小的原因，弹丸撞击试样表面的能量不够大造成的，由于实验现有设备的限制，采取在不改变系统振动频率的情况下，对试样进行了前期热处理，即部分固溶和完全固溶处理后再进行表面机械研磨处理，以便更好的观察试样表面层的组织变化情况，详见 3.4 小节。

### 3.2.1.2 SMAT 后 XRD 分析

图 3.12 是金属型 AZ91D 镁合金在喷丸时间 120min 和喷丸距离 13mm、不同弹丸含量和弹丸直径 SAMT 后的 XRD 图谱，从图可以看出，当喷丸距离和喷丸时间不变时，弹丸含量和弹丸直径改变时，衍射峰的中心位置随弹丸含量和直径的增大先向左偏移后向右偏移靠近中心位置，说明试样在表面机械研磨处理过程中晶粒内部的微观结构发生了变化，且在不同弹丸直径和含量下，变化是不同的。

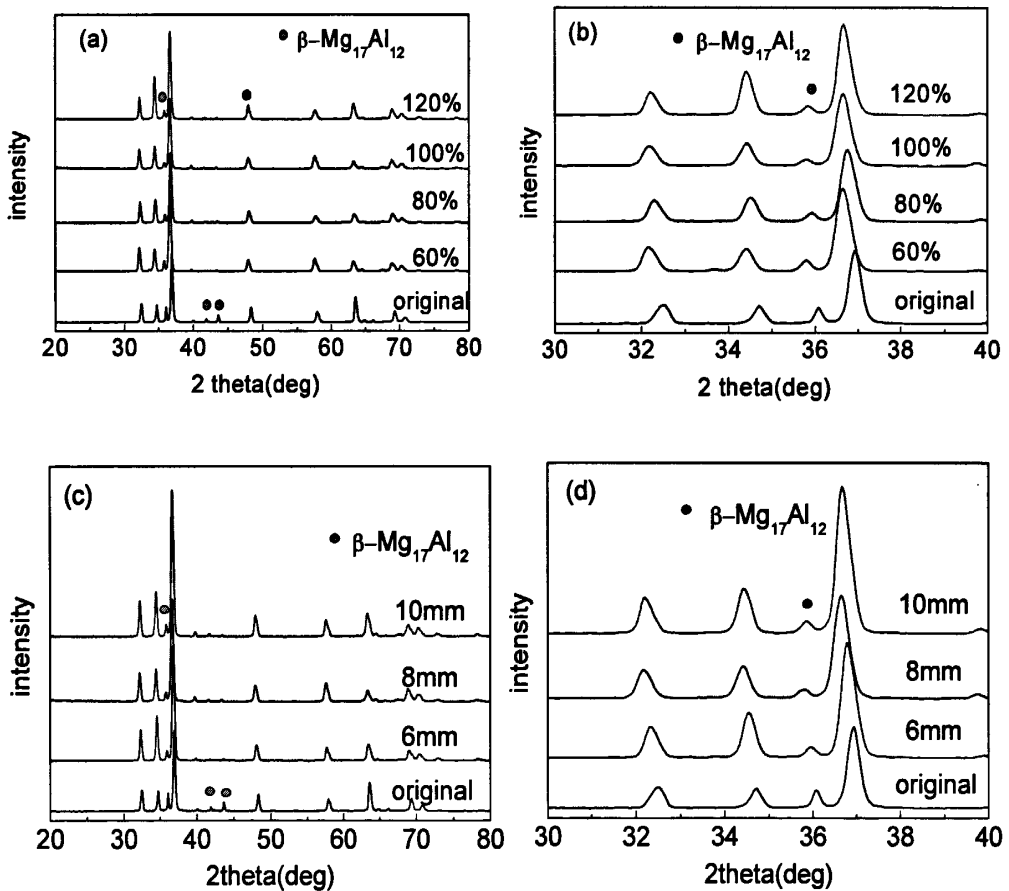


图 3.12 金属型 AZ91D 不同弹丸含量、直径的 XRD 图谱

Fig.3.12 Permanent mold casting AZ91D XRD profiles of different balls content and diameter: (a) different balls content, (c) different balls diameter, (b) and (d) magnification of (a) and (c)

图 3.13 是金属型 AZ91D 镁合金在喷丸距离 13mm 和喷丸时间 120min 下，晶粒尺寸随弹丸含量和弹丸直径变化曲线，从图中可以看出，晶粒尺寸随弹丸含量的增大而增大，随弹丸直径的增大呈先增大后减小的趋势，但是变化幅度很小，说明弹丸直径对晶粒尺寸的细化影响不大。所以最佳的弹丸含量是 60%，弹丸直径是 6mm。

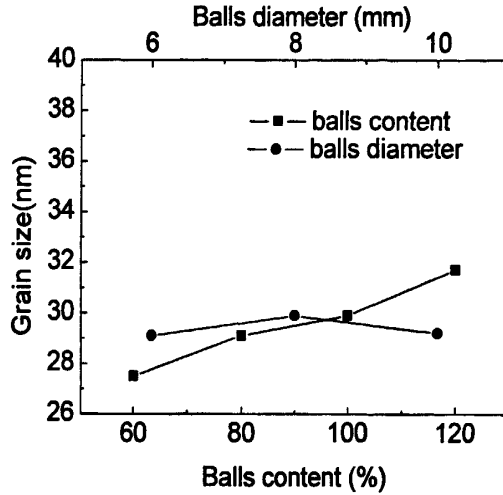


图 3.13 金属型 AZ91D SMAT 后晶粒尺寸与弹丸含量、直径的变化关系

Fig. 3.13 Permanent mold casting AZ91D grain size after SMAT with different balls diameter and content

综合分析金属型 AZ91D 镁合金经不同工艺参数 SMAT 的显微组织、晶粒尺寸可以得出，较好的工艺参数如下：喷丸距离 13mm，喷丸时间 120min，弹丸含量 60%，弹丸直径 6mm。

对于金属型 AZ91D 镁合金而言，其成形组织是由树枝状的  $\alpha$ -Mg 和网状结构分布  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相组成。根据文献[39,59,60]的研究结果，镁合金 SMAT 后，试样的表层组织主要是由  $\alpha$ -Mg 相组成， $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的含量很少，当 SMA 时间延长到 30min 时，试样表面几乎是由单一的  $\alpha$ -Mg 相组成，也就是 SMAT 的过程中， $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相逐渐分解并且溶解到 Mg 基体中。结合图 3.3 和 3.12 可以看出，在表面机械研磨处理的过程中， $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的含量也相对减少，当处理时间延长到 120min 时，虽然从显微组织看不出明显的变化，但从 XRD 图谱可以看出，最表层的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相也逐渐分解且溶解到 Mg 基体中，表面几乎是由单一的  $\alpha$ -Mg 相组成。

### 3.2.2 弹丸直径与含量对半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 的影响

#### 3.2.2.1 显微组织观察

图 3.14 和 3.15 是半固态成形 AZ91D 镁合金在喷丸距离 13mm 和喷丸时间 120min、不同弹丸含量和弹丸直径 SMAT 后的显微组织，从图中可以看出，试样 SAMT 后，表面层的显微组织明显不同于基体组织，而且变形量离表面越近越大。与基体相比，表层晶粒已显著细化，其晶界已经不能清晰辨认，试样的塑性变形是在局部范围内沿不同方向随机发生的，并且沿表面变形层厚度明显不同，显示试样表面层塑性变形是不一致的。从原始试样的固相率看，3.15(b) 的固相率相对较高，SMAT 的组织细化效果相对较弱，可得出，固相率的高低对 SMAT 的效果有影响。

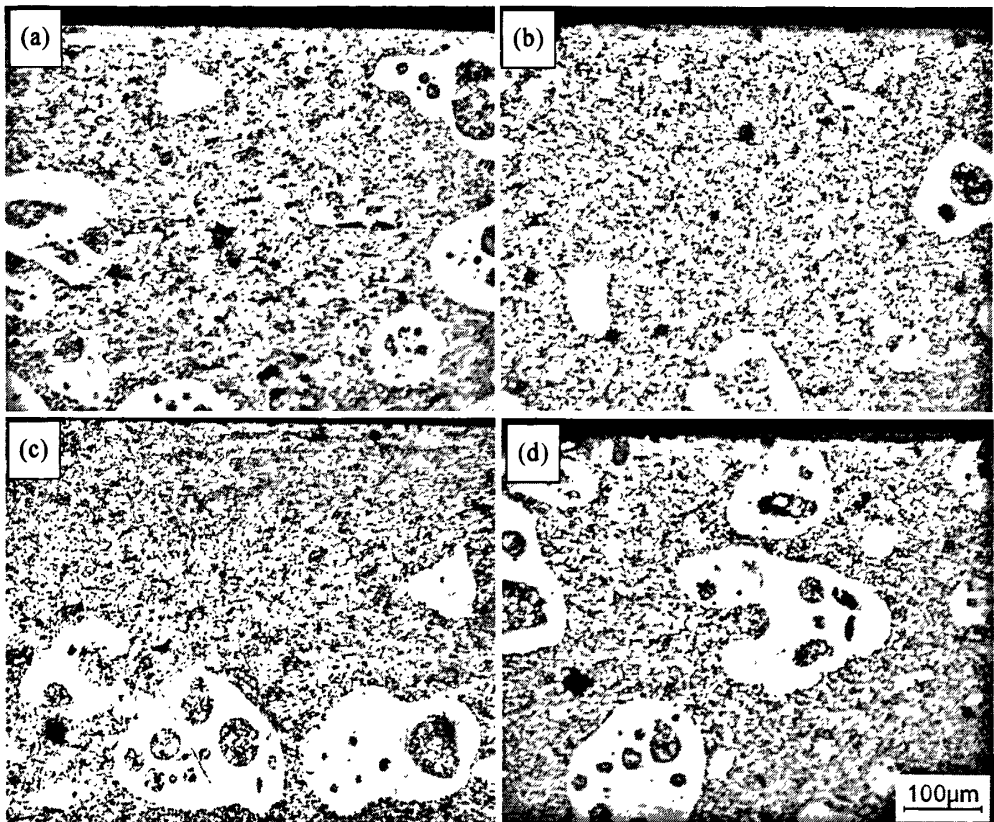


图 3.14 半固态成形 AZ91D 不同弹丸含量、弹丸直径  $\Phi 8\text{mm}$  的截面组织

Fig. 3.14 Semi-solid forming AZ91D cross-section morphologies for  $\Phi 8\text{mm}$  balls diameter with different balls content: (a) 60%, (b) 80%, (c) 100%, (c) 120%

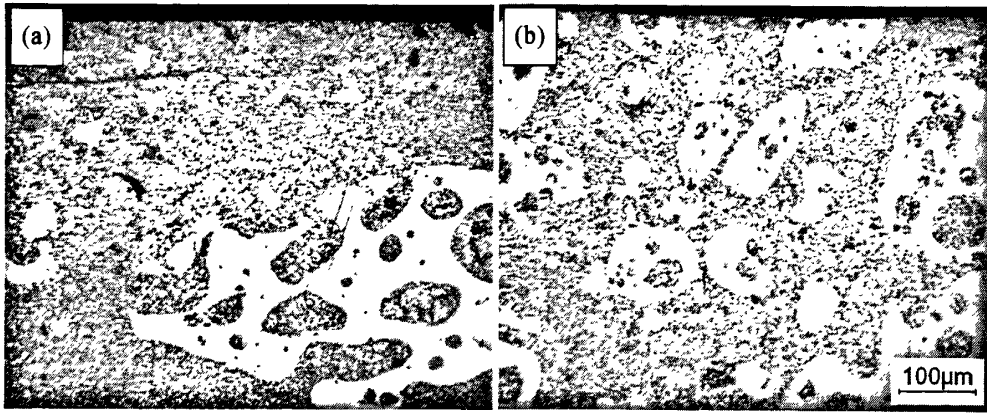


图 3.15 半固态成形 AZ91D 不同弹丸直径、弹丸含量 100%的截面组织

Fig. 3.15 Semi-solid forming AZ91D cross-section morphologies for 100% balls content with different balls diameter: (a)  $\Phi 6\text{mm}$ , (b)  $\Phi 10\text{mm}$

结合图 3.5、3.6、3.14 和 3.15 分析，从基体区域向喷丸表面这一区域，晶粒逐渐变小，直到在喷丸的最表面，由于晶粒过于细小，晶界和晶粒间已经分辨不出来。在抛光后腐蚀的过程中还发现，试样最表层区域的氧化速度要明显快于基体金属部分，这可以由晶粒细化使得原子活性加强予以解释，当然也需考虑到残余应力作用的影响<sup>[63]</sup>。残余应力的产生是因为在喷丸过程中，金属表面被弹丸反复多方向的强烈的打磨和撞击，在表面形成塑性形变而产生了残留于晶粒内部和晶粒之间的压应力，这也为腐蚀过程中的氧化提供了驱动力，使得表面喷丸影响区的腐蚀速度更快，所以在腐蚀的过程中，有意对试样边缘部分与中间部分区别的擦拭，以防止试样最表层由于过度腐蚀出现发黑而看不清组织的现象发生。

纵观半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样的显微组织，在处理过程中，发生组织细化或变形的主要是颗粒状  $\alpha\text{-Mg}$  初生相周围网状分布的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与共晶相，而颗粒状  $\alpha\text{-Mg}$  初生相几乎没有变化；在实验过程中我们还发现，当原始试样的固相率较高时，也就是颗粒状初生相的数量较多，在一定的视场内， $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与共晶相很少，不易观察到表面层细化组织。所以从前期实验准备阶段我们得出，固相率的高低对试样在处理过程中的塑性变形能力或程度是有很大影响。

### 3.2.2.2 变形层厚度变化

图 3.16 是半固态成形 AZ91D 镁合金在喷丸距离为 13mm 和喷丸时间为 120min 条件下，试样表面剧烈塑性变形层厚度随弹丸含量和弹丸直径变化关系，从图可知，剧烈塑性变形层的厚度随弹丸含量和弹丸直径的增大而呈先增大后减小的趋势，当弹丸含量为 100%、弹丸直径为  $\Phi 8\text{mm}$  时，变形层厚度最厚，达

到  $53\mu\text{m}$ 。

弹丸直径不同，也就是弹丸质量不同，对喷丸强度也不一样。喷丸过程中，不同质量的弹丸在相同的驱动力下其运动轨迹不同。在采用不同的弹丸直径时，使得弹丸相对与试样的运动变得快慢不一，也就是说，弹丸撞击试样的强度不一样，宏观的结果就表现为表面机械研磨处理后试样的剧烈塑性变形层厚度就不一样。即使是在相同的撞击速度下，弹丸质量的不同，作用在试样表面的作用力也不同。

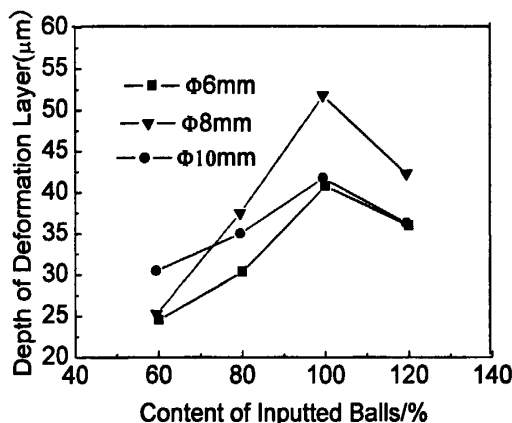


图 3.16 半固态成形 AZ91D SMAT 后变形层厚度与弹丸含量、直径的变化

Fig. 3.16 Semi-solid forming AZ91D depth of deformation layer after SMAT with different balls diameter and content

材料表面剧烈塑性变形层的厚度在一定程度上能够反映出材料表面纳米层的厚度，变形层越厚，则纳米层也越厚。由于弹丸与试样表面碰撞接触时间很短，碰撞产生的瞬时应力将以碰撞点为中心向试样的周围传播，并逐渐减小，因此弹丸每次撞击所产生的塑性变形被限制在以碰撞点为中心的局部区域内。这使得材料表面沿碰撞点向四周延伸的方向，位错密度逐渐减小，从而导致变形程度沿试样厚度方向具有不均匀性。随着距离喷丸表面距离的增加，塑性变形逐渐地减弱，并且弹丸撞击强度越大，变形层就越深<sup>[64]</sup>。随着离试样处理表面距离的增加，弹丸撞击试样产生的应力引起的应变也逐渐减小，即应力场所能影响到的材料内部的深度有一个最大值。所以当弹丸的撞击强度(包括弹丸大小与含量、喷丸距离)固定时，随着喷丸时间的增加，剧烈塑性变形层以及整个变形层的厚度都会出现一个稳定值。另一方面，弹丸在试样表面的撞击位置也具有随机性，但从整个过程来看，表面各处被撞击的机会是均等的，所以，尽管每次撞击变形具有不均匀性，但是试样表面某一深度处的变形量应该是趋于一致的。

## 3.2.2.3 SMAT 后 XRD 分析

图 3.17 半固态成形 AZ91D 镁合金在喷丸距离和时间不变时, 弹丸含量与弹丸直径变化时试样的 XRD 图谱, 可以看出, 当喷丸时间 120min, 在不同的弹丸直径和含量条件下进行 SMAT 时, 衍射峰都发生了不同程度的宽化, 这也是因为晶粒尺寸减小和微观应变增大和仪器宽化造成的。而且弹丸含量增大时, 衍射峰的中心位置向右偏移, 在弹丸含量为 120% 时偏移量最大。而随弹丸直径的增大, 衍射峰的中心位置先右偏移后又恢复到平衡位置处, 当弹丸直径为 8mm 时偏移程度较大。这可能是因为在表面机械研磨处理过程中, 试样表面微区塑性变形不均匀而产生的第 II 类内应力所造成的衍射线的附加角位移使衍射峰的中心位置发生了偏移。从衍射峰的偏移程度上看, 可能弹丸含量为 120%、弹丸直径为 8mm 时, 试样因塑性变形而引起的晶粒微观结构变化程度更大些。

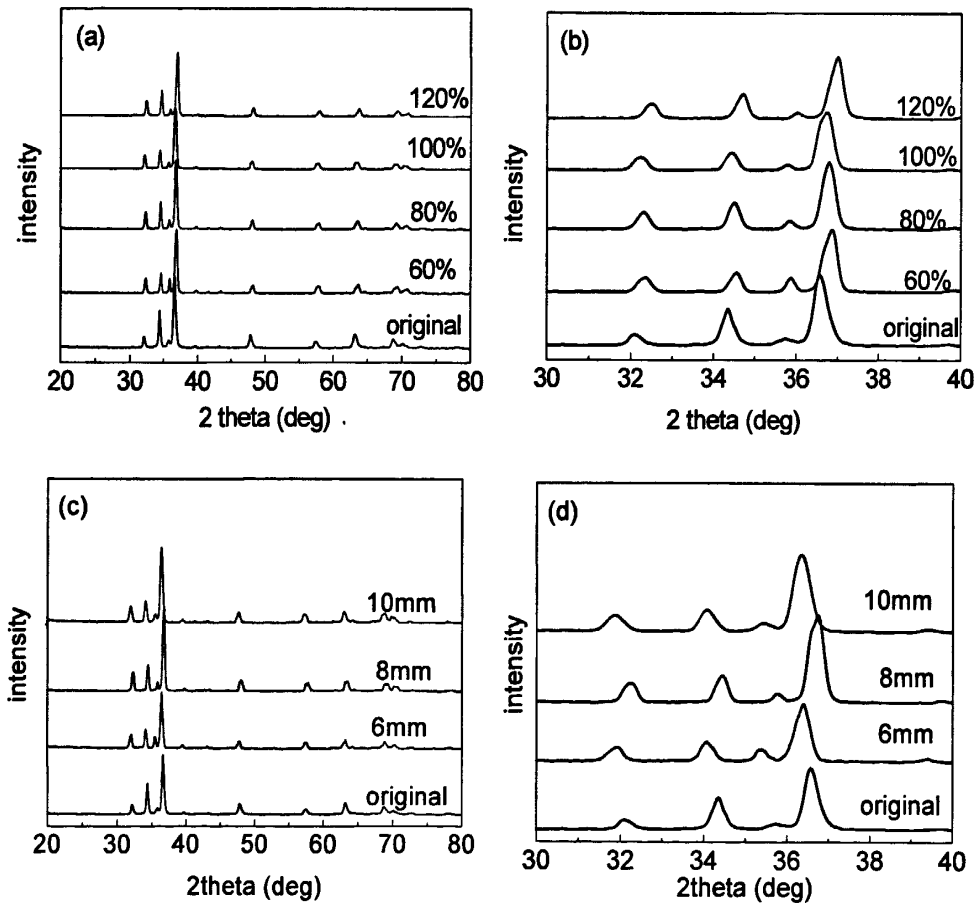


图 3.17 半固态成形 AZ91D 不同弹丸含量、直径的 XRD 图谱

Fig. 3.17 Semi-solid forming AZ91D XRD profiles of different balls content and diameter:

- (a) different balls content, (b) magnification of (a),
- (c) different balls diameter, (d) magnification of (c)



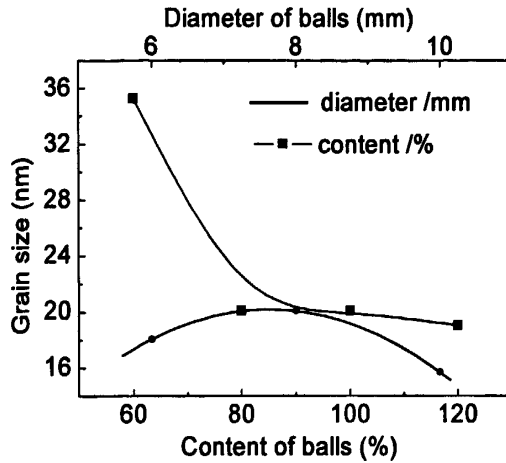


图 3.18 半固态成形 AZ91D SMAT 后晶粒尺寸与弹丸含量、直径的变化关系

Fig. 3.18 Semi-solid forming AZ91D grain size after SMAT with different balls content and diameter

图 3.18 是半固态成形 AZ91D 镁合金在喷丸距离为 13mm 和喷丸时间为 120min 条件下, 试样表面晶粒尺寸随弹丸含量和弹丸直径变化关系, 从图可知, 试样最表层晶粒尺寸随弹丸含量的增大而呈减小的趋势至趋于的稳定, 随弹丸直径的增大呈先增后减的趋势。

综合上述实验结果可知, 相对本实验所选择的几个工艺参数中, 对于半固态成形 AZ91D 镁合金, 选择弹丸直径 8mm, 弹丸含量 100%, 喷丸距离 13mm, 喷丸时间为 120min 的工艺参数时, 表面机械研磨处理的效率最高。

对比图 3.13 和 3.18 可以看出, 在表面机械研磨处理过程中, 弹丸含量和弹丸直径对金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金最表层的晶粒尺寸的影响是不同的。相比于金属型 AZ91D 镁合金, 半固态成形 AZ91D 镁合金表面机械研磨处理后试样最表层晶粒尺寸对弹丸含量的敏感性更大, 且变化趋势是不同的。这可能是因为它们的原始显微组织不同造成的。

在本实验选取的实验参数下, 表面机械研磨处理的过程中, 半固态成形镁合金发生变形的主要是颗粒状的  $\alpha$ -Mg 初生相周围网状分布的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相与共晶相组织, 颗粒状的  $\alpha$ -Mg 初生相几乎没有发生变化。这可能是因为同样的撞击强度和撞击能量下, 颗粒状初生相在塑性变形过程中, 变形抗力较高, 而细小的呈网状分布的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相与共晶相组织变形抗力较小。在半固态成形镁合金中, 颗粒状的初生相中 Mg 元素含量很高, 接近于纯镁, 从文献[65]可知, 在低温下, 纯镁的塑性变形激活能几乎是镁合金的一半。结合实验结果看, 初生相的变形能力主要由变形激活能和形貌决定的, 而且形貌对其的影响更加显著。而金属型镁合金组织中的粗大枝晶形成连续的网络骨架, 互相牵连, 承受应力的能力较强, 因而在变形时表现出较大变形抗力。

### 3.3 镁合金 SMAT 晶粒细化机制

从本质上讲, SMAT 是严重塑性变形的一种, 但与传统的严重塑性变形的变形方式不同, 主要表现在:

1) SMAT 的变形局限于弹丸撞击点周围的很小几何单元, 材料整体变形不均匀;

2) 每次弹丸撞击材料表面所引起的变形方向、变形速率、变形量都有所不同;

3) 弹丸以随机多方向的撞击材料表面, 使其在撞击点产生了高应变速率的局部塑性变形, 而材料结构的演化过程与应变量、应变速率、应变方向、应变温度等有很大的关系。

SAMT 过程中, 材料变形方式主要受层错能大小和滑移系多少两个因素的影响。对滑移系少的密排六方结构的材料来说, Zhu<sup>[66]</sup>、Sun<sup>[67]</sup>、Wu<sup>[68]</sup>等对高、中、低层错能的晶粒细化机理的研究表明, 在变形初始阶段, 塑性变形主要是由孪生控制的; 随应变的累积, 在孪晶板条上出现了更多的孪晶和堆垛层错, 激活位错滑移系统, 位错运动逐渐将孪晶片细分为亚晶; 随着微观应力的进一步增大, 在亚晶的晶界处动态再结晶形核, 在动态再结晶作用下, 亚晶进一步细化为纳米晶。

从文献[69]可知, 当温度低于 225℃时, 多晶镁合金的塑性变形以滑移和孪生为主, 滑移模式主要是 $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 基面滑移。这是因为在此温度范围内, 镁合金的非基面滑移系的临界剪切应力比基面滑移系要大两个数量级。而晶粒细化能激活镁合金中的棱柱面和锥面等潜在的非基面滑移系。绝大多数镁合金在室温附近均为多相合金, 在塑性变形过程中, 由于各相之间存在不均匀性变形并导致附加内应力的产生, 引起裂纹的产生。在表面纳米化过程中, 由于 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的反溶, 使处理试样的表层一定深度范围内的成为单相合金, 从而使镁合金的塑性变形能力得到大幅提高。镁合金低温变形时易因滑移系少而在晶界附近产生大的应力集中, 并且变形温度越低, 全位错的塞积倾向越大, 由此而引起的应力集中也就越严重。这种大的应力集中可以促进孪晶形核, 并协调塑性变形。而孪生位错皆为不全位错, 不易因加工硬化而失去运动能力。孪生应力小于非基面滑移临界分切应力的可能性随变形温度的降低而增大, 随变形温度的升高, 孪生所需的临界切应力减小, 但此时交滑移和非基面滑移也可以启动。而且一般而言, 随应变速率的增大, 孪生的倾向更大。这是因为应变速率增大时, 交滑移及晶界滑移等主要由速度控制的塑性变形机制可能来不及进行。在对半固态成形 AZ91D 镁合金表面机械研磨处理的过程中, 主要细化的组织是共晶组织, 而颗粒状的  $\alpha\text{-Mg}$  几乎没有发生变化, 所以处理试样的表层是

大小晶粒共存的组织，而在大小晶粒并存的镁合金中，滑移、孪生等晶内塑性变形机制和晶界滑移等晶间塑性变形机制将同时对塑性变形做出贡献。

随着离试样处理表面距离的增加，应力逐渐增大，位错墙、位错环和位错缠结中位错密度也逐渐增多；另外，随着喷丸时间的增加，试样表面温度升高，这是因为弹丸撞击产生的能量大约 90% 转化为热能，引起被处理材料表面层温度升高，其余大约 10% 的撞击能量以应变能的形式储存在材料表面层中，其中仅位错就占储存能的 80% 以上，所以高密度的位错就意味着高的储存能<sup>[48]</sup>，而高能态的组织必然会向低能态组织转变，因此高密度位错区的位错发生复合或湮灭，导致晶格重排，使高能态的位错组织转变成低能态的亚晶界，逐渐演变为位错胞和亚晶。随着变形量的增加，形变储存能不断增大，提高了动态再结晶的驱动力，当弹丸与材料表面因碰撞而导致的温度升高达到一定程度时，发生了动态再结晶<sup>[70]</sup>。另一方面，根据再结晶温度和金属熔点的对应关系知，镁的再结晶温度约为 200℃<sup>[71]</sup>。在 AZ91D 镁合金的 SMAT 过程中，随处理时间的延长，靠近表层的区域将产生非常大的应变，这也将进一步降低材料的再结晶温度。甚至已经有人提出，在室温下，动态再结晶也可以发生<sup>[72]</sup>，当晶粒细化与动态再结晶达到动态平衡时，也就是说喷丸导致试样表面剧烈塑性变形引入的位错产生和热回复过程之间达到动态平衡，在某一温度时，位错增殖、运动和重排导致晶粒细化达到一稳定值，宏观表现为表面纳米化效果不再发生变化，变形层厚度随时间的延长而趋于稳定值。

### 3.4 固溶处理对 AZ91D 镁合金表 SMAT 的影响

#### 3.4.1 固溶处理对 AZ91D 镁合金 SMAT 显微组织的影响

##### 3.4.1.1 固溶处理金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 的显微组织

从热处理规范上看，部分固溶处理是在接近固溶温度线附近的温度下的短时间保温处理，根据相图，AZ91D 镁合金的固溶线温度约为 370℃。本实验选取的部分固溶温度为 380℃ 保温 24h，完全固溶温度为 415℃ 保温 24h。

金属型 AZ91D 镁合金主要由初生  $\alpha$ -Mg 和晶界处网状分布  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 的组成，经 380℃ 部分固溶 2h 后，粗大的网状树枝晶部分被破碎，部分薄弱部分通过扩散进入基体  $\alpha$ -Mg 相中，使  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相呈岛屿状分布状态；经过 415℃ 固溶 24h，细小的二次  $\alpha$ -Mg 和  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 几乎完全溶进基体初生  $\alpha$ -Mg 相中，形成单相过饱和固溶体。

从图 3.19 可以看出，金属型 AZ91D 镁合金部分固溶和完全固溶处理再进行 SAMT 后，效果显著。试样表层组织明显发生了塑性变形，显微组织明显不同与基体，且变形区域不均匀，试样截面上塑性变形呈梯度变化，距离表面越远

塑性变形量越小。从图 3.19(a)还可以看出, SMAT 试样的最表层的变形层厚度大约有  $40\mu\text{m}$ , 与基体相比, 表层也观察不到  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的明显存在, 变形区域与未变形区域没有明显的界面存在。

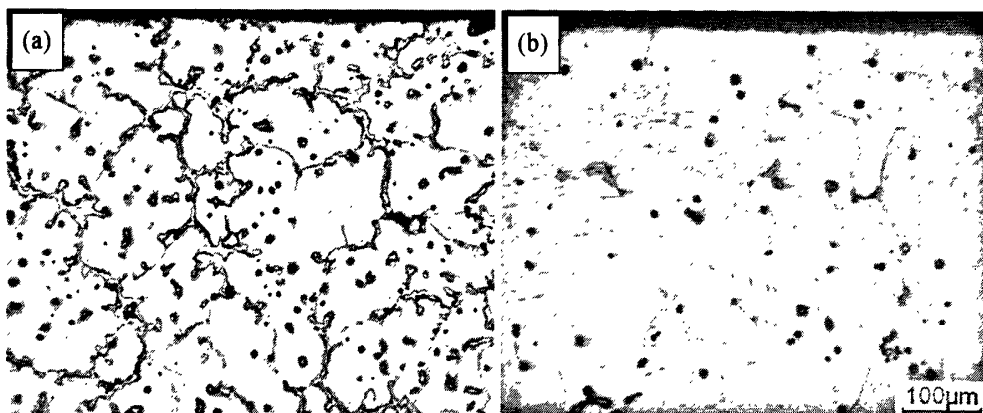


图 3.19 固溶处理对金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 显微组织的影响

Fig. 3.19 Solid-solution effect on microstructure of permanent mold casting AZ91D Mg alloy after SMAT: (a) partial solid-solution, (b) completely solid-solution

#### 3.4.1.2 固溶处理半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 的显微组织

半固态成形 AZ91D 镁合金具有典型的流变组织, 即由颗粒状的相与周围网状分布的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与共晶相组织组成, 经  $380^\circ\text{C}$  部分固溶 2h 后, 在  $\alpha\text{-Mg}$  相颗粒的边界上还存在较多的未分解的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与共晶组织, 如图 3.20(a) 中靠近基体区域所示; 经完全固溶处理后晶粒边界的共晶相已经基本完全分解溶入  $\alpha\text{-Mg}$  相, 形成单相过饱和固溶体, 如图 3.20(b) 中靠近基体区域所示。

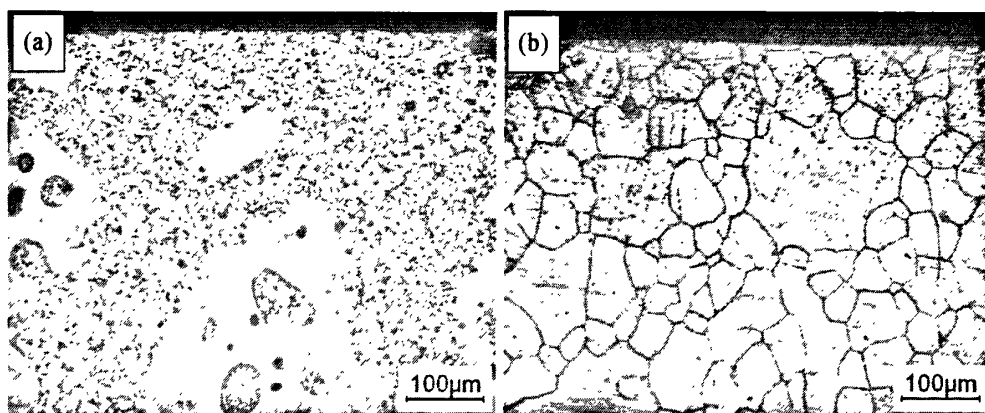


图 3.20 固溶处理对半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 显微组织的影响

Fig. 3.20 Solid-solution effect on microstructure of semi-solid forming AZ91D Mg alloy after SMAT: (a) partial solid-solution, (b) completely solid-solution

从半固态成形 AZ91D 镁合金部分和完全固溶处理再经 SMAT 的显微组织可以看出, 试样表面层发生了明显的塑性变形, 组织细化现象更加明显(图 3.20(a)), 显微组织明显不同与基体, 且变形区域不均匀, 试样截面上塑性变形呈梯度变化, 沿试样厚度方向, 塑性变形量逐渐减小, 处理层与基体没有明显的界面存在, SMAT 试样的最表层的变形层厚度大约有 50~60 $\mu\text{m}$ 。

### 3.4.2 固溶处理对 AZ91D 镁合金 SMAT 显微硬度的影响

图 3.21 是固溶处理对 AZ91D 镁合金 SMAT 试样截面硬度的影响, 可以看出, 固溶处理前后试样的硬度沿厚度方向的变化趋势是一致的, 即沿厚度方向逐渐减小至基体硬度。部分固溶处理使金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 试样表面硬度略有提高, 而完全固溶处理对其影响很小。这是因为在部分固溶过程中, 硬质相  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  部分溶入基体, 在后期的表面机械研磨处理中, 由于晶粒细化和加工硬化两种效应的共同作用, 使表面硬度略有提高。完全固溶处理后, 硬质相  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  几乎全部溶入基体  $\alpha\text{-Mg}$  中, 这可能与表面机械研磨处理的表面强化作用相抵消, 所以最终的表面硬度与未完全固溶的相当。

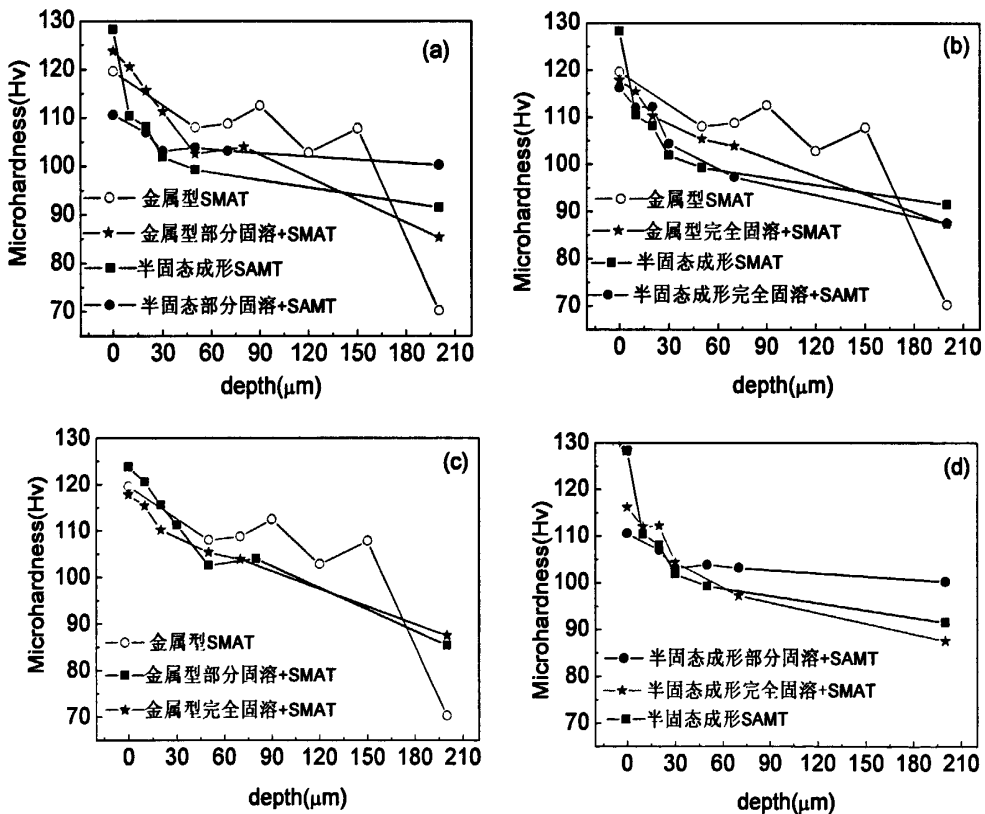


图 3.21 固溶处理对 AZ91D 镁合金 SMAT 显微硬度的影响

Fig. 3.21 Solid-solution effect on microhardness of AZ91D Mg alloy SMAT:

- (a) partial solid-solution for Mg alloy, (b) completely solid-solution for Mg alloy,  
(c) solid-solution for permanent mold casting, (d) solid-solution for semi-solid forming

部分固溶和完全固溶处理使半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样表面硬度有所降低,这是因为完全固溶处理后,合金中的共晶体和硬质相  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  几乎完全溶入基体组织中,这种软化作用可能大于在表面机械研磨处理过程中由于晶粒尺寸减小和加工硬化引起的强化效应,从而使表面硬度下降。

### 3.5 本章小结

1. SMAT 只改变了半固态成形 AZ91D 镁合金的二次凝固组织,对初生  $\alpha$  相的颗粒组织几乎没有影响。

2. 金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金在不同喷丸距离、喷丸时间 SMAT 后表面发生了剧烈塑性变形,表面晶粒尺寸达到了纳米级。从微观金相组织、变形层的厚度和晶粒尺寸综合分析,最佳的喷丸距离与喷丸时间分别为 13mm 和 120min,此时表面剧烈塑性变形层的厚度达到  $53\mu\text{m}$  左右,晶粒尺寸约为 20nm。

3. 当在不同弹丸直径和含量 SMAT 时,半固态成形 AZ91D 镁合金的最佳参数是 8mm 和 100%,金属型 AZ91D 镁合金的最佳参数是 6mm 和 60%。

4. 半固态成形和金属型 AZ91D 镁合金经完全固溶处理再进行 SAMT 后,试样的表层塑性变形区域变得更显著;沿试样厚度方向,组织的梯度变化更明显。部分固溶和完全固溶处理使半固态成形 AZ91D 镁合金 SAMT 试样表面显微硬度略有降低,而对金属型 AZ91D 镁合金的影响不大。

## 第 4 章 表面机械研磨处理对 AZ91D 镁合金性能的影响

### 4.1 显微硬度

图 4.1 是 AZ91D 镁合金经不同工艺参数 SAMT 后的试样表面硬度变化关系, 从图可知, 半固态成形后试样基体硬度比金属型的基体硬度高 20Hv 左右, 两种成形方式得到的表面机械研磨处理试样的表面硬度明显都比未处理的高。从(a)和(b)图可看出, 金属型 AZ91D 镁合金在可选的几个工艺参数下, 当喷丸距离为 13mm、喷丸时间为 120min、弹丸含量为 60%、弹丸直径为 6mm 时, 试样表面硬度明显比其他参数条件下大, 这与第三章中得出的结论是一致的。从(c)和(d)

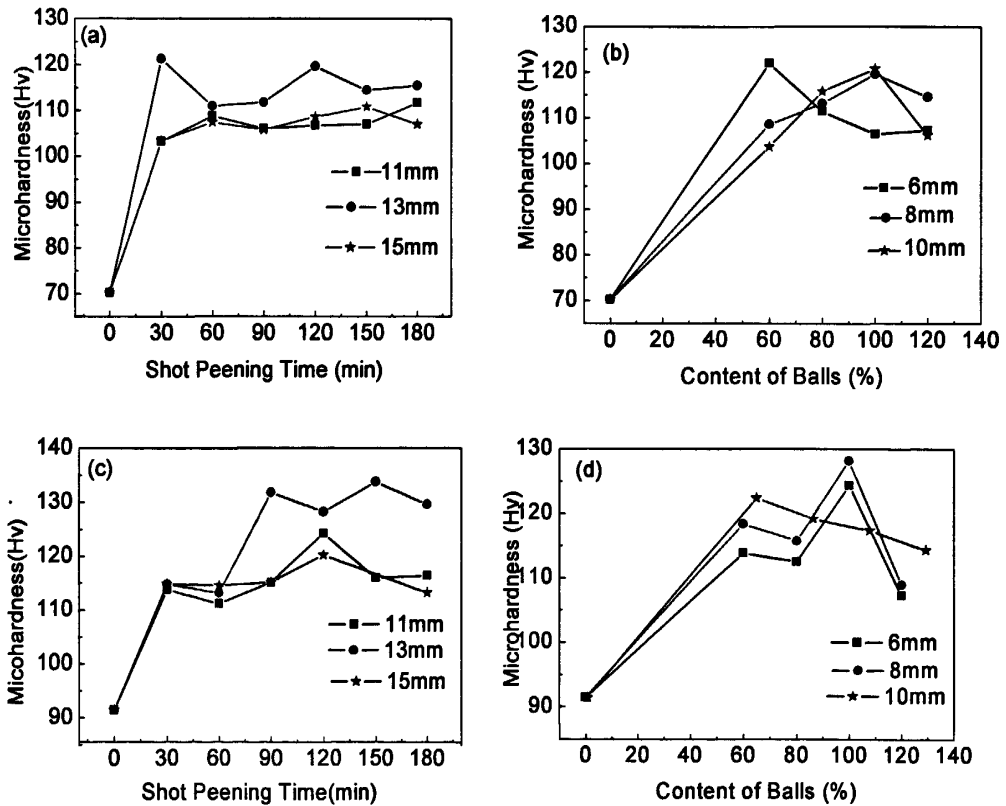


图 4.1 AZ91D 镁合金经 SAMT 后表面硬度变化

Fig. 4.1 Variation of surface hardness of AZ91D Mg alloy after SAMT: (a) different peening distance/time for permanent mold casting Mg alloy, (b) different balls diameter/content for permanent mold casting Mg alloy, (c) different peening distance/time for semi-solid forming Mg alloy, (d) different balls diameter/content for semi-solid forming Mg alloy

图可看出,从表面硬度方面考虑,半固态成形 AZ91D 镁合金的最佳工艺参数是:喷丸距离 13mm,喷丸时间 120min,弹丸含量 100%,弹丸直径 8mm,这也与第三章中得出的结论一致。金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金就试样表面机械研磨处理后的表面硬度而言,都随喷丸时间的延长,先增大后趋于稳定。

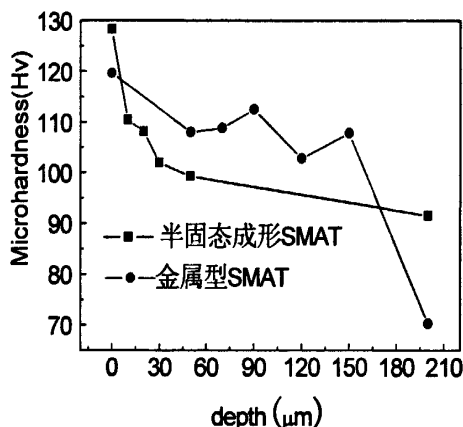


图 4.2 AZ91D 镁合金经 SAMT 后截面硬度变化

Fig. 4.2 Variation of cross-section hardness of AZ91D Mg alloy after SAMT

图 4.2 是 AZ91D 镁合金 SAMT 后试样沿厚度方向的硬度变化,可以看出,由于表面形成了纳米晶组织,镁合金表面的硬度明显提高,与未发生变化的心部组织相比,表面硬度提高了约 1 倍,并且随着厚度的增加,硬度值快速降低,减少量逐渐下降,直到最后得到近水平的线,这就表示这一个区域受喷丸的影响已经为零。表面硬度的提高可归因于晶粒细化和加工硬化两种效应的共同作用。由于力学量硬度值和强度值都反映着材料抵抗外力形变的共性,所以可以得出镁合金在经受喷丸处理后,表面强度值也有大幅提高,并且随着深度的增加,强度值亦逐渐降低,降低值亦逐渐变小,直到与基体强度一致,因此强度曲线应该会有上述同样趋势的轨迹曲线。对于硬度值随表面剧烈形变层深度增加而下降的情况,如今已经在很多金属和合金成份都取得了类似的结果,所以我们可以得出一个普遍的结论,就是表面剧烈塑性变形能大幅改善金属材料的表面力学性能。

## 4.2 腐蚀行为

图 4.3 是 AZ91D 镁合金在不同工艺参数条件 SAMT 后试样的 Tafe 曲线,相对应的动电位极化曲线参数值如表 4.1 所示。可看出,镁合金的自腐蚀电位从金属型的 -1.476V 增大到半固态成形的 -1.301V,自腐蚀电流减小了一个数量级,所以说半固态成形后的试样耐蚀性高于金属型镁合金。对于半固态成形 AZ91D 镁合金而言,相比于原始试样,表面机械研磨处理后试样的腐蚀电位都表现出小



量的负移、极化电阻减小、腐蚀电流除弹丸含量为 80%的试样外都比原始试样大一个数量级,说明耐蚀性除弹丸含量 80%的试样外都有不同程度的降低,弹丸含量为 80%的试样与基体的耐蚀性差不多。对于金属型 AZ91D 镁合金,相比于原始试样,表面机械研磨处理试样大多表现出腐蚀电位负移、极化电阻减小、腐蚀电流变化不大的现象,只有弹丸直径为 10mm 的试样的腐蚀电位正移、极化电阻增大、腐蚀电流降低了一个数量级,所以当弹丸直径为 10mm 时耐蚀性提高了。

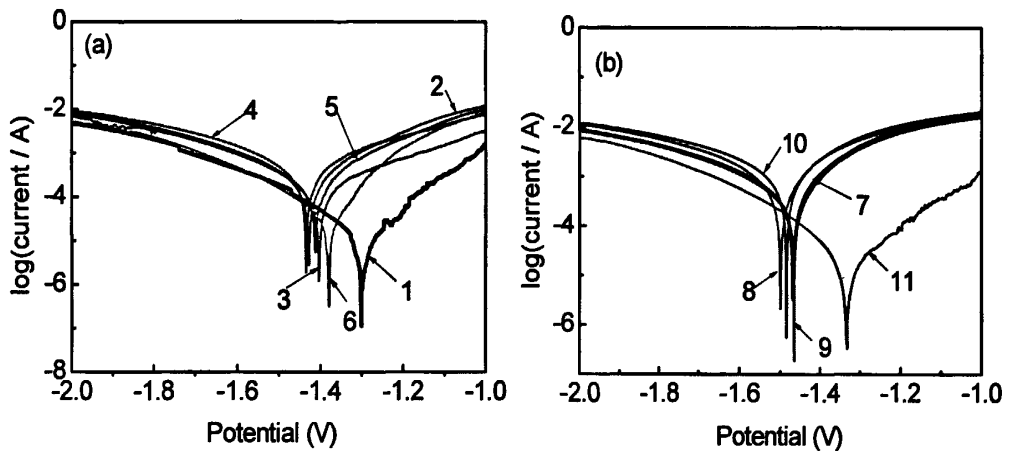


图 4.3 AZ91D 镁合金 SMAT 后 Tafel 曲线

Fig. 4.3 Tafel curves of SMAT AZ91D Mg alloy for different technical parameters

(a) semi-solid forming, (b) permanent mold casting

表 4.1 AZ91D 镁合金不同工艺参数 SMAT 后的动电位极化曲线参数值

Tab. 4.1 Parameter values of potentiodynamic polarization curves of SMAT AZ91D Mg alloy for different technical parameters

试样	腐蚀电位/V	腐蚀电流/A	极化电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	备注
1	-1.301	$1.006 \times 10^{-5}$	2707	半固态成形原始试样
2	-1.428	$2.209 \times 10^{-4}$	166	半喷丸时间 90min
3	-1.404	$1.560 \times 10^{-4}$	283	半喷丸时间 120min
4	-1.435	$3.318 \times 10^{-4}$	123	半弹丸直径 6mm
5	-1.423	$2.374 \times 10^{-4}$	155	半弹丸直径 10mm
6	-1.379	$3.588 \times 10^{-5}$	687	半弹丸含量 80%
7	-1.467	$4.123 \times 10^{-4}$	88	金属型原始试样
8	-1.499	$5.472 \times 10^{-4}$	66	金喷丸时间 90min
9	-1.465	$3.366 \times 10^{-4}$	102	金喷丸时间 120min
10	-1.484	$8.880 \times 10^{-4}$	46	金弹丸直径 6mm
11	-1.332	$1.674 \times 10^{-5}$	1885	金弹丸直径 10mm

图 4.4 和 4.5 是 AZ91D 镁合金 SMAT 试样 EPMA 分析方的面扫描线和扫描图, 右端是受处理的面。可以看出, 表面机械研磨处理后, 不管是金属型还是半固态成形镁合金, 试样表面增加了 Fe、Ni、Cr 等元素, 因为是实验采用的是 GCr15 不锈钢球, 在喷丸过程中, 这些元素会通过扩散进入到试样表面, 甚至扩散到一定深度的范围内。而这些元素常与镁形成金属间化合物, 呈网状分布在晶界上, 降低了抗蚀性。从图 4.6 可以看出, 在试样处理最表面处, Mg 的成分有大幅下降的区域, 这是因为镁的氧化膜不致密, 未能使金属基体得到有效的保护, 所以看到在表面处, 镁的成份有一个明显下降的趋势。

从以上分析结果可以看出, 在中性腐蚀溶液中, 表面纳米化后镁合金试样的电化学腐蚀性能都有不同程度的下降。众所周知, 处于晶界处的金属原子活性较高, 易于发生腐蚀反应。表面机械研磨处理后, 镁合金纳米晶层的晶界体积比显著增加, 晶界处的活性原子数增加。因参与反应的金属原子数增加, 电化学反应速度进行较快, 导致材料的腐蚀速度加剧。因此, 晶粒尺寸是影响镁合金表面纳米晶层腐蚀性能的主要因素。纳米材料因为纳米尺度效应, 晶界面面积大、原子比例高且在晶界处的原子排列不规则, 晶格畸变能大, 因而具有更高的表面活性, 这必然会导致维钝电流密度变大, 加速钝化膜溶解<sup>[73]</sup>。表面纳米化后, 表层形成纳米结构, 而其缺陷含量高, 造成钝化膜结构不致密, 并且镁合金的氧化膜本身不稳定, 促使腐蚀电流增大, 耐蚀性下降。同时, 由于 SMAT 后试样表层储有大量的微应力(残余应力), 在 NaCl 溶液中容易发生应力腐蚀, 从而降低了试样的耐腐蚀性能。因此, 表面晶粒越细, 耐腐蚀性能越差, 即纳米晶镁合金电化学腐蚀行为存在明显的晶粒尺寸效应。可见, 纳米镁合金和纳米晶铜的电化学腐蚀行为非常相似。

理论上讲, 单一相材料比多相材料的耐蚀性好。但是, 已有研究表明, 镁合金中的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相可以提高 AZ91D 镁合金的抗腐蚀性能<sup>[74]</sup>。这是因为较高体积分数的  $\beta$  相分布在  $\alpha$  相晶界处, 相互连接对腐蚀起一个障碍作用, 严重降低了腐蚀速率<sup>[75]</sup>。前已述及, 表面变形层的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相在 SMAT 过程中已经溶解到  $\alpha$ -Mg 基体中, 使得表面层成为不含  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的单一  $\alpha$ -Mg 相。SMAT 后, 没有  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的试样表层腐蚀速率增大, 这也是 SMAT 后试样比原始试样腐蚀性能差的主要原因之一。

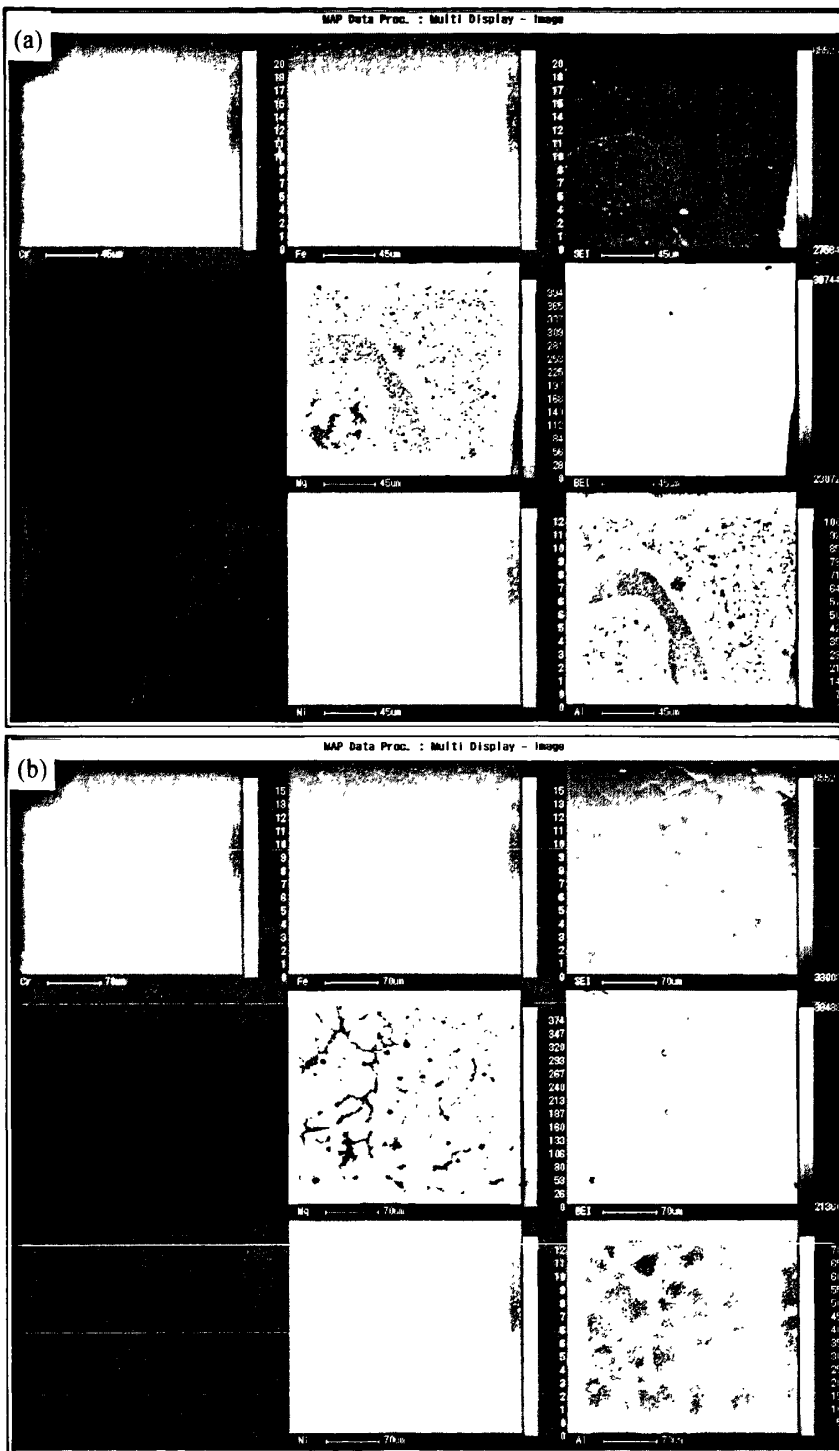


图 4.4 AZ91D 镁合金 SMAT 试样 EPMA 面扫描分析

Fig.4.4 EPMA plane-scanning analysis of AZ91D Mg alloy SMAT sample

(a) semi-solid forming Mg alloy,(b)permanent mold casting Mg alloy

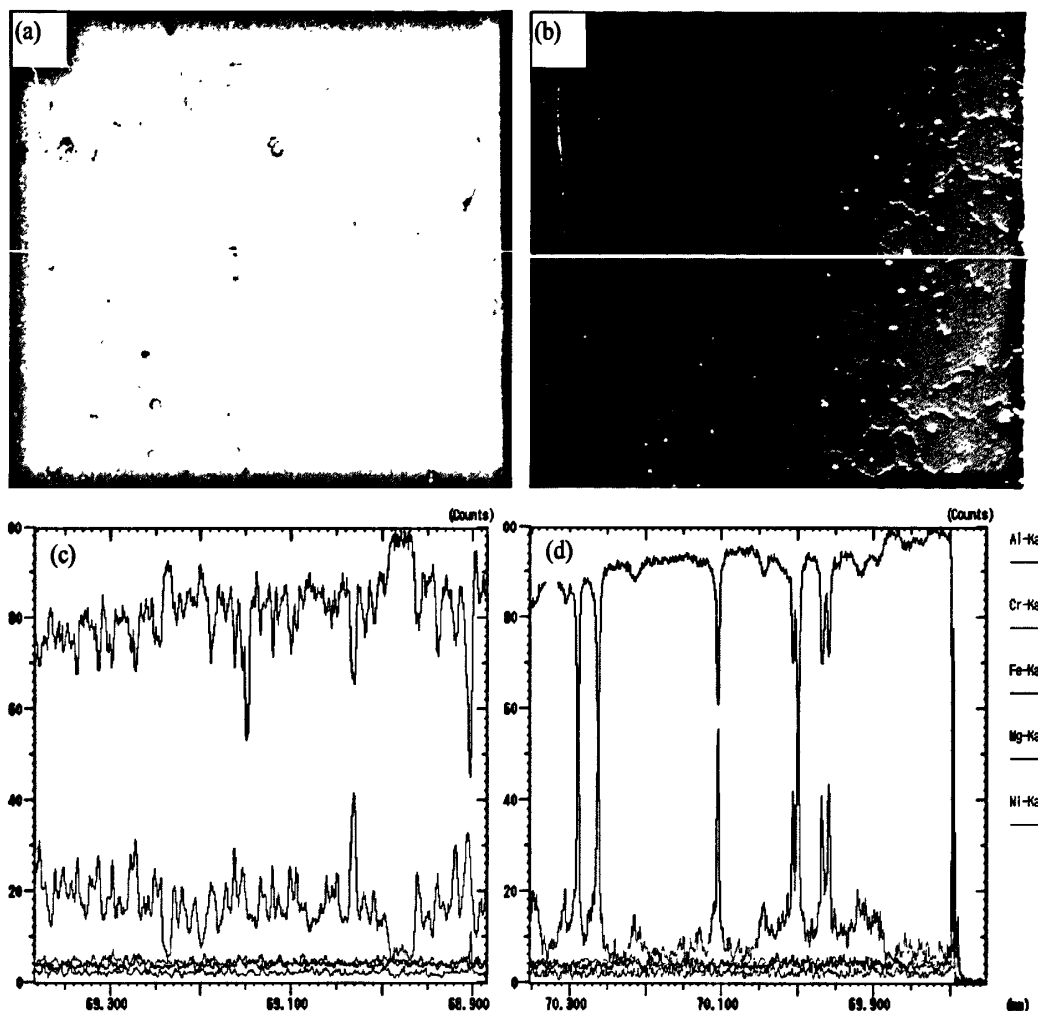


图 4.5 AZ91D 镁合金 SAMT 试样线扫描分析

Fig. 4.5 Line-scanning analysis of AZ91D Mg alloy after SAMT:

(a) and (b) micrographs of semi-solid forming and permanent mold casting Mg alloy,  
 (c) and (d) line-scanning analysis of semi-solid forming and permanent mold casting Mg alloy

### 4.3 热稳定性

#### 4.3.1 SAMT 试样不同温度退火后的显微组织与 XRD 分析

图 4.6 是半固态成形镁合金 SAMT 试样经不同温度退火 2h 的 XRD 图谱，由于退火过程中有氩气的保护，因此退火试样无氧化。可以看出，表面机械研磨处理试样的 Bragg 衍射峰随退火温度的升高，衍射峰都比未退火处理的峰形变窄了，这说明在实验中选择的退火工艺下，表面机械研磨处理试样的晶粒尺寸有长大的趋势。从图中还可以看出，退火后最强衍射峰的峰位随温度的升高向高角度移动，当退火温度高于 300℃时，最强衍射峰的峰位随温度的升高向低角度移动，这说明表面机械研磨处理试样的微观结构在此温度发生了明显的变化。

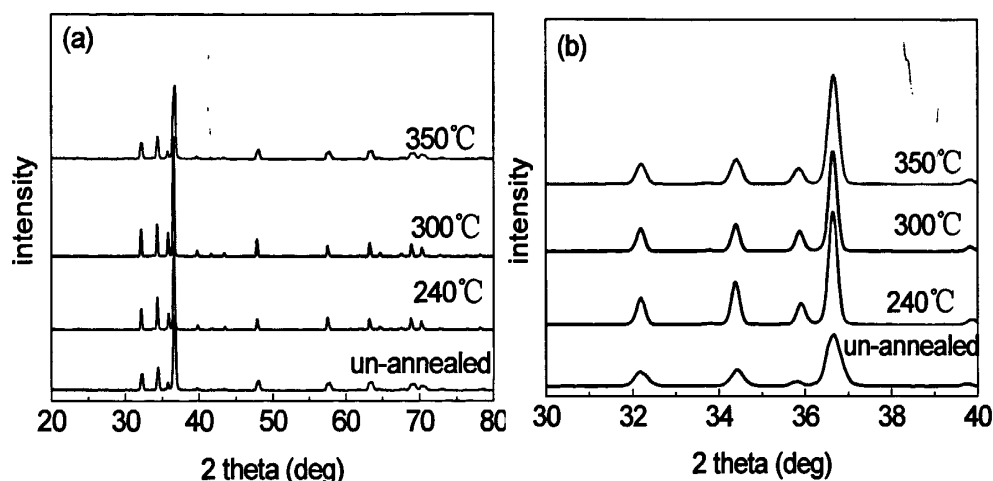


图 4.6 半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样不同温度退火后 XRD 图谱

Fig. 4.6 XRD profiles of semi-solid forming AZ91D Mg alloy SMAT samples after different temperature annealing

图 4.7 是半固态成形 AZ91D 镁合金 SAMT 试样经不同温度退火 2h 的横截面显微组织，可以看出，SMAT 试样退火后，晶粒尺寸尺寸明显增大，当退火温度为 300℃，晶粒尺寸长大至约 55nm，当退火温度小于 300℃时，晶粒尺寸没有显著长大，且颗粒状的初生相没有发生溶解现象，当退火温度升高到 350℃时，初生相的颗粒状有被破坏的迹象。如果退火温度更高，颗粒状初生相的形貌破坏的更严重。

众所周知，抑制晶界迁移会阻止晶粒长大，提高材料的热稳定性。镁合金纳米晶层晶粒具有热稳定性的原因可能为：

(1)存在大量的三叉晶界和界隅。三叉晶界是三个或三个以上相邻晶粒之间的交叉区域。四个晶面在顶点处交汇，称为界隅。纳米材料中的三叉晶界体积分数高于常规多晶体。三叉晶界体积分数对晶粒尺寸的敏感度远远大于晶界体积分数。当粒径  $d$  从 100nm 减小到 2nm 时，三叉晶界体积分数增加了三个数量级，而晶界体积分数仅增加约一个数量级。这意味着三叉晶界对纳米晶块体材料性能的影响将是非常大的<sup>[76]</sup>。根据[77]，三叉晶界对纳米材料的晶粒生长具有非常大的抑制作用，且抑制作用在小晶粒尺寸和高对称的晶粒位向下更为显著<sup>[78]</sup>。同时，三叉晶界和界隅处的能量高于一般晶界，所以纳米材料中的杂质或微量合金元素倾向于存在于这些位置并与之产生强交互作用，且这种对晶界交汇处的钉扎会一次钉扎多个晶界，具有更高的效率。而且半固态触变压铸成形后，试样内部存在少量的气孔，这些气孔对纳米晶粒的热稳定性有显著的抑制作用。气孔能显著提高纳米晶粒的热稳定性<sup>[79]</sup>。因此，虽然纳米材料中界面能较高、晶粒长大驱动力较大，但杂质或合金元素对晶界的钉扎作用却很强，与相同成分的粗晶材料相比，单位面积晶界移动单位距离需要更多的能量，因此

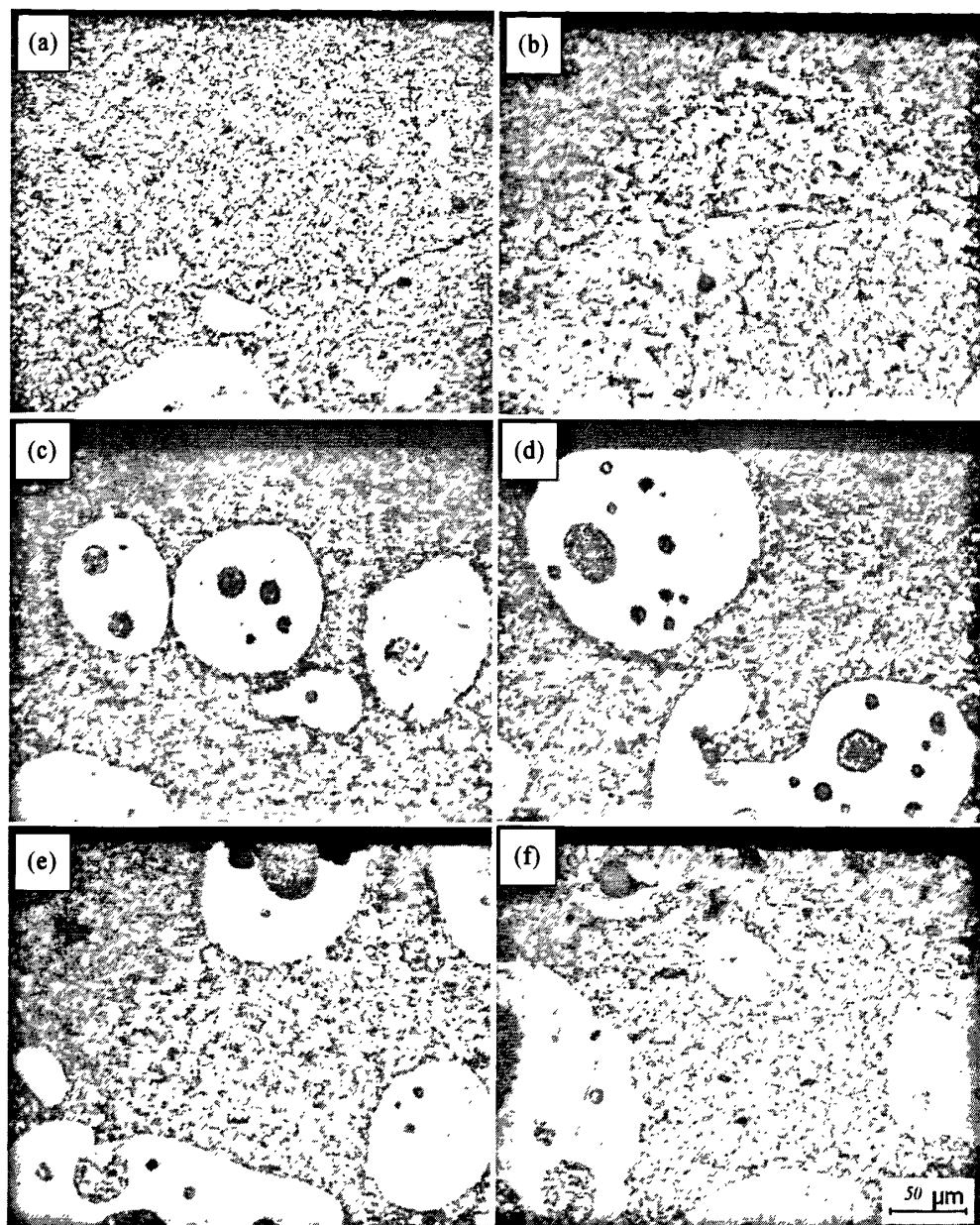


图 4.7 半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样不同温度退火后显微组织

Fig 4.7 Microstructure of semi-solid forming AZ91D Mg alloy SMAT samples after different temperature annealed:

(a)un-annealing, (b) 120°C, (c) 180, (d) 240°C, (e)300°C, (f)350°C

非单质纳米材料晶界的活动性一般较差，从而使纳米材料具有较好的热稳定性。

(2)晶界产生结构弛豫。纳米晶材料中晶粒取向是随机的，晶界内原子的排列、键的组态、缺陷的分布都比晶内混乱得多，晶界通常能量高。但实际并不因为晶界能量高而引起晶界迁移。因为在升温过程中首先是在晶界内产生结构弛豫，导致原子重排，趋于有序以降低晶界自由能。这是因为晶界结构弛豫所需能量小于晶界迁移能，升温过程中提供的能量首先消耗在晶界结构弛豫上，从而使纳米晶粒在较宽的温度范围内没有明显长大。

### 4.3.2 SAMT 试样不同温度退火后的显微硬度

图 4.8 是半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 后经不同温度退火 2h 的试样截面硬度, 可以看出, 在较低的温度条件下, 沿试样厚度方向, 硬度呈现出先增大后减小的趋势, 当退火温度为 350℃ 时, 试样截面硬度是先增大后趋于稳定。从退火处理前后的 XRD 图谱可以看出, 退火温度较低时, 试样表面的硬质相  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的含量增加, 致使试样的表面硬度增加; 沿着试样厚度方向, 虽然  $\beta$  相的含量也在增大, 但是晶粒尺寸有长大的趋势, 使随离试样表面距离的增加, 硬度呈减小的趋势。当退火温度达到 350℃ 时, 即使硬质相的含量也增加, 但是同时组织晶粒长大, 所以抵消了强化效果, 使表面硬度减小。整体而言, 退火温度较低时, 试样的硬度比 350℃ 退火时要高出 20Hv 左右, 所以表面机械研磨处理试样在低于 300℃ 退火处理时有好的硬度稳定性。

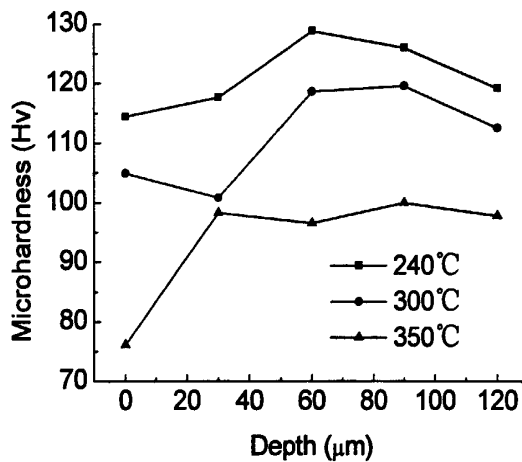


图 4.8 AZ91D 镁合金 SMAT 试样不同温度退火后显微硬度

Fig. 4.8 Hardness variation along the distance to the surface of samples annealed for 2 hours at various temperatures

## 4.4 本章小结

1. AZ91D 镁合金经 SMAT 后表面硬度明显提高, 沿厚度方向逐渐减小至基体硬度; 采用不同工艺参数, 试样的表面硬度的提高幅度不同; 半固态成形镁合金在最佳工艺参数下, 硬度提高了 36.7Hv, 金属型的提高了 49.34Hv。

2. 在 3.5wt% NaCl 水溶液中, 对于半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样, 腐蚀电位变化不大, 除弹丸含量为 80% 时的试样外, 腐蚀电流增大一个数量级, 耐蚀性外都有不同程度的降低; 对于金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 试样, 大多表现出腐蚀电位负移、腐蚀电流变化不大的现象, 只有弹丸直径为 10mm 的耐蚀

性提高了。

3. 半固态成形 AZ91D 镁合金在 300℃退火处理 2h 后, 试样表面晶粒尺寸和硬度都有良好的稳定性。



## 结论与展望

本论文通过研究金属型和半固态成形 AZ91D 镁合金在不同工艺参数(弹丸直径、含量和喷丸距离、时间)表面机械研磨处理后的显微组织、变形层厚度、晶粒尺寸得出:表面机械研磨处理可在半固态成形表面得到一定深度的纳米层和剧烈塑性变形层,表层晶粒尺寸达到了纳米级,并从最表面到基体形成了一个梯度结构。随喷丸时间的延长,剧烈变形层的厚度逐渐增大,到 120min 后趋于稳定;随喷丸距离的增大,喷丸相同时间(120min)后剧烈变形层的厚度呈先增大后减小的趋势,喷丸距离为 13mm 时最大。剧烈变形层的厚度随弹丸含量的增大而先增大后减小,弹丸直径为 8mm 时,最大为 53 $\mu\text{m}$  左右;弹丸含量也有相似的变化趋势,弹丸含量为 100% 时最大,最表层的纳米晶达到 20nm 左右。对不同工艺参数 SMAT 后试样的组织观察和性能测试得到以下结论:

1. SMAT 只改变了半固态成形 AZ91D 镁合金的二次凝固组织,对初生  $\alpha$  相的颗粒组织几乎没有影响。

2. 半固态成形和金属型 AZ91D 镁合金经完全固溶处理再进行 SAMT 后,试样的表层塑性变形区域变得更显著;沿试样厚度方向,组织的梯度变化更明显;金属型 SMAT 试样最表层变形层厚度大约有 40 $\mu\text{m}$ ,半固态成形 SMAT 试样最表层变形层厚度大约有 50~60 $\mu\text{m}$ 。

3. 部分固溶和完全固溶处理使半固态成形 AZ91D 镁合金 SAMT 试样表面显微硬度略有降低,而对金属型 AZ91D 镁合金的影响不大。

4. AZ91D 镁合金经 SMAT 后表面硬度明显提高,沿厚度方向逐渐减小至基体硬度;采用不同工艺参数,试样的表面硬度的提高幅度不同;半固态成形镁合金在最佳工艺参数下,硬度提高了 36.7Hv,金属型的提高了 49.34Hv。

5. 在 3.5wt% NaCl 水溶液中,对于半固态成形 AZ91D 镁合金 SMAT 试样,耐蚀性除弹丸含量为 80% 外都有不同程度的降低;对于金属型 AZ91D 镁合金 SMAT 试样,只有弹丸直径为 10mm 的耐蚀性提高了。

6. 半固态成形 AZ91D 镁合金在 300 $^{\circ}\text{C}$  退火处理 2h 后,试样表面晶粒尺寸和硬度都有良好的稳定性。

表面纳米化技术研究的基体材料基本上全是有传统成形技术得到的试样,而对近几年研究较多的半固态成形基体材料的研究甚少,而且半固态成形与传统成形方法得到的材料显微组织明显不同,所以原始试样的成形方式对表面纳米层的晶粒细化机理以及工艺参数对机理的影响也是不同的。在今后的研究中,可将最新金属材料成形技术与表面纳米化技术相结合,研究这种表面处理在其

间的区别、对表面处理效果的影响、表面纳米化与化学热处理结合得到更适合应用化的表面处理层。

本论文只是对半固态成形 AZ91D 镁合金表面纳米化技术进行了初步的研究，但是还有很多问题需解决：

- (1) 表面纳米化的微观机制及形成动力学；
- (2) 不同表面纳米化工艺参数对材料变形层结构、晶粒细化机理、性能等的影响；
- (3) 改变弹丸材质，研究不同材质的弹丸对表面纳米化效果的影响以及处理后材料性能的影响；
- (4) 材料前期固溶处理等热处理对纳米化效果、细化机理的影响以及表面纳米化后耐蚀性与化学性能的影响；
- (5) 在耐蚀性方面，由于工艺的不同，对其影响不同，就其具体原因分析等。

## 参考文献

- [1] Gleiter H. Nanocrystalline Materials [J]. *Materials Science*. 1989, 33(4): 223-315.
- [2] Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure [J]. *Acta Materialia*. 2000, 48(1): 1-29.
- [3] Liu G, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening [J]. *Materials Science and Engineering*. 2000, A286(1): 91-95.
- [4] Wang Z B, Tao N R, Li S, et al. Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel [J]. *Materials Science and Engineering*. 2003, A352: 144-149.
- [5] Lu K, Luck R, Predel B. The interfacial excess energies in nanocrystalline Ni-P materials with different grain sizes [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1993, 28: 1387-1392.
- [6] Birringer R, Gleiter H, Klein H P, et al. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid solution with gas-like disorder [J]. *Phys Lett A*. 1984, A102(8): 365-369.
- [7] Li Y, Langdon T G. Equal-channel angular pressing of an Al-6061 metal matrix composite [J]. *Journal of Materials Science*. 2000, 35(5): 1201-1204.
- [8] Berbon P B, Furukawa M, Horita Z, et al. Influence of pressing speed on microstructural development in equal-channel angular pressing [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*. 1999, A30(8): 1989-1997.
- [9] Stolyarov V V, Zhu Y T, Lowe T C, et al. Processing nanocrystalline Ti and its nanocomposites from micrometer-sized Ti powder using high pressure torsion [J]. *Materials Science and Engineering*. 2000, A282(1): 78-85.
- [10] Lee Z, Zhou F, Valiev R Z, et al. Microstructure and microhardness of cryomilled bulk nanocrystalline Al-7.5%Mg alloy consolidated by high pressure torsion [J]. *Scripta Materialia*. 2004, 51(3): 209-214.
- [11] Korznikov A V, Trankov O, Korznikova G, et al. Mechanism of nanocrystalline structure formation in Ni3Al during severe plastic deformation [J]. *Acta Materialia*. 2001, 49(4): 663-671.
- [12] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Materials Science and Engineering*. 2004, A375-377: 38-45.
- [13] 卢柯, 吕坚. 形成纳米结构处理方法和专用处理设备[P]. 中国专利. 01122981.2,

2002-02-20.

[14]卢柯, 吕坚. 形成纳米结构的机械方法和专用机械设备[P]. 中国专利. 01122980.2, 2002-02-20.

[15]卢柯, 吕坚. 形成纳米结构方法和专用设备[P]. 中国专利. 01122979.9, 2002-02-20.

[16]楼新芳, 唐风军, 卢柯. 一种金属材料表面机械纳米化装置[P]. 中国专利. 99250778.2, 2000-10-11.

[17]卢柯, 吕坚. 一种金属材料表面纳米层的制备方法[P]. 中国专利. 99122670.4, 2003-01-22.

[18]刘刚, 周蕾. 工程金属材料的表面纳米化技术(一)[J]. 纳米科技. 2006, 3(1): 56-60.

[19]Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment [J]. Acta Materialia. 2002, 50: 4603-4616.

[20]张保华, 张小农. SMAT纳米钛的组织与力学性能研究[J]. 材料导报. 2007, 4(21): 129-130.

[21]杨晓华, 兑卫真, 刘刚. 表面机械研磨处理316L不锈钢组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报. 2007, 28(2): 118-121.

[22]李四军, 刘刚, 周蕾. 表面机械研磨处理的IF钢结构、织构与力学性能的变化[J]. 金属学报. 2007, 43(7): 744-748.

[23]温爱玲, 闫秀侠, 任瑞铭, 等. 高能喷丸时间对TC4疲劳性能的影响[J]. 热加工工艺. 2009, 38(14): 127-129.

[24]李东, 陈怀宁, 刘刚, 等. SS400钢对接接头表面纳米化及其对疲劳强度的影响[J]. 焊接学报. 2004, 23(2): 18-21.

[25]段晓鸽, 赵西成, 何晓梅, 等. 表面机械研磨处理后Zr-4合金的组织与性能[J]. 机械工程材料. 2009, 33(4): 89-92.

[26]邹途祥, 卫慧英, 侯丽锋, 等. 纯铝表面机械研磨纳米化后的显微组织和硬度[J]. 机械工程材料. 2009, 33(1): 40-43.

[27]吕爱强, 刘春明, 刘刚. 表面机械研磨316L不锈钢诱导表层纳米化[J]. 东北大学学报. 2004, 25(9): 848-850.

[28]张洪旺, 刘刚, 黑祖昆, 等. 表面机械研磨诱导AISI304不锈钢表层纳米化I组织与性能[J]. 金属学报. 2003, 39(4): 342-346.

[29]刘宝胜. 镁合金表面纳米化显微结构和晶粒细化机理研究[硕士论文] [D]. 太原: 太原理工大学, 2007.

[30]Jang J S C, Koch C C. Hall-petch relationship in nanocrystalline iron produced by

- ball milling [J]. *Scr Metall Mater.* 1990, 24: 1599-1604.
- [31]王镇波, 雍兴平, 陶乃镨, 等. 表面纳米化对低碳钢摩擦磨损性能的影响[J]. *金属学报.* 2001, 37(12): 1251-1255.
- [32]刘阳, 吕晓仁, 张荣禄, 等. 超音速微粒轰击表面纳米化及其对耐磨性的影响[J]. *中国表面工程.* 2006, 19(6): 20-24.
- [33] Shewmon P G. *Transformation in Metals* [C]. New York: Mc Graw-Hill Co., 1969, 116
- [34] Xu B S, Tanaka S I. Control of nanoscale interphase boundary by an electron beam [J]. *Materials Science Forum.* 1996, 207: 137-140.
- [35] Xu B S, Iwamoto C, Tanaka S I. Bonding behavior of FCC noble metal nanoparticles under high energy beam irradiation on a HRTEM [J]. *Proc.Int.Conf.JIMS-8.* 1996: 395-399.
- [36] Alymov M I, Averin S I, Evserin S I, et al. Thermal stability of nanocrystalline iron [J]. *Fizika i khimiya Obrabotki Materialov.* 2004(4): 90-91.
- [37]王爱香, 刘刚, 周蕾, 等. 表面机械研磨处理后316L不锈钢的表层结构及硬度的热稳定性[J]. *金属学报.* 2005, 41(6): 577-582.
- [38]樊新民, 叶惠琼. 7A04铝合金表面纳米化组织的热稳定性[J]. *材料热处理学报.* 2007, 28: 267-280.
- [39]赵西成, 段晓鸽, 张聪慧, 等. 退火温度对SMAT处理Zr-4合金组织和性能的影响[J]. *材料热处理学报.* 2009, 30(5): 60-63.
- [40]李瑛, 王福辉. 表面纳米化对金属材料点化学腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀与防护.* 2003, 24(1): 6-9.
- [41]李东, 陈怀宁, 徐宏. 表面纳米化对SS400钢焊接接头应力腐蚀性能的影响[J]. *焊接学报.* 2009, 30(3): 65-68.
- [42]唐锋林. 表面纳米化处理对铝镁合金性能的影响[硕士论文] [D]. 广西: 广西大学, 2008.
- [43]胡心彬, 周小平, 陈金荆, 等. 表面机械研磨处理对H13钢离子渗氮行为的影响[J]. *金属学报.* 2009, 34(3): 47-49.
- [44]牟多慧, 吕坚, 顾剑锋. 表面纳米化预处理对低碳钢气体渗氮行为的影响[J]. *材料热处理学报.* 2002, 23(1): 19-24.
- [45]陈振华, 严红革, 陈吉华, 等. *镁合金* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 11.
- [46]Watanabe H, Mukai T, Ishikawa K, et al. Superplastic characteristics in an extruded AZ31 magnesium alloy [J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals.* 1999, 49: 401-404.
- [47]Lahaie D, Embury D, Chadwick M M, et al. Note on the deformation of fine

- grained magnesium alloys [J]. *Scripta Mater.* 1992, 27: 139.
- [48] Bakonyi I. Thermal stability of nanocrystalline nickel electrodeposits: differential scanning calorimetry, transmission electron microscopy and magnetic studies [J]. *Mater Sci Eng.* 1994, A179-181: 531-535.
- [49] 侯利锋, 卫英慧, 刘宝胜, 等. AZ31B 镁合金表面纳米化处理后的显微结构特征[J]. *材料热处理学报.* 2007, 28: 214-217.
- [50] 侯利锋, 卫英慧, 刘宝胜, 等. AZ91D 镁合金表面机械研磨处理后显微结构研究[J]. *稀有金属材料与工程.* 2008, 37(3): 530-533.
- [51] Wu X, Tao N, Hong Y, et al. Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of Al-alloy subjected to USSP [J]. *Acta Materialia.* 2002, 50: 2075-2084.
- [52] Liu G, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening[J]. *Materials Science and Engineering.* 2000, A286: 91-95.
- [53] Tao N R, Zhang H W, Lu J, et al. Development of nanostructures in metallic materials with low stacking fault energies during surface mechanical attrition treatment (SMAT) [J]. *Materials Transactions.* 2003, 10(44): 1919-1925.
- [54] 王长顺, 刘刚. 低碳钢的表面纳米化组织及其性能[J]. *钢铁.* 2006, 41(12): 60-63.
- [55] 王立平, 高燕, 薛群基. 晶粒尺寸对纳米晶钴摩擦磨损性能的影响[J]. *表面技术.* 2005, 31(1): 31-33.
- [56] 麦永津, 揭晓华, 刘莉莉, 等. 7050 铝合金表面纳米晶层的热稳定性研究[J]. *金属热处理.* 2009, 34(10): 5-8.
- [57] 李元东, 郝远, 闫峰云, 等. AZ91D 镁合金在半固态等温热处理中的组织演变[J]. *中国有色金属学报.* 2001, 11(4): 571-575.
- [58] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* [M]. 2nd Edition, 1974: 662.
- [59] 侯利锋, 卫英慧, 刘宝胜, 等. AZ91D 镁合金表面机械研磨处理后显微结构研究[J]. *稀有金属材料与工程.* 2008, 37(3): 530-533.
- [60] 谭淳礼. 金属材料高能喷丸表面纳米化研究[硕士论文] [D]. 大连: 大连铁道学院, 2002.
- [61] 左演声, 陈文哲, 梁伟. *材料现代分析方法* [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2000: 324.
- [62] 潘金生, 仝健民, 田民波. *材料科学基础* [M]. 北京: 清华大学出版社, 1998: 175.
- [63] Carvalho A L M, Voorwald H J C. Influence of shot peening and hard chromium

- electroplating fatigue strength of 7075-T7451 aluminum alloy [J]. *International Journal of Fatigue*. 2007, 29(7):1282-1291
- [64]陶乃熔. 超声喷丸表明纳米化微观结构及机理的研究[学位论文] [D]. 东北: 东北大学, 1999.
- [65]陈振华, 严红革, 陈吉华, 等. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:209.
- [66] Zhu K Y, Vassel A, Brisset F, et al. Nanostructure formation mechanism of  $\alpha$ -titanium using SMAT [J]. *Acta Materialia*. 2004, 52: 4101-4110.
- [67]Sun H Q, Shi Y N, Zhang M X, et al. Plastic strain-induced grain refinement in the nanometer scale in a Mg alloy [J]. *Acta Materialia*. 2007, 55: 975-982.
- [68]Wu X, Tao N, Hong Y, et al. Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*. 2005, 53: 681-691.
- [69]陈振华. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 58-98.
- [70]卢剑, 殷京颐, 何瑜, 等. Al-Zn-Mg合金低温大变形中超细晶组织及形变机理 [J]. *稀有金属材料与工程*. 2005, 6(34): 591-894.
- [71]徐恒钧, 石巨岩, 阮玉忠, 等. 材料科学基础[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001: 391.
- [72]Kaibyshev R, Sitdikov O. Dynamic recrystallization of magnesium at ambient temperature [J]. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1994, 85(10): 738-743.
- [73]李雪莉, 李瑛, 王福会, 等. USSP表面纳米化Fe-20Cr合金的腐蚀性能及机制研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*. 2002, 22(6): 326-334.
- [74]Zhu L, Song G L. Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by an aluminium-alloyed coating [J]. *Surface and Coatings Technology*. 2006, 200: 2834-2840.
- [75] Song G, Atrens A, Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D[J]. *Corrosion Science*. 1999, 41: 249-273.
- [76]曹茂盛, 关长斌, 徐甲强, 等. 纳米材料导论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001: 81.
- [77]Vladimir Y N. On the influence of triple junctions on grain growth kinetics and microstructure evolution in 2D polycrystals [J]. *Scripta Materialia*. 2005, 52: 857-861.
- [78]Upmanyu M, Srolovitz D J, Shvindlerman L S, et al. Molecular dynamics simulation of triple junction migration [J]. *Acta Materialia*. 2002, 50: 1405-1420.
- [79]Höfler H J, Averback R S. Grain growth in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and its relation to vickers hardness and fracture toughness [J]. *Scripta Metallurgica*. 1990, 24(12): 2401-2406.

## 致 谢

本论文的研究工作是在导师李元东教授的悉心指导下完成的。导师渊博的知识、求实的科研态度、严谨的工作作风、饱满的工作热情、把握学科前沿与敏锐的学术思想、平易近人的风范给本人留下了深刻的印象，使本人受益颇深。在攻读硕士这三年里，导师无论在学业上，还是在思想上和日常生活上，都给予了极大的指导、关怀和帮助。在此，谨向敬爱的导师致以衷心的感谢和崇高的敬意！

在课题的研究过程中，本论文还得到课题组陈体军教授及重点实验室其他老师的指导与帮助，在此表示衷心的感谢！

在课题的进行中得到了同课题组成员邢博、王晓东、高坤、李夏、严楷、武慧慧、罗影等的大力支持与帮助。在此一并向他(她)们表示真挚的感谢！

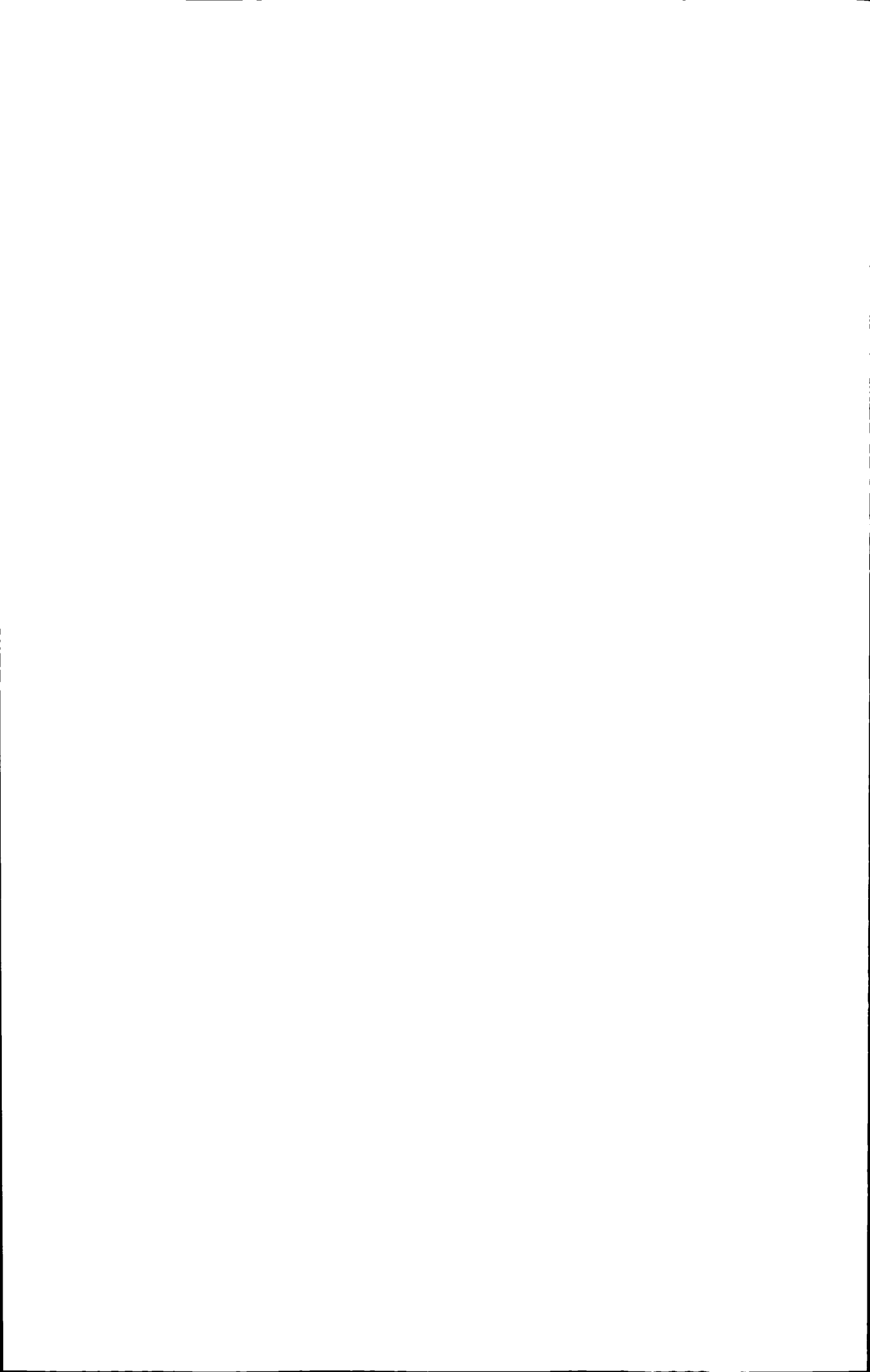
对一直以来默默支持我的父母，感激之情无法用语言来表达。他们对我无微不至的关心、理解和支持，是我这多年学习的动力，我愿与他们共享我所取得的一切成绩。

最后，对评审本论文和参加论文答辩工作的各位老师致以最诚挚的谢意！

康燕平

2011年4月16日





## 附录 A 攻读硕士学位期间所发表的学术论文

- [1] 康燕平, 李元东, 陈体军, 王晓东, 高坤. 表面纳米化工艺对半固态成形 AZ91D 镁合金显微组织的影响[J]. 中国表面工程. 2011 (已录用)
- [2] 康燕平, 李元东, 王晓东, 高坤. 镁、铝合金表面自纳米化研究现状[J]. 材料导报. 2011 (已录用)



# 附录 B 半固态成形 AZ91D 镁合金不同工艺参数 SMAT 显微组织

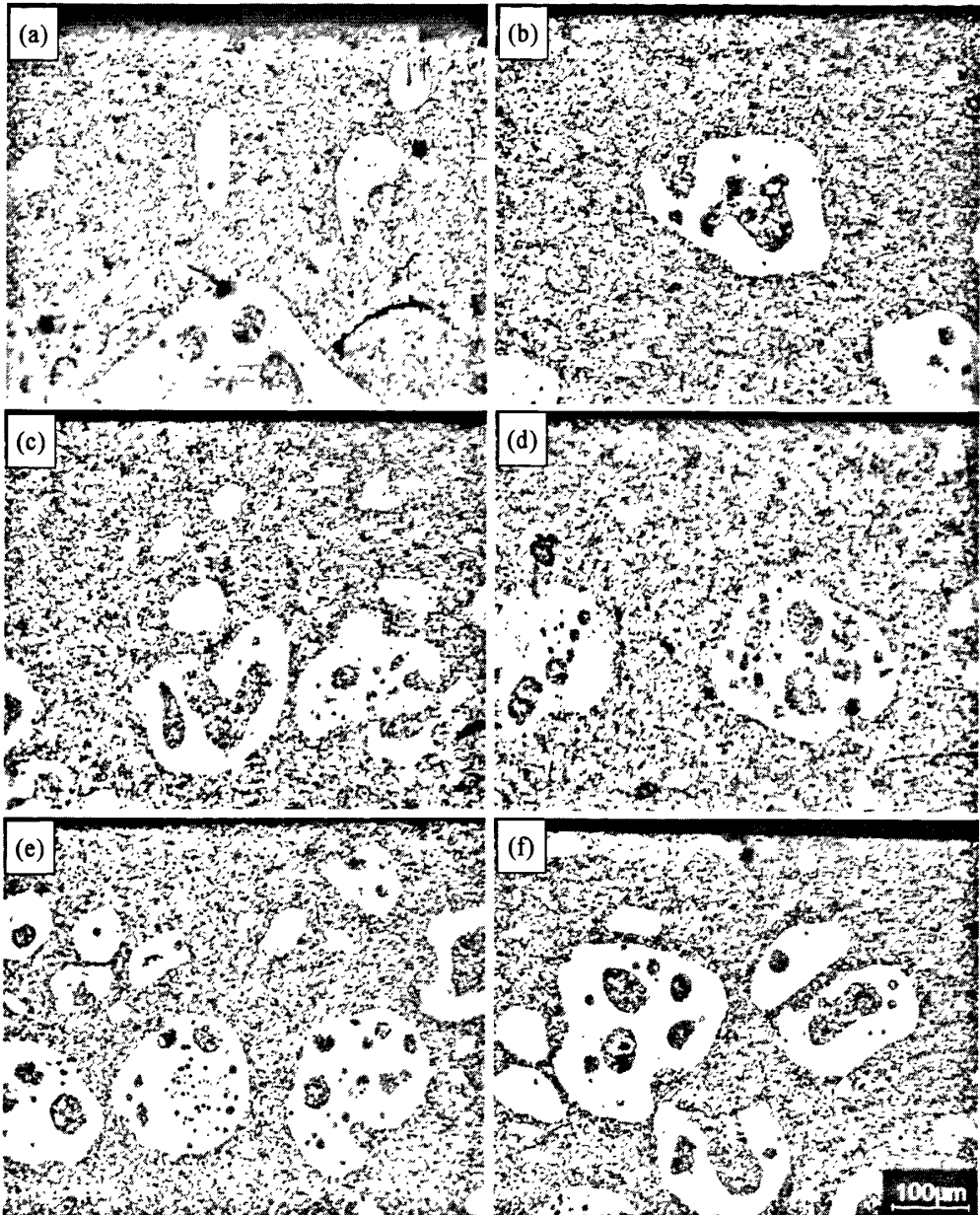


图 B.1 半固态成形 AZ91D 镁合金喷丸距离 11mm、不同喷丸时间显微组织  
(a)30min,(b)60min,(c)90min,(d)120min,(e)150min,(f)180min



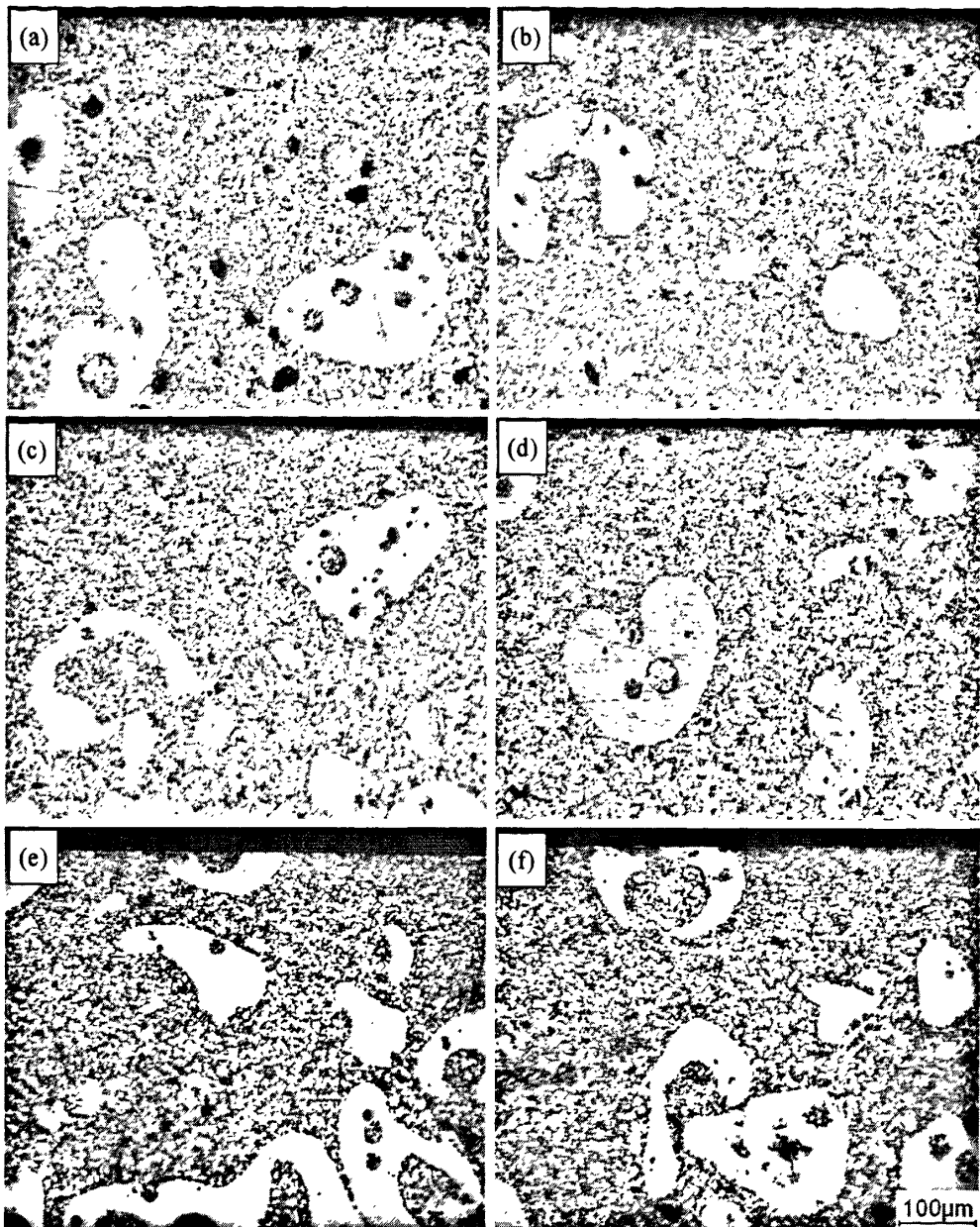


图 B.2 半固态成形 AZ91D 镁合金喷丸距离 15mm、不同喷丸时间显微组织  
(a)30min,(b)60min,(c)90min,(d)120min,(e)150min,(f)180min



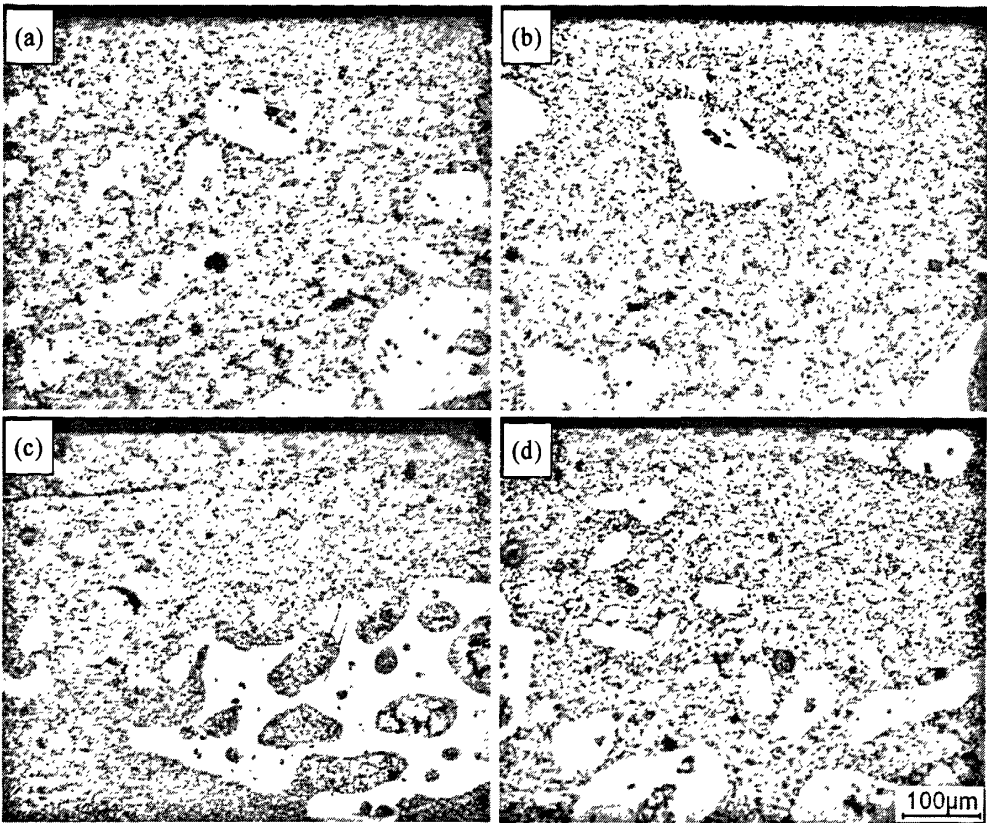


图 B.3 半固态成形 AZ91D 镁合金弹丸直径 6mm、不同弹丸含量显微组织  
(a)60%,(b)80%,(c)100%,(d)120%

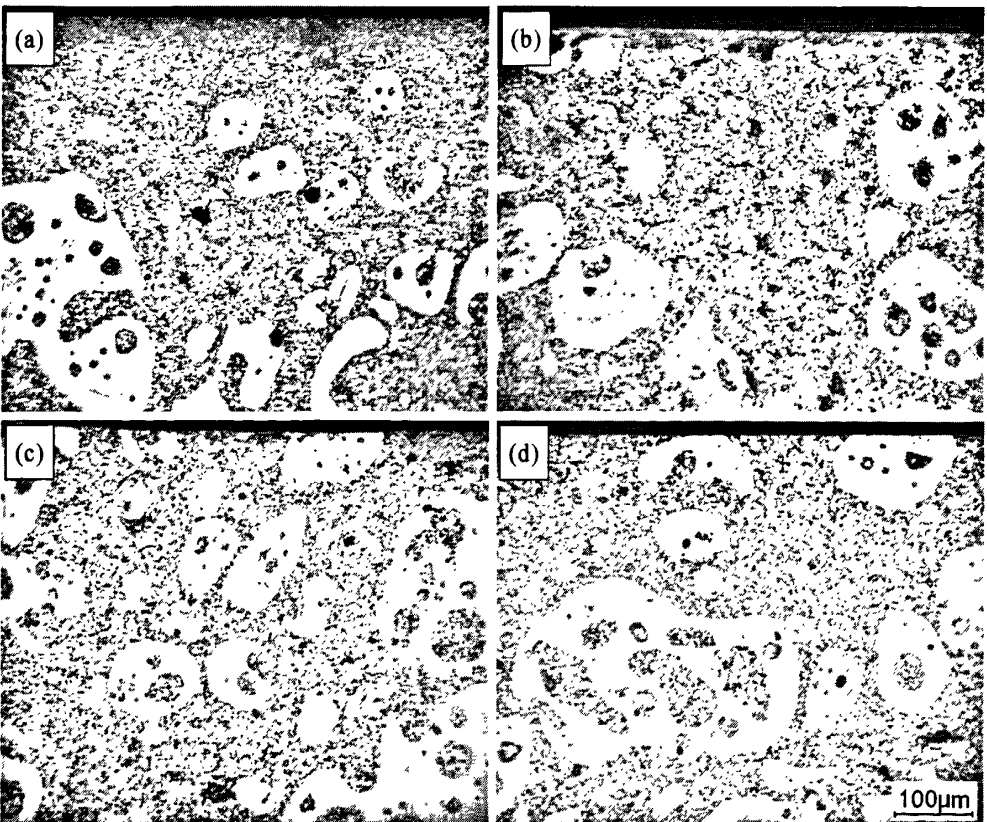


图 B.4 半固态成形 AZ91D 镁合金弹丸直径 10mm、不同弹丸含量显微组织  
(a)60%,(b)80%,(c)100%,(d)120%





## 附录 C AZ91D 镁合金不同工艺参数 SMAT 后试样表面 层晶粒尺寸、变形层厚度及显微硬度

表 C.1 AZ91D 镁合金表面纳米化后试样的晶粒尺寸

SAMT 固定参数	喷丸时间 /min	晶粒尺寸/nm	SMAT 固定参数	弹丸含量 /%	晶粒尺寸 /nm	备注
D=13mm X=100% d=Φ8mm	30	35.25(30.6)	D=13mm	60	35.25(27.5)	括号内 为金 属 型 AZ91D 镁合金 晶粒尺 寸, 括 号外为 半固态 成形 AZ91D 镁合金 晶粒 尺寸
	60	18.06(30.1)	t=120min	80	20.07(29.1)	
	90	40.15(28.9)	d=Φ8mm	120	10.02(31.7)	
	120	20.07(29.9)	D=13mm	6	18.06(29.1)	
	150	32.11(29.4)	t=120min	10	15.19(29.2)	
	180	21.57(27.4)	X=100%	11	28.9(30.1)	
			t=120min	15	24.5(30.6)	
			X=100%			
			d=Φ8mm			

表 C.2 半固态成形 AZ91D 镁合金表面纳米化后试样的变形层厚度 (μm)

SAMT 固定参数	可变参数 喷丸时间/min	喷丸距离/mm			
		11	13	15	
X=100% d=Φ8mm	30	3.125	16.749	9.04	
	60	21.772	37.738	26.047	
	90	19.486	43.747	28.711	
	120	24	53	34.434	
	150	18.333	49.246	34.042	
	180	20.855	50.984	32.25	
SAMT 固定参数	可变参数 弹丸直径/mm	弹丸含量/%			
		60%	80%	100%	120%
D=13mm t=120min	6	24.555	30.377	40.756	35.946
	8	24.76	37	53	41.747
	10	30	34.497	41.247	35.75



表 C.3.1 半固态成形 AZ91D 镁合金表面纳米化后试样的表面显微硬度(Hv)

SMAT 固定参数	可变参数 喷丸时间/min	喷丸距离/mm			
		11	13	15	
X=100% d=Φ8mm	30	113.8	114.8	114.8	
	60	111.2	113.2	114.6	
	90	115.2	131.8	115.2	
	120	124.2	128.2	120.29	
	150	116	133.8	99.04	
	180	116.4	129.6	113.2	
SMAT 固定参数	可变参数 弹丸直径/mm	弹丸含量/%			
		60%	80%	100%	120%
D=13mm t=120min	6	113.9	112.6	124.4	107.34
	8	118.4	115.8	128.2	109
	10	122.4	119.2	117.4	114.4
备注	半固态成形原始试样表面显微硬度			91.5	

表 C.3.2 金属型 AZ91D 镁合金表面纳米化后试样的表面显微硬度 (Hv)

SMAT 固定参数	可变参数 喷丸时间/min	喷丸距离/mm			
		11	13	15	
X=100% d=Φ8mm	30	103.2	121.2	103.34	
	60	108.8	111	107.42	
	90	106.12	111.8	105.82	
	120	106.72	119.6	108.6	
	150	107	114.4	110.78	
	180	111.6	115.4	106.96	
SAMT 固定参数	可变参数 弹丸直径/mm	弹丸含量/%			
		60%	80%	100%	120%
D=13mm t=120min	6	122	111.4	106.52	107.3
	8	108.62	113.2	119.6	114.6
	10	103.72	115.8	120.78	106.2
备注	金属型原始试样表面显微硬度			70.26	

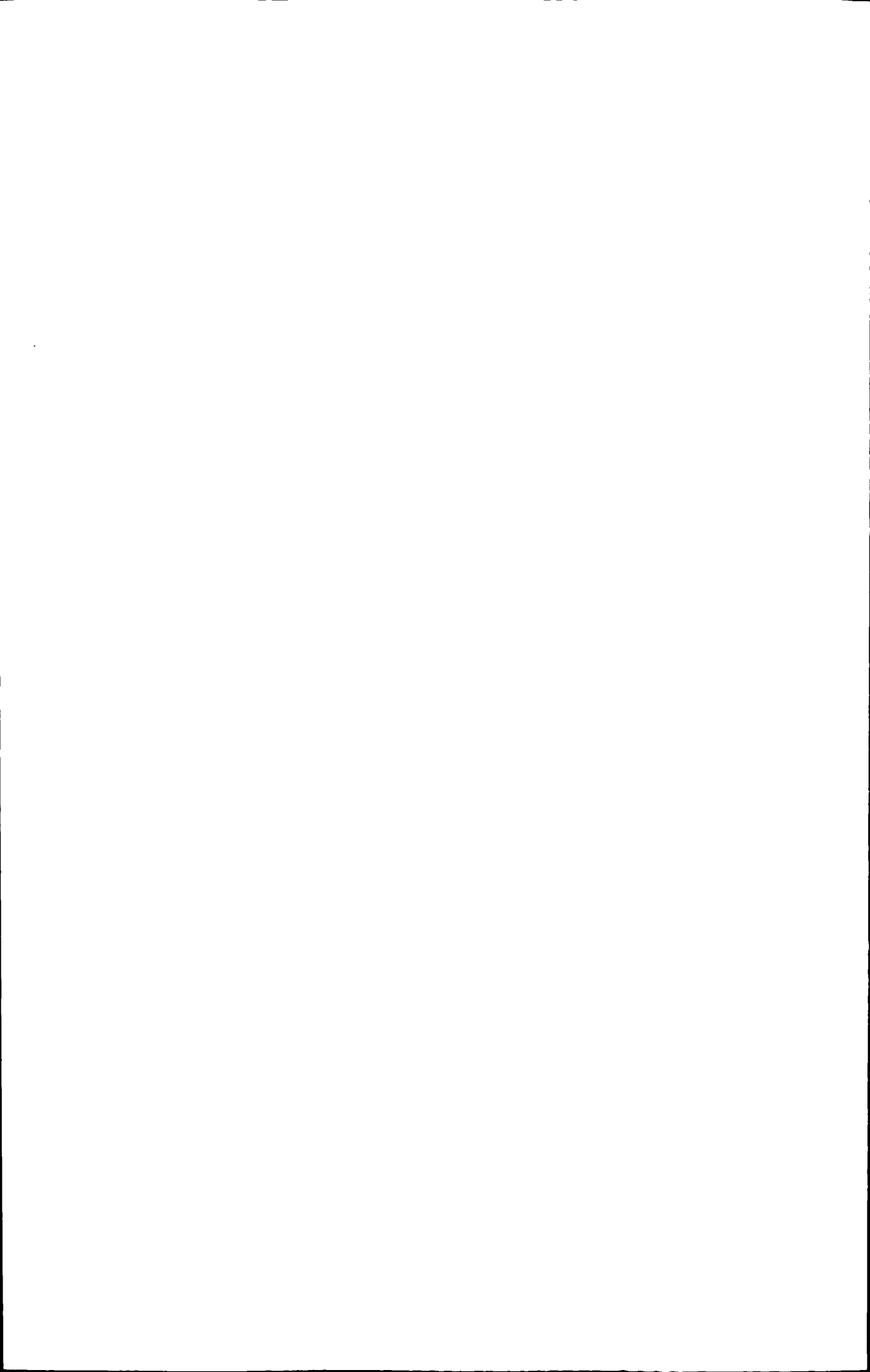


表 C.3.3 AZ91D 镁合金表面纳米化后试样的截面显微硬度 (Hv)

SMAT 工艺参数	距离处理 表面的距离/ $\mu\text{m}$	金属型 AZ91D SMAT	半固态成形 AZ91D SMAT
	0	119.6	128.2
D=13mm	10	125.8	110.42
t=120min	20	121.5	108.12
X=100%	30	101.16	101.9
d= $\Phi$ 8mm	50	108	99.3
	70	108.78	83.6

表 C.3.4 AZ91D 镁合金固溶处理试样表面纳米化后截面显微硬度 (Hv)

SMAT 工艺参数	距离处理 表面的距离 $\mu\text{m}$	金属型完全固 溶处理+SMAT	金属型部分固 溶处理+SMAT	半固态成形完 全固溶处理 +SMAT	半固态成形 部分固溶处 理+SMAT
	0	117.8	123.8	116.2	110.6
D=13mm	10	115.4	120.5	112	127
t=120min	20	110.2	115.62	112.2	107
X=100%	30	114.25	111.25	104.4	103.15
d= $\Phi$ 8mm	50	105.38	102.58	110.8	103.9
	70	103.9	104(80 $\mu\text{m}$ )	97.275	103.175
金属型完全固溶处理		87.48	半固态成形完全固溶处理		87.57
金属型部分固溶处理		85.34	半固态成形部分固溶处理		100.26

表 C.3.5 半固态成形 AZ91D 镁合金表面纳米化后退火处理试样的显微硬度 (Hv)

SMAT 工艺参数	距离处理 表面的距离/ $\mu\text{m}$	退火处理规范		
		240 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	300 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	350 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$
D=13mm	0	114.4	104.9	76.12
t=120min	30	117.62	100.84	98.275
X=100%	60	128.8	118.6	96.56
d= $\Phi$ 8mm	90	126	119.6	99.98
	120	119.2	112.54	97.78

说明：工艺参数具体指：D—喷丸距离，t—喷丸时间，  
X—弹丸含量，d—弹丸直径

