

具有高密度纳米级球状析出相的高强度变形镁合金

于文斌 刘志义* 程南璞 何洪

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083; 西南大学材料科学与工程学院, 重庆 400715.

* 联系人, E-mail: liuzhiyi@mail.csu.edu.cn)

摘要 析出强化效应差是镁合金研究和开发过程中存在的重要问题. 本文报道了添加微量重稀土元素铈(Yb)对变形镁合金 ZK60 的析出相和力学性能的影响. 用金属型铸锭和热挤压的方法制备了含 Yb 1.78 wt%(0.26 at%)的 ZK60-Yb 镁合金, 用透射电子显微镜等对挤压态和经过 T6 热处理的合金进行了观察研究, 发现 Yb 对合金的析出相和析出行为的影响非常显著, 合金在挤压过程中出现了动态析出现象, T6 热处理得到了均匀的高度弥散的纳米级球状析出相, 颗粒直径 5~20 nm, 分布间距 10~30 nm. 合金具有优异的析出强化效应, 室温最高抗拉强度达到 417.5 MPa.

关键词 镁合金 铈 动态析出 纳米级析出相 拉伸强度

镁合金因其轻质特性, 被誉为“21 世纪的绿色结构材料”, 在汽车和飞机制造等领域有广泛的应用前景. 然而这些领域的重要构件均要求材料具有良好的强度性能, 镁合金虽然具有高的比强度, 但是与目前广泛应用的钢铁和铝合金材料相比, 还存在强度偏低、塑性和变形加工能力差等问题, 难以进行结构设计和材料替代, 这极大地制约了镁合金的应用和发展^[1~3].

郝士明^[4]的研究指出, 现有镁合金的强度仅达到其理论强度的 11.5%, 远远低于钢铁和铝合金的开发程度, 所以提高镁合金的强度水平还大有潜力. 从金属强化理论和目前镁合金的研究状况来看, 析出强化效应差是镁合金开发中的薄弱环节, 也是提高镁合金强度性能的突破点. 目前明显缺乏有效的析出强化型镁合金, 主要原因是现有镁合金析出相的弥散程度不够高, 并且析出相的形貌均为针状、棒状或板片状, 不能发挥出最佳的析出强化效果. 因此, 改善析出相的性质一直是镁合金研究和开发的重要内容.

稀土号称“工业味精”, 在耐热镁合金的开发应用中起到了重要的作用. 对高强度镁合金而言, 人们希望通过添加少量的稀土元素改善或改变现有变形镁合金的时效析出特性^[5~8], 但是尚未取得明显的成果, 有些研究甚至得到添加稀土元素降低镁合金时效强化效应的结论^[9]. 然而, 稀土元素共有 17 种之多, 目前在镁合金中仅研究了 Ce, Nd, Y, Gd 和混合稀土

等有限的几种^[10~12], 更多的稀土元素, 尤其是对重稀土元素还缺乏研究和认识.

分析 Mg-RE 二元合金相图^[13], 可以发现重稀土元素在镁中的固溶度更大, 形成的金属间化合物也更加丰富, 对变形镁合金析出相和强化效果的影响可能与轻稀土大不相同. 而第 70 号 Y 系重稀土元素铈(Yb)又明显地不同于其他重稀土元素, 这是由于 Yb 元素的核外电子排布独特, 使其原子半径较大, 在 Mg 中的固溶度较低, 脱离了 Y 系稀土的规律性^[14]. 由 Mg-Yb 二元合金相图可知, 富镁合金在 509 °C 共晶温度时, Yb 在 Mg 中的最大固溶度可达到 8.0%(质量分数, 下同), 并且随着温度的降低溶解度急剧下降, 析出唯一的稳定中间相 Mg₂Yb, 而 Mg₂Yb 属于 C14 结构(hcp)脆硬的 MgZn₂型 Laves 相, 应可以作为镁合金的强化相^[15,16]. 此外, 与其他重稀土元素相比, Yb 在镁中的固溶度较低, 有利于减少贵重稀土的添加量, 提高其实用价值.

因为缺乏含 Yb 镁合金的研究资料, 我们先进行了 Yb 对纯镁的合金化作用的研究^[17], 然后对添加不同 Yb 含量(0~2%)的 ZK60 变形镁合金进行了实验研究, 发现 Yb 对该合金的析出相、析出行为和力学性能均产生了重大的影响.

本研究使用的原材料为工业纯镁、工业纯锌、Mg-15Yb 和 Mg-30Zr(%)中间合金. 采用普通的熔剂保护法在电阻炉中进行熔铸, 检测的实际化学成分为 Zn6.03Yb1.78Zr0.56(%), 用金属型浇注 ϕ 45 mm 铸

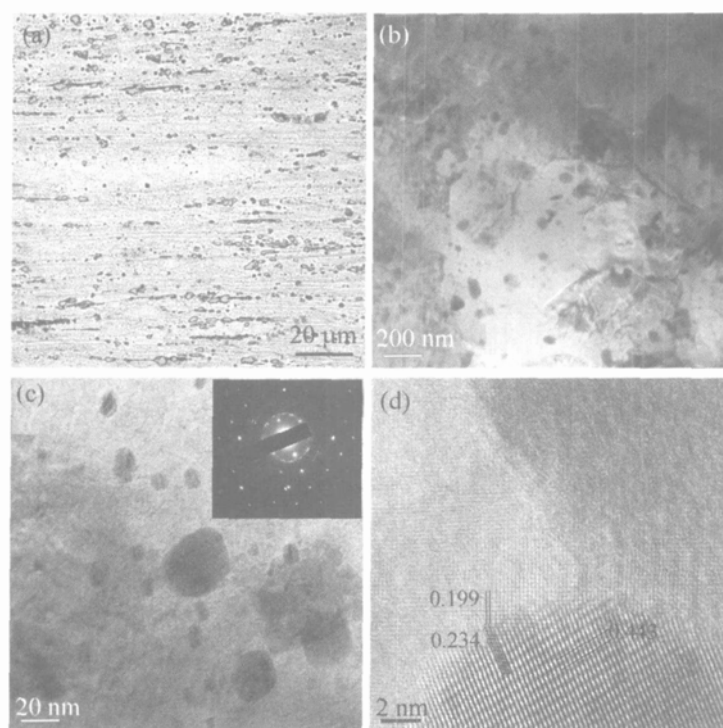


图 1 热挤压态 ZK60-1.78Yb 镁合金的组织结构
(a) 热挤压态金相组织; (b) 再结晶晶粒与动态析出相; (c) 析出相形貌及选区电子衍射图谱; (d) 析出相的原子结构及界面结构

锭, 经 405 °C/24 h 均匀化退火后, 于 370 °C 热挤压成 $\phi 10$ mm 棒材, 并进行 425 °C 6 h 固溶处理和 200 °C 1 h 及 4 h 时效的 T6 热处理. 然后对挤压态和热处理态的合金用 GALDABINI Sun-5 型拉伸试验机进行力学性能测试, 拉伸试棒为 $\phi 6 \times 30$ mm, 拉伸速率 2 mm/min. 用 RigakuD/Max 2500 型转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 对合金进行相分析, 然后分别取样用离子减薄法 (Gatan 691) 制备薄膜试样后, 立即在透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010 和 JEM-2000FX 型) 上进行析出相观察.

图 1 所示为 ZK60-1.78Yb 合金热挤压态的组织观察结果. 从图 1(a) 所示的金相照片可以看出, 经热挤压后, 合金中的化合物被破碎成小于 5 μm 的细小颗粒沿挤压方向弥散分布, 并发生了不完全的动态再结晶. 从图 1(b) 所示的 TEM 照片中可发现, 合金的动态再结晶晶粒非常细小, 约 0.5~1 μm , 此外还存在着密集的大小不等的动态析出颗粒. 图 1(c) 表明这种动态析出颗粒主要为球形, 颗粒直径约为 5~50 nm, 相差很大, 说明在挤压过程中一直发生着形核与长大的动态析出过程. 分析图 1(c) 中插入的选区电子衍射 (SAD) 图谱, 其中规则分布的斑点为基体 $\alpha\text{-Mg}$ 在

(0001) 面的单晶衍射, 而纳米颗粒的衍射则表现为多晶环, 测得多晶环的 R^2 比值为 1:2:3:4:5, 可知这种纳米析出相粒子具有体心立方或简单立方晶体结构^[18]. 利用高分辨图像做进一步观察 (图 1(d)), 可看到析出相与基体的界面存在明显的共格关系, 并通过界面 1~2 层原子的调整, 使界面呈圆弧形. 通过 XRD 检测, 发现 ZK60-1.78Yb 合金中明显存在着未知相 (图 2), 说明这种球形析出相是不同于原 ZK60 合金中的 MgZn_2 或 MgZn 等析出相的新相, 但是因析出相颗粒太小, 利用 SEM 和 TEM 进行的 EDS 检测尚未能确定其化学组成.

图 3 所示为 ZK60-1.78Yb 合金经过 425 °C 6 h 的固溶处理和 200 °C 1 h 的时效处理 (T6) 后的组织观察结果. 从图 3(a) 所示的金相组织可以看出, 经固溶和时效处理后, 合金的再结晶晶粒明显长大, 约为 5~10 μm . 从图 3(b) 所示的 TEM 照片中可发现, 合金的时效析出相为高度弥散的纳米级球状颗粒, 图 3(c) 表明析出相的粒直径约 10~15 nm, 平均间距约 10~20 nm, 并且在基体中均匀析出, 这与

其他镁合金的针状、片状或棒状时效析出相有明显的区别. 分析图 3(c) 中插入的 SAD 图谱, 其中规则分布的斑点为基体 $\alpha\text{-Mg}$ 在 (0001) 面的单晶衍射, 而纳米颗粒的衍射则表现为多晶环, 测得多晶环的 R^2 比值为 1:2:3:4, 可知这种纳米析出相粒子具有体心立方或简单立方晶体结构, 应与动态析出相的性质相同. 与图 1(c) 对比, 可发现多晶环覆盖单晶衍射斑点, 说明析出相与基体有良好的晶格对应关系, 高分辨图

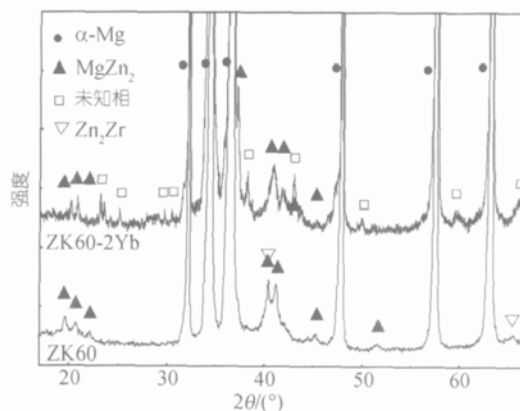


图 2 挤压态 ZK60-1.78Yb 和 ZK60 合金的 XRD 图谱

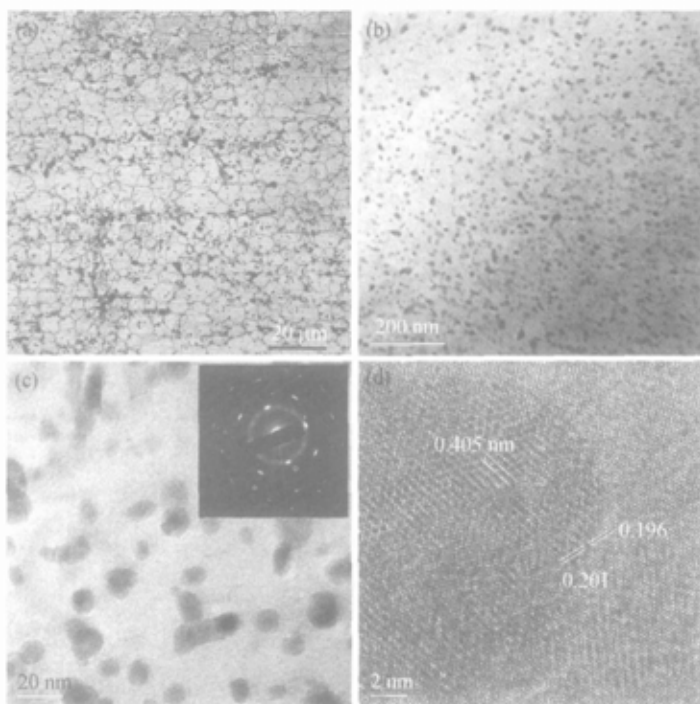


图3 经 425 °C 6 h 固溶和 200 °C 1 h 时效的 ZK60-1.78Yb 镁合金的组织结构

(a) 金相组织; (b) 析出相的分布; (c) 析出相形貌及选区电子衍射图谱; (d) 析出相原子结构及界面结构

像(图 3(d))证实了析出相与基体界面几乎一一对应的共格关系,测得的界面晶格间距分别为 0.201 和 0.196 nm, 错配度仅 2.5%。同时还可以看出,其圆弧形界面也是通过 1~2 层原子的调整形成的。

增加 T6 热处理时效时间至 4 h 后,合金的析出相形貌并未发生明显的变化,只是较小的析出相粒子有所长大,使析出相颗粒变得更加均匀和圆整,颗粒尺寸约为 15~20 nm,但析出密度略有降低,颗粒平均间距约 20~30 nm,如图 4 所示,说明这种纳米级析出相有良好的时效稳定性。

初步的拉伸实验结果表明,这种具有纳米级球状析出相的 ZK60-1.78Yb 合金的强度性能明显高于同样实验条件下作为对比的 ZK60 镁合金。挤压态和 T6 热处理态 ZK60-1.78Yb 合金的拉伸曲线如图 5 所示,挤压态合金的室温抗拉强度、屈服强度和延伸率分别约为 417.5 MPa, 412 MPa 和 3%(图 5(a)), 拉伸强度较 ZK60 和其他同类镁合金高 70 MPa 左右^[7,8]。经 425 °C 6 h 固溶处理和 200 °C 1 h 的 T6 热处理后的拉伸性能则分别为 379 MPa, 348 MPa 和 12%(图 5(b)), 强度仍比 ZK60 等高出 30~50 MPa, 而延伸率相当。

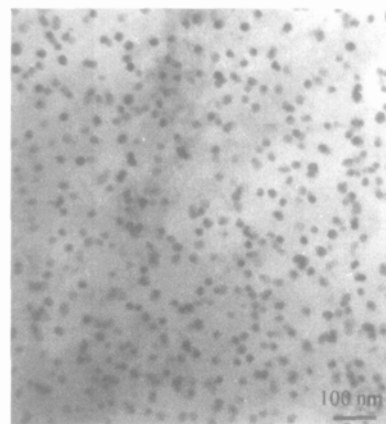


图4 ZK60-1.78Yb 镁合金经 425 °C 6 h 固溶和 200 °C 4 h 时效的析出相(TEM)

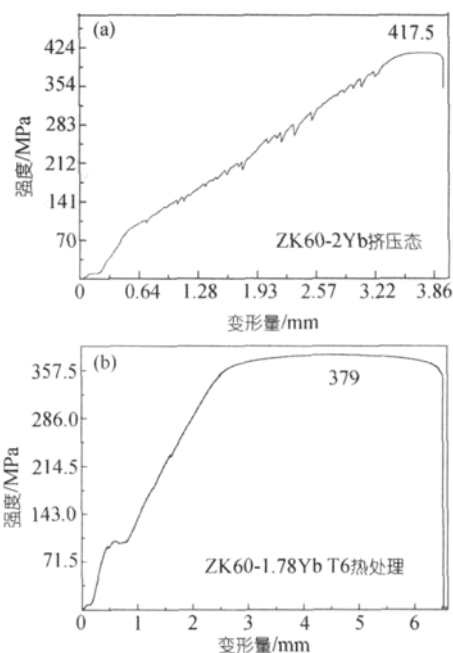


图5 ZK60-1.78Yb 镁合金的拉伸曲线

(a) 热挤压态; (b) 425 °C 6 h 固溶和 200 °C 1 h 时效态

很明显,造成合金强度性能大幅度提高的原因是由于重稀土元素 Yb 的加入而引起的析出相的改变,这种高密度均匀分布的纳米级球状析出相对合金的强化效果明显优于现有镁合金常见的析出相。但是,由于高温固溶处理造成动态再结晶晶粒的急剧长大(参见图 1(c)和图 3(a)),大大削弱了合金的细晶强化和应变强化效果,所以尽管 ZK60-1.78Yb 合金经 T6 热处理后析出相的形貌和分布更加完美,但是其拉伸强度仍低于热挤压状态,而延伸率则大大提高。我们正在继续进行有关含 Yb 镁合金的析出相及强化机理的

深入研究和实验.

本研究结果表明, 稀土元素 Yb 在镁合金的开发和应用中有独特的作用, 可以明显改变镁合金时效析出特性, 使 ZK60 镁合金得到像铝合金中那样完美有效的析出相, 证实了通过析出强化效应大幅度提高镁合金强度性能的可行性, 并展示了以普通的铸锭和热变形加工等工业化方式生产超高强度镁合金的前景.

致谢 作者对重庆大学的辛仁龙、西南大学材料科学与工程学院实验室、包钢稀土研究院化学分析室、武汉钢铁公司技术中心电子显微镜室、中南大学材料科学与工程学院实验室和内蒙古工业大学分析测试中心等单位和个人提供的帮助表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Hort N, Huang Y, Kainer K U. Intermetallics in magnesium alloys. *Adv Eng Mater*, 2006, 8: 235—240
- 2 Nie J F. Preface to viewpoint set on: Phase transformations and deformation in magnesium alloys. *Scrip Mater*, 2003, 48: 981—984
- 3 于文斌, 刘志义, 程南璞, 等. 稀土变形镁合金的研究和开发. *材料导报*, 2006, 11: 65—68
- 4 郝士明. 镁的合金化与合金相图. *材料与冶金学报*, 2002, 3: 23—27
- 5 Xu D K, Liu L, Xu Y B, et al. The effect of precipitates on the mechanical properties of ZK60-Y alloy. *Mater Sci Eng A*, 2006, 420: 322—332
- 6 Wu A R, Xia C Q. Study of the microstructure and mechanical properties of Mg-rare earth alloys. *Mater Des*, 2006, doi: 10.1016/j.matdes.2006.04.023
- 7 Zeng X Q, Zhang Y, Lu C, et al. Precipitation behavior and mechanical properties of a Mg-Zn-Y-Zr alloy processed by thermo-mechanical treatment. *J Alloys Comp*, 2005, 395: 213—219
- 8 Wu W, Yang W, Zeng X, et al. Effect of neodymium on mechanical behavior of Mg-Zn-Zr magnesium alloy. *J Mater Sci Lett*, 2003, 22: 445—447
- 9 He S M, Peng L M, Zeng X Q, et al. Comparison of the microstructure and mechanical properties of a ZK60 alloy with and without 1.3 wt% gadolinium addition. *Mater Sci Eng A*, 2006, 433: 175—181
- 10 Li Q, Wang Q D, Wang Y X, et al. Effect of Nd and Y addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Zn-Zr alloy. *J Alloys Comp*, 2007, 427: 115—123
- 11 Li D Q, Wang Q D, Ding W J. Characterization of phases in Mg-4Y-4Sm-0.5Zr alloy processed by heat treatment. *Mater Sci Eng A*, 2006, 428: 295—300
- 12 Honma T, Ohkubo T, Hono K, et al. Chemistry of nanoscale precipitates in Mg-2.1Gd-0.6Y-0.2Zr (at%) alloy investigated by the atom probe technique. *Mater Sci Eng A*, 2005, 395: 301—306
- 13 Massalski T B, Murray J L, Bennett L H. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio: ASM, 1988
- 14 Lokhlin L L. *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals*. London: Taylor & Francis, 2003
- 15 Ferro R, Saccone A, Borzone G. 铝、镁轻合金中的稀土. *中国稀土学报*, 1997, 15: 262—274
- 16 鲁世强, 黄伯云, 贺跃辉. Laves 相合金的物理冶金特性. *材料导报*, 2003, 17: 11—14
- 17 于文斌, 刘志义, 程南璞, 等. Mg-xYb 和 Mg-xYb-0.4Zr 合金的铸态组织与力学性能. *金属学报*, 2007, 43(6): 163—166
- 18 常铁军, 高灵清, 张海峰. *材料现代研究方法*. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005