

Zr 添加对含 LPSO 相 Mg-Y-Zn 合金组织和力学性能的影响

刘俊英¹, 黄浩²

(1. 河源职业技术学院机电工程学院, 广东河源 517000; 2. 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西南昌 330063)

摘要: 研究了Zr添加对含LPSO相的Mg₉₇Y₂Zn₁合金凝固组织和力学性能的影响。研究结果表明, 添加Zr能够显著细化合金中的初生 α -Mg相; 随着Zr含量的增加, 第二相的体积分数逐渐增加, 其分布也变得越来越均匀, 而且合金的抗拉强度和伸长率也迅速提升, 但Zr含量超过0.6wt.%后, 性能提升变得不再明显。考虑到成本因素, Zr的最佳含量为0.6wt.%, 此时, 合金的抗拉强度和伸长率分别为168 MPa和6.4%, 与未合金化的合金相比提高了27.3%和77.8%。

关键词: Zr添加; Mg₉₇Y₂Zn₁合金; 组织; 力学性能

镁合金具有轻质、高比强度和比刚度和易回收利用等优点, 被誉为“21世纪绿色工程材料”, 在汽车、电子和航空航天等领域的应用日益广泛^[1]。但目前镁合金仍然存在绝对强度较低和变形加工困难等缺点, 这已经成为阻碍其大规模应用的主要问题。近年来, 新发现的长周期(LPSO)结构增强的镁合金除具有优异的强度, 还具有较好的塑性, 受到了国内外研究学者的特别关注^[2-5]。2005年, Y. KAWAMURA等人^[6]在铸态Mg₉₇Y₂Zn₁(原子分数, 下同)合金中发现了18R型LPSO结构, 但合金的铸态凝固组织非常粗大, 这使其铸态力学性能较差。

目前, 镁合金的晶粒细化方法主要为物理方法和化学方法。在诸多晶粒细化方法中, 细化剂法作为化学方法的一种, 因操作简单、细化效果较好而被广泛应用^[7]。作为镁合金的有效细化剂, Zr对除了含Al元素外的镁合金均具有较好的细化效果^[8-9]。为了细化晶粒, 一般在含LPSO相Mg-RE-Zn合金的制备过程中也会添加一定量(0.35wt.%~0.80wt.%)的Zr^[10-12], 但关于不同Zr含量对含LPSO相Mg-RE-Zn合金的研究还鲜有报道。因此, 本试验通过向Mg₉₇Y₂Zn₁合金中添加Zr, 研究了不同Zr含量对合金凝固组织和拉伸性能的影响。

1 试验材料及方法

本研究试验材料为商用镁锭(纯度为99.9 wt.%)、锌锭(纯度为99.9 wt.%)、Mg-30Y和Mg-20Zr中间合金。在混合气体(CO₂+SF₆, 体积比100:1)的保护下, 利用低碳钢坩埚, 在井式坩埚电阻炉中熔化母合金。待母合金熔清后, 在760℃时, 加入一定量的Mg-20Zr中间合金。待熔化后, 搅拌使其均匀并静置10 min后, 浇注到预热200℃的金属铸型中, 获得圆柱形铸锭(直径45 mm, 高70 mm)。

采用标准金相试样制备程序制备合金金相试样, 使用体积分数为2%的硝酸酒精溶液腐蚀试样, 利用金相显微镜观察试样的显微组织。采用平均截线法统计合金的晶粒尺寸。采用Image J图像分析软件测量第二相的体积分数。利用PHILIPS APD-10 X射线衍射仪分析铸锭的相组成。利用配有能谱分析仪的Quant 200型环境扫描电镜(SEM)对合金的凝固组织进行观察和成分分析。在E200D型万能试验机上进行室温拉伸性能试验, 拉伸速率为0.5 mm/min。利用SEM观察拉伸断口形貌。

作者简介:

刘俊英(1978-), 女, 副教授, 硕士, 研究方向为轻合金制备技术和机电产品研发与制造。电话: 13553273028, E-mail: liujy1978@126.com

中图分类号: TG146.2+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)01-0046-05

基金项目:

国家自然科学基金(51401102)。

收稿日期:

2019-05-31 收到初稿,
2019-08-28 收到修订稿。

2 试验结果与分析

图1为不同Zr含量 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金的XRD图谱。由图1可见,四种合金均主要由 α -Mg和LPSO两相组成。

图2为Zr含量为0.6wt%时 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金的SEM照片。由图2可见,合金中除了围绕在初生 α -Mg晶界处分布的灰色块状第二相外,还可以观察到少量针片状浅灰色第二相和白色颗粒状第二相,分别对其进行EDS分析,结果如表1所示。*B*处第二相含有Mg、Y和Zn元素,且其原子比接近12:1:1,因此结合XRD分析结果,可以判断该处第二相为18R型LPSO结构相^[4],这与Y. Kawamura^[6]和Z. P. Luo等人^[2]的研究结果相一致。*A*处白色颗粒状第二相只含有Mg和Y元素,且其摩尔比接近1:1,可以判断其为MgY相。*C*处针片状第二相也主要含有Mg、Zn和Y元素,其原子比接近3:3:2,因此推断该处第二相为W相($Mg_3Zn_3Y_2$)。在XRD图谱中并没有观察到MgY相和W相,这可能是其含量太低超出了XRD的检测极限。

图3为Zr含量对 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中初生 α -Mg相的影响。由图可见,未添加Zr时, $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中的初生 α -Mg相主要呈粗大的树枝晶状,平均晶粒尺寸为590 μm ;当Zr含量为0.3wt%时,合金中的初生 α -Mg相显著细化,其形貌也由枝晶状转变为等轴枝晶状;当Zr含量为0.6wt%时,初生 α -Mg相得到进一步细化,平均晶粒尺寸减小为78 μm ,其形貌也由等轴枝晶状转变为花瓣状;继续添加Zr到0.9wt%时,初生 α -Mg相的细化变得不再明显,其形貌仍然为细小的花瓣状。可见,在 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中添加Zr可以显著细化初生 α -Mg相,这是由于Zr和Mg一样也是密排六方结构,且其晶格常数($a=0.323$ nm, $c=0.514$ nm)和Mg($a=0.321$ nm, $c=0.521$ nm)非常相近,满足异质形核的晶体学条件。在镁合金熔体中加入Zr后,其会先以 α -Zr质点的形式析出。当熔体冷却至包晶反应温度时, α -Mg会包在 α -Zr质点外部生成包晶组织^[8],这有利于 α -Mg晶核形核,显著细化合金晶粒。但当Zr添加量达到0.9wt%时,已经超过了Zr在镁合金熔体中的最大溶解度,多余的Zr并不能起到细化作用。因此,Zr添加0.6wt%时,合金的晶粒细化效果最明显。

图4为Zr含量对 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中第二相的影响。由图可见,Zr含量对第二相的体积分数具有重要影响,对其进行统计,结果如图5所示。由图5可见,未添加Zr时,合金中第二相的体积分数仅为11%。随着Zr含量的增加,第二相的体积分数逐渐增加。当Zr含量为0.9wt%时,第二相的体积分数增加到23%,相比未添加Zr的合金增加了109.1%。同时,随着Zr含量的增加,第二相的分布也变得越来越均匀。

图6为Zr含量对 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金室温拉伸性能的影响。

由图可见,未添加Zr时,合金的抗拉强度和伸长率分别为132 MPa和3.6%。随着Zr含量的增加,合金的抗拉强度和伸长率均迅速增加。当Zr含量为0.6wt%时,合金的抗拉强度和伸长率分别达到168 MPa和6.4%,和未合金化的合金相比提高了27.3%和77.8%。但当Zr含量继续增加到0.9wt%时,和含量为0.6wt%相比,合金的抗拉强度和伸长率略有增加,但变化不再明显。

由试验结果可知,随着Zr含量的增加, $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金铸态组织的细化效果十分明显。因此,合金力学性能的提高可以归因于其铸态组织的细化。根据Hall-Petch定律,组织细化能提高合金的强度和塑性。常温下,晶界能够显著阻碍位错的滑移。合金中晶粒越

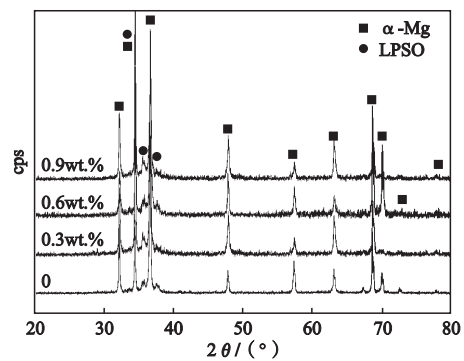


图1 添加不同量Zr后 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of Zr-containing $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloys

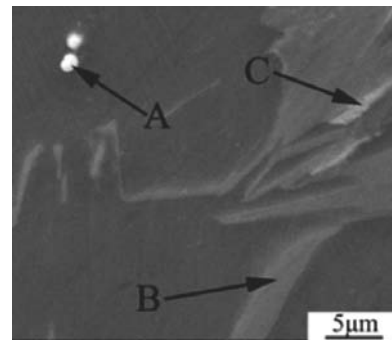
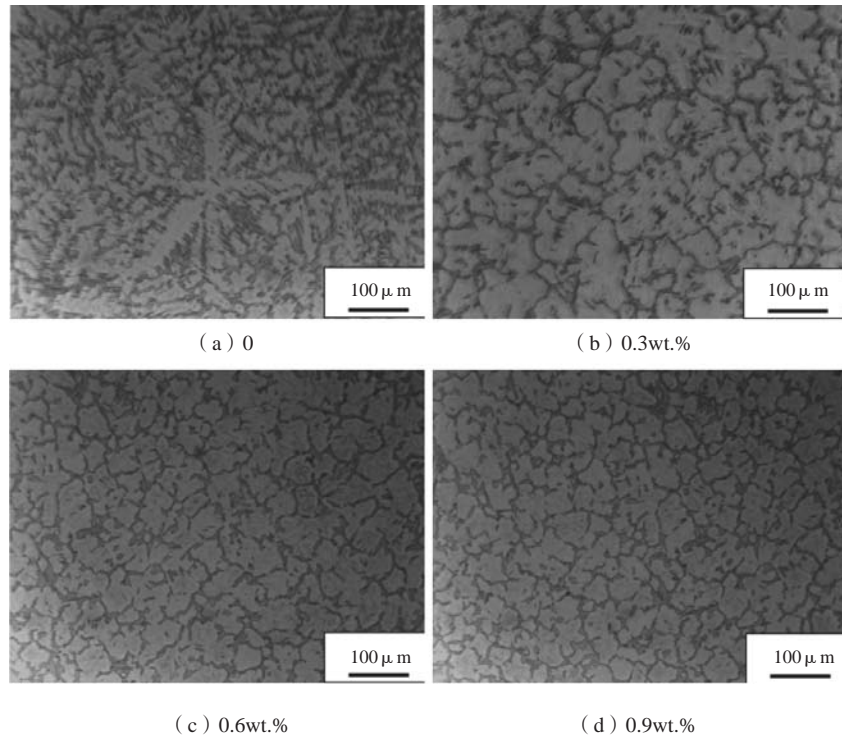
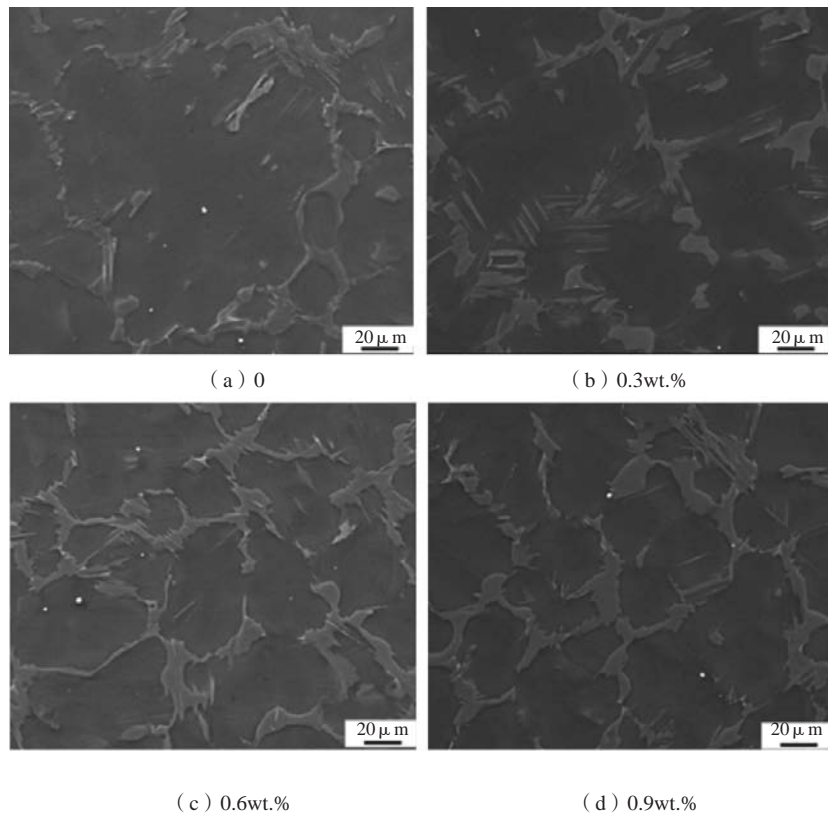


图2 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金的SEM照片(0.6wt%Zr)
Fig. 2 SEM image of $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloy with 0.6wt%Zr and EDS analysis points

表1 合金中第二相的能谱分析
Table 1 Chemical composition of secondary phase spectrum A, B and C in Fig.2 at.%

位置	Zn	Y	Mg
A	—	48.83	余量
B	7.18	6.87	余量
C	29.27	20.65	余量

图3 Zr含量对 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中初生 α -Mg相的影响Fig. 3 Morphologies of primary α -Mg phase in Zr-containing $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloys图4 Zr含量对 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中第二相形貌和分布的影响Fig. 4 Morphologies and distribution of secondary phases in Zr-containing $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloys

细,晶界数量越多,对位错的阻碍作用越强。再者,合金中晶粒越细,在受到外力发生塑性变形时,形变可以分散到更多的晶粒内进行,这使得塑性变形更加均匀,从而有效减小应力集中,显著提升合金的塑性。合金中的第二相对合金的力学性能也具有重要影响,由于其相比镁基体具有更高的硬度和弹性模量^[3],在合金变形过程中能够显著阻碍位错的滑移,提高合金的强度。由试验可知,随着Zr含量的增加,第二相的体积分数逐渐增加,其分布也变得越来均匀,这

也有利于合金力学性能的改善。

图7为未添加和添加0.6wt.% Zr后 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金拉伸断口的SEM形貌。由图7a可见,未添加Zr时,合金断口处存在大量的解理台阶和明显的解理面,呈典型的解理断裂特征。但添加0.6wt.%的Zr后,合金断口出现大量的撕裂棱,而解理台阶和解理面基本消失,表现为准解理断裂特征(图7b)。可见,添加0.6wt.%的Zr后,合金由解理断裂向准解理断裂转变,表明合金的塑性得到显著提高,这和拉伸性能的测试结果相一致。

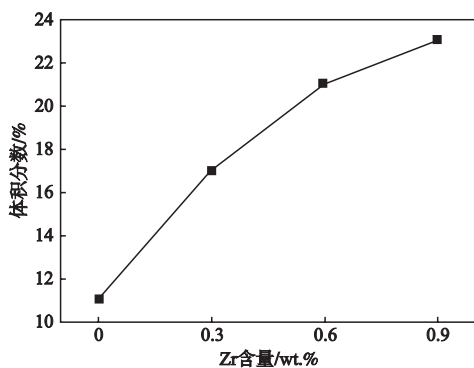


图5 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中第二相的体积分数随Zr含量的变化曲线
Fig. 5 Variation of volume fraction of secondary phases in $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloy with Zr content

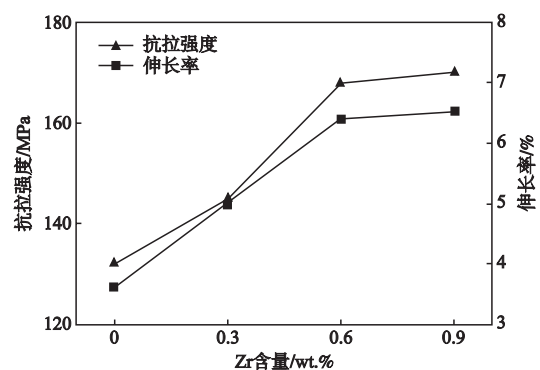
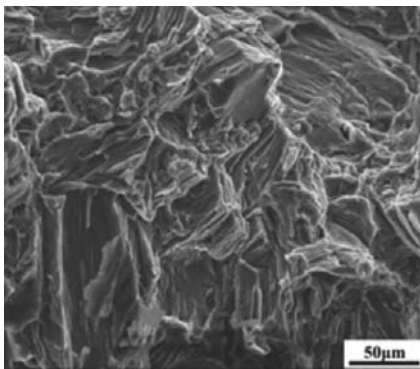
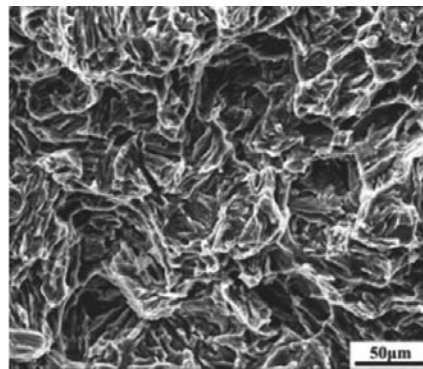


图6 Zr含量对 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金室温抗拉强度和伸长率的影响
Fig. 6 Tensile strength and elongation of Zr-containing $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloys



(a) 未添加Zr



(b) 添加0.6wt.%Zr

图7 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金的拉伸断口SEM形貌

Fig. 7 Typical fracture morphologies of tensile specimens of Zr-free and Zr-containing $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloys

3 结论

(1) Zr对合金中的初生 α -Mg相具有较好的细化效果。随着Zr含量的增加,第二相的体积分数逐渐增加,其分布也变得越来均匀。

(2) 随着Zr含量的增加,合金的抗拉强度和伸长

率均迅速增加,但Zr含量超过0.6wt.%后,增加变得不再明显。考虑到成本因素,Zr的最佳含量为0.6wt.%左右,此时,合金的抗拉强度和伸长率分别为168 MPa和6.4%,与未合金化的合金相比提高了27.3%和77.8%。

参考文献:

- [1] 张新平, 袁广银, 刘勇, 等. 合金元素对Mg-Zn-Gd合金组织和力学性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28 (11) : 882-885.
- [2] LUO Z P, ZHANG S Q. High-resolution electron microscopy on the X-Mg₁₂ZnY phase in a high strength Mg-Zn-Zr-Y magnesium alloy [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19: 813-815.
- [3] 吴金珂, 侯华, 赵宇宏, 等. 挤压铸造Mg-Zn-Y合金显微组织与力学性能的研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (12) : 1258-1263.
- [4] 邱克强, 杨潇, 胡楠楠, 等. 快冷Mg-Ni-Zn-Y合金的组织与力学性能 [J]. 铸造, 2009, 58 (6) : 551-554.
- [5] 黄张洪, 张燕, 陈荣石. Mg-Zn-Y-Zr合金热裂敏感性的研究 [J]. 铸造, 2009, 58 (8) : 788-792.
- [6] KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A, et al. Rapidly solidified powder metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys with excellent tensile yield strength above 600MPa [J]. Mater Trans JIM, 2001, 42: 1171.
- [7] 李玉娟, 汤爱涛. 镁合金晶粒细化的研究进展 [J]. 材料导报, 2013, 27 (17) : 125-130.
- [8] 张波, 杜文博, 吴玉峰, 等. Zr对铸造MgZn₃Nd_{3.5}合金组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26 (2) : 74-76.
- [9] HOMMA T, MENDIS C L, HONO K, et al. Effect of Zr addition on the mechanical properties of as-extruded Mg-Zn-Ca-Zr alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2010, A527 (9) : 2356-2362.
- [10] XU C, NAKATA T, QIAO X G, et al. Effect of LPSO and SFs on microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy [J]. Scientific Reports, 2017 (7) : 40-46.
- [11] CHEN B, LU C, LIN D L, et al. Effect of zirconium addition on microstructure and mechanical properties of Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (4) : 773-778.
- [12] 李扬欣. 稀土镁合金中的长周期堆垛有序结构相及其对组织与性能的影响 [D]. 上海: 上海交通大学, 2014.

Effect of Zr Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Y-Zn Alloy with Long Period Stacking Ordered Phase

LIU Jun-ying¹, HUANG Hao²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Heyuan Polytechnic, Heyuan 517000, Guangdong, China; 2. School of Aeronautical Manufacture Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China)

Abstract:

The effect of Zr addition on the microstructure and mechanical properties of Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy with long period stacking ordered (LPSO) phase was investigated. The results show that Zr addition could significantly refine primary α -Mg phase in the microstructure of alloy, increase the volume fraction of secondary phases in matrix, and make the secondary phases distribution more uniform. Moreover, with increasing Zr content up to 0.6 wt.%, the tensile strength and elongation of Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy were rapidly enhanced. However, further addition only resulted in negligible enhancement. Therefore, optimal Zr addition was about 0.6 wt.%, with an increase in the tensile strength and elongation by 27.3% and 77.8%, respectively, as compared with the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy.

Key words:

Zr addition; Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy; microstructure; mechanical properties