长周期堆垛有序结构增强 Mg-Zn-Y-(ZrB₂) 合金组织和性能的研究

郝建强^{1,2},王碧心¹,赵 侃¹,张金山²

(1. 晋中学院材料科学与工程系,山西晋中 030619;2. 太原理工大学材料科学与工程学院,山西太原 030024)

摘要: 采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、XRD衍射仪、电子万能试验机、HVS-1000A型硬度计和正挤压实验机研究了长周期堆垛有序结构增强Mg-Zn-Y-(ZrB₂)的微观组织和力学性能。结果表明:铸态Mg-Zn-Y-(ZrB₂)合金组织由α-Mg基体、条块状LPSO相和网状W相组成,适量ZrB₂的加入可以细化晶粒,促进LPSO相的形成和抑制W相的析出;当ZrB₂含量为0.3wt.%时,合金达到最细的组织和最佳的力学性能;晶粒由42.6 µm细化到22.8 µm,合金的屈服强度由131 MPa增加到180 MPa,合金的抗拉强度由172 MPa增加到225 MPa,伸长率由6.9%增加到17.5%;随后对优化得到的合金进行固溶处理和不同挤压温度(350 ℃、400 ℃、450 ℃)下的试验,发现350 ℃挤压后合金表现出良好综合力学性能,屈服强度305 MPa,抗拉强度达到358 MPa,伸长率21%。

关键词: 镁合金; 长周期堆垛有序结构; 正挤压; ZrB₂

镁合金,以其卓越的物理特性,如低密度、高比强度与高比刚度,以及优异的 机械加工性能,在工业生产领域展现出了广阔的应用前景^[1-2]。然而,尽管镁合金具 备诸多优点,但其较低的绝对强度、有限的塑性以及在高温环境下性能差等缺点, 在一定程度上制约了其全面推广与应用^[3-5]。鉴于此,众多专家学者的研究重心聚焦 于如何研发出兼具高强度与高耐磨性的镁合金,以突破其性能瓶颈,拓宽其应用领 域^[6-9]。

近年来,Mg-Zn-Y系合金因其卓越的结构力学性能而备受瞩目,特别是在LPSO 相(长周期堆垛有序结构)的增强作用方面^[10]。长周期堆垛有序结构作为一种特殊 的晶体结构,存在于Mg-Zn-Y系镁合金中^[11-15],当特定的合金元素(Y、Zn)以一 定的比例和方式加入时,它们会与镁原子发生交互作用,形成有序的堆垛层错结 构。这种结构以其独特的原子排列方式及卓越的性能,为镁合金的强化和改性工 作开辟了新的思路和途径,在镁合金的研究和开发中具有重要的应用价值^[16]。早在 2015年,王杰^[17]采用常规铸造方法探讨了Ca合金化对 $M_{g_{94}}Zn_{2.5}Y_{2.5}Mn_1$ 长周期镁合 金微观组织和力学性能的影响。发现适量Ca元素的加入可以显著细化晶粒和促进 长周期堆垛有序(LPSO)相的形成。发现添加0.34 at.% Ca的合金表现出最优的力 学性能, 抗拉强度达到了231 MPa, 伸长率达到了8.5%。2016年, 杨凯等探讨了B 微合金化对Mg44Zn25Y25Mn1合金组织和性能的影响。发现当合金中加入微量的B元 素(0.003wt.%)时,合金的晶粒结构得到了显著细化,并呈现出均匀的等轴状 分布^[18]。这种结构的变化有效提升了合金的抗拉强度和伸长率。因此,可以通过在 镁合金中加入不同种类的变质剂,有效地制备出多种类型的镁合金,进而提升合金 的力学性能。ZrB₂具有高的熔点和硬度,良好的导热和电导特性,晶体结构极其稳 定,能够改善组织和促进LPSO相的形成,进而提升合金的力学性能。正如2013 年,Paramsothy等^[19]人采用DMD法制备了含有ZrB₂的Mg-RE合金,并发现ZrB₂能够 促进LPSO相的形成,进而显著提升了合金的力学性能。2014年,Tian等^[20]人的研究

作者简介: 郝建强(1988-),男,副 教授,博士,从事镁合金 强韧化的研究。E-mail: jianqianghao@yeah.net

中图分类号:TG146.2 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2024) 12-1686-08

基金项目:

山西省基础研究计划项目 (20210302124424); 国家自然科学基金项目 (51574175和51474153)。 收稿日期: 2024-06-17收到初稿, 2024-09-19收到修订稿。 表明,通过在2024铝基复合材料中原位生成ZrB₂颗粒, 材料的组织和性能得到了显著改善。一方面,ZrB₂颗粒 在晶界上的钉扎作用有效地抑制了晶粒的生长,使材 料的组织得到了细化;另一方面,ZrB₂作为弥散分布的 颗粒增强相,在变形过程中能够承担载荷,从而显著 提高了材料的力学性能。但是,目前关于ZrB₂对LPSO 相增强Mg-Zn-Y的影响缺乏系统性的报道。因此,本文 通过在Mg-Zn-Y镁合金中添加不同含量的微量ZrB₂(具 体为0、0.1wt.%、0.3wt.%、0.5wt.%、0.7wt.%),研究 微量ZrB₂对合金微观组织和力学性能的影响。随后对优 化后的合金进行固溶处理和正挤压试验,研究不同挤 压温度(350 ℃、400 ℃、450 ℃)对其显微组织和力 学性能的影响,以期为高强镁合金的设计和制备奠定 理论基础。

1 试验材料与方法

在本次试验中,主要采用了高纯度(99.99wt.%) 的镁(Mg)、锌(Zn)、钇(Y)以及ZrB₂作为原材 料。由于纯钇(Y)的熔点高达1522 ℃,为确保其能 够在合金中充分扩散并溶解,在添加前需精细处理, 将其切割成小颗粒状。同时,考虑到ZrB₂的超高熔点 (2990 ℃),选择在相对较低但仍能有效促进其融 入合金的780 ℃时加入,并进行适当的保温处理 (30 min),以确保其均匀分布在合金中,从而提高 合金的整体性能。

合金的相组成使用2000型XRD衍射仪对其进行测 试,选用的靶材为Cu靶,电压为30 kV,工作电流为 20 mA,扫描速度为2°/min,扫描范围为20°~80°。显 微组织的观察用OLYMPUS-GX53型光学显微镜以及 TESCAN-MIRA3型扫描电子显微镜,扫描电子显微镜 上配有OXFORD型EDS能谱分析仪。力学性能的测试 用AGS-X-100kN型号电子万能试验机,拉伸速度为 0.2 mm/min,拉伸试样的尺寸如图1所示。合金的平均 晶粒尺寸用Nano Measurer 1.2软件进行测试。正挤压试 验的挤压温度为350 ℃、400 ℃和450 ℃,试验装置示 意图如图2所示,组织观察面为ED-TD面,拉伸试样的 制取如图2所示。



图1 拉伸试样尺寸 Fig. 1 Dimension of tensile specimen



图2 正挤压装置示意图 Fig. 2 Schematic diagram of forward extrusion device

2 结果与分析

2.1 显微组织分析

图3a显示了添加0.3wt.% ZrB₂的铸态Mg-Zn-Y合金的SEM图像。从图中可以清晰地看到,该合金主要由 α-Mg基体、条块状第二相以及网状的第二相构成。图 3b和图3c分别呈现了第二相中条块状和网状相的EDS分



(a)加入0.3 wt.% ZrB₂后Mg-Zn-Y合金的SEM图
(c)网状第二相的EDS能谱图
图3 加入0.3 wt.% ZrB₂后Mg-Zn-Y合金的SEM图,条块状第二相和网状第二相的EDS能谱图
Fig. 3 SEM image of the Mg-Zn-Y alloy after addition of 0.3 wt.% ZrB₂, EDS analysis results of the block second phase and network second phase

析结果。图4所示为加入0.3 wt.%的ZrB₂后Mg-Zn-Y合金的XRD图谱。结合EDS和XRD图谱可以确定组织中的条块状第二相为LPSO相,而网状第二相则为W相。这两种第二相在晶界处交替分布,形成了长周期结构与W相的复合组织。



图4 加入0.3 wt.%ZrB₂后Mg-Zn-Y合金的XRD图谱 Fig. 4 XRD pattern of Mg-Zn-Y alloy after addition of 0.3 wt.% ZrB₂

图5显示了添加不同含量ZrB2的铸态Mg-Zn-Y合金 的金相组织。图5a展示了未添加ZrB₂时,Mg₉₄Zn₂₅Y₂₅ 合金的金相显微结构,此时合金的晶粒尺寸较大,平 均约为42.6 μm。图5b-e分别展示了添加不同含量ZrB。 后Mg94Zn2.5Y25合金的金相图片。观察图片可以发现, 随着 ZrB_2 的加入,合金的晶粒尺寸发生了显著变化。 在ZrB2添加量从0增加到0.3wt.%的过程中,晶粒逐渐细 化,并且晶粒形态由原始的柱状树枝晶转变为等轴树 枝晶。然而,随着ZrB,含量的继续增加,晶粒开始呈 现粗化的趋势,并且重新出现大的枝晶结构。当ZrB。 的添加量达到0.3wt.%时,晶粒组织呈现出均匀的等轴 树枝晶形态,此时晶粒最为细小,平均晶粒尺寸约 为22.8 µm。图6为合金凝固过程,通过对比可以清晰 地看出加入ZrB,后,促使晶粒尺寸显著细化。这主要是 因为:一方面,ZrB2的添加促进了合金中的非均匀形核 过程。在合金凝固过程中,ZrB2作为外来质点,能够为 晶粒的形核提供额外的形核点,从而增加了晶核的数



图5 添加不同 ZrB_2 后 $Mg_{94}Zn_{2.5}Y_{2.5}$ 合金的金相照片和平均晶粒尺寸 Fig. 5 OM images and average grain sizes of as-cast $Mg_{94}Zn_{2.5}Y_{2.5}$ alloy with different ZrB_2

1689

量,进而实现了晶粒的细化。另一方面,在凝固的进程中,当金属液体逐渐冷却时,ZrB2会首先析出并形成颗粒。这些ZrB2颗粒倾向于在固液界面前沿聚集,并

起到钉扎晶界的作用;钉扎晶界阻碍了晶粒的长大, 细化了晶粒。除此,部分ZrB₂还会发生化学反应生成 MgB₂,充当有效的形核质点,进一步细化晶粒。



图6 合金的凝固过程示意图 Fig. 6 Diagram of solidification process of the alloys

图7显示了合金中LPSO相和W相的含量分布。在 初始的Mg-Zn-Y合金中,LPSO相占据了9.92%的体积 分数。向合金中添加ZrB₂时,LPSO相的体积分数首先 呈现出上升的趋势,但随后又逐渐下降。在ZrB₂的添 加量达到0.3 wt.%时,LPSO相的体积分数最大,达到 了25.63%。W相呈现先下降后上升的趋势,当ZrB₂的 添加量从0增加到0.3 wt.%时,W相的体积分数降至最 低,约为12.1%。这一变化表明,微量的ZrB₂确实对 长周期相的形成有显著的促进作用,而对W相的析出 具有抑制作用。这主要是由于:形成LPSO相所需的 Zn和Y原子数量少于形成W相所需Zn和Y原子数量, 且LPSO相的形成在优先级上是高于W相的^[21]。此外, ZrB₂加入后,增加了合金的过冷度,这在一定程度上限 制了Zn和Y原子的移动,进而促进了LPSO相的形成。 鉴于Zn和Y原子的总量是固定的,它们在LPSO相的形 成过程中被显著消耗,从而导致W相形成减少。

2.2 显微硬度分析

图8显示了Mg-Zn-Y-(ZrB₂)合金中不同组成相的 显微硬度数据。在Mg-Zn-Y-(ZrB₂)合金的复杂微观 结构中, α -Mg基体相占据着主导地位,然而,它的硬 度却是这些组成相中最低的,具体测量值仅为70Hv₀₀₁。 与 α -Mg基体相比,LPSO相展现出了较高的硬度,其 硬度值大约达到了130Hv₀₀₁,几乎是 α -Mg基体相的两 倍;另外,在LPSO相的压痕周围并未观察到微裂纹的 存在,表明LPSO相具备相当的韧性。其独特的晶体结 构赋予了它高强度和高硬度以及在高温环境下出色的 热稳定性,因而LPSO相在Mg-Zn-Y系合金中成为一种 出色的增强相。W相的硬度值高达180Hv₀₀₁,且在压痕 周围发现微裂纹,表明W相具有一定的脆性,是一种



图7 添加不同ZrB₂后Mg₉₄Zn₂₅Y₂₅中第二相的体积分数 Fig. 7 Area fraction of the second phase in as-cast Mg₉₄Zn₂₅Y₂₅ alloy with different ZrB₂ content



图8 合金中各相的显微硬度 Fig. 8 Microhardness of each phase in the alloy

硬脆相[21]。

2.3 力学性能分析

图9展示了铸态合金在添加不同含量ZrB₂后的拉伸 性能。微量ZrB₂的加入显著提升了合金的力学性能。尤 其是在添加0.3 wt.%的ZrB₂后,合金的抗拉强度提升至 225 MPa,伸长率增加至17.5%,显示出最优性能。然 而,随着ZrB,添加量的进一步增加,合金的力学性能开 始下降,这与合金铸态组织的变化相吻合。ZrB₂的添加 对铸态合金的力学性能有显著增强效果。微量ZrB₂可以 细化晶粒,增加位错阻力,通过Hall-Petch公式可知, 晶粒细化提升了合金强度和塑性。同时,ZrB₂可以促 进LPSO相的形成和抑制W相的析出,LPSO相作为强韧 相,可进一步提高合金的强度和塑性,而W相过多则 易导致合金塑性下降。



Fig. 9 Mechanical properties of adding different contents of ZrB_2 to $Mg_{94}Zn_{25}Y_{25}$ alloy

2.4 固溶处理

图10a为固溶态Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5}合金的金相显微照片。 从这张照片中,可以清晰地观察到合金在固溶态的微 观结构。合金在500 ℃下经历了长达40 h的固溶处理 后,合金的晶粒尺寸由铸态的22.8 µm增加到28.6 µm, 这一变化归因于在高温环境下,合金内部的原子获得



(a) 固溶态(40h) Mg94Zn25Y25合金的金相照片







(b) 固溶态(40h) Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5}5合金的SEM图





图10 固溶态(40h) Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5}合金的金相照片,SEM图,球状第二相EDS能谱图及层片状第二相EDS能谱图 Fig. 10 Metallographic photograph and SEM image of solution-treated (40 h) Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5} alloy EDS spectra of spherical second phase and lamellar second phase 了更强的扩散能力,从而促进了晶粒尺寸的增大。图 10c和10d呈现的是固溶态Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5}合金中层片状第 二相和球状第二相的EDS分析结果。结合X射线衍射 (XRD)图谱(图11),可以确定层片状的第二相为 LPSO相,而球状的第二相仍然是W相。





正挤压对固溶态 Mg-Zn-Y-(ZrB₂)合金组 织的影响

试验研究 FOUNDRY 存记 1691

图12展示了含0.3wt.% ZrB2的Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5}合金固 溶处理后在不同挤压温度下挤压后的微观组织。从图 中可以清晰地观察到,挤压温度对合金中动态再结晶 (DRX)体积分数和晶粒尺寸有着显著影响。在较低 的挤压温度(350℃)下,合金中动态再结晶晶粒较 少,且DRX平均晶粒尺寸保持在较小的水平,约为 2.27 µm。这表明,在较低的应变温度下,虽然动态再 结晶过程有所发生,但由于变形程度和速度效应的综 合作用,晶粒的细化程度有限。然而,随着挤压温度 的增加,合金的动态再结晶的体积分数和晶粒尺寸明 显增加,这是由于变形温度的升高增加了合金的塑性 变形能力,加快了晶界迁移速度,从而引起动态再结 晶行为愈发明显和再结晶晶粒的快速长大^[22]。在本试 验中,随着挤压温度从350℃增加到450℃时,DRX



图12 含0.3wt.%的ZrB₂的Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5}合金在不同挤压温度下的金相照片及晶粒尺寸 Fig. 12 Metallographic photographs and grain sizes of Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5} alloy containing 0.3wt.% ZrB₂ at different extrusion temperatures 1692 **持造** FOUNDRY 试验研究

的体积分数显著增加,与此同时,晶粒尺寸也随之增 大,从2.27 μm增加到10.02 μm。

正挤压对固溶态 Mg−Zn−Y−(ZrB₂)合金力 学性能的影响

图13显示了合金在不同挤压温度下变形后的力学 性能。未挤压前固溶态合金的抗拉强度为225 MPa, 屈服强度为180 MPa,伸长率为17.5%,当挤压温度为 350 ℃时,合金的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别 为358 MPa、305 MPa、21%,挤压温度为400 ℃时, 合金的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别为341 MPa、 275 MPa、22.8%,挤压温度为450 ℃时,合金的抗拉 强度、屈服强度、伸长率分别为332 MPa、265 MPa、 23.9%。由上可知,正挤压变形可显著提高合金的力学 性能,且随着挤压温度的增加,屈服强度和抗拉强度 逐渐降低,而伸长率在升高;当挤压温度为350 ℃时, 合金表现出了最好的综合力学性能^[21]。



Fig. 13 Mechanical properties of Mg₉₄Zn₂₅Y₂₅ alloy containing 0.3wt.%ZrB₂ after extrusion at different temperatures

3 结论

(1)铸态合金组织由α-Mg基体相、LPSO相和网状W相组合而成。

(2)随着ZrB₂的加入,铸态Mg-Zn-Y合金的平均 晶粒尺寸呈现出先减小后增加的趋势。当ZrB₂的添加 量达到0.3wt.%时,晶粒最为细小,平均晶粒尺寸为 22.8 μm。

(3) 微量ZrB₂可以显著提升合金的力学性能,随 着ZrB₂的加入,合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率呈 现出先上升后下降的趋势,当ZrB₂含量增加至0.3wt.% 时,达到最佳力学性能,屈服强度和抗拉强度分别达 到180 MPa和225 MPa,伸长率升至17.5%。

(4)正挤压后,合金内部发生了显著的动态再结 晶过程,晶粒显著细化。挤压温度的增加促进了合金 的动态再结晶过程,而合金的强度呈现逐渐下降的趋 势。挤压温度为350℃时,合金展现出最佳的综合力学 性能,屈服强度为305 MPa,抗拉强度为358 MPa,伸 长率为21%。

参考文献:

- [1] 黄海军,韩秋华.镁及镁合金的特性与应用 [J]. 热处理技术与装备,2010,31 (3):6-8,13.
- [2] 许小忠. 镁合金的特性及其在电动工具上应用 [J]. 电动工具,2004(4):1-4.
- [3] 谭军,王芳磊,蒋斌,等.镁合金结构材料应用现状与展望[J].自然杂志,2023,45(2):93-105.
- [4] 朱新亚,何建丽,向雨欣,等.变形镁合金研究的进展[J]. 热处理, 2023, 38(4): 8-15.
- [5] 王小兰,李秀兰,洪小龙,等.高强镁合金的制备及研究进展综述 [J]. 四川冶金, 2020, 42 (5): 5-9.

[7] 王宣,李秀兰,周立玉,等.高强镁合金的制备研究进展[J].轻合金加工技术,2019,47(11):6-10.

- [9] 张金山, 王晓明, 杜二玲, 等. Y和Mn含量优化对铸态MgZnYMn球形准晶形成的影响 [J]. 铸造, 2009, 58(1): 24-27.
- [10] 史菲. Mg-Zn-Y(-Gd) 镁合金凝固组织与性能的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [11] 陈长玖. 长周期堆垛有序结构增强高强度Mg-Y-Zn合金的研究 [D]. 大原:太原理工大学, 2012.
- [12] 杜玥. Mg-13Gd-3.5Y-2Zn-0.5Zr合金往复镦-挤变形组织演变研究 [D]. 太原:中北大学, 2018.

^[6] 叶斌,何柏林.高强镁合金及其制备工艺的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2019,48(24):5-10.

^[8] 张亚彤,张金山,张哲. Mo微合金化对铸态Mg₉₄Zn₂₅Y₂₅Mn₁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67(7): 575–579.

- [13] 王卫,张鸿,王自东,长周期堆垛有序结构增强镁合金的研究进展[J].稀有金属,2014,38(1):138-145.
- [14] 宋鹏飞,王敬丰,潘复生.高强变形镁合金的研究现状及展望 [J]. 兵器材料科学与工程,2010,33 (4):85-90.
- [15] 徐继东. Mg-Y-Zn长周期镁合金显微组织及腐蚀性能研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2012.
- [16] 杜金星. Mg-Zn-Y合金的长周期结构演化及力学性能研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学,2018.
- [17] 王杰. 长周期有序堆垛结构增强Mg-Zn-Y-Mn合金的研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2016.
- [18] 杨凯. 长周期堆垛有序结构增强Mg-Zn-Y-Mn-(B)合金的研究 [D]. 太原:太原理工大学,2017.
- [19] PARAMSOTHY M. GUPTA M. ZrB₂ nanoparticle induced nano-LPSO-grain and nano-LPSO-layer reinforced ultra-high strength Mg-RE alloy [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48 (24): 8368–8376.
- [20] TIAN K L, ZHAO Y T, JIAO L, et al. Effects of in situ generated ZrB₂ nano-particles on microstructure and tensile properties of 2024Al matrix composites [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 594 (9): 1–6.
- [21] ZHAO L, HAO J Q, LIU C R, et al. Effects of B₄C on the formation of LPSO phase and mechanical properties of Mg-Zn-Y-Mn alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 3712–3718.
- [22] HAO J Q, ZHAO L, ZHANG J S, et al. Study on equal channel angular pressing process of Mg-Zn-Y-Mn-Ti magnesium alloy enhanced by lamellar LPSO phase and spherical W phase [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 7078–7089.

Research on the Microstructure and Properties of Mg-Zn-Y-(ZrB₂) Alloy Enhanced by Long Period Stacking Ordered Structure

HAO Jian-qiang^{1, 2}, WANG Bi-xin¹, ZHAO Kan¹, ZHANG Jin-shan²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, Shanxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract:

The microstructure and properties of Mg-Zn-Y-(ZrB₂) enhanced by long period stacking were studied by means of optical microscope, scanning electron microscope, XRD diffractometer, electronic universal testing machine and direct extrusion experiment in this work. The results show that the as-cast Mg₉₄Zn_{2.5}Y_{2.5} alloy is composed of α -Mg matrix phase, block LPSO phase and network W phase. The addition of ZrB₂ can refine the grain, promote the formation of LPSO phase and inhibit the precipitation of W phase. When the addition content of ZrB₂ is 0.3wt.%, the alloy achieves the finest microstructure and the best mechanical properties. The grain size of alloy was refined from 42.6 µm to 22.8 µm, the yield strength increased from 131 MPa to 180 MPa, the tensile strength increased from 172 MPa to 225 MPa, and the elongation increased from 6.9% to 17.5%. After solid solution treatment and extrusion at different temperatures (350 °C , 400 °C , 450 °C), it was found that the alloy exhibited the best mechanical properties after extrusion at 350 °C , the yield strength was 305 MPa, the tensile strength was 358 MPa, and the elongation was 21%.

Key words:

magnesium alloy; long period stacking ordered structure; direct extrusion; ZrB₂