

纳米 ZrO_2 颗粒增强 Mg-6Zn 合金 复合材料组织及性能

李洪运¹, 任 良¹, 乐启炽¹, 李小强¹, 郭瑞臻¹, 赵玉玺¹, 胡文鑫², 胡文义³

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 包头稀土研究院, 内蒙古包头 014020;

3. 龙岩学院化学与材料学院, 福建龙岩 364012)

摘要: 采用搅拌铸造法制备了纳米 ZrO_2 增强的 Mg-6Zn 合金。利用光学显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X射线衍射仪 (XRD) 和维氏硬度仪对 $x\text{wt.}\% \text{ZrO}_2/\text{Mg-6Zn}$ ($x=0, 1, 3, 5$) 复合材料的微观组织及性能进行了表征分析。结果表明, 纳米 ZrO_2 颗粒加入到镁熔体中未观察到明显的反应产物, 其稳定存在于 Mg 基体中; 大量的纳米 ZrO_2 颗粒主要分布在晶界处, 并且随着 ZrO_2 含量的增加团聚愈加明显。与 Mg-6Zn 基体合金相比, 随着添加纳米 ZrO_2 含量的增加, 复合材料的晶粒尺寸呈现先减小后增大的现象, 相应的复合材料的硬度值同样也呈现先增大后减小的现象。当纳米 ZrO_2 的添加量为 1wt.%, 复合材料展现出了较为均匀的组织和良好的力学性能, 其硬度值为 HV52.09, 较基体合金提高了 14.2%。

关键词: Mg-6Zn 合金; 纳米 ZrO_2 ; 显微组织; 力学性能

作者简介:

李洪运 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为新型镁基复合材料的设计和制备。
E-mail: 18845042425@163.com

通讯作者:

乐启炽, 男, 教授, 博士, 硕士生导师。电话: 024-83683312, E-mail: qichil@mail.neu.edu.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

07-0862-06

基金项目:

国家自然科学基金 (51974082, 51904151); 内蒙古自治区科技计划项目课题 (2020GG0175); 福建省自然科学基金 (2021J05232)。

收稿日期:

2021-09-24 收到初稿,

2021-12-21 收到修订稿。

镁合金作为21世纪新型轻量化绿色工程结构材料, 具有其他传统金属所不具备的优点, 如低密度、高比强度、高比刚度、良好的阻尼性能及电磁屏蔽性能等, 在航空航天、汽车制造、军用武器、电子产品等领域具有潜在的应用前景和开发价值^[1-2]。然而, 镁合金本身存在的强度低、塑性差、生产和加工成本高等一系列问题, 大大制约了镁合金的进一步应用和拓展。

近年来, 随着不断研发和探索, 在解决镁合金性能制约问题, 改善其力学性能方面的相关研究取得了累累硕果, 如添加稀土元素^[3-5]、后续的热挤压^[6-7]、等径角挤压变形^[8]和外加增强体^[9-11]等都可有效改善镁合金的力学性能。在这些制备加工方法中, 通过外加增强体改善镁合金的综合力学性能显得尤为重要。其可通过外加增强体材料的优异的性能 (高强度、高模量等) 来弥补单一镁基体合金的不足。因此, 镁基复合材料往往要比单一镁合金具有更加优异的性能以及更为广泛的用途。

搅拌铸造法工艺简单、生产成本低且批量生产能力强, 是制备金属基复合材料最合适的生产方式之一。例如, S.Aravindan等^[12]采用两步搅拌铸造工艺制备了不同体积分数碳化硅 (SiC) 颗粒增强AZ91D镁基复合材料, 结果表明复合材料的力学性能随SiC颗粒的增多而提高, 随颗粒尺寸的增大而降低。此外, Xiao等^[13]也通过搅拌铸造法成功制备石墨烯 (GNPs) 增强AZ31B镁基复合材料, 结果表明GNPs在基体合金中分布均匀且稳定存在; 当加入0.5wt.% GNPs后, AZ31B-0.5GNPs复合材料晶粒被明显细化, 其显微硬度、屈服强度、极限拉伸强度和断裂应变分别比基体合金提高了25.8%、44.1%、63.5%和27.5%。在目前的研究中, 镁基复合材料的制备通常是以镁合金作为基体, 针对不同的应用要求选择合适的镁合金基体。常用的镁合金基体有AZ系 (如AZ31、AZ91等)、ZK系 (如ZK60) 等。Mg-Zn系合金由于其本身晶粒粗大, 且具有较强的热脆倾向, 使得直接应用该合金的情况十分受限。因此, 通常采用向该合金中以Mg-Zr中间合金的方式添加微量的Zr元素来有效解决晶粒粗大的问题。然而, 由于Mg-Zr中间合金价格昂贵, 使得镁合金的制备成本增加, 在一

定程度下限制了镁合金的广泛应用。与Mg-Zr中间合金相比, ZrO_2 由于其本身的化学性质稳定, 且具有高强度、高模量和低的成本。如果通过添加 ZrO_2 颗粒的方法同样可以细化晶粒、提高材料综合性能将会比添加单质Zr元素大大节约成本, 具有潜在的研究价值。因此, 在本研究中, 从Mg-Zn系合金本身的问题出发, 利用复合材料的思想, 通过搅拌铸造的方法制备出纳米 ZrO_2 增强的Mg-6Zn镁基复合材料, 研究增强体的加入量对该合金组织和性能的影响规律, 并探究复合材料微观组织演变机理。

1 试验材料与方法

本试验所用的原材料主要有工业纯镁锭(99.9%)和锌锭(99.9%), 所用增强体为纳米 ZrO_2 颗粒, 平均粒度为166 nm。采用搅拌铸造法制备纳米 ZrO_2 增强Mg-6Zn镁基复合材料。具体方法如下: 首先将Mg粉和 ZrO_2 颗粒在酒精溶液中进行超声震荡分散和搅拌30 min,

使其充分均匀混合后, 再放入烘干箱中进行烘干处理, 得到干燥的混合粉末; 然后将混合均匀的混合粉体在300 °C下热压成块形成前驱体, 将其置于干燥处备用。在合金的熔炼过程中, 首先, 在铁坩锅中加入纯Mg锭并加热到750 °C使其熔化, 待全部熔化之后降温到720 °C加入Zn块, 然后加入镁合金专用净化熔剂二号熔盐(RJ-2)净化熔体, 搅拌均匀后静置20 min, 使熔体清澈干净; 随后, 在相同温度下加入预制体再进行充分搅拌5~10 min, 然后浇注到铸铁模具中获得直径为60 mm、高度为150 mm的 $x\% \text{ZrO}_2$ -Mg-6Zn ($x=0, 1, 3$ 和5, 质量分数, 以下同) 复合材料铸锭。整个熔炼过程在 CO_2+SF_6 保护气氛下进行。具体试验流程如图1所示。

采用X射线衍射仪(XRD)对不同成分的试样进行物相分析。金相样品按照标准手工研磨抛光制备, 采用腐蚀液(苦味酸4.2 g+10 mL冰乙酸+10 mL水+70 mL酒精)进行腐蚀, 在光学显微镜(OM)下观察微观组

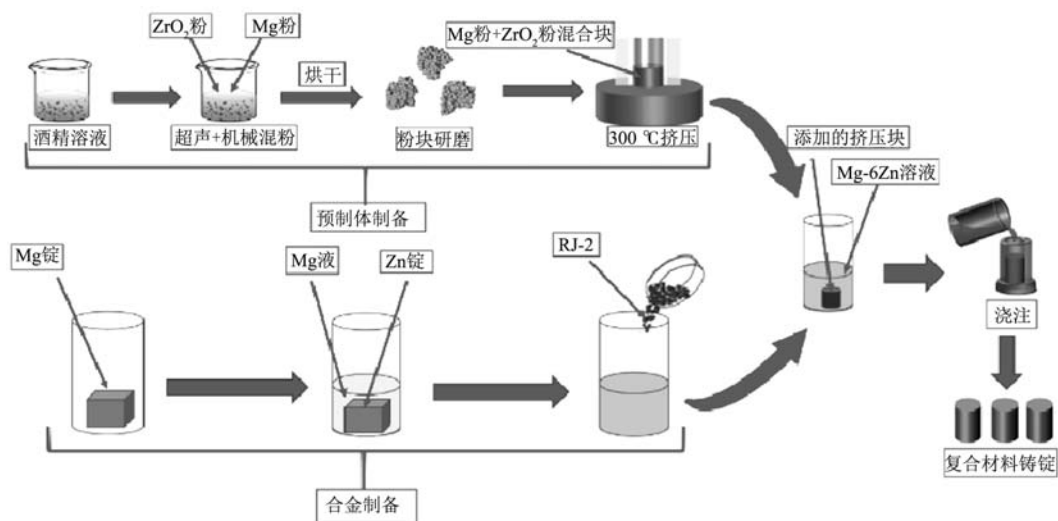


图1 复合材料制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of composite material

织变化规律; 采用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散光谱(EDS)研究了样品的微观组织及元素分布状态; 利用452-SVD型自动转塔数显硬度计对样品进行硬度试验, 将样品加工成10 mm×10 mm×10 mm的正方体样品, 将待测样品用砂纸研磨至3 000目后进行机械抛光, 保证待测平面光亮无划痕。在试验中, 设置压下载荷为300 gf, 加载时间为15 s, 每个样品选择5个不同位置进行试验取其平均值。

2 结果与分析

2.1 XRD 物相分析

图2所示为铸态 $x\% \text{ZrO}_2/\text{Mg-6Zn}$ ($x=0, 1, 3$ 和5)

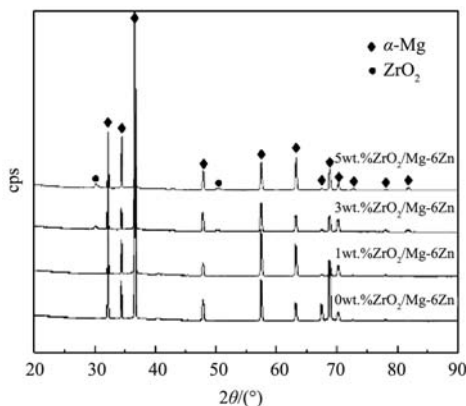


图2 $x\% \text{ZrO}_2/\text{Mg-6Zn}$ 复合材料的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of $x\% \text{ZrO}_2/\text{Mg-6Zn}$ composites

复合材料的XRD图谱。从图中可以看出,在Mg-6Zn基体合金中除了 α -Mg相外,并未发现新的物相;当ZrO₂的添加量为1%时,复合材料中也未观察到ZrO₂的衍射峰存在,这主要是由于ZrO₂添加量过少,导致XRD未检测到;然而,当ZrO₂的添加量增加到3%和5%时,复合材料中检测到了ZrO₂的衍射峰,且随着ZrO₂增强体含量的增加,峰强也越来越高。此外,从图2中可以发现复合材料除了 α -Mg和ZrO₂相存在外,未检测到有单质Zr或者其他含Zr第二相的存在。这表明ZrO₂并未与Mg基体发生反应,且稳定存在于Mg-6Zn基体中。

2.2 微观组织观察

图3和图4分别为铸态 $x\%$ ZrO₂/Mg-6Zn ($x=0, 1, 3$ 和5)复合材料的金相显微组织图和晶粒尺寸分布图。如图3a和4a所示,铸态Mg-6Zn基体合金的晶粒尺寸粗大,平均晶粒直径约为243.1 μm ,在晶界处MgZn₂相主要呈现非连续分布。如图3b、c和图4b、c所示,随着ZrO₂含量从1%增加到3%时,尽管材料内部存在局部ZrO₂轻微团聚,但大部分ZrO₂分散较为均匀,复合材料的晶粒尺寸进一步减小至151.1 μm 。从金相显微照片上

可以发现,ZrO₂颗粒的分布也随着含量的增多呈现出明显的变化,在晶界处呈现不规则的团簇状分布,并且随着ZrO₂含量的增加,其局部团聚现象愈加明显。此外,由金相图可以看出,MgZn₂相随着ZrO₂含量的增加在晶界处的析出量不断减少,可能增强体ZrO₂颗粒对于基体第二相MgZn₂具有抑制的作用。因此在XRD检测过程中未发现第二相的存在,与图2结果相对应;如图3d、4d所示,当增强体的含量增加到5%时,ZrO₂颗粒的团聚现象进一步明显,且大部分聚集成块,造成了合金组织局部不均匀性,对于基体Mg合金的晶粒长大起不到钉扎和抑制作用,其晶粒细化效果减弱,使得复合材料的平均晶粒尺寸略小于基体合金晶粒尺寸,其平均晶粒尺寸为230.9 μm 。

为了更加清楚地观察ZrO₂颗粒在Mg基体中的分布情况,采用扫描电子显微镜(SEM)对制备的5%ZrO₂/Mg-6Zn复合材料进行了的微观组织分析及成分确定。如图5所示,材料的SEM微观组织与金相观察的结果相一致。结合图5a、b中的结果分析可知,ZrO₂可以成功地加入到Mg基体中,且大部分ZrO₂颗粒分散较为均匀,仅在局部区域依然存在团聚现象,Mg基体与ZrO₂

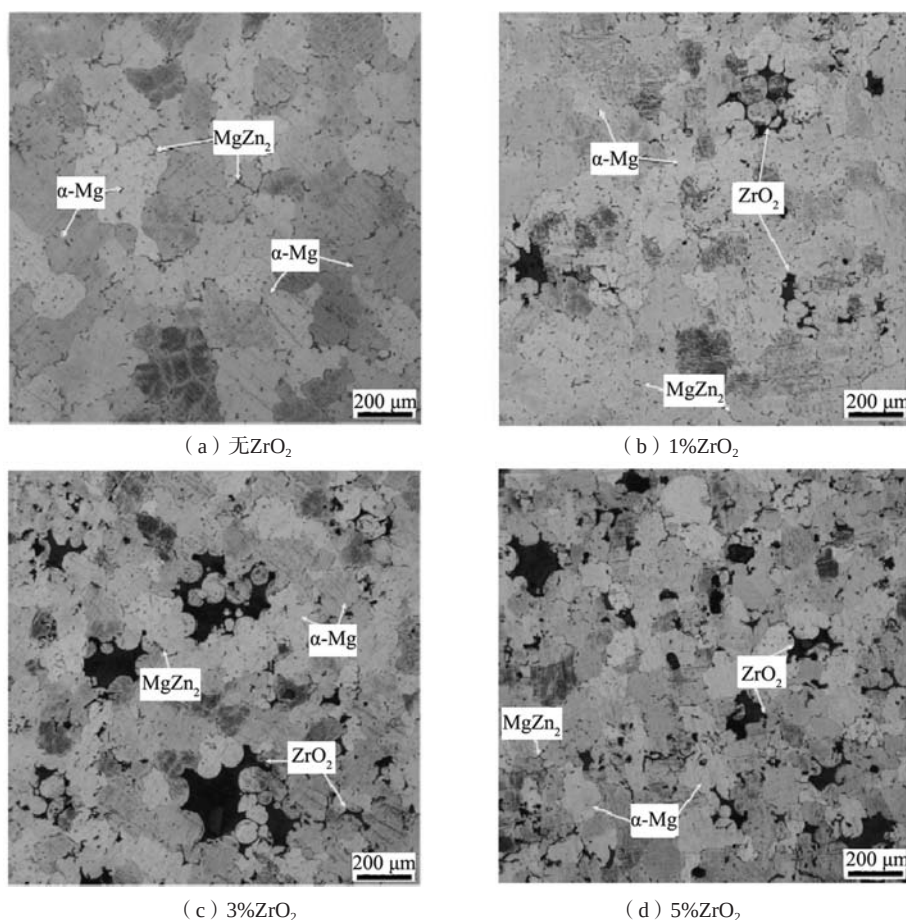


图3 $x\%$ ZrO₂/Mg-6Zn ($x=0, 1, 3$ 和5)复合材料的显微组织

Fig. 3 Microstructures of $x\%$ ZrO₂/Mg-6Zn ($x=0, 1, 3$ and 5) composites

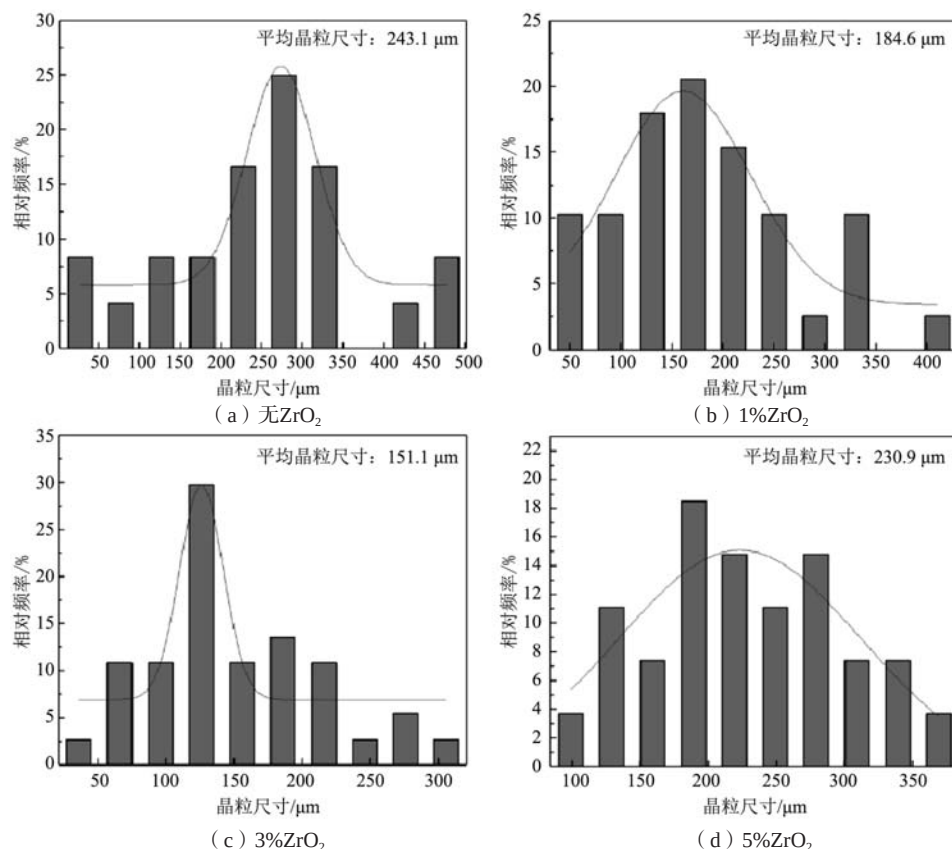


图4 $x\%ZrO_2/Mg-6Zn$ ($x=0, 1, 3$ 和 5) 复合材料的晶粒尺寸频数分布图
Fig. 4 Grain size frequency distribution diagrams of $x\%ZrO_2/Mg-6Zn$ ($x=0, 1, 3$ and 5) composites

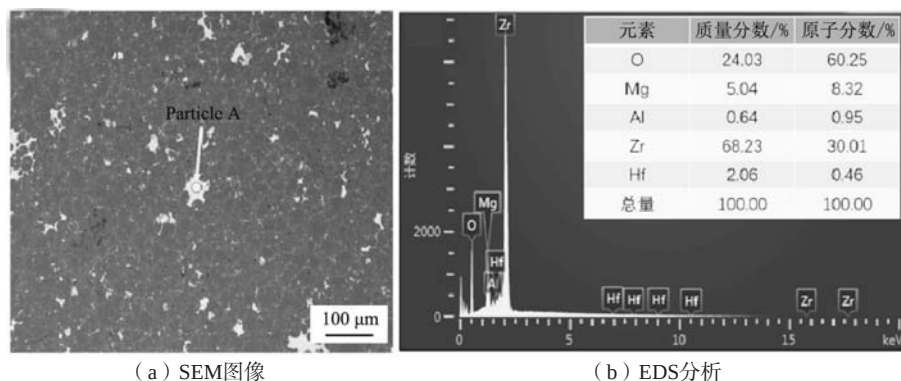


图5 5%ZrO₂/Mg-6Zn复合材料SEM图像及EDS分析
Fig. 5 SEM image and EDS analysis of 5%ZrO₂/Mg-6Zn composite

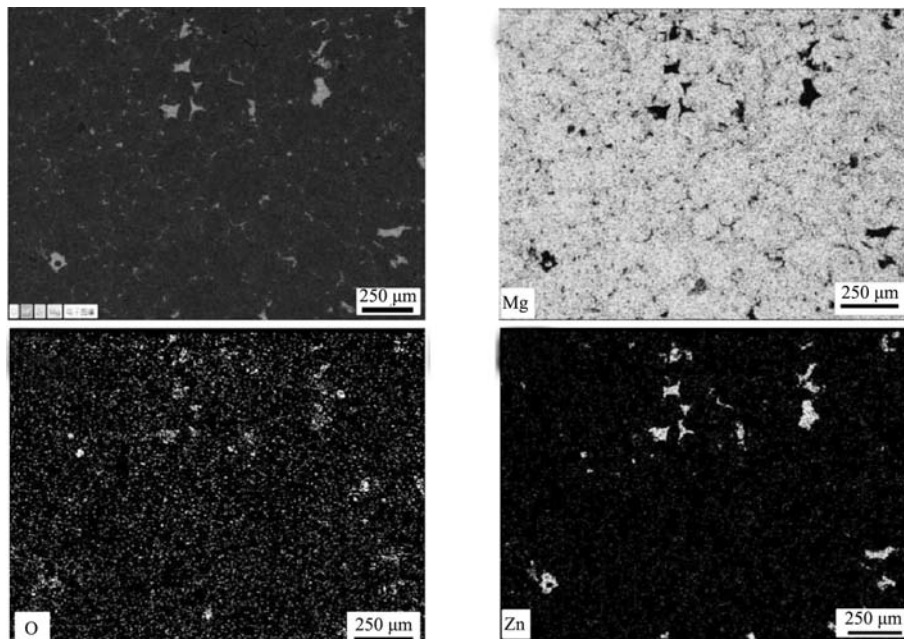
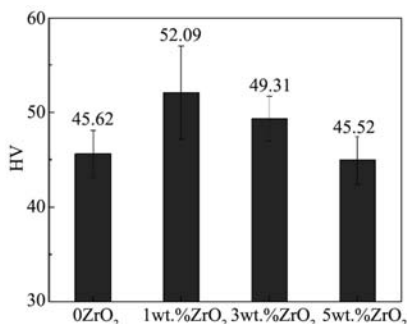
增强体之间无明显的界面反应。

图6为5%ZrO₂/Mg-6Zn复合材料局部区域的EDS面扫元素分布图。从图6中可以看出, 含有5%ZrO₂的复合材料中局部一些较大的深色斑点区域主要以O元素和Zr元素为主。由此可以推断, 图3中金相下的黑色区域的确为外加的ZrO₂增强体颗粒, 但是由于ZrO₂颗粒尺度细小且接近纳米级, 其表面能很高, 在复合材料的制备过程中未能分散而发生了局部区域的团聚。

2.3 硬度性能分析

图7为测试的铸态 $x\%ZrO_2/Mg-6Zn$ ($x=0, 1, 3$ 和

5) 复合材料的显微硬度。如图所示, 当添加1% ZrO₂时, 材料的硬度比Mg-6Zn基体的硬度增加了14.18%, 这主要是由于ZrO₂颗粒的硬度较Mg基体高, 在基体产生局部变形时, 硬质ZrO₂颗粒对压痕、位错运动和变形有一定的阻力^[14], 同时由于ZrO₂的添加产生了细晶强化的作用, 提高了基体的比表面积, 减小了晶粒尺寸^[15], 基体与增强体之间CTE和弹性模量的不匹配导致了基体中位错密度的增加, 从而提高了基体的硬度, 大大提高了材料的硬度^[16]。Aatthisugan等^[17]研究, 硬度的增加是由于强化的均匀分布, 颗粒的性质和颗粒的密度; 当添加量为3%时, 产生的细晶强化作用更为明

图6 5%ZrO₂/Mg-6Zn复合材料局部EDS面扫图Fig. 6 EDS surface scanning images of 5%ZrO₂/Mg-6Zn composite图7 不同ZrO₂含量复合材料显微硬度Fig.7 Microhardness of composites with different ZrO₂ contents

显, 因此3%含量的复合材料的硬度仍然要比基体硬度要高, 但是由于添加量相对较多, 产生了局部团聚, 团聚与基体的结合性较差容易导致微裂纹的产生, 导致力学性能的劣化, 故3%的复合材料硬度仅较基体提高8.09%左右, 同含量1%的复合材料相比, 虽然晶粒较为细化, 但是反映硬度变化的原因除了与晶粒尺寸有关, 强化相的均匀分布同样具有重要的影响, 3%的复合材料硬质相ZrO₂颗粒是1%的复合材料的三倍, 但是由于尺寸较小, 局部的团聚效应更为明显, 团聚处微

裂纹的产生更为容易, 局部不均匀产生的微裂纹对于硬度的降低效果超过了晶粒细化对硬度的增益效果, 因此3%含量材料的硬度值低于1%含量材料的硬度值; 当含量达到5%时, 团聚现象更加明显, 在明显的团聚区域内, 由于硬粒子的聚集而形成弱键, 导致复合材料的力学性能降低, 同时易发生位错滑移和微裂纹启动的复合铸造破坏, 硬度较基体略有下降。

3 结论

(1) 通过搅拌铸造法将纳米ZrO₂加入到Mg-6Zn合金中, ZrO₂与Mg基体并未发生反应, ZrO₂在镁合金基体中相对稳定存在。

(2) 大量的纳米ZrO₂颗粒主要分布在晶界处, 低含量ZrO₂颗粒的分布较为均匀, 并且随着ZrO₂含量的增加团聚愈加明显, 导致复合材料的晶粒尺寸随着ZrO₂含量的增加呈现先减小后增大的现象。

(3) 纳米ZrO₂增强Mg-6Zn复合材料的铸态显微硬度呈现先升高后降低的现象, 主要原因是纳米ZrO₂颗粒的团聚、分散困难导致力学性能的差异变化。

参考文献:

- [1] SATHISHKUMAR P, DEEPAKARAVIND V, GOPAL P, et al. Analysis the mechanical properties and material characterization on Magnesium metal matrix nano composites through stir casting process [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46: 7436-7441.
- [2] SUN X H, CHEN M F, LIU D B. Fabrication and characterization of few-layer graphene oxide reinforced magnesium matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 803: 140722.
- [3] AMITH S C, LAKSHMANAN P, ANAND K M, et al. Microstructure and mechanical behavior of magnesium rare earth alloy nanocomposite fabricated by hybrid casting method [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46: 1008-1012.

- [4] WU G, WANG C, SUN M, et al. Recent developments and applications on high-performance cast magnesium rare-earth alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 9 (1): 1–20.
- [5] LIU Q, CHEN G Q, ZENG S B, et al. The corrosion behavior of Mg-9Al-xRE magnesium alloys modified by friction stir processing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 851: 156835.
- [6] 贾国栋. 喷射沉积挤压态镁合金的热压缩变形行为 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2017, 37 (7): 701–703.
- [7] 佟立波. 热挤压及ECAP变形Mg-Zn-Ca合金的组织演化机制及变形行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [8] RAVIKUMAR K, GANESAN S, KARTHIKEYAN S. Equal channel angular pressing and mechanical investigation of magnesium composite with aluminium oxide and silicon carbide as reinforcements [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 6103–6107.
- [9] CHANG Z C, WU Y J, LIZUKA T, et al. High-strength and high-modulus Al 18 B 4 O 33W/GWZ1031K magnesium matrix composite prepared by squeeze casting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 817: 141393.
- [10] NIE K B, WANG X J, DENG K K, et al. Magnesium matrix composite reinforced by nanoparticles-A review [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9 (1): 57–77.
- [11] RAJA K, KUMAR U M, MATHIVANAN S, et al. Mechanical and microstructural properties of graphene reinforced magnesium composite [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 44: 3571–3574.
- [12] ARAVINDAN S, RAO P V, PONAPPA K. Evaluation of physical and mechanical properties of AZ91D/SiC composites by two step stir casting process [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2015, 3 (1): 52–62.
- [13] XIAO Hao, MA Guohong, YE Jia, et al. Preparation of graphene reinforced AZ31B magnesium-based composites by stirring casting [J]. *Vacuum*, 2021, 191: 110281.
- [14] CHANDRADASS J, THANGAVEL T, SETHUPATHI P B. Liquid state stir cast processing and characteristics study of AZ91D/SiC_p composites [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 6507–6511.
- [15] VINAYAGAM M, VIJAY K, VIGNESWARAN A, et al. Mechanical and tribological behaviour of AZ91/ZrSiO₄ composites [J]. *Materials today: proceedings*, 2021, 37: 1529–1534.
- [16] KUMAR D, PHANDEN R K, THAKUR L. A review on environment friendly and lightweight magnesium-based metal matrix composites and alloys [J]. *Materials today: proceedings*, 2021, 38: 359–364.
- [17] AATTHISUGAN I, ROSE A R, JEBADURAI D S. Mechanical and wear behaviour of AZ91D magnesium matrix hybrid composite reinforced with boron carbide and graphite [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, 5 (1): 20–25.

Microstructure and Properties of Mg-6Zn Alloy Reinforced by Nano-ZrO₂ Particle

LI Hong-yun¹, REN Liang¹, LE Qi-chi¹, LI Xiao-qiang¹, GUO Rui-zhen¹, ZHAO Yu-xi¹, HU Wen-xin², HU Wen-yi³

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. State Key Laboratory of Bayan Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, Inner Mongolia, China; 3. College of Chemistry and Materials, Longyan University, Longyan 364012, Fujian, China)

Abstract:

Nano-ZrO₂ reinforced Mg-6Zn alloy was prepared by stir casting method. The microstructure and properties of xwt.%ZrO₂/Mg-6Zn (x=0, 1, 3, 5) composites were characterized by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and Vickers hardness tester. The results showed that no obvious reaction products were observed when nano-ZrO₂ particles were added to the magnesium melt, which stably existed in the Mg matrix. A large number of the nano-sized ZrO₂ particles were mainly distributed at grain boundaries, and the agglomeration become more obvious with the increase of ZrO₂ content. Compared with the Mg-6Zn matrix alloy, with the increase of the nano-ZrO₂ content, the grain size of the composites decreased at first and then increased, and the hardness value of the corresponding composites also increased at first and then decreased. When the addition amount of the nano-ZrO₂ was 1wt.%, the composite exhibited relatively uniform microstructure and good mechanical properties. The hardness value of the composite was HV52.09, which was 14.2% higher than that of the matrix alloy.

Key words:

Mg-6Zn alloy; nano ZrO₂; microstructure; mechanical properties