

氢化-脱氢法制备 ZK60 镁合金纳米晶材料

王 新^{1,2,3}, 樊建锋^{1,2,3}, 谢中柱^{1,2,3}, 张 华^{1,2,3}, 董洪标^{1,2,3}, 许并社^{1,2,3}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 山西新材料科学与工程研究中心, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 研究了铸态 ZK60 镁合金粉末的氢化-脱氢优化技术及其在此过程中的晶粒尺寸纳米化机理。通过 XRD、OM 和 TEM 考察了氢化-脱氢过程中 ZK60 镁合金粉末相结构和显微组织演化规律, 获得了制备纳米晶材料的氢化、脱氢工艺条件。结果表明: ZK60 合金粉末在 450 °C、2 MPa 条件下保温 12 h 后能够完全氢化, 随后在 350 °C 保温并连续抽真空 3 h 即可完全脱氢, 在此过程中 ZK60 合金粉末的平均晶粒尺寸也从约 150 μm 被细化到约 30 nm。

关键词: 氢化-脱氢; ZK60 镁合金; 纳米晶

中图分类号: TB31

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2031-05

镁合金是实际应用中最轻的金属结构材料, 而且我国镁资源极其丰富, 这对通过减轻质量来节省能源消耗的航空、汽车及制造业来说, 将带来性能的极大改善和经济效益的显著提升^[1-4]。但是, 强度偏低和塑性差的缺陷严重限制了镁合金的使用范围。Mg-Zn-Zr 系合金是一类强度较高的变形镁合金, 合金元素 Zr 是工业上常用的镁合金晶粒细化剂, 不仅能够细化晶粒, 而且还起到减小热裂倾向, 提高合金强度、塑性和耐腐蚀性等作用。所以, Mg-Zn-Zr 系合金中强度最高的 ZK60 镁合金已得到广泛应用^[5,6]。

晶粒细化是能同时提高金属强度和塑性的重要方法之一。许多金属和合金的屈服强度与晶粒大小的关系均符合 Hall-Petch 公式, 即

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

式中, σ_s 是屈服强度, σ_0 是单晶体的屈服强度, K 是常数, d 是晶粒大小。 K 值随泰勒系数的增加而增加, 而镁属于密排六方结构, 泰勒系数较大, 因此 K 值较大^[7]。由此公式可知, 当 ZK60 镁合金晶粒尺寸减小, 合金的屈服强度将显著增大。

镁合金晶粒细化的传统方法已经探究的较为全面和深入, 如过热法^[8]、渗碳处理、快速凝固技术^[9]和热挤压塑性变形^[10]等。这些方法虽各有其优点, 但也有或晶粒细化尺寸有限、或晶粒大小不均匀、或实验设备局限等缺陷。氢化-脱氢(HDDR)法是一种有效的

晶粒细化新手段, 它包括 4 个过程: 氢化(hydrogenation)、歧化(disproportionation)、脱氢(desorption)和重组(recombination), 该方法起初是用于制备以 Nd-Fe-B 系为主的磁性材料^[11,12]。最近, H. Takamura^[13]等人将氢化-脱氢(HDDR)法应用于 Mg-Al 系合金的晶粒细化研究中, 并成功将 AZ31 镁合金粗晶细化到 100 nm 左右。M. Takanori^[14]等人则以“掺杂元素 Al、Zn 等对晶粒细化是有利的”假设作前提, 分别对 AZ61、AZ91 和 ZK60 镁合金进行氢化-脱氢处理, 最终获得晶粒尺寸为 100 ~ 200 nm 的 AZ61 和 AZ91 镁合金粉末和 300 nm 左右的 ZK60 镁合金粉末。此外, L. X. Hu^[15]等人将机械高能球磨与氢化-脱氢处理相结合, 对 AZ31 镁合金进行了细化研究, 结果制得 40 ~ 50 nm 的 AZ31 纳米晶。但是, 镁合金材料在 HDDR 处理过程中的晶粒细化机理尚不明确, 而且尚未见直接通过 HDDR 法获得晶粒尺寸小于 100 nm 的报道。本实验将通过优化的氢化-脱氢工艺对 ZK60 合金粉末进行晶粒细化处理, 获得晶粒尺寸小于 50 nm 的 ZK60 镁合金, 并研究氢化-脱氢过程中镁合金晶粒细化机理。

1 实 验

本实验以 ZK60 镁合金铸锭和纯镁锭作为原始材料, 其中 ZK60 镁合金的化学成分如表 1 所示。制粉过程在 Ar 气正压保护的手套箱内完成, 氢化-脱氢处

收稿日期: 2015-08-06

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-12-1040); 国家自然科学基金 (50901048, 51174143); 教育部科学技术研究重点项目 (2012017); 国家留学基金 (201308140098); 山西省高等学校科技创新项目 (2014118)

作者简介: 王 新, 男, 1989 年生, 硕士生, 太原理工大学新材料界面与科学教育部重点实验室, 山西 太原 030024, E-mail: wangxin08_3@163.com

理在专用氢化处理炉中进行。

实验过程为：首先，将铸态 ZK60 块体、纯镁锭、细锉刀、筛网(规格：约 75 μm 和 61 μm)及不锈钢载料盒放入复合手套箱内，先抽真空、后通入 Ar 气以平衡手套箱内、外压力，再用细锉刀分别将铸态 ZK60 块体和纯镁锭锉制成粉末，筛分保留颗粒尺寸在 65~75 μm 的粉末颗粒作为实验材料，每次实验称取合金粉末 2 g，放入载料盒内。然后，将载料盒放入氢化加热炉内，先将炉内抽至 3.0×10⁻³ Pa 高真空环境，接着充入高纯 H₂，加热至目标温度并保持氢压稳定在 2 MPa。在氢化阶段，在 2 MPa 氢压下，分别将合金粉末加热至 350, 400 和 450 °C，并保温 12 h；随后的脱氢阶段，仍需先抽高真空至 3.0×10⁻³ Pa，然后保温在 350 °C 连续抽真空 3 h。降温至室温，开炉取出样品。

氢化-脱氢法处理后所得粉末样品在丹东通达仪器有限公司生产的 TD-3000 型 X 射线衍射仪进行物相分析，采用 Cu 作阳极靶材，管电压 30 kV，管电流 20 mA，2θ 扫描范围 20°~80°，采样时间 0.5 s。

通过日本基恩士公司设计的 VHX-1000 超景深光学显微镜观察氢化处理前、后的合金粉末组织结构和晶粒大小。采用 JEOL2020FETEM 对氢化-脱氢后合金粉末进行 HRTEM 观察，计算并对比晶粒尺寸和点阵常数。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

图 1 是 ZK60 镁合金初始粉末及其在不同温度 (350, 400 和 450 °C)、2 MPa 氢压下保温 12 h 的 XRD 图谱。从图 1 可以看出，在 2 MPa 氢压下保温 12 h，经 350 °C 氢化处理所得 ZK60 镁合金粉末与未处理的合金粉末的 XRD 图谱近似，仅有 4 个 MgH₂ 相峰值出现，且衍射强度极低。说明此时 ZK60 合金粉末已满足氢化反应发生所需的热力学条件，但只能激活部分 Mg 原子与 H₂ 反应，反应速度十分缓慢。温度升至 400 °C 时，MgH₂ 相的衍射峰数目明显增多，衍射强度增大，而 α-Mg 相峰的数量减少和衍射强度明显减小，说明此时氢化反应已经可以快速进行。当温度为 450 °C 时，α-Mg 峰完全消失，全部呈现为 MgH₂ 峰且衍射强度较高，这说明 450 °C 高温已经达到体系中反应热力

表 1 ZK60 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of ZK60 Mg alloy

Element	Zn	Zr	Mn	Fe	Mg

ω/%	5.51	0.46	0.01	0.003	Balance

学的要求，此时 Mg 原子能量较高，能够在 2 MPa 氢压、12 h 内全部转化为 MgH₂ 相。

以 450 °C、2 MPa 下保温 12 h 的工艺条件重复 3 次氢化试验，称量氢化后粉末的质量分别为 2.1537, 2.1518, 2.1524 g，取平均值约为 2.1526 g。说明 2 g ZK60 合金粉末共吸收了 0.1526 g 的 H₂，生成 MgH₂，吸氢比为 7.51%，略低于镁的理论储氢密度 7.69%。又因为合金中 Zn、Zr 等元素在高温高压下很难与 H₂ 发生反应，所以证明在该氢化条件下，ZK60 镁合金中 α-Mg 相基本全部转化为 MgH₂ 相。

最后，利用 XRD 分析结果计算氢化所得 MgH₂ 相的晶格常数值为 a=0.4529 nm，c=0.3024 nm，这与纯 MgH₂ 相的 XRD 卡片晶格常数值(a=0.4517 nm，c=0.3020 nm)基本一致，说明在 450 °C 时，ZK60 镁合金粉末已完全氢化。这也意味着，Zn 相固溶原子在氢化阶段不断从基体中析出，未参与氢化反应。根据 Mg-Zn 二元相图^[16]，初始铸态 ZK60 合金内部可能还存在 Mg、Zn 元素形成的金属间化合物，但经多次 XRD 测试，初始 ZK60 合金组织及在 350, 400 和 450 °C 氢化处理后的样品组织的 X 衍射图谱中均未出现 Mg-Zn 金属间化合物相或纯 Zn 相的任何峰值，这可能是实验所用的 ZK60 镁合金铸态板材中 Zn 含量较低缘故。

图 2 是 ZK60 合金粉末分别在氢化前、后以及脱氢后的 XRD 图谱。采用的氢化条件是 450 °C、2 MPa 和 12 h，脱氢条件是 350 °C 和 3 h。从图中可以看出，ZK60 合金初始粉末经 450 °C、2 MPa 氢化处理后，α-Mg 峰消失，证明该条件下 α-Mg 相全部转化为 MgH₂ 相；而当氢化粉末经 350 °C 脱氢处理后，MgH₂ 峰完全消失而 α-Mg 峰再次出现，证明在 350 °C 连续抽真

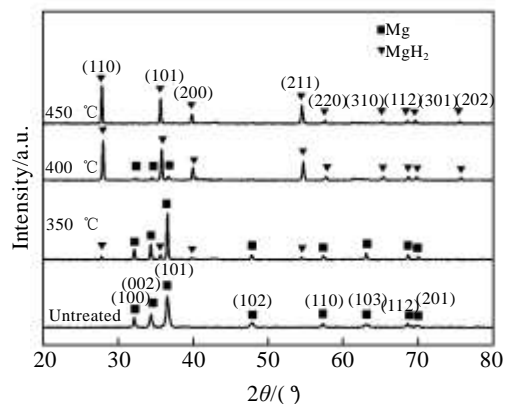


图 1 在 2 MPa 氢压下 ZK60 合金初始粉末及其分别在 350、400 和 450 °C 保温 12 h 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ZK60 alloy powders hydrogenated at 350,

400 and 450 °C under 2 MPa for 12 h

空 3 h, MgH₂ 相分解重组形成 α-Mg 固溶体相。利用 XRD 分析结果计算得到的 α-Mg 相的晶格常数值为 a=0.3213 nm, c=0.5219 nm, 与标准 α-Mg 相晶格常数 (a=0.3209 nm, c=0.5210 nm) 比较, 在误差允许范围内近似相等。可知, 350 °C 保温同时抽真空 3 h 后, MgH₂ 相已完全脱氢。

2.2 金相组织和 TEM 图谱分析

ZK60 镁合金原始铸锭和氢化处理后的 OM 金相组织如图 3 所示。从图 3a 中可看到, 原始 ZK60 镁合金铸锭的晶粒尺寸是 150 ~ 200 μm, 晶粒粗大且不均匀。实验所用粉末材料晶粒大小与铸锭晶粒尺寸一致。由图 3b 可知, 合金粉末在 450 °C、2 MPa 氢压下保温 12 h 后全部转化为 MgH₂ 相, 晶粒平均尺寸为 10 μm 左右。

图 4 是 ZK60 合金经氢化-脱氢工艺制得粉末的透射电镜图谱。图 4a 是纳米晶的 TEM 明场像和对应的电子衍射花样, 图 4b 是相应区域的暗场像。明、暗场像对照可得, 经氢化-脱氢法细化所得合金粉末的电子衍射花样呈环状, α-Mg 相晶粒尺寸约为 30 nm, 这比 M. Takanori^[14] 等人制得的 300 nm 左右的 ZK60 镁合金晶粒还要细小。从图 4b 暗场像中可看到, 虽然存在约 80 nm 的单个晶粒, 但整个区域内的晶粒是细小且均匀的。再将氢化-脱氢处理后合金 XRD 图谱的衍射峰的半高宽值代入谢乐公式计算, 可得 α-Mg 相的平均晶粒尺寸约为 36 nm。这与 TEM 观测所得晶粒尺寸相差不大, 在误差范围内保持一致。

氢化-脱氢(HDDR)法是一种非常有效的制备各向异性 Nd-Fe-B 磁性材料的技术手段。它主要是依靠材料中的稀土金属间化合物 Nd₂Fe₁₄B 高温吸氢发生歧

and after dehydrogenation

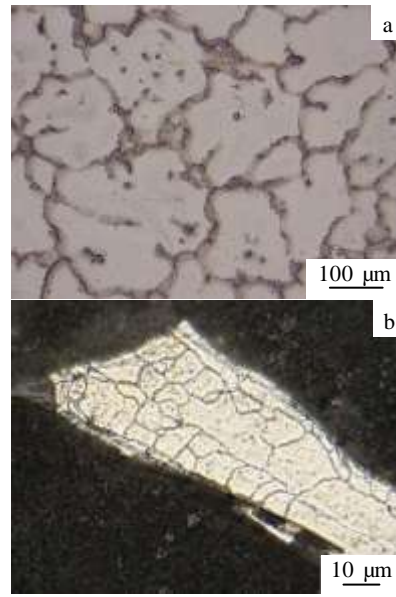


图 3 ZK60 镁合金 OM 照片

Fig.3 OM images of ZK60 Mg alloy: (a) starting ingot and (b) powders after hydrogenation

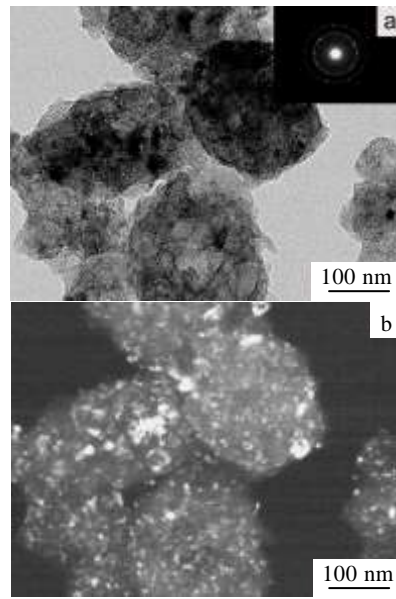


图 4 氢化-脱氢处理后的 ZK60 合金粉末 TEM 照片

Fig.4 TEM images of ZK60 alloy powders treated by HDDR: (a) the bright field and the corresponding electron diffraction patterns; (b) the dark field

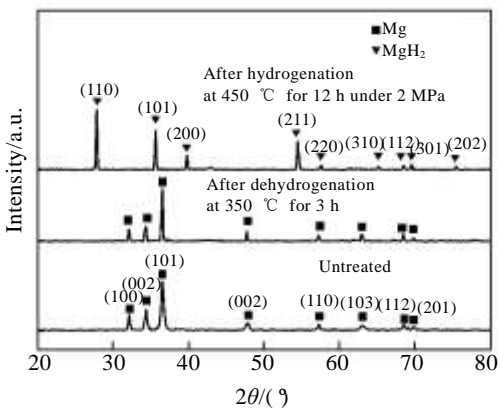


图 2 ZK60 合金粉末氢化后和脱氢后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of ZK60 alloy powders after hydrogenation

化反应, 生成歧化产物(NdH₂、Fe₂B、Fe), 但是歧化产物极不稳定, 当进入脱氢阶段时, 在高温下将通过形核长大的方式, 再结合成晶粒细小的硬磁性 Nd₂Fe₁₄B 相, 其晶粒大小平均在 180 ~ 300 nm^[17,18]。

HDDR 工艺是以歧化反应为核心转变过程,从而使磁性材料的各向异性、矫顽力得以改善和提高,同时又细化了合金的晶粒尺寸。

应用氢化-脱氢法对 ZK60 镁合金进行晶粒细化,实质上是合金中 α -Mg 相与 H_2 之间的化合-分解的可逆反应过程。前期的吸氢反应中 α -Mg 相完全转化为 MgH_2 相,发生的只是单一的氢化反应,并没有发现伴随 Mg-Zn 金属间化合物的歧化过程,晶粒尺寸从 150 ~ 200 μm 减小到 10 μm 左右,晶粒发生了初步细化;后期脱氢反应则是其逆过程, MgH_2 相分解析出 H_2 , 并重组得到 α -Mg 相,晶粒尺寸从 10 μm 细化至 30 nm 左右,说明了脱氢重组是晶粒细化的主要阶段。关于 ZK60 合金中的 Mg-Zn 金属间化合物是否发生歧化反应尚不明确,但由前面图 1 可知, Mg-Zn 金属间化合物含量极少,在整个实验过程中始终检测不到,所以可能发生的歧化反应对 ZK60 镁合金的氢化-脱氢过程的影响极小,可不考虑歧化过程。因此,与制备 Nd-Fe-B 系磁性材料的 HDDR 法相比,本实验中所研究的应用于 ZK60 镁合金细化的氢化-脱氢法,主要包含氢化 (hydrogenation)、脱氢 (desorption) 和重组 (recombination) 3 个过程,歧化过程因金属间化合物含量较少而非主要反应,晶粒细化主要是在脱氢重组过程中实现的,因此,可将本实验采用的氢化-脱氢 (HDDR)法改称为 HDR 法。

为了验证 ZK60 镁合金氢化-脱氢处理实际上是 HDR 过程,可以不考虑歧化过程。采用了与 ZK60 镁合金相同的工艺参数对纯镁进行氢化-脱氢处理。这是因为纯镁中只含有 Mg 相,而无金属间化合物,所以在氢化-脱氢处理过程中一定没有歧化过程。图 5 是纯镁金属粉末分别在氢化前、后以及脱氢后的 XRD 图谱。由图可知,初始纯镁粉的相组成为单一

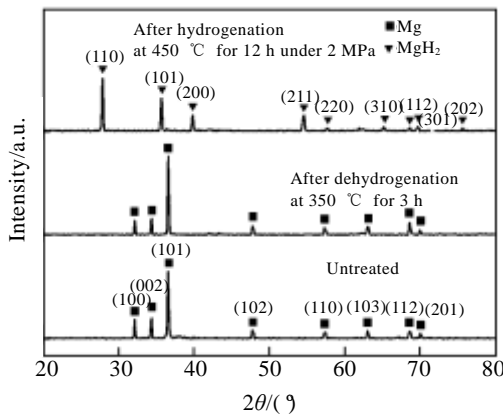


图 5 纯镁金属粉末氢化后和脱氢后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of pure Mg powders after hydrogenation

and after dehydrogenation

的 Mg 相,经 450 °C、2 MPa 氢化 12 h 后, Mg 峰消失, Mg 相全部转化为 MgH_2 相;然后, 350 °C 高真空脱氢处理 3 h, MgH_2 相又恢复为单一的 Mg 相。利用 XRD 分析结果计算可得,氢化得到的 MgH_2 相的晶格常数值为 $a=0.4523$ nm, $c=0.3021$ nm,这与纯 MgH_2 相的 XRD 卡片晶格常数值($a=0.4517$ nm, $c=0.3020$ nm)相近,在误差允许范围内保持一致;脱氢后所得 Mg 相的晶格常数值为 $a=0.3213$ nm, $c=0.5212$ nm,与标准纯 Mg 相晶格常数($a=0.3202$ nm, $c=0.5211$ nm)相比,同样在误差允许范围内保持一致,表明纯镁在 450 °C、2 MPa 保温 12 h 后实现完全氢化,然后在 350 °C 高真空保温 3 h 又完全脱氢,恢复为 Mg 相。这证明在已选取的氢化-脱氢工艺条件下, ZK60 镁合金中的 α -Mg 相确实可以不受歧化反应的影响,发生完全的氢化反应、脱氢反应和重组过程,即为氢化-脱氢-重组(HDR)过程。

3 结 论

1) 应用氢化-脱氢(HDR)法可以对铸态 ZK60 镁合金粉末进行晶粒细化,在高温高压条件下使 ZK60 合金粉末完全氢化、脱氢,确定出的氢化-脱氢工艺参数是: 450 °C、2 MPa 下保温 12 h 氢化; 350 °C 真空下脱氢 3 h。

2) 通过氢化-脱氢处理, ZK60 镁合金晶粒被细化至 30 nm 左右,且大小比较均匀。对 ZK60 镁合金来说,歧化反应非主要过程,晶粒细化是在脱氢重组过程中实现的。

参考文献 References

[1] Chen Zhenhua(陈振华), Yan Hongge(严红革), Chen Jihua(陈吉华) *et al. Magnesium Alloys(镁合金)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 446

[2] Mark E, Aiden B, Matthew B *et al. Magnesium for Automotive Applications*[J], 2008, 60(11): 57

[3] Kubota K, Mabuchi M, Higashi K. *Journal of Materials Science*[J], 1999, 34: 2255

[4] Song C J, Han Q Y, Zhai Q J. *China Foundry*[J], 2009, 6(2): 93

[5] Sun Ming(孙明), Wu Guohua(吴国华), Dai Jichun(戴吉春) *et al. Foundry(铸造)*[J], 2010, 59(3): 255

[6] Kim W J, Moon I K, Han S H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 538: 374

[7] Yuan W, Panigrahi S K, Su J Q *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 65: 994

- [8] Peng C, Ma Q, David H S. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56: 633
- [9] Ruan Wei(阮 炜), Sun Fan(孙 樊). *China Metalforming Equipment & Manufacturing Technology*(锻压装备与制造技术)[J], 2009(4): 20
- [10] Wang Lingyun(汪凌云), Huang Guangsheng(黄光胜), Fan Yongge(范永革). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 594
- [11] Harris I R, Mcguiness P J. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1991, 172-174: 1273
- [12] Book D, Harris I R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 221: 187
- [13] Takamura H, Miyashita T, Kamegawa A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 804
- [14] Takanori M, Yuko K, Atsunori K *et al.* *Materials Transactions*[J], 2004, 45(2): 384
- [15] Hu L X, Wu Y, Yuan Y *et al.* *Materials Letters*[J], 2008, 62: 2984
- [16] Li Wenxian(黎文献). *Magnesium and Magnesium alloys* (镁及镁合金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 52
- [17] Sheridan R S, Sillitoe R, Zakotnik M *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324: 63
- [18] Mai Jieping(麦杰平), Li Hongwei(李红卫), Yu Dunbo(于敦波) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(6): 855

Nanocrystalline ZK60 Alloy Powders Prepared by the Hydrogenation-Desorption Treatment

Wang Xin^{1, 2, 3}, Fan Jianfeng^{1, 2, 3}, Xie Zhongzhu^{1, 2, 3}, Zhang Hua^{1, 2, 3}, Dong Hongbiao^{1, 2, 3}, Xu Bingshe^{1, 2, 3}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Shanxi Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A hydrogenation-desorption technique was applied to process as-cast ZK60 alloy, and the nanocrystallization mechanism in this process was studied. The phase and microstructure evolution of ZK60 alloy powders at different states (before hydrogenation, after hydrogenation and after desorption) were characterized by powder X-ray diffraction, optical microscopy and transmission electron microscopy. The results reveal that ZK60 powders are completely hydrogenated at 450 °C under 2 MPa for 12 h and then thoroughly dehydrogenated at 350 °C for 3 h in vacuum; meanwhile, the grain sizes of ZK60 alloy powders are refined from 150 μm to 30 nm.

Key words: HDDR; ZK60 alloy; nanocrystalline

Corresponding author: Fan Jianfeng, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: fanjianfeng77@hotmail.com