

# 含 LPSO 相 $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$ 合金的组织 and 力学性能

刘欢<sup>1</sup>, 薛烽<sup>2</sup>, 白晶<sup>2</sup>, 马爱斌<sup>1</sup>, 江静华<sup>1</sup>, 万晓峰<sup>3</sup>

(1. 河海大学, 江苏 南京 211100)

(2. 东南大学, 江苏 南京 211189)

(3. 南通大学, 江苏 南通 226019)

**摘要:** 采用 OM、SEM、TEM 和电子万能试验机研究了  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  (at%) 合金在铸态、退火、挤压和时效态的显微组织与力学性能。结果表明: 铸态合金组织由胞状  $\alpha$ -Mg 相、网状 18R LPSO 相和块状  $Mg_{24}(Y, Zn, Ni)_5$  相组成。退火后, 合金中未析出 14H LPSO 相。经挤压变形, 18R LPSO 相转变为长条状并沿挤压方向排列, 挤压态合金的抗拉强度达到 417 MPa, 显著高于铸态和退火态合金。经过 T5 和 T6 时效处理, 在合金的基体中析出大量细小的共格  $\beta$  沉淀相, 合金得到进一步强化。T5 态和 T6 态合金的抗拉强度分别为 434 和 432 MPa, 屈服强度均高于 300 MPa。

**关键词:**  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$ ; 热挤压; 时效; 长周期相; 力学性能

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1097-06

Mg-RE-Zn 合金系由于其独特的显微组织和优异的力学性能, 被认为是极具发展潜力的高性能变形镁合金材料<sup>[1-3]</sup>。在特定的成分范围内, 该合金系中会形成同时满足化学成分有序和原子堆垛有序的长周期堆垛有序 (LPSO) 相<sup>[4]</sup>。已有研究<sup>[5]</sup>表明, 可形成 LPSO 相的镁合金体系主要为 Mg-RE-Zn 系 (RE 为 Y, Dy, Ho, Er, Gd, Tb 和 Tm)。根据合金体系和制备技术的不同, LPSO 相的种类包括常见的 18R 和 14H 结构, 以及不常见的 6H、10H、15R、21R 和 24R 等结构<sup>[6-8]</sup>。此外, 当采用过渡族元素替代 Zn 时, 在部分 Mg-RE-TM (TM 为 Cu、Ni、Al 和 Co) 合金系中, 也可以形成 LPSO 结构<sup>[8-11]</sup>。

最初在采用快速凝固粉末冶金的方法制备的  $Mg_{97}Y_2Zn_1$  (at%) 合金中发现 LPSO 相对镁合金有显著的强化作用<sup>[12]</sup>。随后, 采用传统铸造和塑性变形技术 (包括热挤压、热轧制、等通道转角挤压等) 对含 LPSO 相镁合金进行了广泛研究, 结果表明含 LPSO 相的镁合金经过塑性变形后, 其性能普遍优于含其它第二相的镁合金<sup>[13,14]</sup>。此外, 由于在高温和低温下 RE 元素在 Mg 中的固溶度差别较大, 沉淀强化也是 Mg-RE 系合金中常用的强化手段<sup>[15]</sup>。当前关于 Mg-Y-Zn 合金系在塑性变形和时效热处理的研究较多, 而对于其它合金系列 (Mg-Y-Cu 或 Mg-Y-Ni 等) 的报道较少, 缺乏系统的研究。因此, 本研究通过以 Ni 替代 Mg-Y-Zn 合金中的部分 Zn 元素, 研究热挤压

和时效工艺对  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  四元合金的显微组织和力学性能的影响, 同时对合金中 LPSO 相的演化过程和强化机制进行分析, 为制备 LPSO 相增强的高性能变形镁合金提供理论基础和实验依据。

## 1 实验

以纯 Mg ( $\geq 99.50\%$ )、Mg-30Y 中间合金 (质量分数, %)、纯 Zn ( $\geq 99.90\%$ ) 和纯 Ni ( $\geq 99.90\%$ ) 为原材料制备了  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  (at%) 合金。合金熔炼在气氛保护井式坩埚炉中进行, 坩埚材料为低碳钢, 保护气氛采用流量比为 1:100 的  $SF_6+CO_2$  混合气体。熔炼时首先预热坩埚, 装入经清洁和预热的原料, 待原料熔化后升温至 720 °C, 搅拌 1~2 min 使熔体成分均匀并清除熔渣, 再次加热熔体至 750 °C, 保温静置 15 min 后降温至 720 °C 浇铸, 铸型为水冷金属 Cu 模, 内径 60 mm。合金成分采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 分析, 测得的合金成分与设计成分基本一致。铸锭经均匀化处理 (500 °C 保温 36 h, 空冷) 后在 YX32-315F 四柱液压机上热挤压, 挤压温度为 450 °C, 挤压比 9:1, 挤压后的试样在空气中自然冷却。随后, 对挤压态试样在箱式热处理炉中进行 2 种时效处理, 分别是 T5 (人工时效) 和 T6 (固溶+人工时效) 工艺。其中 T5 工艺的时效温度为 200 °C, 时效时间为 36 h。T6 工艺为先将试样在 520 °C 固溶处理 8 h, 然后在 200 °C 时效 28 h。

收稿日期: 2016-04-18

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2010392, BK20130391)

作者简介: 刘欢, 男, 1987 年生, 博士, 讲师, 河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 211100, E-mail: liuhuansu@hhu.edu.cn

T5 和 T6 时效工艺参数的选取根据时效硬化试验(曲线)中性能最佳的点所代表的温度和时间确定。

合金的显微组织通过 Olympus BHM 光学金相显微镜 (OM) 和 Sirion 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察, SEM 配备有 GENESIS 60S 型 X 射线能谱仪 (EDS), 可进行微区成分分析。金相和 SEM 试样经机械研磨和抛光后, 选用 4% (质量分数) 硝酸酒精腐蚀。采用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 Tecnai G2 透射电子显微镜 (TEM) 鉴别合金中的组成相。TEM 试样采用电子双喷和离子减薄的方法制备, 抛光液为 5% (质量分数) 高氯酸酒精溶液。合金的室温拉伸性能在 CMT-5105 型电子万能试验机上进行, 拉伸速率为 1.5 mm/min, 铸态和退火态合金的拉伸试样为片状, 挤压态和时效态合金的拉伸试样为圆棒状, 测试时拉伸轴与试样的挤压方向平行。合金强度采用抗拉强度  $\sigma_b$  和屈服强度  $\sigma_{0.2}$  表征, 塑性采用断后延伸率  $\delta$  表征。

## 2 结果

### 2.1 铸态组织

图 1a 所示为铸态  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  合金的金相照片。由图可见, 合金的显微组织由胞状的  $\alpha$ -Mg 相和网状的第二相组成, 且两相的体积分数相当。对铸态合金进行了 XRD 分析, 结果如图 1b 所示。通过对 XRD 图谱进行标定, 除了  $\alpha$ -Mg 相的衍射峰外, 还检测到  $Mg_{12}YZn$  相和少量  $Mg_{24}Y_5$  相的衍射峰。

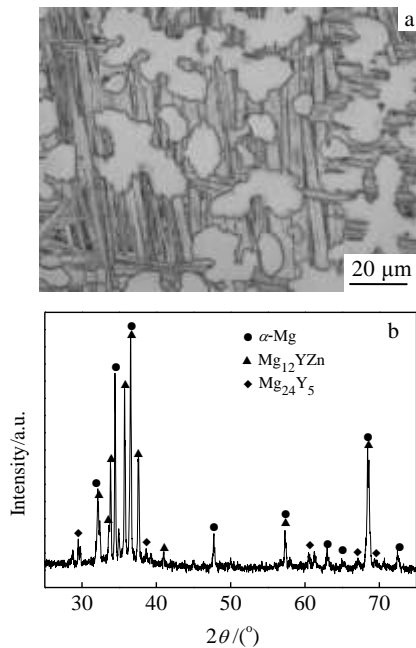


图 1 铸态合金的金相照片和 XRD 图谱

Fig.1 Optical microscope image (a) and XRD pattern (b) of as-cast alloy

图 2a 是铸态合金的 SEM 照片, 可以看出, 除了网状相 (图 2a 中 M 处所示) 外, 在网状相上还存在着少量块状相 (图 2a 中 N 处)。对网状相和块状相进行了能谱分析, 结果分别如图 2b 和 2c 所示。网状相的化学成分为  $Mg-7.35Y-2.94Zn-3.50Ni$  (at%), 其 Y:(Zn, Ni) 比值接近 1:1, 结合 XRD 分析结果可初步判定其为  $Mg_{12}YZn$  型相, 即  $Mg_{12}Y(Zn, Ni)$  相。块状相的化学成分为  $Mg-10.90Y-2.77Zn-2.06Ni$  (at%), 其中 Y 元素的原子分数显著高于 Zn、Ni 以及 Zn 和 Ni 的总和, 因此, 结合 XRD 结果可以确定块状相为  $Mg_{24}(Y, Zn, Ni)_5$  相。

在 Mg-Y-Zn 三元合金系中,  $Mg_{12}YZn$  是 LPSO 相。为了进一步表征  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  合金中  $Mg_{12}Y(Zn, Ni)$  相的结构, 对其进行了 TEM 分析。图 3 所示为  $Mg_{12}Y(Zn, Ni)$  相的 TEM 照片和相应的选区电子衍射花样 (SAED)。从 TEM 照片可以看出, 呈网状连接的  $Mg_{12}Y(Zn, Ni)$  相在高倍下呈现层片状形貌, 这与

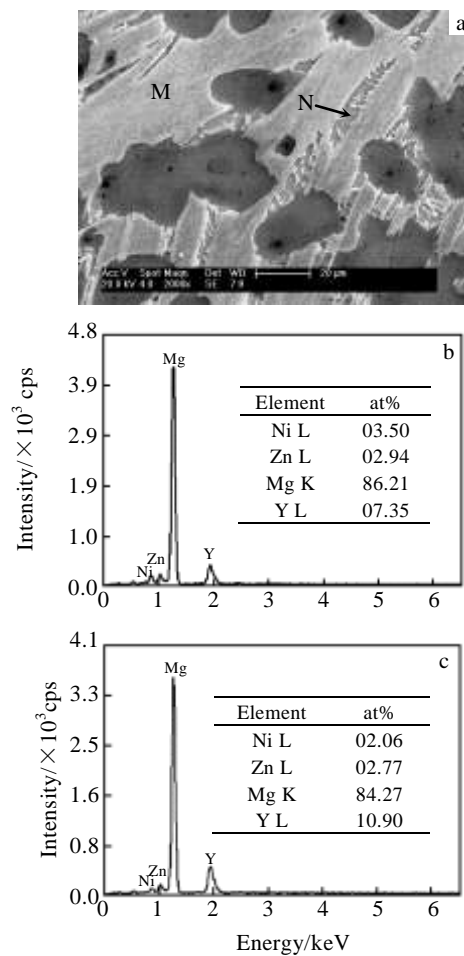


图 2 铸态合金的 SEM 照片和能谱分析结果

Fig.2 SEM image of as-cast alloy (a) and EDS analysis results of point M (b) and N (c) in Fig.2a

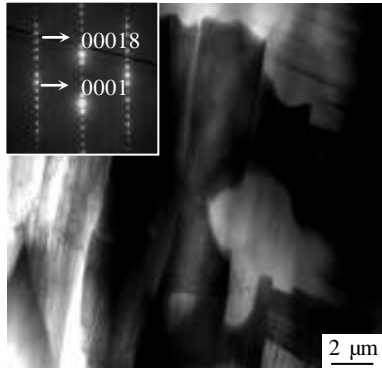


图3  $Mg_{12}Y(Zn, Ni)$  相的 TEM 照片和 SAED 花样

Fig.3 TEM image and SAED pattern (inset) of  $Mg_{12}Y(Zn, Ni)$  phase

LPSO 相的特征基本相同<sup>[6]</sup>。此外, 通过对其衍射花样 (入射电子束方向//[1120]<sub>α</sub>) 标定, 在代表 α-Mg 相的 (0001)<sub>α</sub> 和 (0002)<sub>α</sub> 衍射斑点之间存在 5 个额外的斑点, 这些斑点通常被用来证明周期数为 18 的 LPSO 相<sup>[6]</sup>。因此, 可以确定  $Mg_{12}Y(Zn, Ni)$  相是一种 LPSO 结构, 记作 18R LPSO 相。以上结果表明, 在 Mg-Y-Zn 三元合金系中加入 Ni 后, Ni 可以替代 Zn 元素进入 LPSO 相的点阵当中, 并且不会对 LPSO 相的种类产生影响, 其周期数仍然为 18。

## 2.2 退火态组织

图 4a 为铸态合金经 500 °C 均匀化处理 (退火) 后的金相组织。与退火前 (图 1a) 相比, 合金组织基本没有变化。作者之前对 Mg-Y-Zn 三元合金进行过研究, 图 4b 是铸态  $Mg_{94}Y_4Zn_2$  (at%) 合金经过退火后的金相照片 (退火工艺与本实验相同)<sup>[16]</sup>。可以看出, 经过退火处理后, Mg-Y-Zn 合金的 α-Mg 基体中析出细小的层片状相, 为 14H LPSO 相, 即退火促进了 14H LPSO 相的析出, 与文献[1,6]普遍报道的结果相同。而对于本研究中含 Ni 合金, 采用 SEM 和 TEM 对退火态合金中第二相进行了鉴别, 仍然为  $Mg_{24}(Y, Zn, Ni)_5$  相和 18R LPSO 相, 未观察到其它结构的 LPSO 相, 表明 Ni 的加入改变了合金系在退火时的组织演化, 抑制了 14H LPSO 相的形成。

## 2.3 挤压态组织

合金经过挤压后的显微组织如图 5 所示。由图可见, 挤压前呈网状的 18R LPSO 相破碎, 变为长条状沿挤压方向排列, 且 18R 条状相的长轴平行于挤压方向。此时, 18R 相的宽度为 10~20 μm, 长度为 60~80 μm, 类似于复合材料中的“短纤维”。同样, 采用 SEM 和 TEM 对挤压态合金进行了观察, 未发现 14H 相析出。

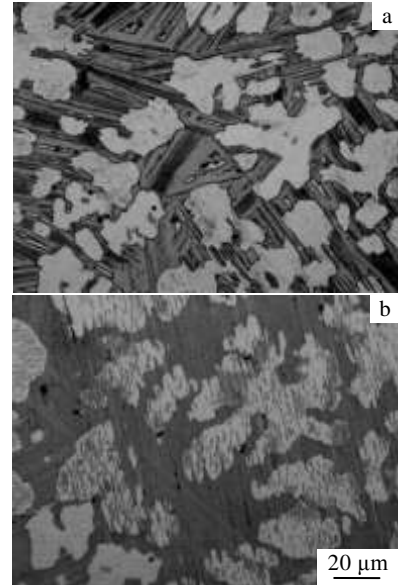


图4  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  和  $Mg_{94}Y_4Zn_2$  合金退火态金相照片

Fig.4 Optical microscope images of as-annealed  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  (a) and  $Mg_{94}Y_4Zn_2$  (b) alloys<sup>[16]</sup>

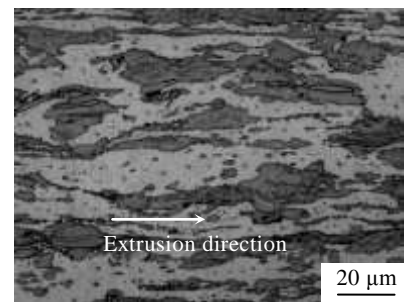


图5 挤压态合金的金相照片

Fig.5 Optical microscope image of as-extruded alloy

## 2.4 时效态组织

合金经过 T5 和 T6 时效后的金相照片如图 6 所示。时效后的组织与挤压态相比未发生明显变化, 仍由 α-Mg 相和沿挤压方向排列的 18R 条状相组成。对比 T5 和 T6 态合金的显微组织可以看出, T5 态合金中 18R 条状相的尺寸和体积分数明显高于 T6 态合金, 这是由于 T6 处理时合金在较高温度 520 °C 经历了 8 h 固溶处理, 部分 18R 相溶解于 α-Mg 基体中。

为了鉴别时效过程中是否析出沉淀相, 对 T5 和 T6 态合金进行了 TEM 分析。图 7 为 2 种合金中 α-Mg 相的 TEM 照片和相应的 [1120]<sub>α</sub> 衍射花样。从 TEM 照片可以看出, 2 种时效合金中均析出大量细小的沉淀相, 且析出相的形态基本相同, 均呈椭球状, 沿长轴方向的尺寸约为 60 nm。通过对衍射花样标定, 可以确定

T5 和 T6 态合金中析出的沉淀相类型相同。在其衍射花样中代表  $\alpha$ -Mg 的 (0001) 和 (01 $\bar{1}$ 1) 衍射斑点之间出现 3 个额外的斑点。结合文献[15], 证明时效过程中析出的沉淀相为共格沉淀  $\beta'$  相, 且其与  $\alpha$ -Mg

相的位向关系为  $(100)_{\beta'} // \{11\bar{2}0\}_{\alpha}$  和  $[001]_{\beta'} // [0001]_{\alpha}$ 。

图 8 分别显示了  $\beta'$  析出相的暗场像和高分辨 TEM 像。在图 8a 中可以看到许多弥散分布的长方形相。由于观察方向平行于  $\beta'$  析出相的长轴方向, 因此 TEM 照片中显示的是  $\beta'$  析出相垂直于长轴的截面形貌。在  $\beta'$  析出相的高分辨 TEM 照片中 (图 8b) 能够看到 3 个尺寸不同的  $\beta'$  颗粒, 其大小约分别为 15、20 和 25 nm。总体来看, 这些  $\beta'$  析出相的尺寸较均匀。

### 2.5 力学性能

图 9 所示为合金在各状态下的室温拉伸力学性能。从图中可以看出, 铸态和退火态合金的强度较差, 抗拉强度均低于 200 MPa。合金经过热挤压变形后, 强度显著增高, 抗拉强度达到 417 MPa。随着时效过程中  $\beta'$  共格沉淀相的析出, T5 态和 T6 态合金的强度进一步提升, 抗拉强度分别为 434 和 432 MPa, 且屈服强度均高于 300 MPa。然而, 各状态下  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  合金的塑性较差。虽然经过挤压变形后合金的延伸率有所增加, 但仅为 3.4%。

## 3 讨论

### 3.1 合金的显微组织

根据文献<sup>[1,6]</sup>报道, 铸态 Mg-Y-Zn 三元合金经过高温退火后, 会在  $\alpha$ -Mg 基体中析出周期数为 14 的层片

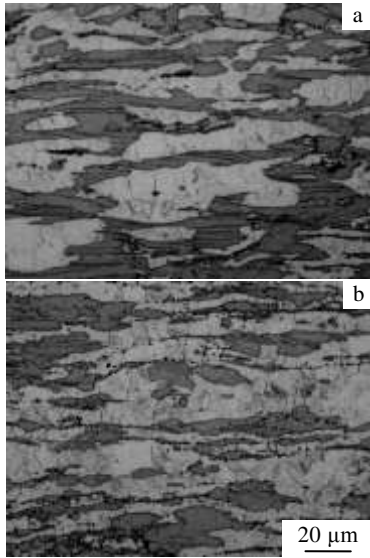


图 6 T5 和 T6 态合金的金相照片

Fig.6 Optical microscope images of T5-treated (a) and T6-treated (b) alloys

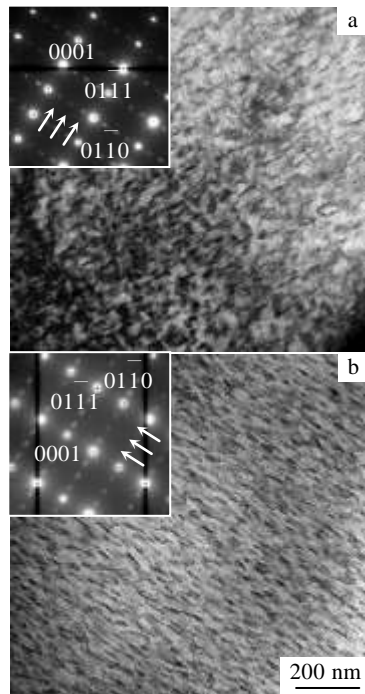


图 7 T5 和 T6 态合金的 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.7 TEM images of T5-treated (a) and T6-treated (b) alloys (insets are corresponding SAED patterns of the precipitates)

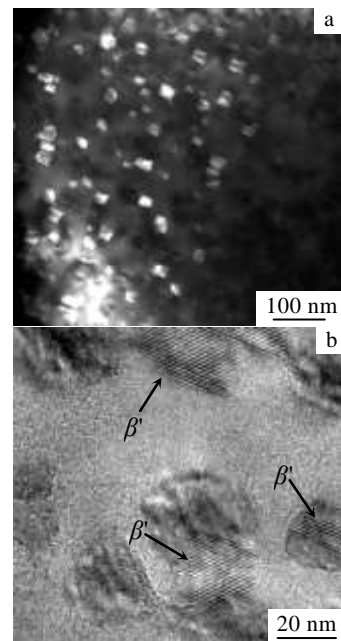


图 8 沉淀相的暗场相和高分辨相

Fig.8 Dark-field (a) and high-resolution (b) TEM images of precipitates

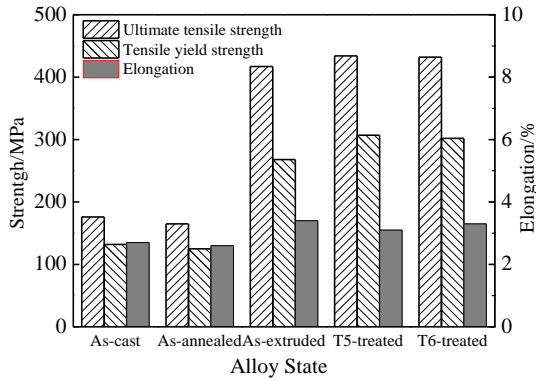


图9 合金各状态下的室温拉伸性能

Fig.9 Room temperature tensile properties of alloys in different states

状LPSO相。从本研究结果来看,采用1 at%Ni取代Mg<sub>94</sub>Y<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>合金中的部分Zn后,Mg<sub>94</sub>Y<sub>4</sub>Zn<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>合金在退火时18R相保持稳定,且未析出14H相,表明Ni的加入抑制了14H LPSO相的形成。

长周期相是一种同时满足化学成分有序和堆垛有序的结构相,其形成过程需要引入有序排列的堆垛层错以及溶质原子向堆垛层错层中的扩散<sup>[17]</sup>。Ni抑制14H相形成的原因主要包括以下两点:(1)Zn在 $\alpha$ -Mg中的溶解度最高可达6.9%(质量分数),而Ni在 $\alpha$ -Mg中溶解度几乎为0,因此当合金成分中以Ni取代Zn后, $\alpha$ -Mg固溶体内的溶质质量分数不满足14H相析出的化学成分条件;(2)Ni会提高 $\alpha$ -Mg相的层错形成能<sup>[18]</sup>,导致基体中堆垛层错的密度显著降低,减少了14H相的有效形核位置。可见,Ni加入合金后会导致14H相形成所需的化学成分有序和堆垛层错有序2个必要条件均难以满足,因此退火时14H相未在含Ni合金中析出。

### 3.2 合金的力学性能

Mg<sub>94</sub>Y<sub>4</sub>Zn<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>合金在铸态和退火态时性能较差,经过热挤压变形后,合金强度提高了150%,表明铸态组织中呈网状的18R LPSO相不能有效强化合金,而沿挤压方向排列的18R条状相则对合金有显著的强化作用。可见,18R相的形态和分布对合金的性能影响显著。

根据文献<sup>[13,14]</sup>的研究,LPSO相的强化是多种机制共同作用的结果,但主要是它自生的强化,类似于珠光体中渗碳体的强化作用。当18R相经过变形后沿挤压方向排列成纤维状,且这些18R条状相与 $\alpha$ -Mg相在基面(001)上保持着共格关系,在其它端面(100)或(110)面上也保持着一定的半共格关系,从而使18R这样粗大的长周期相对合金有很好的强化作用。

对于本研究T5和T6态合金,在保持18R相显著强化作用的同时,基体内析出了大量细小的共格沉淀,这些沉淀相可以通过弥散强化的机制强化合金。因此在18R相和 $\beta'$ 沉淀相的共同作用下,合金得到进一步强化。

然而,本研究合金的塑性较差。合金在铸态、退火、挤压、T5和T6态的延伸率分别为2.7%、2.6%、3.4%、3.1%和3.3%,除了变形后与变形前相比塑性稍有提升外,其它各状态的差别几乎可忽略不计,因此对合金在各状态下的塑性变化进行讨论意义不大。另外,根据对Mg-Y-Zn合金的研究<sup>[19]</sup>表明,18R相在强化合金的同时会削弱合金的塑性,且其体积分数越高,合金强度越高,但合金的塑性也会急剧降低。Mg<sub>94</sub>Y<sub>4</sub>Zn<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>合金的塑性较差主要是由于该合金中含有较高的合金元素含量,并且18R LPSO相的体积分数也较高的缘故。可见,本研究中的合金系离应用尚有较大差距,需要采用其它技术手段,如晶粒细化工艺、剧烈塑性变形工艺等提高合金的塑性,使其延伸率达到5%以上。

## 4 结 论

1) 铸态Mg<sub>94</sub>Y<sub>4</sub>Zn<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>合金的显微组织由胞状 $\alpha$ -Mg相、网状18R LPSO相和块状Mg<sub>24</sub>(Y, Zn, Ni)<sub>5</sub>相组成。退火后,合金中未析出14H LPSO相。

2) 挤压变形后,18R LPSO相转变为长条状并沿挤压方向排列。经过T5和T6时效处理,在合金基体中均析出大量尺寸细小的共格 $\beta'$ 沉淀相。

3) 由于长条状18R LPSO相的强化作用,挤压态合金的抗拉强度达到417 MPa,显著高于铸态合金。随着时效过程 $\beta'$ 沉淀相的析出,合金得到进一步强化。T5态和T6态合金的抗拉强度分别为434和432 MPa,屈服强度均高于300 MPa。但各状态下合金的塑性较差,延伸率仅为3%。

### 参考文献 References

- [1] Wang J F, Song P F, Gao S *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(4): 2005
- [2] Liu H, Xue F, Bai J *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(3): 570
- [3] Zhang J S, Chen C J, Cheng W L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 559: 416
- [4] Luo Z P, Zhang S Q. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2000, 19(9): 813
- [5] Kawamura Y, Yamasaki M. *Materials Transactions*[J], 2007, 48(11): 2986

- [6] Zhu Y M, Morton A J, Nie J F. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(8): 2936
- [7] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 393(1-2): 269
- [8] Mi S B, Jin Q Q. *Scripta Materialia*[J], 2013, 68(8): 635
- [9] Kawamura Y, Kasahara T, Izumi S *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(5): 453
- [10] Kishida K, Yokobayashi H, Inui H *et al. Intermetallics*[J], 2012, 31: 55
- [11] Shao X H, Yang Z Q, You J H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(26): 7221
- [12] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A *et al. Materials Transactions*[J], 2001, 42(7): 1172
- [13] Xu C, Zheng M Y, Xu S W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 528: 40
- [14] Chen B, Lin D L, Zeng X Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 440(1-2): 94
- [15] Yin D D, Wang Q D, Gao Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(5): 1696
- [16] Liu H, Xue F, Bai J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 585: 387
- [17] Abe E, Kawamura Y, Hayashi K *et al. Acta Materialia*[J], 2002, 50(15): 3845
- [18] Jin Q Q, Fang C F, Mi S B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 568: 21
- [19] Tong L B, Li X H, Zhang H J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 563: 177

## Microstructure and Mechanical Properties of $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$ Alloy with Long Period Stacking Ordered (LPSO) Phase

Liu Huan<sup>1</sup>, Xue Feng<sup>2</sup>, Bai Jing<sup>2</sup>, Ma Aibin<sup>1</sup>, Jiang Jinghua<sup>1</sup>, Wan Xiaofeng<sup>3</sup>

(1. Hohai University, Nanjing 211100, China)

(2. Southeast University, Nanjing 211189, China)

(3. Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** The microstructure and mechanical properties of  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$  alloy in as-cast, as-annealed, as-extruded and aged states were investigated by OM, SEM, TEM and electronic universal testing machine. Results show that the as-cast alloy is composed of  $\alpha$ -Mg matrix, 18R long period stacking ordered (LPSO) structure and  $Mg_{24}(Y, Zn, Ni)_5$  phase. During hot extrusion, the 18R phases become stripy and are aligned in lines along the extrusion direction. The ultimate tensile strength of as-extruded alloy reaches 417 MPa. After aging, a large number of coherent  $\beta'$  phases are precipitated in  $\alpha$ -Mg matrix, and as a result the strength of the alloy is enhanced further. The T5-treated and T6-treated alloys exhibit ultimate tensile strength of 434 and 432 MPa, respectively.

**Key words:**  $Mg_{94}Y_4Zn_1Ni_1$ ; hot extrusion; aging; long period stacking ordered phase; mechanical properties

---

Corresponding author: Liu Huan, Ph. D., Lecturer, College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, P. R. China, E-mail: liuhuansu@hhu.edu.cn