

# 快速凝固 Mg-Zr-Y-Zr 合金条带的组织和性能研究

## Microstructures and Properties of Rapidly Solidified

## Mg-Zr-Y-Zr Alloy Ribbons

刘 广, 张振忠, 陈 骞, 张 浩, 尹长浩, 张少明  
(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

LIU Guang, ZHANG Zhenzhong, CHEN Qian,  
ZHANG Hao, YIN Changhao, ZHANG Shaoming  
(College of Materials Science and Engineering,  
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**摘要:** 采用普通凝固和快速凝固技术制备 Mg-5Zr-1Y-0.6Zr 合金, 用 XRD, SEM, 显微硬度测量等分析方法研究其凝固组织和性能特征。结果表明, 普通凝固合金由  $\alpha$ -Mg 固溶体和晶界处呈不连续网状分布的三元相 F( $Mg_3Zn_6Y$ ) 准晶相和 W( $Mg_3Zn_3Y_2$ ) 相组成。快速凝固合金晶粒细化并产生非晶相, 晶间化合物全部转化为准晶 I 相。非晶相的出现及显微组织细化是造成快速凝固合金条带显微硬度提高的主要原因。快速凝固合金条带的显微硬度随冷速提高显著增大, 最大值 HV167.23 是普通凝固合金的 2.2 倍。

**关键词:** 快速凝固; Mg-Zr-Y-Zr 合金; 冷却速度; 显微组织

**中图分类号:** TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)09-0038-04

**Abstract:** The Mg-5Zr-1Y-0.6Zr alloys were prepared by conventionally solidified method and rapidly solidified method. The solidification microstructures and properties of the alloys were observed by XRD, SEM and micro-hardness measurements. The results indicate that the conventionally solidified alloy is composed of preliminary  $\alpha$ -Mg matrix and interdendritic ternary phases of F( $Mg_3Zn_6Y$ ) quasi-crystal phase and W( $Mg_3Zn_3Y_2$ ) phase in the grain boundary. The rapidly solidified alloys are composed of fine  $\alpha$ -Mg matrix phase, amorphous phase and quasicrystal F phase. The amorphous phase and ultrafine phase are the main reason to increase the micro-hardness value of the alloy ribbon. With the increase of cooling rate, the micro-hardness of the rapidly solidified alloys increase tremendously. The maximum micro-hardness value of the rapidly solidified alloy is HV167.23, which is 2.2 times the size of the conventionally solidified alloy.

**Key words:** rapid solidification; Mg-Zr-Y-Zr alloy; cooling rate; microstructure

镁合金具有高比强度、低弹性模量、阻尼性能优良、易切削加工等诸多优点, 广泛应用于现代汽车、航空航天等工业领域。Mg-Zr-Y-Zr 系合金因其室温和高温下良好的力学性能正成为高强度镁合金的研究热点<sup>[1-3]</sup>。研究发现, 合金中主要包含 W 相( $Mg_3Zn_3Y_2$ , 立方结构)、I 相( $Mg_3Zn_6Y$ , 二十面体准晶结构, 准周期有序)和 Z 相( $Mg_{12}ZnY$ , 18R 调制结构)。其中, 准晶 I 相因具有高硬度、高耐蚀性、低摩擦系数、低界面能等优异性能而格外受到关注<sup>[4-6]</sup>。Zr 与 Mg 具有良好的晶格匹配关系, 在合金凝固过程中可以作为异质核心, 通过包晶反应起到细化晶粒的作用, 且不改变相结构<sup>[7]</sup>。

目前的研究报道多为普通凝固法制备合金, 而快

速凝固工艺具有细化合金显微组织、提高元素固溶度、易于产生非平衡相等特点, 对于高强镁合金的制备更为有益<sup>[8]</sup>。本工作采用普通凝固法制备 Mg-5Zr-1Y-0.6Zr 合金, 再通过单辊快速凝固技术制备出不同冷却速度的合金条带, 分析了冷速对其相组成和显微组织特征及性能的影响。

## 1 实验过程

实验所用原材料: 镁锭(质量分数  $\geq 99.9\%$ ), 锌锭(质量分数  $\geq 99.9\%$ ), Y(熔点  $1522^\circ\text{C}$ )和 Zr(熔点  $1853^\circ\text{C}$ )熔点都较高, 分别以 Mg-30%(质量分数, 下同)Y 中间合金和 Mg-28%Zr 中间合金形式加入。在

低碳钢井式电阻炉中进行合金熔炼, 保护气氛为( $\text{CO}_2$  + 体积分数为 5% 的  $\text{SF}_6$ ) 的混合气体。熔炼温度  $700\text{ }^\circ\text{C}$  保温 20 min, 浇注温度  $680\text{ }^\circ\text{C}$ , 浇入水冷铜模制成快速凝固用的母合金(简称 CS 合金)铸锭。母合金中切割小块置于石英管中进行高频感应加热。 $700\text{ }^\circ\text{C}$  时在纯氩气压力的作用下喷射到高速旋转的铜辊表面, 通过改变铜辊转速获得不同冷却速度的合金薄带。工艺参数如下: 感应加热功率  $3\text{ kW}$ , 喷射压力  $0.10\text{ MPa}$ , 铜辊直径  $\phi 280\text{ mm}$ , 喷嘴狭缝尺寸  $1\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 。辊速  $1800\text{ r/min}$  所制薄带简称为 RS-1 合金; 辊速  $2300\text{ r/min}$  所制为 RS-2 合金; 辊速  $2800\text{ r/min}$  所制为 RS-3 合金。用标准金相制备工艺制备金相试样, 腐蚀剂为 4% 硝酸酒精。采用 ARL ADVANT XP 型 X 射线荧光光谱仪分析合金成分; D max/RB 型 X 射线衍射仪分析相组成; JSM-5900 型扫描电镜(配 Vantage DSI 型 EDS 能谱分析仪)进行微观形貌分析; HVS1000 型维氏数显硬度计测试显微硬度, 每个试样选取 10 个微区测试, 载荷  $50\text{ N}$ , 作用时间  $10\text{ s}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 合金成分及相组成分析

表 1 为通过 X 射线荧光分析所得的母合金实际成分。可见由于在熔炼过程中采用了  $\text{CO}_2 + \text{SF}_6$  气氛保护, 较好地阻止了合金元素的氧化和燃烧。图 1 为母合金和合金条带的 XRD 测试结果。由图 1 可见, 母合金的相组成为  $\alpha\text{Mg}$  固溶体基体, W 相( $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ ) 和 I 相( $\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}$ ) 结构。在合金凝固过程中, 合金元素 Zr 和 Mg 的晶体结构相同, 都为密排六方晶体, 晶格常数接近, 二者具有良好的晶格匹配关系,  $\alpha\text{Zr}$  可以作为异质核心促进  $\alpha\text{Mg}$  形核, 首先析出  $\alpha\text{Mg}$  相。因溶质分凝作用, Zn 和 Y 原子会向 Mg 熔体中扩散造成浓度起伏, 当 Zn、Y 含量在枝晶生长前沿被富集到一定程度时, 有些局部的原子比达到相应比例将生成 W 相, 而  $\text{Zn}/\text{Y} \approx 6$  的局部将生成 I 相<sup>[9]</sup>。

表 1 母合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of CS alloy (mass fraction/%)

Zn	Y	Zr	Mg
4.82	0.79	0.58	Balance

快速凝固合金条带中有  $\alpha\text{Mg}$  和 I 相, 图 1 中  $6^\circ < \theta < 12^\circ$  衍射峰的位置和强度具有非晶相典型的宽化衍射峰, 说明合金有一部分达到其临界冷却速度, 导致非

晶相的形成。 $\alpha\text{Mg}$  的衍射峰都显示出一定程度的右移, 这表明溶质截流作用促使合金形成过饱和的  $\alpha\text{Mg}$  固溶体。

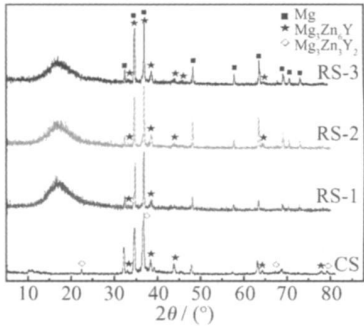


图 1 母合金和不同冷却速度下合金条带的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of master alloy and RS ribbons in different cooling rates

表 2 为利用 X 射线衍射定量分析原理, 采用直接对比法计算的各组成相的相对含量。可见随冷速的提高, I 相、非晶相含量逐渐增大。在快速凝固条件下  $\alpha\text{Mg}$  晶体生长速度很快, 固液界面前沿溶质原子的扩散和迁移受到阻碍, 由于溶质截流的原因, Y、Zn 将更加均匀地固溶到  $\alpha\text{Mg}$  中, 合金中 Zn/Y 含量有利于 I 相的生成, 因此快速凝固合金薄带中不再出现 W 相。提高冷速加快液态合金的冷却, 固液界面向前推进速度较快, 合金元素来不及扩散, 即被熔体包围或溶入合金基体, 从而降低了合金元素在晶界处的富集, 减小了偏析, 同时非晶相的形成消耗了一定 Zn、Y 元素, 合金条带中 I 相的含量都小于母合金中的 I 相含量。

表 2 母合金和不同冷却速度下合金条带的相含量 (体积分数/%)

Table 2 Phase contents of master alloy and RS ribbons in different cooling rates (volume fraction/%)

Alloy	$\alpha\text{Mg}$	W-phase	I phase	Amorphous phase
CS	96.15	1.22	2.63	—
RS 1	85.68	—	1.97	12.35
RS 2	82.80	—	2.12	15.08
RS 3	77.79	—	2.36	19.85

2.2 显微组织特征分析

图 2 为母合金的金相显微组织, 由灰色的粗大  $\alpha\text{Mg}$  固溶体基体和晶间不连续网状分布的黑色化合物相组成。由 XRD 分析已知是 W 相和 I 相。采用截线法测定合金的晶粒平均尺寸为  $62\mu\text{m}$ 。合金的凝固过程如下: 高温时合金首先在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  附近析出  $\alpha\text{Mg}$  固溶

体; 固-液界面前沿 Zn, Y 含量不断增多, 由于溶质再分配, 剩余液相在 520℃附近发生共晶反应  $L \rightarrow \alpha \text{Mg} + \text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2 + \text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}$ , 最后凝固形成  $\alpha \text{Mg}$  相+ W 相+ I 相共晶组织。

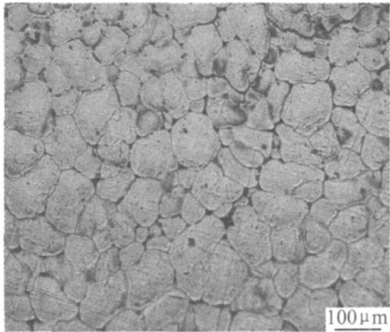


图 2 母合金试样的金相组织  
Fig. 2 Microstructure of master alloy

图 3 所示为不同冷速的合金条带的 SEM 图。由图 3 可见, 快速凝固使得合金成分均匀、晶粒明显细化, 晶粒尺寸见表 3。图 3a 中, I 相以枝晶方式生长, 宽度约为 0.1 μm, 并有极少量的颗粒, 分析可能为枝晶断裂产生, 也可能是在凝固过程中成分富集造成的枝晶重熔而产生, 并发现有少量非晶块存在。图 3b 可见 I 相的枝晶生长在更高的冷速下被明显抑制, 产生更多的颗粒, 并且块状非晶相占的比例提高。而在更高冷却速度的图 3c 中, I 相的枝晶生长被极大地抑制, 产生大量细小的颗粒, 只有较少的枝晶可以连续生长, 非晶块体的界面也更加清晰。

图 4 为 RS-1 的 EDS 能谱分析。由图 4a 可知, RS-1 中明亮部分为 MgZrY 合金相, 成分分析为 I 相。由图 4b 可知, RS-1 中黑色部分为含 Zr 的  $\alpha \text{Mg}$  基体, 与前述 XRD 分析结果相符。

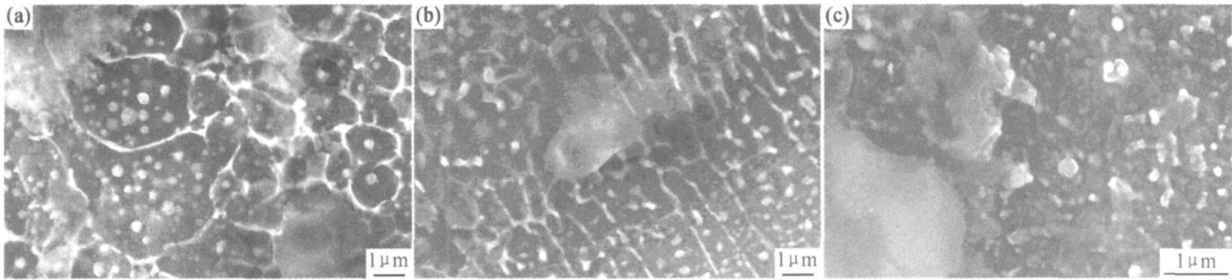


图 3 不同冷却速度下合金条带的显微组织 (a) RS-1; (b) RS-2; (c) RS-3  
Fig. 3 SEM microstructures of RS ribbons prepared in different cooling rates (a) RS-1; (b) RS-2; (c) RS-3

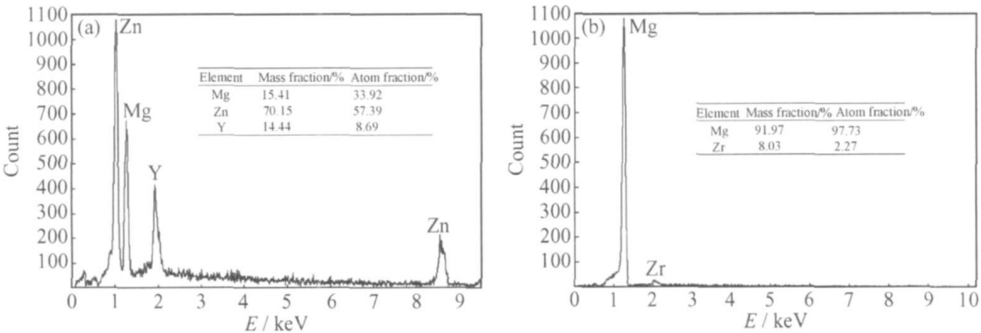


图 4 RS-1 合金条带的 EDS 能谱分析 (a) 明亮部分; (b) 黑色部分  
Fig. 4 EDS spectra of RS-1 ribbon (a) bright part; (b) black part

2.3 冷却速度对合金性能的影响

2.3.1 合金条带的冷却速度

临界冷却速度是表征合金非晶形成的一个重要参数。非晶合金都有一个确定的临界冷却速度, 若实际的冷却速度大于临界冷却速度, 就能获得非晶态合金。镁合金的临界冷却速度约在  $10^6 \text{ K/s}$ , 单辊快速凝固技术是能够满足要求的<sup>[10, 11]</sup>。不考虑热辐射和热对流,

单辊快速凝固合金的传热可以简化为热传导过程。本工作所制不同冷却速度下合金条带厚度小于 100 μm, 宽度和长度与厚度相比, 可以看成无限大, 冷却铜辊的宽度和直径也可以看成无限大, 因此合金条带的热传输可以用一维傅立叶热传导方程描述。

合金条带的温度场为<sup>[12]</sup>

$$T = 503.06 - 468.94e^{-\frac{53.178x}{\sqrt{t}}} \quad (1)$$

式中： $t$  为凝固时间， $x$  为条带厚度。因此条带自由侧的冷却速度为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 468.94 \times \frac{53.178x}{2t^{\frac{3}{2}}} \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(53.178x)^2}{t}} \quad (2)$$

式中，液态镁薄带的凝固时间根据凝固理论的平方根定律计算：

$$t = \frac{x^2}{k^2} \quad (3)$$

式中： $k$  为凝固常数。根据文献[12]， $k=0.0121\text{m/s}$ 。将式(3)代入式(2)，整理可得冷却速度和条带厚度的关系：

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0.016475x^{-2} \quad (4)$$

由式(4)可知冷却速度与合金条带厚度的平方成反比，函数曲线见图5。将各单辊合金条带的厚度值代入式(4)，得出其冷却速度见表3，可见均满足形成非晶合金的临界冷却速度条件。

2.3.2 冷却速度对条带显微硬度的影响

合金的强度通常随硬度的增加而提高，因此把硬度作为评定镁合金强度指标的重要参考依据<sup>[8]</sup>。表3是母合金及不同冷却速度合金条带的显微硬度值。母合金的显微硬度为HV73.62，而合金条带的硬度为HV136.30~HV167.23，是母合金的1.8~2.2倍，合金硬度通过急冷快速凝固显著增大。比较母合金和单辊条带的显微组织及其与显微硬度的关系可以发现，显微硬度的提高与晶粒细化程度是一致的。根据Hall-Petch公式，晶粒越细小，合金强度越高。金属的塑性变形通过位错的滑移来实现，晶界处由于原子排

列杂乱无章，一些杂质也容易在晶界偏聚，位错运动时，通过晶界会消耗一部分能量，晶粒的细化增加了单位体积内的晶界数量，从而增加了所消耗的能量，导致了合金硬度的提高。

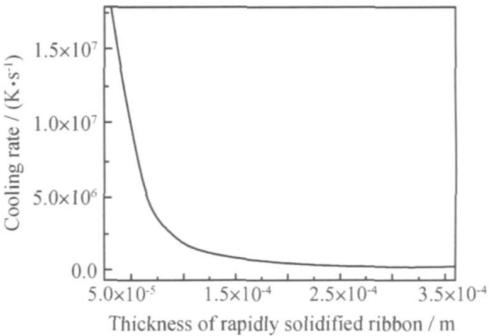


图5 冷却速度与合金条带厚度的关系  
Fig.5 The curve of cooling rate versus thickness of RS ribbons

随着铜辊转速的提高，液固转变的冷却速度增大，在单位面积辊面上所携带的熔体减少，急冷效果更好。部分液态金属的弛豫时间迅速增大，在凝固前不能达到平衡态而形成非晶相，且随冷却速度的提高而加大。非晶相分布在 $\alpha\text{-Mg}$ 相中，两者构成条带的基体。细化的准晶I相弥散于基体中，起到增强力学性能的作用。非晶相的出现及显微组织超细化是造成快速凝固合金条带硬度极大提高的主要原因。辊速2800r/min的合金条带RS-3的冷却速度值为 $6.59 \times 10^6\text{K/s}$ ，其显微硬度值达到HV167.23，是母合金的2.2倍。

表3 冷却速度对母合金与合金条带性能的影响

Table 3 The influence of cooling rate on the properties of master alloy and RS ribbons

Alloy	Rolling speed/(r·min <sup>-1</sup> )	Cooling rate/(K·s <sup>-1</sup> )	Ribbon thickness/ $\mu\text{m}$	Grain size/ $\mu\text{m}$	Micro hardness(HV)
CS	—	—	—	62	73.62
RS1	1800	$2.28 \times 10^6$	85	6	136.30
RS2	2300	$3.90 \times 10^6$	65	3	151.76
RS3	2800	$6.59 \times 10^6$	50	2	167.23

3 结论

(1) 普通凝固法制备的Mg5Zr1Y-0.6Zr合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体和晶界处不连续网状分布的I相和W相组成。快速凝固使合金晶粒明显细化，晶间化合物全部转化为准晶I相。部分液态合金达到其临界冷却速度并产生非晶相，且随冷速的提高而增大。

(2) 根据热传导理论，采用一维傅立叶热传导方程计算了合金条带的冷却速度。数学推算得出合金条带的冷却速度与条带厚度间的函数关系式。证明了本工

作中合金条带的冷却速度均大于镁合金的临界冷却速度，具备产生非晶相的条件。

(3) 快速凝固合金条带的维氏显微硬度值均远大于其母合金，且随着冷速的提高而增大。合金条带的硬度值是母合金的1.8~2.2倍，非晶相的出现及显微组织超细化是合金硬度提高的主要原因。随冷速的提高，合金条带厚度从85 $\mu\text{m}$ 减小到50 $\mu\text{m}$ 。辊速2800r/min的合金条带冷却速度值为 $6.59 \times 10^6\text{K/s}$ ，其显微硬度值达到HV167.23。

组合形成新物质,而这一反应过程是在半固态下进行,有利于制备出掺杂均匀的超细前驱体。

(2) 反应体系 pH、掺杂量、热分解温度和时间对 ATO 的导电性能有重要影响。本实验中,球磨反应体系 pH 为 8.5 左右、掺杂量为 10% 的前驱体在 600℃ 下热分解 2h 后再于 900℃ 下恒温 2h,得到了浅蓝色的纳米 ATO 粉体,其压片电阻率为  $1.2\Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 参考文献

- [1] 沈茹娟,贾殿赠,梁凯,等. 纳米氧化锌的固相合成及其气敏特性[J]. 无机化学学报, 2000, 16(6): 906– 909.
- [2] 贾殿赠,曹亚丽,刘浪,等. 氢氧化钴纳米棒的室温固相化学合成及其表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 535– 537.
- [3] 姜伟,王英会,杨毅,等. 低热固相反应法制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米粉体研究[J]. 中国粉体技术, 2006, (6): 1– 4.
- [4] MARCEL M, HEGDE M S, ROUGIER A, et al. Electrochemical properties of antimony tin oxide(ATO) thin films synthesized by pulsed laser deposition[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 2097– 2104.
- [5] SANTOS-PENA J, BROUSSE T. Antimony doping effecting on the electrochemical behavior of  $\text{SnO}_2$  thin film electrodes[J]. J Power Sources, 2001, 97: 232– 236.
- [6] 胡万丽. ATO 抗静电纳米材料及其在织物上的应用[J]. 国外丝绸, 2007, (1): 27– 29.
- [7] SUN K, BROWNING N D. Correlated atomic resolution micro-

copy and spectroscopy studies of  $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$  nanophase catalysts[J]. J Catalysis, 2002, 205: 266– 269.

- [8] 李雄平,吴介达,韩传有. 掺锑二氧化锡(ATO)导电粉体的制备与表征[J]. 化学世界, 2006, (4): 196– 198.
- [9] 江名喜,杨天足,楚广,等. 水热法合成纳米 ATO 粉末的研究[J]. 湖南科技大学学报, 2005, 20(3): 71– 74.
- [10] GOEBBERT C, AEGERTER M A, BURGARD D, et al. Ultrafiltration conducting membranes and coating from redispersable, nanoscaled crystalline  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  particles[J]. J Mater Chem, 1999, 9: 253– 258.
- [11] KURZ A, BRAKECHA K, PUETZ J, et al. Strategies for novel transparent conducting soft gel oxide coatings[J]. Thin Solid Films, 2006, 502: 212– 218.
- [12] 秦长勇,罗美芳,古宏晨,等. 制备工艺对 ATO 超细粉体导电性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(3): 261– 264.
- [13] 李青山,张金朝,宋鹏,等. 锑掺杂浓度对二氧化锡微粉的影响[J]. 无机材料学报, 2002, 17(6): 1283– 1288.

收稿日期: 2008-10-07; 修订日期: 2009-07-28

作者简介: 王朝华(1978—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料, 联系地址: 成都市一环路南一段 24 号四川大学材料科学与工程学院(610064), E-mail: wch12006@163.com

通讯作者: 朱达川, 男, 博士, 教授, 主要从事金属材料和纳米材料的研究, 联系地址: 成都市一环路南一段 24 号四川大学材料科学与工程学院(610064), E-mail: zdc89@163.com

(上接第 41 页)

#### 参考文献

- [1] 朱世杰,杨卿,白小波,等. 亚快速凝固  $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{13}\text{Y}(\sim\text{Zr})$  合金的组织演化及凝固动力学[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(7): 1157– 1162.
- [2] BAE D H, KIM Y, KIM I J. Thermally stable quasicrystalline phase in a superplastic  $\text{Mg-Zr-Y-Zr}$  alloy[J]. Materials Letters, 2006, 60: 2190– 2193.
- [3] ZHAO Dong shan, TANG Ya li, LUO Zhi ping. The face centered icosahedral quasicrystalline phase in  $\text{Mg-Zr-Y-Zr}$  alloys[J]. Materials Letters, 1995, 23: 277– 281.
- [4] ZHANG Ying-bo, YU Si rong, SONG Yu-lai, et al. Microstructures and mechanical properties of quasicrystal reinforced Mg matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 575– 579.
- [5] 徐春杰,郭学锋,郑水云,等. 往复挤压高韧  $\text{Mg-Zr-Y}$  合金[J]. 材料工程, 2007, (7): 16– 20.
- [6] SINGH ALOK, NAKAMURA M, WATANABE M, et al. Quasicrystal strengthened  $\text{Mg-Zr-Y}$  alloys by extrusion[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 417– 422.
- [7] SMITH W F. Structure and Properties of Engineering Alloys[M]. New York: McGraw-Hill, 1993.

[8] 陈振华. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

- [9] XU D K, TANG W N, LIU L. Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as cast  $\text{Mg-Zr-Y-Zr}$  alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432: 129– 134.
- [10] TAKAYAMA S. Amorphous structures and their formation and stability[J]. Journal of Materials Science, 1976, 11: 164– 185.
- [11] 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [12] WANG Xiao-jun, CHEN Xue-ding, XIA Tian-dong, et al. Influencing factors and estimation of the cooling rate within an amorphous ribbon[J]. Intermetallics, 2004, 12: 1233– 1237.

基金项目: 国家自然科学基金(10502025); 江苏省高校自然科学基金(05KJB1300421); 南京工业大学引进人才科研启动基金项目(51303021)

收稿日期: 2008-12-25; 修订日期: 2009-08-11

作者简介: 刘广(1977—), 男, 博士研究生, 主要从事新型合金材料, 凝固技术研究, 联系地址: 江苏南京市新模范马路 5 号南京工业大学材料学院(210009), E-mail: liuguangngd@gmail.com

通讯作者: 张振忠(1964—), 副教授, 研究方向为金属纳米与非晶材料, 凝固技术与新型材料, 联系地址: 江苏南京市新模范马路 5 号南京工业大学材料学院(210009), E-mail: njutzhangzz@126.com