

放电等离子体烧结制备 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒增强 $Mg-9Al-1Zn$ 复合材料组织与力学性能

李仲杰¹, 余晖², 范少达², 蔡学成³, 彭秋明³, 杨明绪^{2, 4}, 于化顺^{*1}

(1. 山东大学 材料科学与工程学院 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061; 2. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130; 3. 燕山大学 材料科学与工程学院 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004; 4. 河北工业大学 天津市材料层状复合与界面控制技术重点实验室, 天津 300130)

摘要: 采用高能球磨法和放电等离子体烧结 (SPS) 技术, 以包含 100% 长周期堆垛有序结构 (LPSO) 相 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 镁合金为原料, 通过将其球磨成纳米晶颗粒后与 $Mg-9Al-1Zn$ (AZ91) 镁合金雾化颗粒进行机械混合, 并在 350℃ 烧结温度下成功制备出不同质量分数 (0~30wt%) 的 LPSO 相 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒增强 AZ91 复合材料 ($Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$)。采用光学显微镜 (OM)、SEM 及 TEM 对 $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ 复合材料的微观组织结构进行表征; 采用 XRD 分析其固溶处理前后的相转变; 与此同时对复合材料进行显微硬度与压缩试验, 综合研究其微观组织与力学性能的关系。相关结果表明, $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒经 3 h 高能球磨后颗粒尺寸显著减小, 硬度随晶粒细化而提升。 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 增强颗粒主要分布在 AZ91 基体颗粒边界处, 随着 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 质量分数的增加, 增强相颗粒有相互结合成连续网格状趋势。增强颗粒与基体界面处未见明显过渡层, 基体界面处的 β 相经 400℃ × 24 h 固溶处理后进入基体, 部分增强颗粒亦转变为 Mg 相。本实验条件下制备的最佳性能的 20wt% $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ 复合材料经固溶处理后的室温屈服强度从 200 MPa 转变为 230 MPa, 屈服强度均较未添加 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 的 AZ91 镁合金有较大的提高。

关键词: 长周期堆垛结构; 高能球磨; 放电等离子体烧结; 镁基复合材料; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)09-2512-09

Microstructural evolution and mechanical properties of $Mg_{85}Zn_6Y_9$ powder reinforced $Mg-9Al-1Zn$ composites prepared by spark plasma sintering

LI Zhongjie¹, YU Hui², FAN Shaoda², CAI Xuecheng³, PENG Qiuming³,
YANG Mingxu^{2, 4}, YU Huashun^{*1}

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 3. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 4. Tianjin Key Laboratory of Materials Laminating Fabrication and Interfacial Controlling Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The composition of as-cast $Mg_{85}Zn_6Y_9$ alloy with almost 100% long period stacking ordered structure (LPSO) phase was milled into nanocrystalline powder by the high energy ball milling, then was mechanical blended

收稿日期: 2017-09-18; 录用日期: 2017-12-25; 网络出版时间: 2018-01-04 17:33

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171228.004>

基金项目: 国家自然科学基金 (51701060); 国家外专局高端外国专家项目 (GDW20171300102); 河北省教育厅基金 (QN2015035); 河北省自然科学基金 (E2016202130); 河北工业大学优秀青年科技创新基金 (2015002); 燕山大学亚稳材料国家重点实验室开放基金 (201609)

通讯作者: 于化顺, 博士, 教授, 研究方向为金属基复合材料 E-mail: yuhuashun2002@aliyun.com

引用格式: 李仲杰, 余晖, 范少达, 等. 放电等离子体烧结制备 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒增强 $Mg-9Al-1Zn$ 复合材料组织与力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2512-2520.

LI Zhongjie, YU Hui, FAN Shaoda, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of $Mg_{85}Zn_6Y_9$ powder reinforced $Mg-9Al-1Zn$ composites prepared by spark plasma sintering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2512-2520 (in Chinese).

with atomized Mg-9Al-1Zn(AZ91) powder. The $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composites with the mass fraction of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder from 0wt% to 30wt% were prepared by spark plasma sintering (SPS) at 350℃. The microstructure of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composites was characterized with optical microscope (OM), SEM and TEM; XRD was used to analyze phase transition of the composite before and after solid solution treatment; microhardness and compression test were also carried out to study the mechanical properties of the composites. The results show that the $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder's grain size decreases and the microhardness of the $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder increases obviously after 3 h high energy ball milling. In addition, the $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder is mainly distributed at the boundaries of the AZ91 matrix powder. With more addition of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder, the $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powders likely combine with each other to form a continuous grid. Moreover, there is no obvious transition layer at the interface between $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder and matrix. After solid solution treatment at 400℃ for 24 h, β phase is dissolved into the matrix and LPSO phase is disappeared gradually. The compressive yield strength at room temperature of the prepared 20wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composite with best performance changes from 200 MPa to 230 MPa, which the yield strength is significantly enhanced compared with AZ91 without $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder addition.

Keywords: long period stacking ordered structure; high energy ball milling; spark plasma sintering; magnesium matrix composites; microstructure; mechanical properties

长周期堆垛有序结构(LPSO)因其具有高硬度^[1]、高弹性模量^[2]、高的热稳定性^[3-5]以及与镁基体界面共格良好^[6]等特点,近年来受到了科研工作者的广泛关注。但该结构仅能存在于 Mg-TM-RE 体系中, Mg-9Al-1Zn(AZ91) 作为典型的商用镁合金代表,具有良好的铸造性能和力学性能^[7],但并未发现可通过原位自生的方法在其中生成 LPSO 相的相关报道,如果采用一种新方法向 AZ91 镁合金中引入 LPSO 结构,可充分利用 LPSO 相优异的特性进一步提高 AZ91 镁合金的相关性能,进一步拓展其应用,与此同时还能解决 LPSO 相与时效析出相竞争析出的难题。

众所周知,细化晶粒可在提高材料强度的同时提高材料的塑性。通过高能球磨法,可使颗粒的晶粒在短时间内细化至亚微米甚至纳米级,从而提升增强颗粒的性能^[8]。同时,放电等离子烧结技术(SPS)作为近年来新兴的一种复合材料烧结方法,通过对模具及颗粒施加强脉冲电流,激活颗粒表面,击穿间隙来实现连接,与传统热压烧结相比,具有烧结效率高、烧结温度低等特点,使用该技术制备复合材料,可在实现复合材料致密成型的同时最大程度减少增强颗粒纳米晶粒的长大^[9-10]。

本研究采用高能球磨和 SPS 的方法制备纳米晶粒尺度含 LPSO 相的 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒增强 AZ91 镁基复合材料,将球磨 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒过筛后与雾化 AZ91 粉末进行比例混合,继而采用 SPS 法制备出高致密度 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料。此外,对制备出的复合材料进行固溶处理,并对其显微

组织结构及固溶处理前后相转变进行系统分析,研究其力学性能与增强相比比例及固溶处理之间的关系。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

实验使用唐山威豪镁粉有限公司生产的 Mg-9Al-1Zn(AZ91) 雾化合金粉(150~270 μm),具体成分如图 1 和表 1 所示),所用增强颗粒原料为市售 Mg 锭(纯度为 99.9%)、 Mg-Y 中间合金(纯度为 99.9%)及 Zn 锭(纯度为 99.9%)。

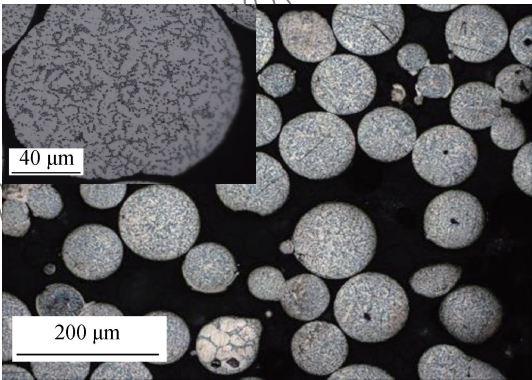


图 1 雾化 Mg-9Al-1Zn(AZ91) 粉末金相图
Fig. 1 Optical microscope images of atomized Mg-9Al-1Zn (AZ91) powder

表 1 AZ91 镁合金化学成分表(质量分数)

Table 1 Chemical composition of AZ91 alloy

(mass fraction)							wt%
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe
Balance	8.9	0.6	0.2	0.03	0.011	0.002	0.004

1.2 复合材料制备过程

采用带有气氛保护设备的井式电阻炉按照 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ (at%) 成分进行熔炼, 熔炼结束后将合金液浇注于不锈钢模具中并将其空冷至室温。将中间合金铸锭用铣床破碎后在手套箱中按照球料比 10 : 1 的比例装入球磨罐中并密封, 在型号为 SPEX 8000M 的高能球磨机中球磨 3 h 后筛分, 取粒径小于 $75\ \mu m$ 的 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒作为本实验用增强颗粒原料。

将 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 粉末与 AZ91 雾化粉末按不同配比称量后在气氛保护下机械混合 1 h, 将混合后颗粒在手套箱中装填入 $\Phi 10\ mm$ 的碳化钨材质模具中, 在 SPS-3.20MK-IV 设备中进行烧结, 其中真空度小于 $10^{-2}\ Pa$, 烧结温度为 $350^\circ C$, 升温速率为 $100^\circ C/min$, 压力为 $150\ MPa$, 保温时间为 3 min。此外, 参考 AZ91 镁合金固溶处理参数, 对 SPS 制备的复合材料样品进行 $400^\circ C$ 固溶处理 24 h, 热处理过程在手套箱中进行。

1.3 分析方法

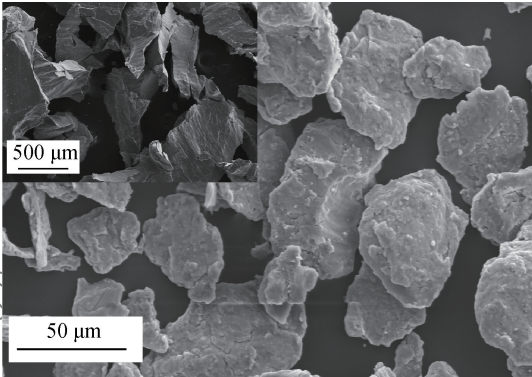
采用光学显微镜 (OM, ZEISS Axiovert200 MAT)、FESEM (HITACHI S-4800) 及 EDS 分析复合材料的微观组织、析出相形貌、界面处反应及相应微区成分。采用 XRD (Siemens D500) 对固溶处理前后的复合材料进行相鉴定分析。采用 TEM (Phillips Tecnai F20) 对复合材料的结构进行分析, 采用高精度数显固体密度计 (XF-T20SD), 基于阿基米德排水法, 对烧结出的复合材料进行密度测量。与此同时, 采用万能试验机对复合材料进行室温压缩性能分析, 压缩试样为标准 $\Phi 8\ mm \times 12\ mm$ 圆柱体; 将球磨后颗粒冷压成块后在显微硬度计 (HTV-PHS30) 上进行硬度测量分析。

2 结果与讨论

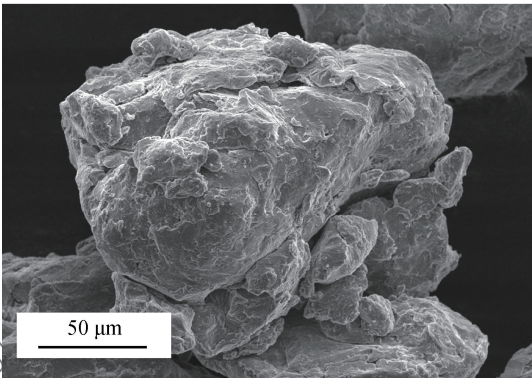
2.1 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 增强颗粒形貌

图 2 为高能球磨 3 h 前后 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒的 SEM 图像。可见, 颗粒经高能球磨后由于在磨球与球磨罐壁的剧烈撞击作用下发生了塑性变形, 形貌变为片层状, 颗粒尺寸也由初始的 $0.6 \sim 1.0\ mm$ 急剧减少至约 $50\ \mu m$, 相应显微硬度值 (HV) 也从最初铸态的 102 增加到 187。

图 3 为铸态 LPSO 中间合金经高能球磨前后的 XRD 图谱。可知, 铸态组织与球磨后 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 的相均由 $Mg_{12}ZnY$ 相 (LPSO) 和 Mg 相构成。但



(a) 3 h ball-milled $Mg_{85}Zn_6Y_9$ and original chipser



(b) Cold welding in 5 h ball-milled $Mg_{85}Zn_6Y_9$ powder

图 2 不同球磨时间对应的含长周期堆垛有序结构 (LPSO) $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of long period stacking ordered (LPSO) $Mg_{85}Zn_6Y_9$ powder with different high energy ball milling time

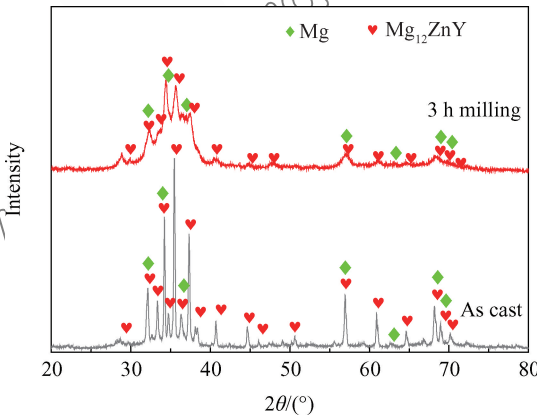


图 3 高能球磨与铸态 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of high energy ball milling and as-cast $Mg_{85}Zn_6Y_9$ powder

是, LPSO 相衍射峰强度有明显降低, Mg 基体相衍射峰则有一定程度上升, 造成该现象的原因可能是在球磨过程中构成 LPSO 相的主合金元素 Zn 或 Y 会部分固溶进基体 Mg 中, 类似的高能球磨对镁合金的合金元素固溶作用在其他文献中也有报

道^[11], 另外值得注意的是, 经高能球磨处理后 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒的 XRD 衍射峰发生了明显宽化, 这主要是由高能球磨过程中发生的晶粒细化所引起^[12]。

这些进一步说明在 高能球磨过程中, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 初始颗粒得到了有效破碎和晶粒细化。目前普遍认可的球磨过程纳米晶形成机制为由于颗粒球磨过程中易发生塑性变形, 使初始内部缺陷较少的颗粒晶粒内部产生大量诸如位错、空位等缺陷, 在磨球反复撞击下, 位错通过运动、塞积及缠结使原先形成的缺陷逐渐转变为位错胞, 进而转变成亚晶界和大角度晶界, 使原先粗大的晶粒分解为细小的晶粒, 从而细化晶粒, 但当晶粒细化到一定程度后, 位错的移动会偏向于滑移至晶界处以降低晶粒内能, 因此导致球磨细化作用不再像初始阶段明显^[13-14]。此外延长颗粒球磨时间会加剧颗粒在冲击作用下的冷焊现象(如图 2(b)所示), 增加内部缺陷, 降低颗粒性能。因此本文选择 3 h 作为 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒的球磨时间参数。

2.2 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料的微观组织

图 4 为含不同 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 质量分数的

$\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料的 SEM 图像。不难发现, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒由于其粒径较小, 故在 SPS 烧结时的压力作用下易分布于基体 AZ91 颗粒边缘处, 在质量分数较低时($<20\text{wt}\%$), 颗粒未见明显团聚, 整体较为均匀的分布在基体中, 但随着质量分数的增加, 颗粒则发生明显团聚且颗粒间会相互连接, 此时可将相互连接的 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒看成三维网络结构, 已有报道证明类似三维网络结构对于材料的弯曲强度及耐磨性能都有极大的促进作用^[15-16]。此外, 当 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒含量较低时, 复合材料的显微缺陷也较少, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒之间及其与基体之间的结合性良好, 但当 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒含量升高时, 颗粒之间形成团聚, 相界面处结合较好, 但增强相颗粒间存在着较明显缺陷, 这对于复合材料的性能有直接影响。

图 5 为经 SPS 烧结后的 AZ91 和 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料固溶前后的 XRD 图谱。可知, 经 SPS 烧结后, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料主要相组成为 LPSO 相、Mg 相和 β 相, 这与原材料保持一致。但是, 经过固溶处理后, 由于形成 LPSO 相和 β 相的合金元素的再次固溶, 使原来的 LPSO 相和

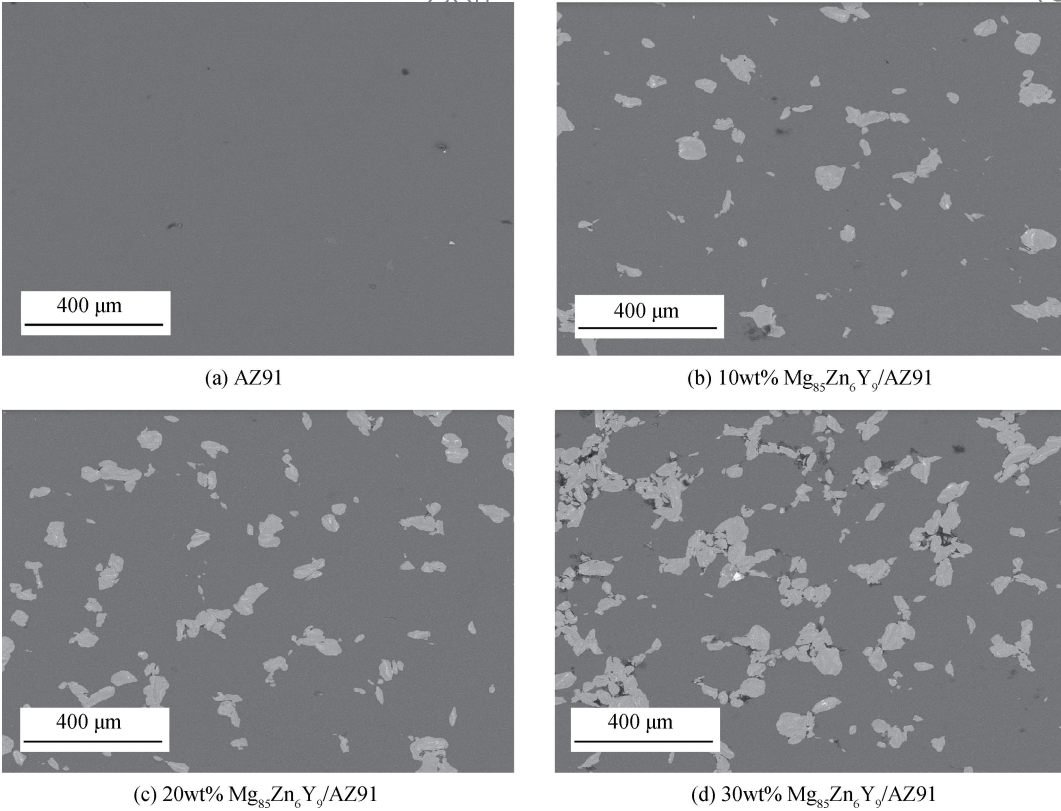


图 4 不同质量分数 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 的 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composites with different mass fraction of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder

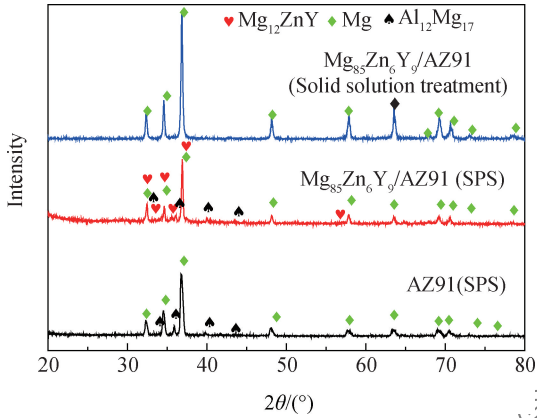


图 5 放电等离子体烧结(SPS)后的 AZ91 和固溶处理前后 Mg₈₅Zn₆Y₉/AZ91 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of spark plasma sintered (SPS) AZ91 alloy and Mg₈₅Zn₆Y₉/AZ91 composites before and after solid solution treatment

β 相峰消失，复合材料变为单一的 Mg 基体相。

图 6 为经 SPS 烧结前后 Mg₈₅Zn₆Y₉/AZ91 复合材料中 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒的 TEM 图像。可知，经过高能球磨后 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒的晶粒尺寸细化效果明显，经 SPS 烧结后 LPSO 相从 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒中的 Mg 固溶体晶粒中析出。高能球磨作用可使 LPSO 相形成元素 Zn 和 Y 固溶进基体 Mg 晶粒中，使 Mg₈₅Zn₆Y₉ 中含有较多的固溶 Mg 晶粒；而经 SPS 烧结后，原先固溶进 Mg 固溶体晶粒的 Zn 和 Y 元素会重新分配，表现为在晶粒内部析出 LPSO 相，图 6 非常直观地表现了 SPS 烧结过程中 LPSO 相在纳米 Mg 固溶体晶粒中再次析出的过程。同时，还发现经 SPS 烧结后 Mg₈₅Zn₆Y₉ 中的晶粒会有所长大，说明 SPS 烧结法在一定程度上可粗化纳米晶粒。

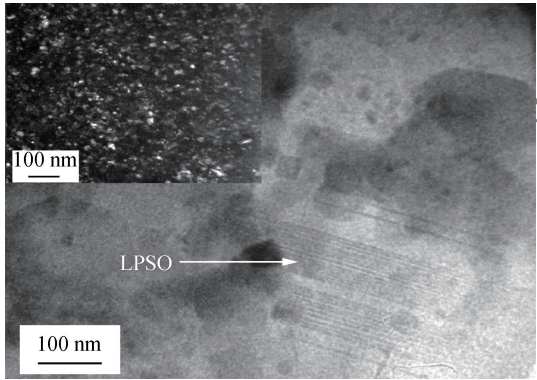


图 6 SPS 前后 Mg₈₅Zn₆Y₉/AZ91 复合材料中 LPSO 典型 TEM 形貌
Fig. 6 Typical TEM images of Mg₈₅Zn₆Y₉ before and after SPS in Mg₈₅Zn₆Y₉/AZ91 composites

此外，由于 Mg₈₅Zn₆Y₉ 原始铸态组织成分分布不均匀，存在明显的元素富集区域(图 7 插图)，使不同区域的塑性变形能力不同，经过高能球磨后的颗粒也在一定程度上存在元素成分偏析。图 7 为典型 Mg₈₅Zn₆Y₉ 增强颗粒的背散射图像及对应不同区域的 EDS 分析结果。表 2 为 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒主要相的 EDS 结果。可知，经 3 h 球磨后的 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒主要存在三种相，一种是亮白色富 Y 的 A 区域，EDS 结果表明，相组成为 Mg₄₉Zn₃Y₄₈；第二种相为灰色贫 Y 的 B 区域，由 EDS 结果可推测该相为 Mg₈₇Zn₆Y₇；第三种为灰白色 LPSO 的 C 区域，成分检测结果为 Mg₈₅Zn₆Y₉。根据该检测结果不难推测，经球磨后的 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒虽然经 XRD 检测为单相颗粒，但依然存在元素的富集或贫乏区域。

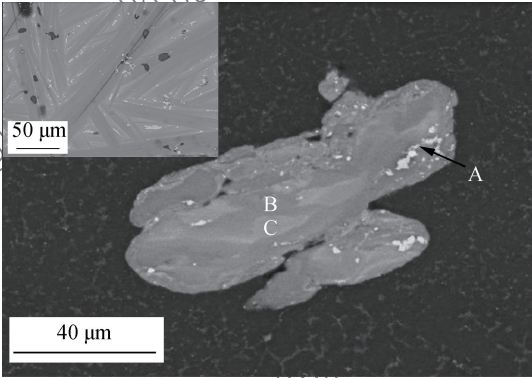


图 7 Mg₈₅Zn₆Y₉ 铸态组织和 SPS 烧结态 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of as-casted Mg₈₅Zn₆Y₉ alloy and sintered Mg₈₅Zn₆Y₉ powder

表 2 图 7 中 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒主要相的 EDS 结果
Table 2 EDS results for the main phases of Mg₈₅Zn₆Y₉ powder in Fig. 7

Point	Mg/at%	Zn/at%	Y/at%	Zn/Y
A	49	3	48	0.06
B	87	6	7	0.85
C	85	6	9	0.67

2.3 Mg₈₅Zn₆Y₉/AZ91 复合材料的致密化

图 8 为固溶处理前后 Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒与基体间界面处的形貌及元素线分析结果。由背散射图衬度可以看出，经固溶处理后，Mg₈₅Zn₆Y₉ 颗粒由最初存在明显成分偏析转变为成分较为均匀的相，说明固溶处理会使增强颗粒元素再分布而趋于均匀化。此外，通过固溶处理后，SPS 烧结态的复合材料基体晶界处呈网状分布的 β 相得到了明显的消

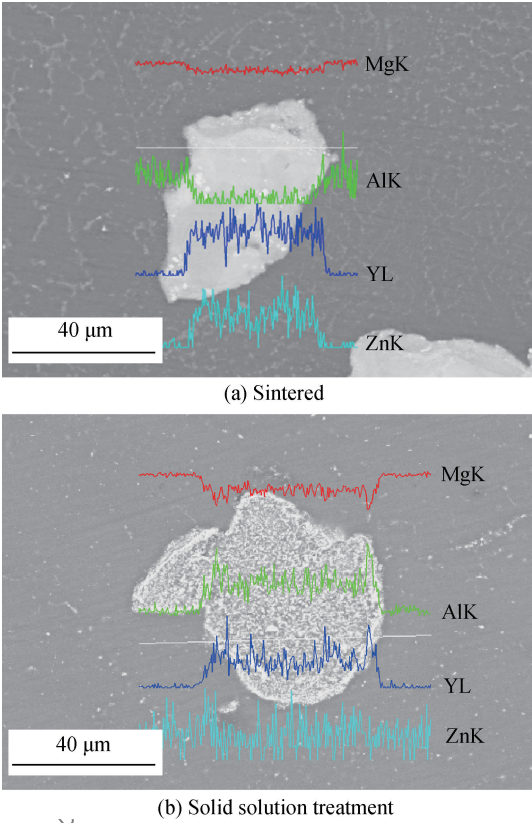


图 8 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料的线扫描
Fig. 8 Linear EDS for $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composites

除, 基体中残余的 β 相基本以颗粒状形态存在, 有利于改善材料的塑性^[17]。对固溶前后界面的线扫描分析结果表明, 在 SPS 烧结态复合材料的界面处并无明显元素扩散层, 但在界面处元素的含量变化存在一个缓慢上升或降低的梯度区域, 这也间接说明了界面处会形成过渡层, 即发生了轻微的元素扩散反应。经固溶处理后的界面同样存在一个较为明显的缓冲区, 但无明显扩散层, 表明 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒在基体中有较强的尺寸稳定性。此外, 由线扫描可知, 经固溶处理后的 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒中有更高含量的 Al 元素, 这可从两方面进行解析, 一方面是元素在本身存在的化学位梯度促进下向增强颗粒中扩散; 另一方面是 Al 元素可能与 Y 元素通过扩散作用原位反应形成 Al_2Y 等化合物, 进而加剧基

体中 Al 元素通过化学位梯度向增强颗粒中扩散作用, 但具体反应机制仍然有待进一步确认。 Al_2Y 已被广泛报道为一种有效地晶粒细化剂, 因此其对于固溶处理过程中晶粒长大具有明显的抑制作用^[18]。

表 3 为 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒质量分数与 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料致密度之间的关系。可知, 经 SPS 法制备的复合材料的致密度均在 97% 以上, 致密化程度较好。此外, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒质量分数与复合材料致密度有着直接关系, 简言之, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒质量分数越大, 相应的致密度则越低。图 9 为 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料相界面处典型显微缺陷的 SEM 图像。可见, 该缺陷主要发生在 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒与 AZ91 基体之间或 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒之间, 而基体颗粒间未见缺陷。由于 SPS 烧结机制为通过脉冲电流击穿颗粒表面或击穿颗粒间的氧化膜及空气来形成颗粒之间的连接。由前述可知, 与基体颗粒相比, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒粒径更小, 比表面积更大, 因此实现细小粒径的 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒的烧结更为困难; 加之合金元素的加入使 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒在烧结温度下性能较之 Mg 基体仍然较低, 因此很难发生塑性变形, 导致气孔易在增强颗粒之间聚集^[19]。 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒的不规则形貌使烧结过程中放电产生的热量较多的消耗在颗粒边角钝化过程, 降低了烧结效率。此外, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒的分布不均匀元素导致导电性能存在差异, 较高硬度。比基体相低的塑性以及球磨过程因冷焊作用造成的内部缺陷也使在烧结过程中颗粒间的相互连接更加困难。

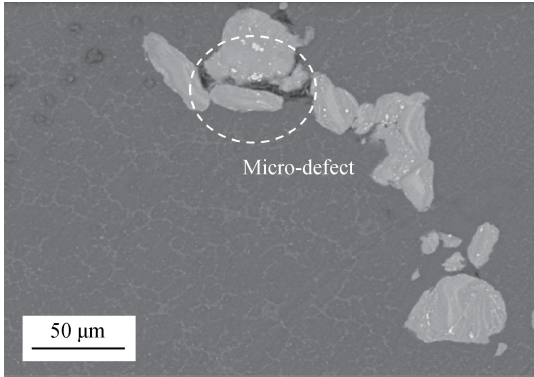
2.4 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料的力学性能

图 10 为固溶处理前后 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒与基体的硬度变化。针对 AZ91 基体, 经 SPS 烧结后, 其硬度基本保持稳定, 而经固溶处理后, 基体的 HV 值由烧结态的 88 下降为 69, 这主要是固溶处理使原先存在于晶界处起到一定钉扎作用的 β 相消失引起的。对于 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒而言, 经 SPS 烧结后

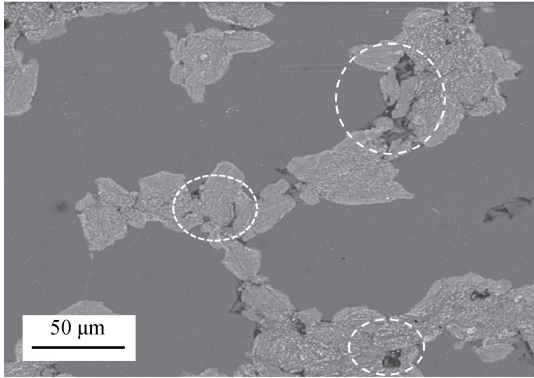
表 3 不同 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 含量的 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料的密度与致密度

Table 3 Density of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composites with various contents of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ powder

Materials	Theoretical density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Actual density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Relative density/%
AZ91	1.8020	1.7895	99.31
10wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$	1.8568	1.8346	98.80
20wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$	1.8952	1.8591	98.10
30wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$	1.9349	1.8928	97.82



(a) Sintered



(b) Solid solution treatment

图 9 $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ 复合材料相界面处典型显微缺陷的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of typical micro-defects in $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ composite

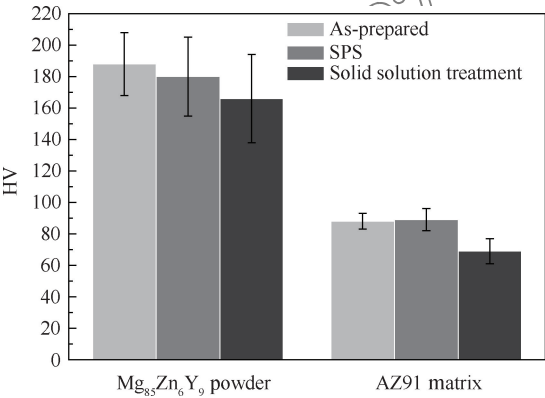


图 10 固溶处理前后 $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ 复合材料硬度的变化
Fig. 10 Variation of hardness before and after solution treatment in $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ composite

的硬度较球磨颗粒的硬度稍有下降，这主要是由于 SPS 烧结过程中会伴随着 LPSO 相在纳米晶粒中析出，硬度稍有下降，则意味着纳米晶粒长大弱化作用在与材料的析出强化作用的竞争过程中处于相对优势地位。而随后固溶处理中，随着纳米晶粒的不断长大以及 LPSO 相形成元素的重新固溶，其 HV

值由烧结态的 180 降至 166，但与铸态相比，其硬度仍位于一个较高水平，这也间接说明 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒可作为潜在有效的增强相颗粒引入到商用 AZ91 镁合金中。

图 11 为经过 SPS 烧结后的 $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ 复合材料的基体晶粒尺寸统计。对于 AZ91 合金而言，烧结过程会不可避免的使晶粒长大，而添加 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒后的复合材料的基体晶粒尺寸长大得到了有效地抑制。图 12 为 SPS 烧结后及固溶处理前后 $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ 复合材料的压缩工程应力-应变曲线。经过 SPS 烧结后的 AZ91 镁合金压缩性能较高，其室温屈服强度和抗压强度分别约为 150 MPa 和 500 MPa，这得益于 SPS 烧结后材料较高的致密度和较好的界面结合状况。经过固溶处理后的 AZ91 镁合金屈服强度和抗压强度分别降至 120 MPa 和 420 MPa，但其塑性变形量得到了明显的提升，这是由于在固溶处理过程中，分布于晶界处的 η 相固溶进基体，导致其无法有效阻碍位错而使屈服强度降低，但由于固溶处理使合金元素分布均匀而使其塑性提升。而对于 $Mg_{85}Zn_6Y_9/AZ91$ 复合材料， $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒的添加会明显提升复合材料的屈服强度，其中添加 20wt% $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒的复合材料屈服强度可达到 200 MPa。经过固溶处理后的复合材料，在塑性变形量明显提升的同时，屈服强度明显高于 AZ91 镁合金，其中添加 20wt% $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒的复合材料屈服强度提升到了 230 MPa，这一方面说明 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒可以通过细化基体晶粒有效地提升复合材料的性能，另一方面也说明与传统陶瓷增强颗粒类似^[20]，

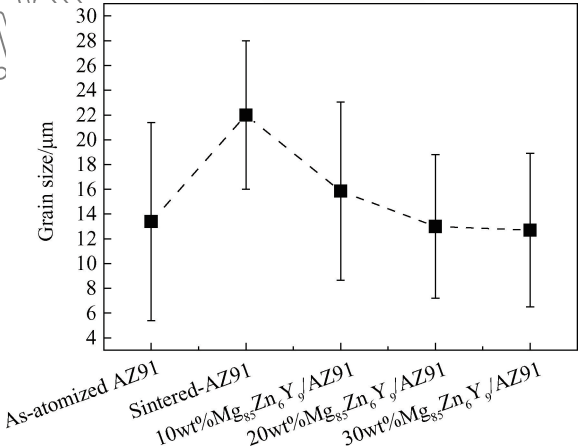


图 11 不同 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 含量对于 AZ91 基体晶粒大小的影响
Fig. 11 Evolution of the AZ91 matrix grain size as a function of mass fraction of $Mg_{85}Zn_6Y_9$ powder

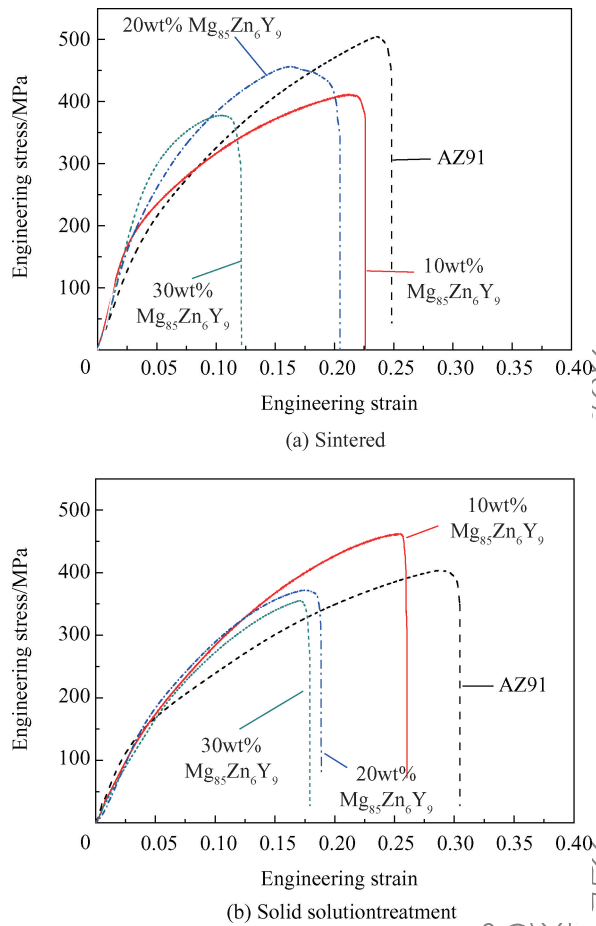


图 12 固溶处理前后 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料压缩性能

Fig. 12 Compression properties of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composites with/without solid solution treatment

$\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒同样可以通过位错强化机制和载荷传递作用有效地提高 AZ91 合金基体的屈服强度。

SPS 与固溶处理后复合材料压缩断口形貌基本一致, 都呈现出典型的剪切断裂模式, 整体宏观断面与载荷方向大致呈 45° , 断面呈光亮金属光泽, 表面平滑无明显杂质。本研究以 SPS 烧结的 20wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料为例进行室温压缩断口形貌分析, 具体如图 13 所示。可以看出, 断口呈韧脆混合的断裂形貌, 在解理台阶的边缘处有较为明显的撕裂棱, 撕裂棱的边缘存在受压时剪切应力及断裂时断裂面相对位移而形成的撕裂坑, 增强颗粒之间的显微缺陷也加剧了撕裂坑的形成。该撕裂坑极易在压缩过程中形成二次裂纹源并迅速扩展, 使整体断裂平面由多个呈一定角度的小平面组成, 但撕裂棱与撕裂坑的出现也反映出该复合材料在压缩过程中的塑性较好^[21]。此外, 断面处还观察到明显的增强颗粒划过基体后留下的痕迹, 但在

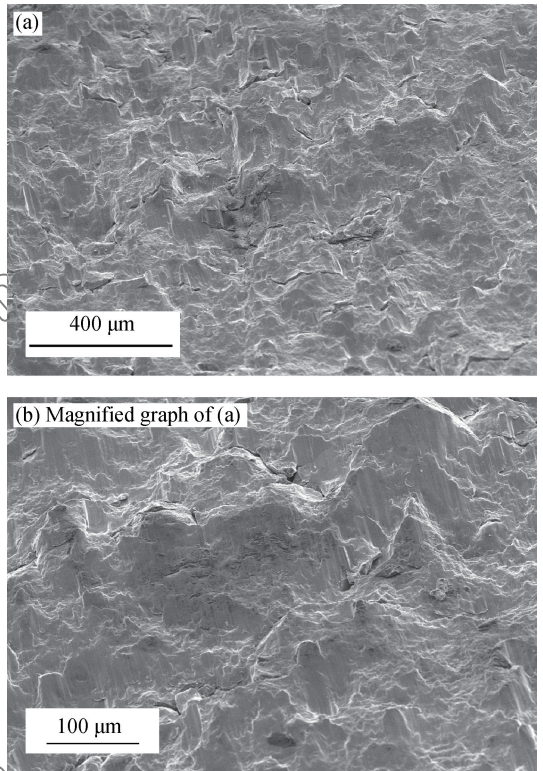


图 13 20wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料典型压缩断口 SEM 图像

Fig. 13 SEM images of compression fractography of sintered 20wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ composite

断口处却并没有发现明显的凸起增强颗粒或因颗粒脱落而造成的凹坑, 这也在一定程度上说明了经过 SPS 烧结后复合材料的界面结合性良好。

3 结 论

采用高能球磨复合放电等离子体烧结 (SPS) 法成功将性能优异的长周期堆垛有序结构 (LPSO) 引入到不能原位自生该相的商用 Mg-9Al-1Zn (AZ91) 镁合金中并系统研究了含 LPSO 相 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒添加量及固溶处理对 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料显微组织和力学性能的影响。

(1) 高能球磨处理 3 h 可显著细化 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒的晶粒, 提升材料的硬度, 从而提高颗粒增强相的综合性能。

(2) SPS 烧结可实现 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料的致密化, 复合材料致密度可达 97% 以上, 但随 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 增强相含量提高致密度有降低趋势, 烧结态的复合材料屈服强度明显高于 AZ91 镁合金。

(3) 经 $400^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ 固溶处理后的 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9/\text{AZ91}$ 复合材料在塑性提高的同时, 屈服强度基本保持不变。20wt% $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒添加量可获得

最佳性能; $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒经固溶处理后仍维持在较高硬度水平, 表明 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒具有较好的高温性能。

参考文献:

- [1] CHINO Y, MABUCHI M, HAGIWARA S, et al. Novel equilibrium two phase Mg alloy with the long-period ordered structure[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(7): 711-714.
- [2] ONORBE E, GARCÉS G, PÉREZ P, et al. The evolution of internal strain in Mg-Y-Zn alloys with a long period stacking ordered structure[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(8): 719-722.
- [3] MATSUSHITA M, BEDNARCIK J, SAKATA Y, et al. Synchronized collapse and formation of long-period stacking and chemical orders in $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2015, 461: 147-153.
- [4] OKUDA H, HORIUCHI P, YAMASAKI M, et al. In situ measurements on stability of long-period stacking-ordered structures in $\text{Mg}_{85}\text{Y}_9\text{Zn}_6$ alloys during heating examined by multicolor synchrotron radiation small-angle scattering[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 75(9): 66-69.
- [5] GRÖBNER J, KOZLOV A, FANG X Y, et al. Phase equilibria and transformations in ternary Mg-rich Mg-Y-Zn alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(17): 5948-5962.
- [6] SHAO X H, YANG Z Q, MA X L. Strengthening and toughening mechanisms in Mg-Zn-Y alloy with a long period stacking ordered structure[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(14): 4760-4771.
- [7] NAMI B, SHABESTARI S G, MIRESMAEILI S M, et al. Effects of calcium and rare earth elements on microstructure and creep properties of AZ91 alloy in as cast and semisolid processed conditions[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2011, 24(1): 45-52.
- [8] FECHT H J, HELLSTERN E, FU Z, et al. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21(9): 2333-2337.
- [9] 李培培, 龙文元, 傅正义, 等. 放电等离子烧结制备 Ti/C 叠层材料及其力学性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(6): 90-96.
LI P P, LONG W Y, FU Z Y, et al. Ti/C laminated material prepared by spark plasma sintering method and its mechanical properties[J]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2012, 29(6): 90-96 (in Chinese).
- [10] 杨素媛, 郭丹, 沈娟, 等. SPS 制备 TiNi 增强镁合金复合材料的微观结构及力学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(2): 371-376.
YANG S Y, GUO D, SHEN J, et al. Microstructure and mechanical properties of TiNi reinforced Mg alloy composites prepared by spark plasma sintering process[J]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2018, 35(2): 371-376 (in Chinese).
- [11] TALEGHANI M A J, TORRALBA J M. The microstructural evolution of a pre-alloyed AZ91 magnesium alloy powder through high-energy milling and subsequent isothermal annealing[J]. *Materials Letters*, 2013, 98(5): 182-185.
- [12] KUMARAN S, CHANTAIAH B, RAO T S. Effect of niobium and aluminium additions in TiAl prealloyed powders during high-energy ball milling[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2008, 108(1): 97-101.
- [13] 张红英. 高能球磨-放电等离子烧结制备双尺度超细晶 Ti-6Al-4V 合金[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
ZHANG H Y. Bimodal ultrafine-grained Ti-6Al-4V alloy prepared by high energy ball milling and spark plasma sintering[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [14] MOHAMED F A, XUN Y W. Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2003, 354(1-2): 133-139.
- [15] WANG S R, GENG H R, WANG Y Z. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mg}$ composites with an interpenetrating network[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(17): 5751-5757.
- [16] WANG S R, GENG H R, WANG Y Z. Fabrication and machinability of SiN-Mg-Al-Zn (AZ91) composites[J]. *Materials Science & Technology*, 2006, 22(2): 223-226.
- [17] MONDET M, BARRAUD E, LEMONNIER S, et al. Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering[J]. *Acta Materialia*, 2016, 119: 55-67.
- [18] QIU D, ZHANG M X, TAYLOR J A, et al. A new approach to designing a grain refiner for Mg casting alloys and its use in Mg-Y based alloys[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(10): 3052-3059.
- [19] ESMAEILI S, KERMANI M, RAZAVI M, et al. An investigation on the in situ synthesis-sintering and mechanical properties of $\text{MoSi}_2\text{-xSiC}$ composites prepared by spark plasma sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2015, 48: 263-271.
- [20] 邓坤坤, 王翠菊, 王晓军. $\text{SiC}_p/\text{AZ91}$ 复合材料的显微组织、力学性能及强化机制[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 388-395.
DENG K K, WANG C J, WANG X J. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanism of $\text{SiC}_p/\text{AZ91}$ composites [J]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 388-395 (in Chinese).
- [21] 王长义. 高应变速率下挤压态镁合金 AM30 的动态压缩性能及破坏机制[J]. *热加工工艺*, 2013, 42(6): 67-69.
WANG C Y. Dynamic compressive properties and fracture mechanism of extruded AM30 alloy under high strain rate [J]. *Hot Working Technology*, 2013, 42(6): 67-69 (in Chinese).