DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2022.06.010

特邀论文

HDDR 法制备 GZ132K 镁合金纳米晶粉末

冯　欢，樊建锋

（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）

摘　要：为了进一步细化晶粒并制备均匀纳米晶，采用氢化–歧化–脱氢–重组(HDDR)技术处理球磨 GZ132K 镁合金粉末。通过改变温度、氢压及时间，利用正交设计，探求最佳氢化条件。随后对最佳氢化粉采用单因素控制变量，确定完全脱氢工艺。利用 XRD、SEM 和 TEM 测试手段进行相转变及组织形貌演化分析，讨论了 HDDR 反应及细化机理。结果表明，球磨 GZ132K 粉末最佳 HDDR 工艺参数为：在 400 ℃，4 MPa 氢压下氢化 12 h，随后在 450 ℃持续真空脱氢 6 h，晶粒由初始 12~76 nm 细化至 9 nm 且大小更为均匀。同时发现，球磨 GZ132K 粉末的 HDDR 过程实际是 Mg 和 Gd 金属氢化物的化合与分解过程。

关键词：Mg-Gd-Zn-Zr 合金粉末；HDDR；晶粒细化；纳米晶

中图分类号：TG146.2+2　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2022)06-0456-06

Nanocrystalline Powder of GZ132K Magnesium Alloy Prepared by HDDR

FENG Huan, FAN Jianfeng

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

Abstract: In order to further refine the grains and prepare uniform nanocrystals, the ball milled GZ132K alloy powder was treated by hydrogenation-dismutation-dehydrogenation-recombination (HDDR) technology. By changing temperature, hydrogen pressure and time, the optimum hydrogenation conditions were explored by orthogonal design. Then the optimal dehydrogenated powder was determined by single factor control variables. The phase transformation and microstructure evolution were analyzed by XRD, SEM and TEM, and the HDDR reaction and refinement mechanism were discussed. The results show that the optimal HDDR process parameters of GZ132K powder by ball milling are as follows: Hydrogenation at 400 ℃, 4 MPa hydrogen pressure for 12 h, followed by continuous vacuum dehydrogenation at 450 ℃ for 6 h, the grains are refined from the initial 12~76 nm to 9 nm with more uniform size. It is also found that the HDDR process of ball milling GZ132K powder is actually a combination and decomposition process of Mg and Gd metal hydride.

Key words: Mg-Gd-Zn-Zr alloy powder; HDDR; grain refinement; nanocrystalline

镁合金是目前密度最小的金属工程材料，资源丰富、比强度高及减震性能好等优点使其跻身轻量化领域[1]，节能利于成本降低；但强度、塑性不佳限制了其推广应用。近年来，Mg-RE 合金研发势头迅猛，Mg-Gd-Zn 合金因优良力学性能备受关注。此外，晶粒细化是进一步改善镁合金力学性能的常用方法。目前，镁合金块体和粉末晶粒细化的途径为：前者在熔炼凝固过程中提高形核率及抑制晶粒长大速度或成形后经由大塑性变形得到成型细晶材料，包括添加形核剂[2]、等通道转角挤压[3]、累积叠轧[4-5]、高压扭转[6]等，细化极限为 0.5~1.0 μm；后者先制备细晶粉末后固结形成块材，主要包括高能球磨、雾化法等，可将晶粒细化至纳米级。

氢化–歧化–脱氢–重组(Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination, HDDR)作为一种新型且有效的晶粒细化技术，最初由 Takeshita 和 Nakayama 提出[7]，Harris 团队[8-9]首次将其应用于 Nd-Fe-B 系磁性材料。此后不断推广实践，先后开展对 TiAl[10]、AZ31[11-12]、Mg-3Ni-2MnO_2[13]、AZ91[14]、ZK60[15]及 Mg[16]的研究，并实现很好的细化效果。Takamura 等[11]通过对 AZ31 粉末及板材进行 HDDR 处理，结果表明粉末由微米晶细化至纳米晶；板材经 36 h 处理，晶粒尺寸减小到 500 nm 以下，氢化层渗透了约 20 μm。Hu 等[12]将氢气与机械力相结合处理 AZ31 铸态粉末后脱氢制备了 40~50 nm 的粉末。目前，已

收稿日期：2022-04-14

基金项目：国家自然科学基金(U1710118)；山西省自然科学基金(20210302123134)；山西浙大新材料与化工研究院研发项目(2021SX-FR005)

作者简介：冯　欢(1996—)，硕士生．研究方向：镁合金新材料．电话：035160148524，Email: Fenghuan9622@163.com

通讯作者：樊建锋(1977—)，博士，教授，博士生导师．研究方向：先进镁合金材料及其加工．电话：03516014852，Email: fanjianfeng77@hotmail.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

经证明 HDDR 对 AZ 及 ZK 系镁合金具有很好的细化作用，但对 GZ 系合金是否具有相同的细化效果相关文献很少。本文采用 HDDR 工艺处理球磨 GZ132K 镁合金粉末，研究其相转变和组织形貌演变过程及细化机理。

1　实验材料与方法

实验初始材料为球磨 GZ132K 镁合金粉末，其名义成分与实际成分如表 1 所示。每次称取 2 g 置于改造的高温高压反应釜中，抽真空 2 h 后充入一定量高纯氢气，通过保压测试后升温至目标温度开始氢化。通过改变温度(300、350 和 400 ℃)、氢压(2、3 和 4 MPa)和时间(8、12 和 18 h)，设计氢化正交试验。脱氢时，放入约 1 g 最佳氢化条件下制备的氢化粉抽真空 2 h 后，分别升温至 300、350 和 400 ℃真空脱氢 6 h。

表1 球磨GZ132K镁合金粉末名义成分与实际成分
Tab.1 Nominal and actual composition of ball milled GZ132K alloy powder

Element composition	Mg	Gd	Zn	Zr
Nominal/%	85.13	12.60	1.62	0.65
Actual/%	84.82	12.49	2.36	0.33

各样品物相通过 DX-2700 SSC 型号 X 射线衍射仪测定，以 Cu-Kα 为靶材，连续扫描采集数据点，扫描起始角和终止角为 20°和 80°，扫描速度 4(°)/min，步长 0.01°。样品表面形貌通过 JSM-6700F 场发射扫描电镜观察。晶粒大小及选区电子衍射利用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜表征。

2　实验结果及讨论

2.1　XRD 分析

图 1 是原始及氢化样品的 XRD 图谱。图 1(a)为原始样品及 1#、2# 和 3# 样品的 XRD 图谱，可以看到，原始粉末由 α-Mg、Mg_5Gd 及 Mg-Zn-Gd 3 相组成。在 300 ℃氢化，合金相 Mg-Zn-Gd 和 Mg_5Gd 在加热过程中由于热不稳定性发生了分解，反应后物相转变为 α-Mg、Mg_2Gd 及 β-Gd。3 组样品中均未观察到氢化物生成，这说明在 300 ℃及以下温度，无法提供足够的激活能，使得 GZ132K 粉末中的金属原子与 H_2 发生反应形成金属氢化物，即使增大氢压或延长氢化时间都无所助益。

4#、5# 和 6# 为 350 ℃氢化的试样，由图 1(b)可知，3 组样品氢化后不同程度的生成了 MgH_2 及 GdH_2，说明 350 ℃已经满足氢化反应的热力学条件，同时也进一步证明了 GZ132K 合金粉末有氢化的可能性。但在该温度任何条件下，样品都只表现为部分氢化，还有残存的单相 α-Mg 及 β-Gd。

当温度升高至 400 ℃时，如图 1(c)所示，7# 和 8# 样品中的 α-Mg 相完全转变形成 MgH_2，9# 样品中残存一个衍射强度极低的 Mg 峰，对主相 Mg 而言，氢化效果显著。但注意到 β-Gd 氢化动力学缓慢且条件苛刻，只有在 4 MPa 氢压下反应 12 h 才能实现完全氢化，此时表现为 GdH_2 与 GdH_3 共存；在该条件下，还存在一个 ZrH_2 的衍射峰。

基于上述 9 组 XRD 图谱中不存在无定型弥散峰，且每一物相的 K 值可从标准 PDF 卡片获悉，根据绝热法[17]计算各相的质量分数，并将氢化物质量分数之和记为氢化率，汇编于表 2 并做极差分析，可以得出结论：温度是氢化率的主要影响因素，氢压次之，时间与交互作用极差值相差很小难以确定影响的先后顺序。而在本实验条件下，温度升高，氢化率不断增加；2、3 MPa 氢压对氢化率影响很小，基于 β-Gd 氢化时完全转变为其氢化物条件苛刻，选择 4 MPa、12 h 作为 GZ132K 镁合金粉末氢化反应氢压和时间。下面针对温度对氢化程度影响进行实验。

初始粉末在 4 MPa 氢压下，分别在 350、400 和 450 ℃氢化 12 h 的 XRD 图谱如图 2 所示。当反应温度为 350 ℃时，大部分 Mg 发生了向 MgH_2 的相转变，同时三元化合物 Mg-Zn-Gd 分解，有 β-Gd 和 GdH_2 生成，说明该温度已满足 MgH_2、GdH_2 生成的热力学条件。400 ℃时，除一个衍射强度不太显著的

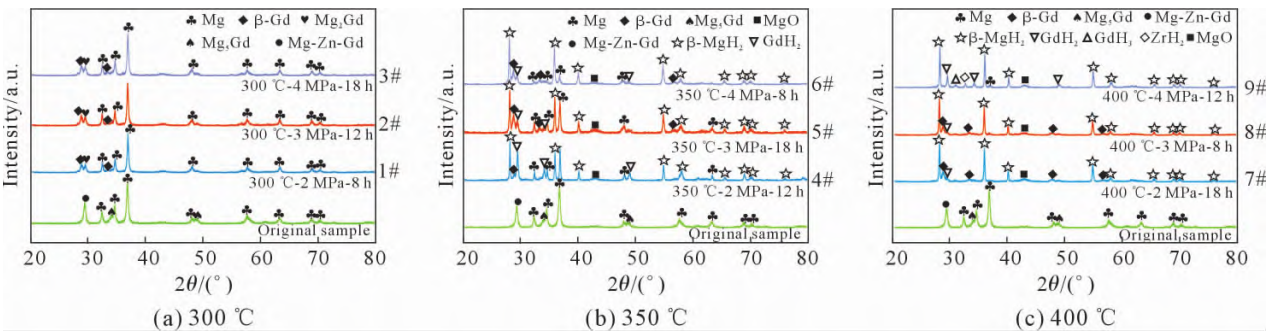


图 1　原始样品及氢化样品的 XRD 图谱
Fig.1　XRD patterns of original and hydrogenated samples

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 氢化正交试验结果与分析
Tab. 2 Results and analysis of orthogonal hydrogenation process

Groups	Test conditions				$w(MH_x)$/%
	A Temperature/℃	B Pressure /MPa	A×B	C Time/h	
1	1(300)	1(2)	1	1(8)	0
2	1(300)	2(3)	2	2(12)	0
3	1(300)	3(4)	3	3(18)	0
4	2(350)	1(2)	3	2(12)	62.46
5	2(350)	2(3)	1	3(18)	60.05
6	2(350)	3(4)	2	1(8)	83.92
7	3(400)	1(2)	2	3(18)	89.88
8	3(400)	2(3)	3	1(8)	89.38
9	3(400)	3(4)	1	2(12)	96.48
M_1	0	152.34	156.53	173.30	
M_2	206.43	149.43	173.80	158.94	
M_3	275.74	180.40	151.84	149.93	
m_1	0	50.78	52.18	57.77	
m_2	68.81	49.81	57.93	52.98	
m_3	91.91	60.13	50.61	49.98	
R	91.91	10.32	7.32	7.79	

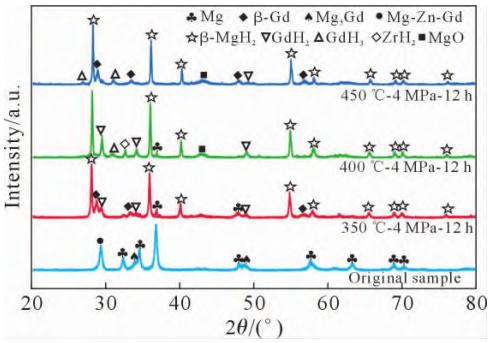


图 2 GZ132K 粉末分别在 4 MPa 氢压下,350、400 和 450 ℃氢化 12 h 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of GZ132K powder hydrogenated at 350, 400 and 450 ℃ under 4 MPa hydrogen pressure for 12 h

Mg 峰外，其余全部为氢化物;Gd 的氢化物主要是 GdH_2,伴随少量 GdH_3。温度进一步升高到 450 ℃,Mg 已全部转换为 MgH_2，但 Gd 的氢化物 GdH_2 几乎全部消失，出现了 β-Gd 和 GdH_3。这说明对于 β-Gd 氢化反应存在一个合适的温度,当低于 350 ℃时,由于温度低不能提供足够的激活能,只有部分原子被氢化;而高于 450 ℃进行反应时,高温造成正反应处于被抑制状态，也不利于氢化反应。此外，随着反应温度的增加,Gd 的氢化物从 GdH_2 向 GdH_3 转化。基于上述分析,将 400 ℃作为氢化反应温度。

综合确定球磨 GZ132K 镁合金粉末的氢化条件为:400 ℃、4 MPa 氢压下氢化 12 h。重复试验 3 次,平均氢化率达 97%。依据 XRD 图谱对 MgH_2 进行晶格常数估算:a=0.451 6 nm,c=0.302 1 nm，这一结果比标准卡片(PDF#01-075-794 4)常数稍大,后者 a= 0.451 5 nm,c=0.301 9 nm，猜测可能是 H 原子过饱和固溶于间隙位置处,导致晶格膨胀。

由于氢化反应在 300 ℃难以启动，而脱氢反应作为氢化的逆过程,故脱氢温度选择从 350 ℃开始。脱氢的原材料为最佳氢化条件下制备的 GZ132K 氢化粉，图 3 是氢化粉分别在 350、400 和 450 ℃真空脱氢 6 h 的 XRD 图谱。350 ℃,脱氢开始,但只是部分脱氢;升温至 400 ℃,物相组成与 350 ℃生成物一致,MgH_2 分解量稍有增加，说明在相同脱氢时间下，温度越高脱氢速率越快。继续升温至 450 ℃,MgH_2 完全分解,物相组成仅为 α-Mg 和 β-Gd。升高温度主要从两方面促进脱氢反应进行:其一,高温抑制氢化反应,作为吸收热量的脱氢反应,温度升高可为其提供更多激活能,满足热力学条件;其二,升温原子扩散速率及化学反应速率都会增加，显著提升动力学条件。

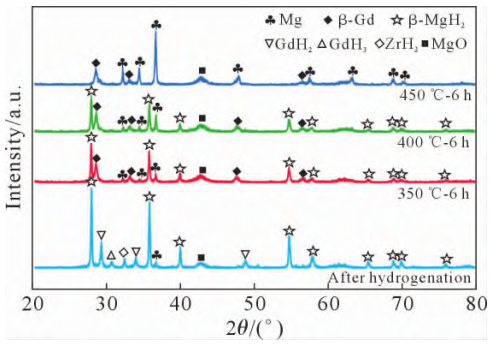


图 3 GZ132K 氢化粉分别在 350、400 和 450 ℃脱氢 6 h 的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of hydrogenated GZ132K powder dehydrogenated at 350, 400 and 450 ℃ for 6 h

对在 450 ℃持续抽取真空 6 h 的脱氢试样中的 α-Mg 相进行晶格常数估算，结果为 a=0.321 3 nm,c=0.5217 nm,与标准 Mg 相(PDF#04-007-384 7)的晶格常数(a=0.321 3 nm,c=0.521 3 nm)在误差范围内保持一致。根据物相组成及晶格常数，可认为氢化 GZ132K 粉末在该条件下已实现完全脱氢，故而选定脱氢条件为:450 ℃持续真空脱氢 6 h。

2.2 SEM 分析

初始粉末、400 ℃、4 MPa 氢压下氢化 12 h 的氢化粉及在 450 ℃持续脱氢 6 h 脱氢粉 3 组样品表观形貌如图 4 所示。图 4(a)是初始粉末形貌,颗粒外缘钝化表面平整，单个颗粒表现为复合层片状，对约 150 个颗粒统计,可得到结论:颗粒大小不均匀,长度方向粒径约 3~26 μm,平均粒径为 10 μm。氢化物形貌如图 4(b)所示,颗粒体积膨胀增大,表面呈现毛

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

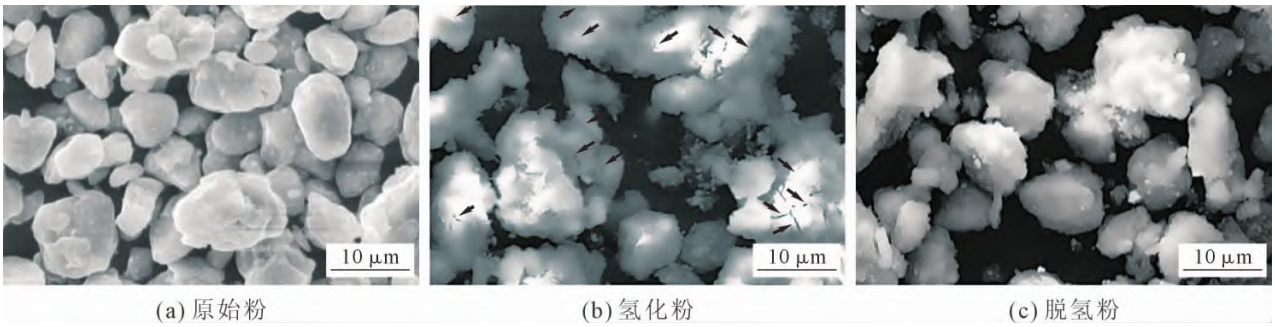


图 4 HDDR 过程中 GZ132K 粉末 SEM 图

Fig.4 SEM images of GZ132K alloy powder in HDDR process

絮团状并伴随碎屑状小颗粒粘附,与此同时生出裂纹。依据标准 PDF 卡片,Mg 单胞体积为 4.659 nm^3,MgH_2 单胞体积为 6.154 nm^3,当 Mg 转变为 MgH_2 时,单胞体积膨胀约 32%,氢化过程中 H 原子通过缺陷和体扩散进入晶格并使之膨胀,受邻近晶粒约束阻挡造成氢爆或产生内应力,导致裂缝萌生,图中箭头所指为裂纹;而且 MgH_2 较脆,裂纹不断延伸扩展,大颗粒逐步破碎成小颗粒。脱氢后毛絮团状形貌及裂纹消失,颗粒尺寸无明显变化,其形貌如图 4(c)所示。

2.3 TEM 分析

图 5 (a~c) 显示初始粉末晶粒分布极不均匀,尺寸范围为 12~76 nm,平均晶粒尺寸约 40 nm。图 5(c~i) 为氢化–脱氢过程中合金的 TEM 及其晶粒尺寸分布图,看到氢化物的平均晶粒尺寸约 22 nm,脱氢后平均晶粒尺寸进一步细化至约 9 nm,可见氢化–脱氢处理能够明显且持续细化球磨 GZ132K 镁合金,氢化过程中细化程度更大些,脱氢过程中较小

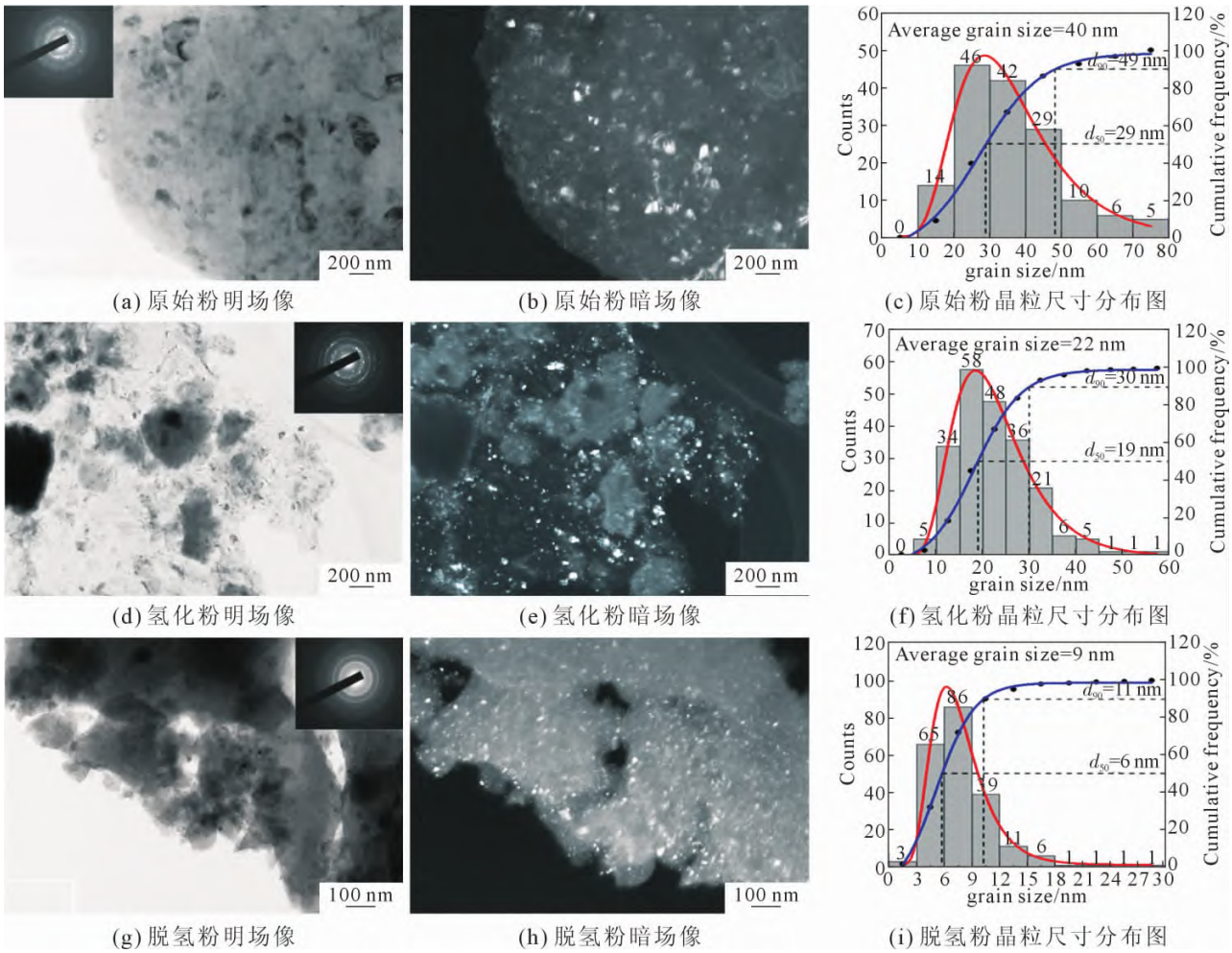


图 5 原始、氢化及脱氢 GZ132K 镁合金粉末的 TEM 及晶粒尺寸分布图

Fig.5 TEM images and grain size distribution of original, hydrogenated and dehydrogenated GZ132K alloy powder

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

程度细化但晶粒尺寸更加均匀。

2.4 细化机理分析

根据上述分析可知，初始材料中的合金相 Mg-Zn-Gd 及 Mg_5Gd 在氢化过程中先分解形成 Mg 及 β-Gd 后，与 H_2 反应形成其氢化物，但脱氢后未能实现重组，因此，球磨 GZ132K 镁合金的 HDDR 过程可认为是 Mg 及 Gd 的氢化物的化合与分解过程。

球磨后金属颗粒大部分已被破碎成趋规则状小颗粒，但仍有很小部分表现为近球形，氢化−脱氢时，前者比后者具有更快更优的反应动力学条件，在此处以近球形主相 Mg 颗粒的反应过程进行分析。球磨后 Mg 颗粒具有多种缺陷，结合气固反应理论，以及 Mg 向 MgH_2 转变时单胞体积膨胀约 32% 的事实；依托于未反应核的模型，进一步改进其反应模型，当在 400 ℃及 4 MPa 氢压下主要分为以下步骤进行氢化反应，如图 6 所示。

(1)H_2 主流体气相传质到 Mg 颗粒附近并在表面物理吸附。

(2)在热驱动下，H_2 分解成为 H 原子，部分沿缺陷快速扩散，部分在 Mg 颗粒表面化学吸附。

(3)H 原子扩散进入 Mg 间隙，形成 Mg(H)过饱和固溶体后形核并长大，形成 MgH_2。

(4)H 原子持续渗透穿过 MgH_2 层化学反应继续，直至完全转换成 MgH_2，反应结束。

球磨后内部缺陷增多，MgH_2 优先在缺陷及表面形核，因此形核率提高，利于晶粒细化。另一方面 MgH_2 为脆性相易破碎，因此，氢化后，平均 40 nm 的原始晶粒细化至 22 nm。但研究[18]表明，H 原子在 Mg 中的扩散速率高过 MgH_2 约 3~4 个数量级，后续 H 原子在氢化层中扩散困难，影响氢化进程，因此在本实验中需要 12 h 才能实现完全氢化。

脱氢则是氢化的逆反应过程，氢化反应结束后，颗粒表面出现裂纹，为 H 原子从颗粒中脱出提供极速通道，此时表面脱氢同步进行。MgH_2 在 450 ℃转变为不稳定相结构，H 原子因热振动脱离原来位置，转变成 Mg(H)固溶体，随后在热驱动下不断从固溶体间隙中扩散，穿过脱氢产物层，在真空持续抽取状态下，重新结合成为 H_2 被排出系统外；与此同时，Mg 原子在表面及缺陷处形核并长大，历经 6 h 最终还原成 Mg，此时平均晶粒尺寸约 9 nm。脱氢过程如图 7 所示。

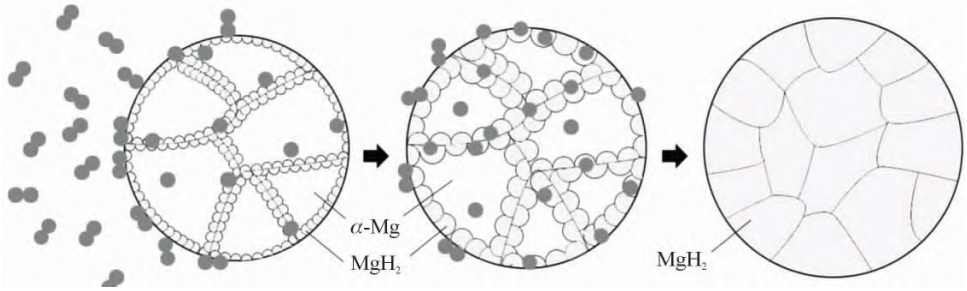


图 6 氢化反应示意图

Fig.6 Schematic diagram of hydrogenation reaction

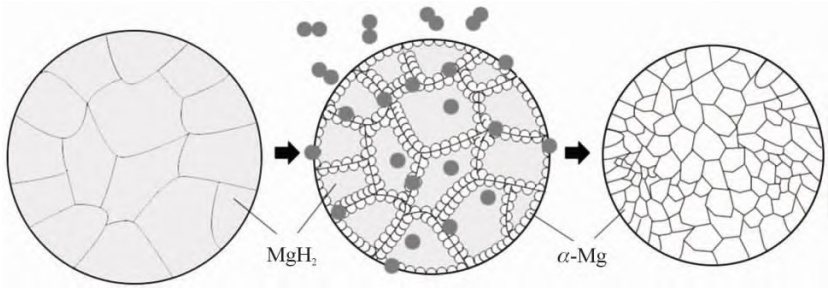


图 7 脱氢反应示意图

Fig.7 Schematic diagram of dehydrogenation reaction

3 结论

(1)球磨 GZ132K 镁合金粉末最佳 HDDR 工艺参数为：400 ℃，4 MPa 氢压下氢化 12 h，随后再 450 ℃持续真空脱氢 6 h。

(2)通过 HDDR 处理，球磨 GZ132K 镁合金粉末由 12~76 nm 原始晶粒细化至平均约 9 nm 的均匀纳米晶，具有显著细化效果。

(3)球磨 GZ132K 镁合金的 HDDR 过程可认为是 Mg 及 Gd 氢化物的化合与分解过程。

参考文献：

[1] 徐河，刘静安，谢水生. 镁合金制备与加工技术[M]. 北京：冶金工业出版社，2007.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[2] XING F J, GUO F, SU J, et al. The existing forms of Zr in Mg-Zn-Zr magnesium alloys and its grain refinement mechanism [J]. Materials Research Express, 2021, 8(6): 066516.

[3] SEGAL V M, REZNIKOV V I, DROBYSHEVSKIY A E, et al. Plastic working of metals by simple shear [J]. Russian Metallurgy, 1981, 19(1): 99-105.

[4] SAITO Y, UTSUNOMIYA H, TSUJI N, et al. Novel ultra-high straining process for bulk materials-development of the accumulative roll-bonding (ARB) process [J]. Acta Materialia, 1999, 47(2): 579-583.

[5] KUMAR P, MADHUP A, KALVALA P R, et al. Texture evaluation in AZ31/AZ31 multilayer and AZ31/AA5068 laminar composite during accumulative roll bonding [J]. Defence Technology, 2020, 16(3): 514-519.

[6] ZHILYAEV A P, LANGDON T G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications [J]. Progress in Materials Science, 2008, 53(6): 893-979.

[7] TAKESHITA T, NAKAYAMA R. Proceedings of the 10 th International workshop on rare-earth magnets and their applications [M]. Kyoto, 1989.

[8] BOOK D, HARRIS I R. The disproportionation of $Nd_2Fe_{14}B$ under hydrogen in Nd-Fe-B alloys [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1992, 28(5): 2145-2147.

[9] BOOK D, HARRIS I R. Hydrogen absorption/desorption and HDDR studies on $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Nd1_{1.8}Fe_{82.3}B_{5.9}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 211(1-2): 187-192.

[10] AOKI K, ITOH Y, MASUMOTO. Preparation of nanocrystalline TiAl powder by the HDDR process using mechanical grinding in a hydrogen atmosphere [J]. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1994, 31(9): 1271-1275.

[11] TAKAMURA H, MIYASHITA T, KAMEGAWA A. Grain size refinement in Mg-Al-based alloy by hydrogen treatment [J]. Journal of Alloy and Compounds, 2003, 356: 804-808.

[12] HU L X, YANG W, YUAN Y, et al. Microstructure nanocrystallization of a Mg-3%Al-1%Zn alloy by mechanically assisted hydriding-dehydriding [J]. Materials Letters, 2008, 62(17-18): 2984-2987.

[13] FANG W, SUN H F, FANG W B. Effcet of Al and Zn additives on grain size of Mg-3Ni-2MnO_2 alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(S2): 355-358.

[14] LIU Y F, FANG J F, ZHANG H, et al. Formation and mechanism of nanicrystalline AZ91 powders during HDDR processing [J]. Materials Characterization, 2017, 125: 131-141.

[15] 许联林，樊建锋，张华，等. 氢化–脱氢制备 ZK60 纳米晶镁合金材料及组织演化 [J]. 稀有金属材料与工程，2017, 46(10): 2908-2913.

[16] 郭卉君. 块体纳米晶纯镁的微观组织的稳定性及力学性能研究 [D]. 太原：太原理工大学，2018.

[17] 周玉. 材料分析方法(第三版)[M]. 北京：机械工程出版社，2017.

[18] TÖPLER J, BUCHNER H, SÄUFFERER H, et al. Measurements of the diffusion of hydrogen atoms in magnesium and Mg_2Ni by neutron scattering [J]. Journal of the Less Common Metals, 1982, 88(2): 397-404.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net