

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.09.002

纳米镁合金块体的制备及其力学性能

郭卉君^{1,2,3}, 樊建锋^{1,2,3}, 刘亚芬^{1,2,3}

(1. 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原理工大学, 山西 太原 030024; 2. 山西新材料科学与工程研究中心 太原理工大学, 山西 太原 030024; 3. 材料科学与工程学院 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 通过氢化-歧化-脱氢-重组, 结合放电等离子体烧结以及热挤压技术, 获得了平均晶粒尺寸约 15 nm 的纳米晶镁合金块体。纳米晶 AZ91 镁合金棒材的力学性能表征显示其室温拉伸强度高达 267 MPa, 同时也表明当晶粒尺寸小于 20 nm 时纳米晶镁合金具有特殊的力学行为, 证明了一种反 Hall-Petch 关系的存在。

关键词: 纳米晶镁合金; AZ91; 晶粒细化; 力学性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)09-0888-07

Preparation and Mechanical Properties of Nanocrystalline Magnesium Alloy

GUO Huijun^{1,2,3}, FAN Jianfeng^{1,2,3}, LIU Yafen^{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 030024, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Nanocrystalline magnesium alloy bulks with an average grain sizes about 15 nm were obtained by hydrogenation-disproportionation-dehydrogenation-recombination, spark plasma sintering and hot extrusion. The mechanical properties of nanocrystalline AZ91 magnesium alloy bar show that its tensile strength is up to 267 MPa at room temperature. It is also show that nanocrystalline magnesium alloys have special mechanical behavior when the grain size is less than 20 nm, which proves the existence of an anti-Hall-Petch relationship.

Key words: nanocrystalline magnesium alloy; AZ91; grain refining; mechanical properties

在过去的十年当中, 平均晶粒尺寸以及晶粒尺寸范围小于 100 nm 的纳米晶金属及其合金材料的制备、结构以及性能的研究吸引着越来越多的关注, 材料制备过程的改进以及计算材料科学的发展使得这项研究燃起各界的广泛兴趣, 已经成为相当重要的研究课题。作为能够设计出具有优越性能的一种有效方式, 晶粒细化在相当长的一段时间内都占据着冶金学研究的焦点。然而, 近年来在一些因素的驱动下使得在纳米晶金属镁及其合金方面的

研究迅速增加。伴随着常规制备方法以及相关设备精细化的急剧上升, 合金的制备技术也得到进一步地快速发展。

目前, 生产超细晶和纳米晶镁合金材料的制备方法大致可以分为以下两类: 一种是通过剧烈塑性变形 (SPD) 的方式直接制备出块体纳米晶或是超细晶的镁基合金材料, 主要包括传统的等径角挤压 (ECAP)^[1,2], 累积叠轧焊 (ARB)^[3], 高压扭转 (HPT)^[4], 热挤压^[5], 双向扭转弯曲 (ABRC)^[6] 和高比率差速轧制^[7]。剧烈塑性变形的方式能够将镁合金的晶粒细化至几百纳米; 而另一种方式则是先得到超细晶或者纳米晶粉末, 然后通过不同的固结方式制得超细晶或纳米晶的块体材料, 例如机械合金化 (包括低温球磨) 和压实^[8,9]、微粒气相冷凝与固结^[10,11], 以及电沉积技术 (直流电脉冲)^[12,13] 等。这种方式能够生产平均晶粒尺寸在几十纳米的材料。由于剧烈塑性变形的方式受限于样品的体积和产量, 所以通常采用第二种处理工艺制备能够应用于后续性能测试的样品。

大量实验证明氢化脱氢 (HDDR) 法能够作为一种行之有效的晶粒细化方式。H. Takamura 等^[14]通

收稿日期: 2018-05-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51504162, 51601123, 51174143); 山西省留学归国人员科研资助项目计划 (2016-029); 山西省平台基地和人才专项 (201605D211015); 山西省高等学校科技创新计划 (2014118); 山西省留学归国人才择优资助 (2014); 山西省科技基础条件平台和山西省优秀科研人员科技创新计划 (201605D211015)

作者简介: 郭卉君 (1993-), 女, 山西长治人, 硕士生。研究方向: 先进镁合金材料及其加工。电话: 03516014852, Email: guohuijun0095@link.tyut.edu.cn

通讯作者: 樊建锋 (1977-), 山西吕梁人, 工学博士, 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

过氢化脱氢的方法处理 AZ31 镁合金粉末,发现在 350 °C×7 MPa 氢压下氢化处理 24 h,然后在相同的温度真空环境中脱氢处理半小时,最终得到的 AZ31 镁合金的晶粒尺寸为 200 nm。胡连喜等^[15,16]结合高能球磨和氢化处理的方式研究了 AZ31 镁合金,结果得到晶粒尺寸在 40~50 nm 之间的材料。

除了粉末的加工之外,还需要注意的是在粉末固结过程中如何保持细小的晶粒尺寸不会发生长大。当采用热压烧结和热等静压等传统方法固结制备纳米材料时,难以满足保持纳米晶尺寸和完全致密的要求。然而采用放电等离子体烧结(SPS)技术,由于其加热速度快,烧结时间短,可以显著抑制在烧结过程中的晶粒粗化现象。在 SPS 过程中,粉末颗粒的表面易于活化,进而促进了材料通过表面扩散的方式转变的能力;颗粒受到脉冲电流加热和垂直方向上的单轴压力,颗粒间的扩散得到加强,加速了致密化过程。因此,烧结温度低、烧结时间短,容易获得细小且均匀的微观结构,并且可以保持原材料的自然状态,所得到的烧结体具有较小的晶粒尺寸^[7]。作为一种固结技术,SPS 方法已经证明将低温研磨得到的 Mg 粉烧结成为块状纳米晶材料时没有发生显著的晶粒长大。

在此基础上,本文采用氢化脱氢、放电等离子体烧结和热挤压相结合技术对镁合金粉末进行处理,得到纳米晶镁合金块体材料。充分利用氢化脱氢处理能够显著细化晶粒的优势,采用自制的氢化脱氢炉生产原始的纳米晶镁合金粉末;然后通过 SPS 的方法将纳米晶镁合金粉末进行固结;之后,再通过热挤压的方式进行二次加工以适度改变烧结材料的微观结构,并获得优异的力学性能;通过室温下热挤压之前和挤压之后的样品的拉伸和压缩测试来研究纳米晶镁合金的力学性能;对材料的强化机制进行讨论。

1 试验材料与方法

本文中使用的起始材料是 AZ91 镁合金切削粉末,其化学组成 $w(\%)$ 为:8.8Al、0.6Zn、0.2Mn 和 0.03Si,余量为 Mg。如图 1 所示,起始态粉末的颗粒大小分别在纵向上为 80~130 μm ,宽度方向上为 65~75 μm 。

将 200 g 粉末在 350 °C×4 MPa 氢压下氢化 12 h,然后在相同的温度下真空脱氢处理 3 h。之后使用 SPS 烧结系统(型号:SPS-632Lx,日本)对 HDDR 处理后的粉末进行固结。将处理后的粉末放置在衬有石墨纸的石墨模具中。烧结过程在真空状态以及

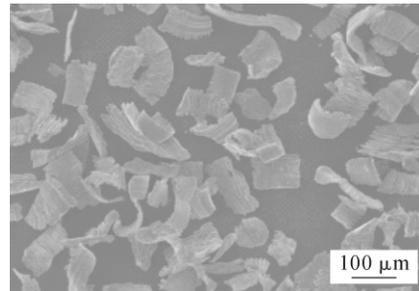


图 1 原始 AZ91 镁合金粉末形貌的 SEM 图
Fig.1 SEM image of original Mg AZ91 powder

40 MPa 的单轴压力下进行。由于脉冲电流通过石墨压头施加,所以插入石墨模具外壁的热电偶用于控制升温速率(50 °C/min)以及保持温度。根据不同烧结温度和保温时间的变化(见表 1)制备了一系列的烧结样品以确定出最佳的烧结工艺参数。最终,在最佳烧结工艺参数下,通过 SPS 烧结制备出了直径和长度分别为 40 mm 和 15 mm 的圆柱形块体烧结试样。

表 1 经 HDDR 处理后的 AZ91 镁合金粉末的 SPS 烧结工艺
Tab. 1 Process conditions for SPS sintering HDDR-treated Mg AZ91 powder

保温时间	220 °C	300 °C	380 °C	420 °C	450 °C	490 °C	530 °C
1 min							✓
3 min	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5 min	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
7 min	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
10 min							✓

通过较高温度下的热挤压对氢化脱氢过的粉末进行进一步固结。在热挤压之前,先将烧结的坯料放置在模具中预热处理一小时。由于在挤压前长时间热处理可能会导致晶粒长大,因此我们用相对较高的加热速率将模具加热至预设温度,然后将坯料以 1 mm/s 的挤压速率进行挤压,挤压比为 16:1。分别在不同的挤压温度(350 °C,400 °C)下制备了两组直径同为 10 mm 的棒材。

利用 X 射线衍射(XRD,TD3500)分析氢化脱氢处理过后的粉体以及 SPS 烧结后块体的相组成及晶粒大小。由于 X 射线衍射峰的峰宽会受到设备自身的误差影响,因此使用标准镁锭和高斯峰校准对其进行校正。选定特定的峰通过 Scherrer 公式来计算样品的平均晶粒尺寸^[18]。

$$\beta_g(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{d\cos(\theta)} \quad (1)$$

其中, $\beta_g(2\theta)$ 是最强峰的半高宽值, λ 是 X 射线的波长, θ 是布拉格角, d 是晶粒大小。平均晶粒尺寸也可以通过光学显微镜(OM)和透射显微镜(TEM)观察来确定。

用扫描电子显微镜(SEM)观察氢化后粉末的颗粒形貌和烧结后块体的断裂形貌。使用电压为200 kV的TEM对挤压前后的氢化以及脱氢粉末和块体样品的微观结构进行表征。粉末的TEM样品通过将粉末混合在丙酮中得到的超声波悬浮液分散到微栅载体膜上制备。通过机械研磨和抛光制备厚度为约30 μm的薄片,用于块体材料的TEM观察,然后采用离子减薄的方法,直到薄片发生穿孔。

为了研究固结之后得到的块体和棒材的力学性能,利用万能试验机(AGX-XD型)对其进行压缩和拉伸试验。在进行测试之前,需先抛光去除所有用于测试的烧结块体和挤压棒材样品表面存在的氧化物表层。此外,利用维氏硬度计对试样的硬度进行测试(负载4.9 N,保持5 s)。

2 试验结果及讨论

2.1 HDDR 处理过程后 AZ91 粉末的晶粒尺寸和形态

图2(a)和(c)分别显示了在氢气压力为4 MPa,温度为350℃,氢化处理12 h的条件下,氢化处理前后AZ91合金粉末的XRD图谱。可以看出,Mg峰最终消失,MgH₂峰成为主要峰,还有少量残留的Mg₂Al₃的峰。当基体Mg相全部转化为MgH₂时粉末完全氢化。最终粉末在氢化处理12 h后达到完全氢化。图2(b)所示为氢化态粉末在脱氢处理后得到的XRD图谱。在350℃下真空处理3 h后,初始的

Mg金属相得到恢复,Al原子溶入Mg基体相中,最终形成Mg₁₇Al₁₂化合物。根据公式(1)以及氢化态和脱氢态粉末的XRD图谱,可计算出图2中镁合金氢化态和脱氢态粉末的晶粒尺寸分别为16 nm和20 nm左右。

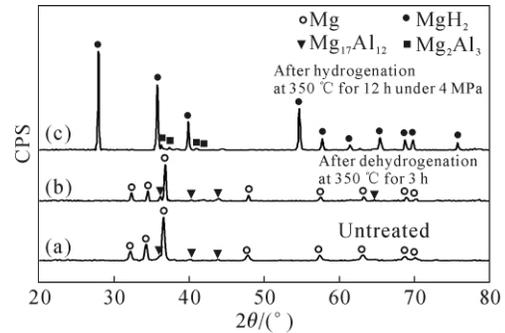


图2 AZ91合金粉末在350℃、4 MPa氢压下氢化12 h然后在350℃下真空脱氢处理3 h的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of the AZ91D alloy powders hydrogenated at 350 °C under 4 MPa for 12 h and then dehydrogenated at 350 °C for 3 h in vacuum

图3所示为氢化脱氢处理后AZ91合金粉末的TEM显微照片。样品在350℃,4 MPa氢压下氢化12 h,接着在350℃的真空中脱氢处理3 h。从图3(b)TEM观察的暗场相图像中,发现晶粒尺寸约为15 nm,与XRD分析得到的晶粒尺寸(20 nm)保持一致。显然,除了组成之外,氢化态和脱氢之后的样品在微观结构上并没有太大的差别。在氢化-歧化(HD)过程之后,AZ91粉末的晶粒尺寸从100 μm细化至15 nm,然而在脱氢-重组(DR)过程后晶粒

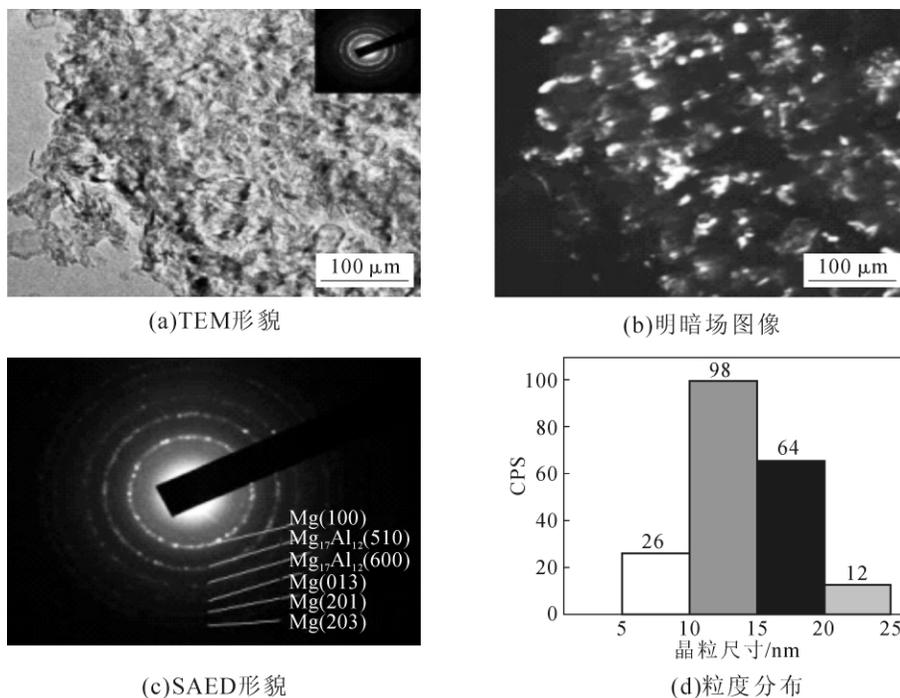


图3 氢化脱氢处理后AZ91合金粉末的TEM图及晶粒尺寸分布

Fig.3 TEM image and grain size distribution of AZ91 alloy powder treated by HDDR-treated

大小没有发生变化,这表明晶粒细化的过程主要发生在 HD 过程中。

2.2 SPS 烧结和挤压后纳米晶 AZ91 镁合金的微观组织

图 4 所示为 SPS 烧结纳米晶 AZ91 镁合金块体的 TEM 图像。图 4(c)中的选区衍射图像则显示了一个与纳米晶 Mg 相对应的典型环状图案。图 4(a)是烧结后样品中晶粒分布的明场相 TEM 图像。从图中可以看出, 烧结后的块体微观组织非常均匀, 由细小的等轴晶组成, 晶界清晰可见。通过测量暗场相中超过 200 个晶粒的大小, 统计得到烧结后块体纳米晶镁合金 AZ91 的大部分晶粒尺寸都位于 10 nm 到 20 nm 之间, 平均晶粒约为 15 nm。此外,

晶粒尺寸大小也可以通过烧结后样品的高分辨透射图像中观测到, 见图 4(d)。

为了确定烧结后样品中的相组成以及晶粒尺寸的变化, 对其进行 XRD 分析。图 5 所示为 SPS 烧结后块体样品的 XRD 图谱。XRD 分析结果表明, 烧结的纳米晶 AZ91 块体材料由单一的 Mg 相组成, 未检测到氧化物, 表明 SPS 工艺过程并不会促进镁合金的氧化。此外, 由于 Zn 和 Al 原子溶解到 Mg 基体相中形成 Mg-Al 或 Mg-Zn 固溶体, 因此在 XRD 分析中未检测到含 Al 相或者含 Zn 相。尽管在 SPS 烧结过程中应该形成 Zn 相或者含 Zn 的相, 但是由于 Zn 的含量太少 (1%), XRD 无法检测到这些相的存在。

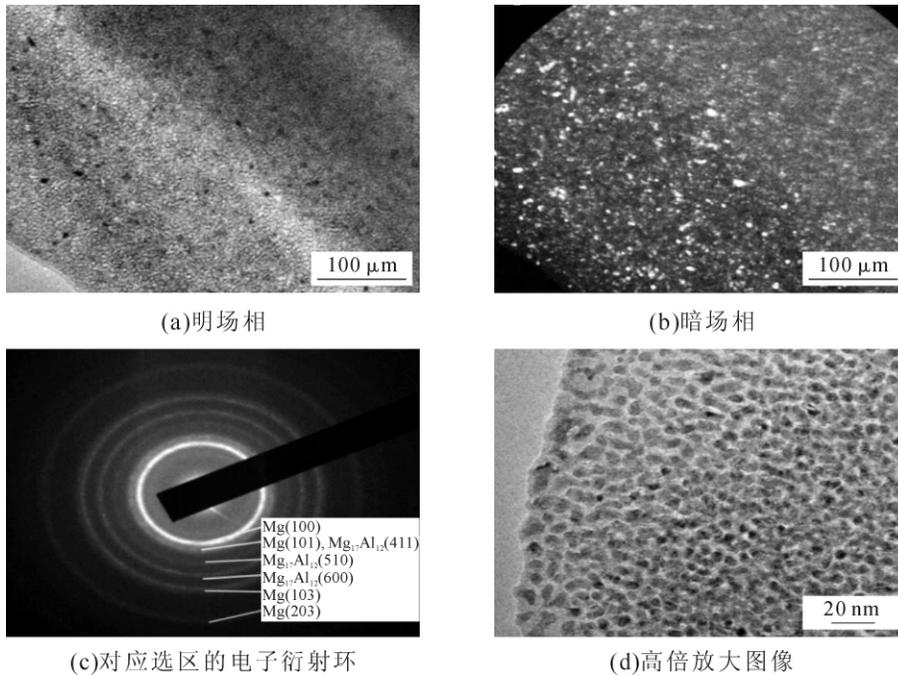


图 4 纳米晶 AZ91 镁合金 SPS 烧结后块体的 TEM 图
Fig.4 TEM images of the bulk nanostructure Mg AZ91 alloy sample after SPS

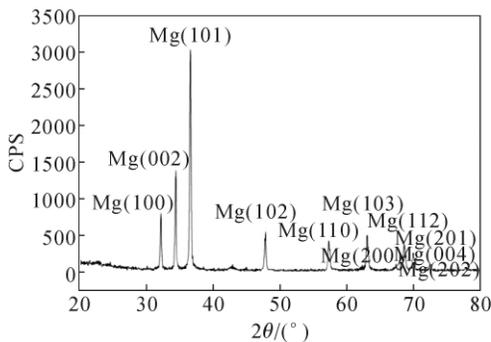


图 5 经 SPS 在 530 °C 下保温 5 min 烧结所得样品的 XRD 图
Fig.5 XRD results of the SPS-ed bulk sample at 530 °C for 5 min sintering

另外, 根据谢乐公式(1), 通过峰宽确定烧结后样品的晶粒尺寸约为 16.9 nm, 这与 TEM 统计的结果 (15 nm) 非常吻合。从 TEM 分析的结果可知,

HDDR 处理后的粉末在经过 SPS 烧结后晶粒尺寸保持稳定。

图 6 所示为 SPS 烧结的 AZ91 镁合金块体在 400 °C 挤压棒材的 TEM 图像。从图中可以看出, 挤压后块体的微观组织和 SPS 烧结后的组织很相似(见图 4), 组织非常均匀, 由细小的等轴晶组成, 并且晶界清晰可见。通过测量超过 200 个晶粒的大小, 统计得到烧结后纳米晶镁合金块体的晶粒尺寸均在 5~20 nm 之间, 平均晶粒尺寸约为 15 nm, 与 SPS 烧结后块体的晶粒大小一致。这一结果说明, 挤压过程没有导致纳米镁合金的晶粒发生长大现象, 经过 400 °C 挤压后, AZ91 纳米晶镁合金块体的组织仍为纳米结构。

2.3 力学性能

AZ91 镁合金经过不同处理工艺后材料的晶粒

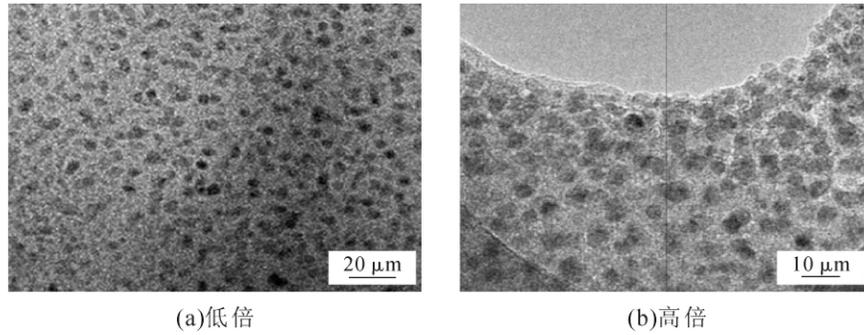


图 6 SPS 烧结的 AZ91 镁合金块体在 400 °C 挤压所得棒材的 TEM 图
Fig.6 TEM images of Mg AZ91 alloy bar extruded at 400 °C

大小以及拉伸、压缩等力学性能总结在表 2 中。尽管在这里给出的是平均值，但每个条件下至少测试 5 个样品，以保证结果的可重复性。经过力学性能测试，400 °C 挤压温度下制备的纳米晶 AZ91 镁合金棒材的室温拉伸屈服强度达到 267 MPa，而铸态 AZ91 镁合金在相同条件下挤压后的屈服强度为 185 MPa，未经 HDDR 处理的 AZ91 粗晶粉末经相同条件处理后的拉伸屈服为 173 MPa。纳米晶 AZ91 镁合金棒材的拉伸性能相比于后两者而言，分别提高了 45% 和 55%，而与铸态的 AZ91 镁合金比较，其拉伸屈服强度高出两倍之多。此外，烧结态 AZ91 镁合金的硬度值为 53.6 HV，在经过挤压之后，该值增加到 77 HV，其原因可能是由于挤压过程中缺陷（如孔隙等）的减少。

挤压温度为 400 °C 时制备的纳米晶 AZ91 镁合金棒材的室温压缩屈服强度为 185 MPa，与铸态 AZ91 镁合金（100 MPa）相比提高了 85%，与铸态 AZ91 镁合金挤压后的压缩屈服屈服强度（165 MPa）相比，提高了 12%。而与粗晶 AZ91 镁合金（146 MPa）相比提高了 27%。很显然，晶粒尺寸是影响材料屈服强度的重要因素。

一般情况下，在室温时屈服强度通常遵循霍尔-佩奇(H-P)关系^[9]：

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

其中， σ_y 是屈服应力， σ_0 是晶格摩擦应力， k_y 为屈服

常数， d 为晶粒尺寸。因此根据经典的霍尔-佩奇关系，金属材料的屈服强度随着晶粒尺寸的减小而增大， k_y 值越大，金属的强化效果越好。然而，近几年出现了很多关于纳米晶材料的屈服强度随晶粒尺寸减小而下降的报道，即所谓的反霍尔-佩奇关系，表现为 H-P 关系中的屈服常数小于零。涉及到的材料包括 Cu、Pd、Ni、Fe 等。而关于纳米晶镁合金的反霍尔-佩奇关系的报道几乎没有，这是因为制备纳米镁合金的方法比较困难，而且晶粒容易长大。经典的霍尔-佩奇关系所描述的屈服强度与晶粒尺寸是否适用于纳米晶镁合金呢？如果不适合，反霍尔-佩奇关系又会在什么晶粒尺寸范围内出现呢？下面引用别人的一些研究结论，并结合本实验的结论来做进一步的分析。

表 3 列出来一些关于镁及镁合金拉伸性能的比较。此外，李冰等^[18]采用机械球磨的方法成功制备了纳米晶氢化态镁合金 MgH₂ 粉末，随后采用真空热压-原位脱氢的方法，获得了平均晶粒尺寸为 40 nm 的纳米晶 AZ31 镁合金块体，屈服强度为 510 MPa，随后将 AZ31 镁合金块体在不同温度、不同退火时间处理后，得到了一系列晶粒尺寸与屈服强度的关系，如表 4 所示。

从表 4 中可以看出，平均晶粒尺寸在 40~110 nm 范围内的纳米晶 AZ31 镁合金材料的屈服强度与晶粒尺寸的关系完全符合霍尔-佩奇关系公式，其屈服强度随着晶粒的细化而增强。通过计算可

表 2 AZ91 镁合金不同加工工艺下的力学性能
Tab.2 The mechanical properties of AZ91 alloys with different process

材料	加工工艺	晶粒尺寸/nm	硬度(HV _{0.5})	拉伸			压缩		
				$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_y /MPa	伸长率(%)	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_y /MPa	收缩率(%)
AZ91- 铸态	原始	2×10 ⁵	71.2	90	196	4.9	100	215	17.1
	400 °C 挤压	2×10 ⁴	61.1	185	327	12.0	165	325	12.6
AZ91- 微米粉	SPS 烧结	4×10 ⁴	44.0	-	-	-	85	108	8.0
	400 °C 挤压	3×10 ⁴	56.1	173	267	5.2	146	252	12.2
AZ91- 纳米粉	SPS 烧结	15	53.6	-	-	-	102	176	9.9
	400 °C 挤压	15	77	267	320	3.8	185	327	11.5

表 3 镁及镁合金性能比较
Tab.3 Comparison of Mg and Mg alloys

材料	加工工艺	晶粒尺寸 / μm	拉伸断裂强度 /MPa	拉伸屈服强度 /MPa	伸长率(%)	硬度(HV _{0.5})
纯镁	铸态		110	40	4.0	30
	挤压(300 °C)		208	110	15.8	35
AZ31	铸态		131	79	5.0	
	铸态 +350 °C 挤压		301	214	20	
	铸态 +400 °C 挤压		270	185	16	
AZ61	铸态		216	116	9	57
	铸态 +400 °C 挤压		270	185	11	66
AZ91	铸态		189	102	4.2	63.5
	铸态 +400 °C 挤压	8	330	252	10	
	350 °C 粉末冶金	2	380	265	8	

表 4 AZ31 镁合金块体一系列晶粒尺寸与屈服强度的关系
Tab. 4 Relationship between grain size and yield strength of AZ31 Mg alloy

晶粒尺寸 /nm	40	45	55	60	65	70	75	80	90	100	110
屈服强度 /MPa	510	450	405	400	380	370	360	355	340	330	310

得, 纳米晶镁合金块体的 σ_0 为 80 MPa, k_y 值为 $77 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 。考虑到他们的制备方法与本文中的类似, 所用的材料也类似, 所以可以类比到 AZ91 镁合金中使用。当晶粒尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 时, 按照以上公式计算出来的屈服强度应为 95 MPa, 而实验所得的晶粒尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 时, 屈服强度达到了 173~185 MPa, 远大于理论计算值。另一方面, 当晶粒尺寸减小至 15 nm 时, 材料的屈服强度应达到 710 MPa。然而本文中制备的经历尺寸为 15 nm 的 AZ91 镁合金的屈服强度为 267 MPa, 远小于根据霍尔-佩奇公式计算出来的理论值。

基于现有的实验结果以及上面提到的分析, 镁合金的“屈服强度-晶粒尺寸”之间的关系如图 7 所示, 可分为以下三个部分:

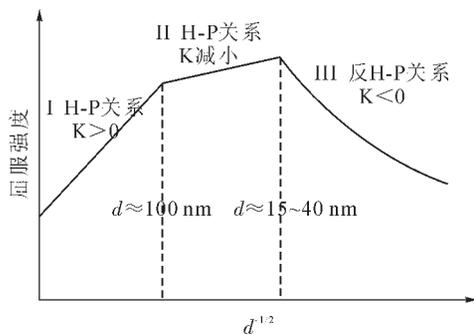


图 7 镁合金屈服强度与晶粒尺寸 $d^{1/2}$ 之间关系的示意图
Fig.7 Schematic illustration of the relationship between the yield strength and grain size $d^{1/2}$ for Mg alloy

(1) 当晶粒尺寸 d 大于 100 nm 时, 镁合金的 σ_y 与 d 之间的关系符合 H-P 线性关系, 此时 k_y 值比较大, 常用镁合金的 k_y 值大小为 $280 \sim 320 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$;

(2) 当晶粒尺寸 d 小于 100 nm 时, 存在一个临界晶粒尺寸 d_c 。当晶粒尺寸 d 大于此临界值, 即当

$d_c < d < 100 \text{ nm}$ 时, 材料的屈服强度遵循正 H-P 关系, 但此时的斜率减小, 约为 $77 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$;

(3) 当晶粒尺寸小于临界值, 即 $d < d_c$ 时, 材料的屈服强度与晶粒尺寸呈反 H-P 关系。此时, 斜率 $k_y < 0$, 屈服强度随晶粒尺寸的减小而减小;

基于本文的研究以及文献的报道, 对于镁合金来说, 其临界尺寸 d_c 应该在 15~40 nm 之间。

晶粒大小会显著影响粗晶金属材料的力学性能。对于超细晶和微晶金属材料, 其强度会随着晶粒尺寸的减小而明显增大。粗晶材料的微观变形主要通过晶体内部的位错运动来实现, 即位错变形机制。但是, 当晶粒减小至 100 nm 左右时, 金属晶粒内部可能存在两种互相竞争的机制: 一个是晶粒尺寸的影响, 另一个是缺陷数目的影响。随着晶粒尺寸逐渐减小至纳米级, 金属结构内将引入更多的缺陷, 这些缺陷是由于界面间的结合较弱, 从而对材料的屈服强度有一定的影响。

对于反霍尔-佩奇出现的原因, 按照位错理论, 位错之间存在一定的平衡距离 d_c 。当晶粒尺寸小于 d_c 时, 晶体中几乎不存在位错的形核及运动, 此时晶界对纳米晶的微观变形起着重要的促进作用, 晶粒转动、晶界迁移的那个晶间变形行为是纳米晶材料的主要微观变形方式。纳米晶粒尺寸越小, 晶界的体积分数越大, 越有利于晶粒转动, 使屈服强度降低^[9]。

从极限角度上分析, 当纳米晶粒尺寸减小至趋近于零时, 此时材料已变成非晶态, 晶界强化效应消失。实验表明, 非晶态的硬度确实低于其晶态值。这一点恰好也证明细晶强化是有条件的, 材料的硬度或屈服强度不会随着晶粒尺寸的减小而无限制地增大。

3 结论

(1)在 350 °C, 4 MPa 氢压下氢化 12 h, 然后在 350 °C 下真空中脱氢 3 h 后, AZ91 合金粉末的晶粒尺寸可细化至 15 nm。

(2)纳米晶 AZ91 块体的最佳 SPS 烧结工艺参数为 530 °C×5 min; 经 400 °C 下高温热挤压后, 可得到平均晶粒尺寸为 15nm 的纳米晶 AZ91 镁合金棒材。

(3)纳米晶 AZ91 镁合金棒材在室温下的拉伸屈服强度达到 267 MPa; 晶粒尺寸小于临界尺寸 (15~40 nm) 时, 纳米晶镁合金的屈服强度与晶粒尺寸之间呈反霍尔-佩奇关系, 屈服强度随晶粒尺寸的减小而减小。

参考文献:

- [1] Han B Q, Langdon T G. Improving the high-temperature mechanical properties of a magnesium alloy by equal-channel angular pressing[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2005, s 410 - 411 (12):435-438.
- [2] Ding S X, Lee W T, Chang C P, et al. Improvement of strength of magnesium alloy processed by equal channel angular extrusion[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(9):1006-1009.
- [3] Pê rez-Prado M T, Valle J A D, Ruano O A. Achieving high strength in commercial Mg cast alloys through large strain rolling [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(26):3299-3303.
- [4] Čížek J, Procházká I, Smola B, et al. Microstructure and thermal stability of ultra fine grained Mg-based alloys prepared by high-pressure torsion[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 462(1-2): 121-126.
- [5] Choi H J, Kim Y, Shin J H, et al. Deformation behavior of magnesium in the grain size spectrum from nano- to micrometer [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2010, 527(6):1565-1570.
- [6] Yang Q, Ghosh A K. Deformation behavior of ultrafine-grain (UFG) AZ31B Mg alloy at room temperature [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(19):5159-5170.
- [7] Kim W J, Lee H W, Yoo S J, et al. Texture and mechanical properties of ultrafine-grained Mg-3Al-1Zn alloy sheets prepared by high-ratio differential speed rolling [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(3):874-879.
- [8] Zhang X, Wang H, Scattergood R O, et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of in situ consolidated bulk ultra-fine-grained and nanocrystalline Zn prepared by ball milling[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2003, 344(1-2):175-181.
- [9] Zhou F, Liao X Z, Zhu Y T, et al. Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51 (10):2777-2791.
- [10] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Sci-*

ence, 1989, 33(4):223-315.

- [11] Sanders P G, Fougere G E, Thompson L J, et al. Improvement in the synthesis and compaction of nanocrystalline materials [J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(3):243-252.
- [12] Erb U. Electrodeposited nanocrystals: Synthesis, properties and industrial applications [J]. *Nanostructured Materials*, 1995, 6(5-8): 533-538.
- [13] Ebrahimi F, Zhai Q, Kong D. Deformation and fracture of electrodeposited copper-analysis, modeling, and experimentation [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39(3):315-321.
- [14] Takamura H, Miyashita T, Kamegawa A, et al. Grain size refinement in Mg-Al-based alloy by hydrogen treatment [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2003, s 356-357(32):804-808.
- [15] Yuan Y, Wang H, HU L X, et al. Hydriding and microstructure nanocrystallization of ZK60 Mg alloy by reaction milling in hydrogen[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(s2):s363-s367.
- [16] WANG Xin, WANG Heng, HU Lianxi, et al. Nanocrystalline Mg and Mg alloy powders by hydriding-dehydriding processing[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2010, 20(7):1326-1330.
- [17] Pozuelo M, Melnyk C, Kao W H, et al. Cryomilling and spark plasma sintering of nanocrystalline magnesium-based alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26(7):904-911.
- [18] Choi H J, Kim Y, Shin J H, Bae D H. Deformation behavior of magnesium in the grain size spectrum from nano- to micrometer[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2010, 527(6):1565-1570.
- [19] 卢柯, 刘学东, 胡壮麒, 等. 纳米晶材料的 Hall-Petch 关系[J]. *材料研究学报*, 1994, 8(5):385-395.
- [20] 李冰. 纳米晶镁合金制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [21] 赵宇龙, 陈铮, 龙建, 等. 晶体相场法模拟纳米晶材料反霍尔-佩奇效应的微观变形机理 [J]. *物理学报*, 2013, 62(11): 118102-118102.

杭州文特机电有限公司

热处理炉、加热炉、工业自动化工程、环保节能工程、机电设备的设计、制造、加工、安装、技术开发、技术咨询、技术服务。工业自动化设备、仪器仪表、工业炉窑配件、计算机等的生产、批发、零售。



地址: 杭州市西湖区万塘路 262 号 6 号楼 5-6 室

厂址: 长兴县林城镇午山岗开发区

联系人: 丁为兵

电话: 15088362822

传真: 0572-6087688

邮箱: dwb150@163.com

