

文章编号: 1004-0609(2004)01-0112-05

## 普通凝固 Mg-Zn-Y 合金中的准晶相<sup>①</sup>

史 菲, 郭学锋, 张忠明

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

**摘 要:** 采用普通凝固技术制备了镁合金稳定态准晶相。通过光学显微镜、X 射线衍射、扫描和透射电子显微分析, 确定了准晶的组织、相成分及结构。实验结果发现: Mg-Zn-Y 三元合金在室温冷却过程中, 准晶相直接从液相形核、长大; 当合金成分为  $Mg_{74}Zn_{25}Y_1$  时, 凝固组织为 MgZn 基体相、析出相为  $\alpha$ -Mg 固溶体及二十面体  $Mg_{30}Zn_{60}Y_{10}$  准晶相; 当  $x(Y)$  为 2%、3% 时, 合金中出现共析组织。

**关键词:** 准晶; 二十面体; 镁合金; 凝固

中图分类号: TG146

文献标识码: A

## Quasicrystal of as-cast Mg-Zn-Y alloy

SHI Fei, GUO Xue-feng, ZHANG Zhong-ming

(School of Materials Science and Engineering,  
Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Stable icosahedral  $Zn_{60}Mg_{30}Y_{10}$  quasicrystals was prepared by as-cast method. The microstructure, composition and phases of the as-cast Mg-Zn-Y alloy are analyzed by optical microscope, SEM and EDS. The constituent phases are identified by XRD, and the quasicrystal structure is identified by TEM. Analyzing results show that the  $i$ -phases directly nucleate and grow from melt of cooling Mg-Zn-Y ternary alloys; the microstructures of the  $Mg_{74}Zn_{25}Y_1$  alloy consist of  $\alpha$ -Mg, MgZn and  $i$ -phase. When the mole fraction of yttrium reach 2% and 3%, the eutectoid microstructures are found in the Mg-Zn-Y alloys.

**Key words:** quasicrystal; icosahedral; magnesium alloy; solidification

镁合金是结构材料中密度最小, 并具有良好的生物相容性、最高的比强度和比刚度、优异的工艺性能、较好的耐腐蚀性能、良好的导热、减振及电磁屏蔽性, 被认为是制备电器产品壳体、运输工具和航天飞行器零部件最具前途的材料<sup>[1-4]</sup>。然而, 镁合金的主要缺点是硬度低, 耐磨性能差, 难以应用于普遍摩擦工况条件下。因此, 开发高强度镁合金成为科研工作者研究的焦点。目前, 经快速凝固获得的超高强度镁合金, 已经被美国和以色列应用于制作飞行器中推进器冷室的多种关键零部件<sup>[5]</sup>。但是, 这些零部件的制造工艺全部属于高度保密状

态。

研究表明, 准晶具有很高的硬度、低的断裂韧性和超低的摩擦系数、较低的热膨胀系数、并具有同类合金系晶态材料相同的耐蚀性能。其中准晶的高硬度使其特别适合于韧性基体材料中的强化相, 如果使准晶均匀分布在镁合金中, 则有可能制备出准晶增强镁合金自生复合材料, 从而拓展了镁合金的应用领域。

目前可制备准晶的方法有多种<sup>[6-9]</sup>, 如激光束表面熔化法、电子束表面熔化法、离子注入法、离子束混合法或气相沉积法等。但是这些方法制备的

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271054); 陕西省自然科学基金资助项目(2002E110); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

收稿日期: 2003-04-11; 修订日期: 2003-06-02

作者简介: 史 菲(1976-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 郭学锋, 博士, 教授; 电话: 029-82312009(O); E-mail: guoxuef@xaut.edu.cn

准晶除了少数(如  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$ ,  $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{15}$  等)为稳态相外,大多数属于亚稳产物,而且制备方法复杂,不易获得准晶<sup>[8, 10]</sup>。本文作者采用普通凝固技术,在 Mg-Zr-Y 三元合金中制备出二十面体稳定准晶,分析了合金成分对其形貌、数量和分布的影响,并初步探讨了准晶的形成机制。

## 1 实验

由纯度均为 99.9% 的镁、锌以及 Mg-47% Y (质量分数)中间合金在 4kW 坩埚电阻炉中熔配成  $\text{Mg}_{74}\text{Zn}_{25}\text{Y}_1$ ,  $\text{Mg}_{72.52}\text{Zn}_{25.48}\text{Y}_2$  以及  $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{31}\text{Y}_3$  (均为摩尔分数)3 种实验合金。熔炼前,机械打磨原材料表面,50% NaCl+50% KCl 复合盐在石墨坩埚中熔化后,依次加入预先称量好的镁、锌以及 Mg-

47% Y 中间合金。经预定熔体处理后,将液态金属浇入  $d 17\text{mm}$ , 高度 80mm 的铸铁模具中自然冷却。用标准金相制备工艺制备金相试样,腐蚀剂为 3% ~ 5% 硝酸酒精。

用普通金相显微镜和 AMREY-100B 型扫描电镜分析组织形貌, TN-5400 型能谱仪分析微区化学成分, X 射线衍射分析相组成, JEM-200CX 型透射电镜鉴定相结构。

## 2 实验结果

不同成分的 Mg-Zr-Y 三元合金的显微组织及 TEM 明场形貌如图 1 所示。由图 1 可知基体上均匀分布了五边形和花瓣状形貌特殊的相。

经 X 射线衍射分析可知, Mg-Zr-Y 三元合金存

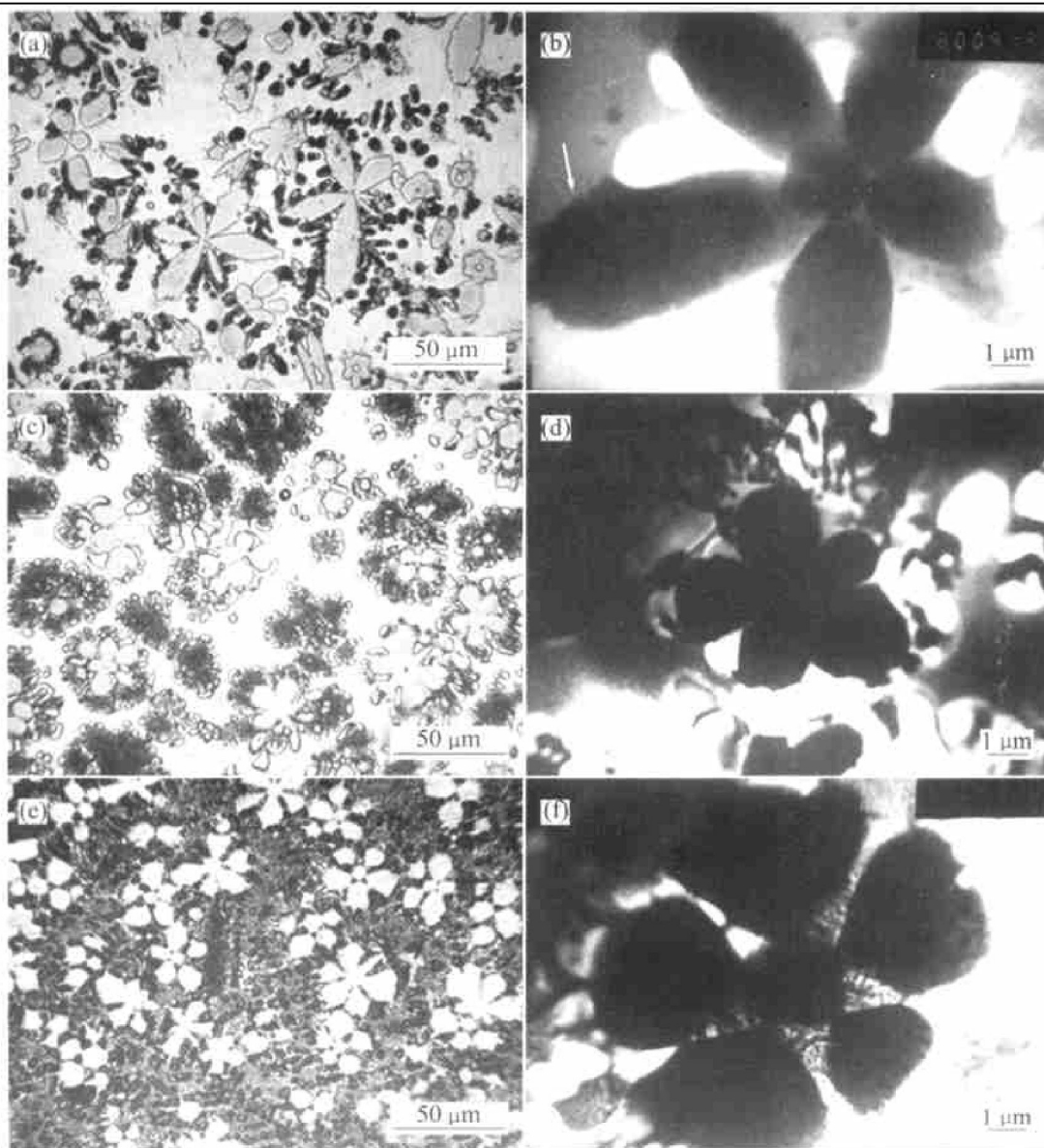


图 1 不同成分的 Mg-Zr-Y 三元合金的微观组织

Fig. 1 Microstructures of Mg-Zr-Y alloys with different compositions

(a), (b) — $\text{Mg}_{74}\text{Zn}_{25}\text{Y}_1$ ; (c), (d) — $\text{Mg}_{72.52}\text{Zn}_{25.48}\text{Y}_2$ ; (e), (f) — $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{31}\text{Y}_3$

在准晶相。对合金组织中形貌特殊的相进行选区电子衍射分析表明: 这些相具有典型的五次对称结构, 说明这些形貌特殊的相确实是具有准周期结构排列的二十面体准晶相(*i*-QC), 如图 2 所示。利用能谱对该准晶相进行微区成分分析可知, 准晶相的化学成份为  $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$ 。这种准晶相已经被大量实验证实是一种稳定准晶相。

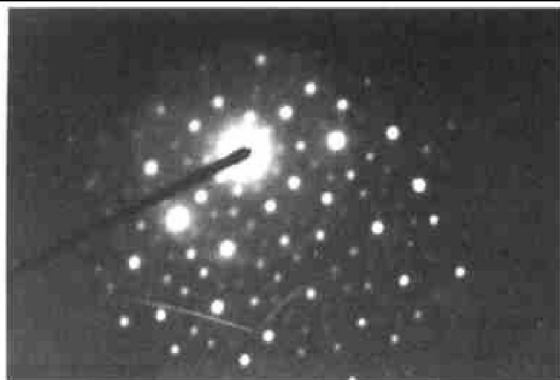


图 2 五次对称的二十面体  $\text{Mg-Zr-Y}$  准晶电子衍射斑点

Fig. 2 Selected area electron diffraction pattern of icosahedral  $\text{Mg-Zr-Y}$  quasicrystal with five-fold symmetry

$\text{Mg}_{74}\text{Zn}_{25}\text{Y}_1$  合金中的凝固组织为  $\text{MgZn}$  及  $\alpha\text{Mg} + \text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$ , 见图 1(a)。其中, 灰白色为  $\text{MgZn}$  基体, 黑色颗粒及枝晶为  $\alpha\text{Mg}$  固溶体; 花朵状准晶相  $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$  由花瓣和五边形的花芯组成, 向外生长的花瓣可以看作是准晶的一次瓣, 其上有“毛刺”状突起, 如图 1(b) 中箭头所示。透射电镜观察到一次瓣上的“毛刺”类似枝晶的二次轴, 在此被称为准晶的二次瓣。

$\text{Mg}_{72.52}\text{Zn}_{25.48}\text{Y}_2$  和  $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{31}\text{Y}_3$  合金的室温组织中除了花瓣状的准晶相之外, 还出现了共析组织, 如图 1(c)、(e)。由图 1(c) 可见: 在灰白色基体上, 部分 *i*-QC 被共析团包围, 共析团外围又被颗粒状  $\alpha\text{Mg}$  所包围。图 1(d) 所示为  $\text{Mg}_{72.52}\text{Zn}_{25.48}\text{Y}_2$  合金的透射电镜明场形貌, 可以明显看到准晶花瓣被共析组织所包围。当 Y 摩尔分数增加到 3% 时, *i*-QC 准晶在合金中的分布更加均匀, 共析团数量显著增加。图 1(f) 是  $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{31}\text{Y}_3$  合金的透射电镜明场形貌。

从图 1 可以看出, 随着合金中 Y 含量的增加, 准晶体数量增加, 晶粒细化程度和分布均匀化程度均得到提高。此外, 共析团数量也显著增加。重复试验发现, 准晶的大小、数量、形貌和分布状况沿试样纵、横截面均无显著差异, 说明  $\text{Mg-Zr-Y}$  三元

合金在实验冷却速率范围内, 冷却速率并不显著影响准晶的生长。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 合金成分对 $\text{Mg-Zr-Y}$ 合金中 *i*-QC 形貌、数量和分布的影响

由图 1(b)、(d) 和 (f) 可以看出, 准晶相随合金成分的变化而表现出形貌多样性的特点。随 Y 含量的增加, 五瓣准晶相的基本形貌没有显著变化, 但是一次瓣的尺寸差变小, 二次瓣的长大趋势逐渐减缓, 从而花瓣的圆整度得到提高。

图 3 所示是 3 种成份合金中准晶晶粒分布的数理统计分析结果。图 3(a) 表明  $\text{Mg}_{74}\text{Zn}_{25}\text{Y}_1$  合金中准晶晶粒尺寸大小不一, 晶粒直径由十几微米到  $80\mu\text{m}$  不等, 分布比较分散。 $\text{Mg}_{72.52}\text{Zn}_{25.48}\text{Y}_2$  合金中准晶晶粒得到了显著细化, 晶粒尺寸由十几微米到  $40\mu\text{m}$  左右, 主要集中在近  $30\mu\text{m}$  大小, 见图 3(b)。而从图 3(c) 中可以看到  $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$  二十面体准晶的晶粒尺寸更小、分布更加集中。整个合金中准晶晶粒直径不超过  $34\mu\text{m}$ , 并且在  $20\mu\text{m}$  大小的范围内占近 60%。对比 3 种合金中准晶晶粒尺寸分布图可知,  $\text{Mg-Zr-Y}$  三元合金中准晶相的数量和分布与合金成分变化密不可分。随 Y 含量在合金中的提高, 准晶晶粒尺寸和尺寸分布范围逐渐变小。

实验中定量分析了 Y 含量较低情况下合金中的准晶分布密度(即单位观察面积上准晶的数量), 得到如图 4 的准晶晶粒分布密度与合金 Y 含量之间的非线性关系曲线。可见, 随 Y 的摩尔分数增加, 准晶分布密度增加。

#### 3.2 准晶相的形成分析

相对树枝晶来说, 准晶枝晶没有明显的一次轴和二次轴, 而且各分枝间均不互相垂直。从准晶相在晶体相基体上的分布情况可以推断, 准晶同样遵循形核和长大规律<sup>[9]</sup>, 且在凝固过程中优先形核。研究结果表明<sup>[11]</sup>, Zn 和 Y 单独与 Mg 形成二元合金时, 其最大固溶度分别为 8.4% Zn 和 12.5% Y。然而, 形成三元合金时, Zn 和 Y 在 Mg 中的固溶度均很低。这样在合金凝固过程中因溶质分凝作用, Zn 和 Y 原子会向 Mg 熔体中扩散造成浓度起伏, 当 Y 含量在枝晶生长前沿被富集到一定程度时, 将会形成  $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$  准晶。

根据经典形核理论, 晶核能否生成稳态或亚稳相在于反应能否克服激活能  $\Delta G^*$ 。 $\Delta G^*$  的表达式

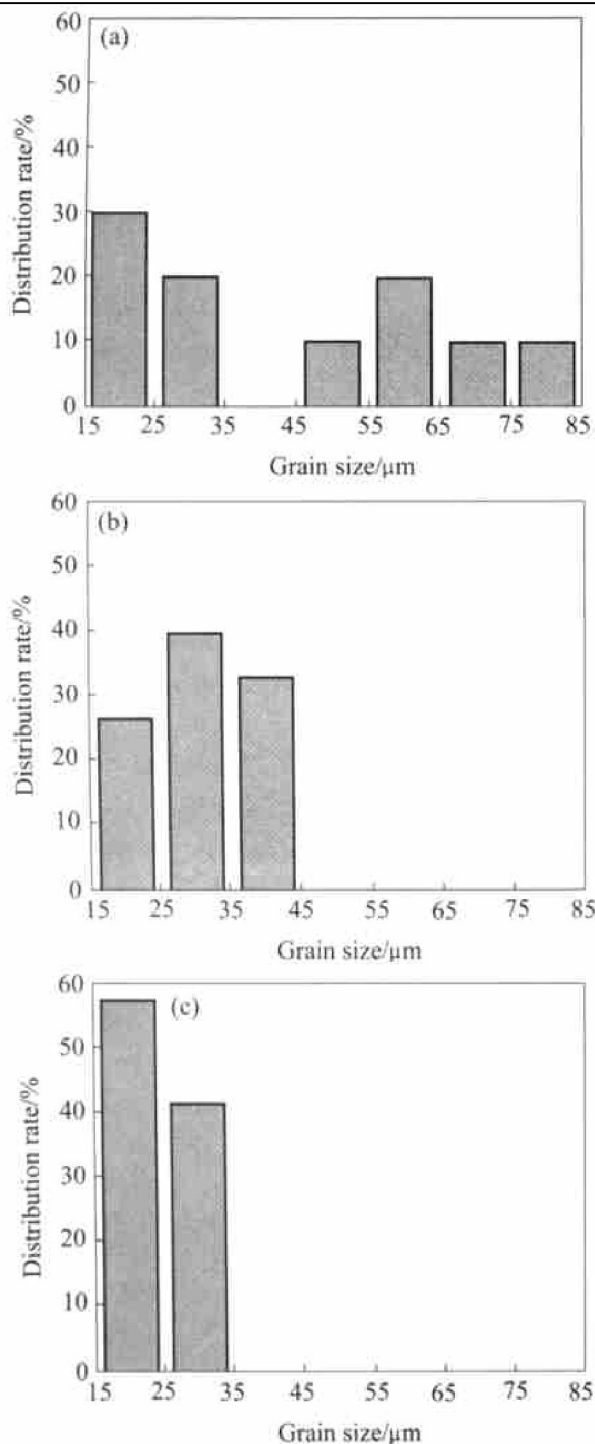


图 3 不同成分 Mg-Zr-Y 合金中  
准晶相晶粒尺寸分布

**Fig. 3** Grain size distribution of quasicrystals  
in different Mg-Zr-Y alloys

(a) — $\text{Mg}_{74}\text{Zn}_{25}\text{Y}_1$ ; (b) — $\text{Mg}_{72.52}\text{Zn}_{25.48}\text{Y}_2$ ;  
(c) — $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{31}\text{Y}_3$

为:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3\Delta G^2} f(\theta) \quad (1)$$

式中  $\Delta G$  为单位体积固液自由能差, 属相变驱动力;  $\sigma_s$  为固液界面能, 产生形核势垒, 属相变阻力;  $f(\theta)$  为接触角因子。对于均质形核体系,  $f(\theta) = 1$ 。

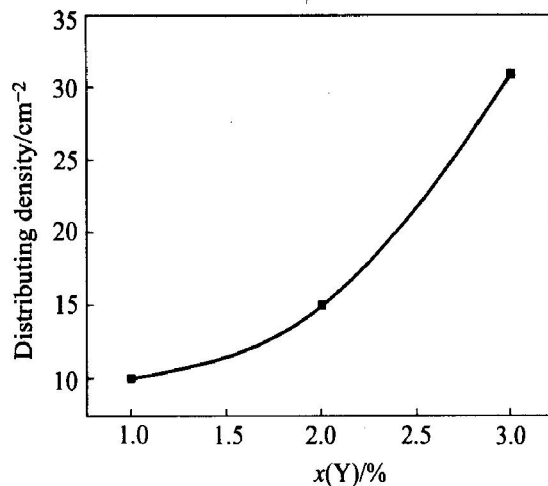


图 4 合金 Y 含量与合金中准晶分布密度的关系

**Fig. 4** Distributing density of quasicrystal  
vs content of yttrium in  
Mg-Zr-Y ternary alloy

根据 Spaepen 模型<sup>[12]</sup>:

$$\sigma_{sl} = \alpha_s \frac{\Delta S_f}{(N_A V_m^2)^{1/3}} T \quad (2)$$

式中  $\Delta S_f$  为熔化熵,  $N_A$  为阿佛加德罗常数,  $V_m$  为摩尔体积,  $T$  为温度,  $\alpha_s$  为与晶核结构有关的参数。由于准晶的结构比一般晶体相的结构更接近于液态合金, 因而准晶的  $\sigma_s$  较低<sup>[9]</sup>。结合式(1)、(2)可知准晶形核时具有较低的固液界面能, 导致形核功较低。所以, 与晶体相比较准晶具有形核率高的特点, 比较容易形核。因此, 从热力学角度看, 凝固过程更有利于准晶相的形成。

## 4 结论

1) 采用普通凝固技术能够制备出 Mg-Zr-Y 三元准晶, 降低了获得准晶的成本, 进而使得准晶增强镁合金的生产及广泛应用成为可能。

2) 在低 Zn 和低 Y 含量下, 准晶相均匀分布于镁合金基体中, 其结构为五次对称的二十面体。微观组织为完整的五瓣花瓣和没有完全长大的五边形, 准晶晶粒尺寸小于 80 μm。

3) 随着 Y 含量增加, 准晶体数量增加, 准晶晶粒度、圆整度及分布均匀化程度都得到提高。

## REFERENCES

- [1] 张小农, 张 荻, 吴人洁. 混杂增强镁合金复合材料的力学性能和阻尼性能[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S1): 150-153.

- ZHANG Xiaonong, ZHANG Di, WU Renjie. Mechanical properties and damping capacity of magnesium alloy composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(S1): 150-153.
- [2] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.
- JIANG Bailing, ZHANG Shufen, WU Guojian, et al. Microflaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 454-457.
- [3] 宋海宁, 袁广银, 王渠东, 等. 耐热 Mg-Zn-Si-Ca 合金的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 957-960.
- SONG Haining, YUAN Guangyin, WANG Qudong, et al. Microstructure and mechanical properties of heat resistant Mg-Zn-Si-Ca alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 957-960.
- [4] 马春江, 张 荻, 覃继宁, 等. Mg-Li-Al 合金的力学性能和阻尼性能[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 10-14.
- MA Chunjiang, ZHANG Di, QIN Jining, et al. Mechanical properties and damping capacity of Mg-Li-Al alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 10-14.
- [5] 郭学锋, 魏建锋, 张忠明. 镁合金与超高强度镁合金[J]. 铸造技术, 2002, 23(3): 133-136.
- GUO Xuefeng, WEI Jianfeng, ZHANG Zhongming. Review on magnesium alloys and super-high strength magnesium alloys[J]. Foundry Technology, 2002, 23(3): 133-136.
- [6] Shechtman D, Blech I. The microstructure of rapidly solidified Al<sub>6</sub>Mn[J]. Metall Mater Trans A, 1985, 16A(6): 1005-1012.
- [7] Grent T, Giroud F, Loubet K, et al. Fabrication and transport properties of thin films of quasicrystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 342(1-2): 2-6.
- [8] Bendersky L, Schaefer R J, Biancaniello F S, et al. Icosahedral Al-Mn and related phases: resemblance in structure[J]. Scripta Metall, 1985, 19(7): 909-914.
- [9] 程天一, 章守华. 快速凝固技术与新型合金[M]. 北京: 宇航出版社, 1990. 297.
- CHENG Tianyi, ZHANG Shouhua. Rapid Solid Processing and Novel Alloys[M]. Beijing: Aviation Press, 1990. 297.
- [10] Langsdorf A, Assmus W. Growth of large single grains of the icosahedral quasicrystal ZnMgY[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 192: 152-156.
- [11] 刘 正, 张 奎, 曾小琴. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001. 16-18.
- LIU Zheng, ZHANG Kui, ZENG Xiaomin. The Theory and Application of Magnesium Alloys[M]. Beijing: China Machine Press, 2001. 16-18.
- [12] 宋广生, 李明军, 杨根仓, 等. 大块深过冷 Al-Mn-(Si, B) 合金准晶相的初生凝固[J]. 材料研究学报, 1999, 13(3): 261-266.
- SONG Guangsheng, LI Mingjun, YANG Genchang, et al. Primary solidification of quasicrystalline phase in a bulk undercooled Al-Mn-(Si, B) alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(3): 261-266.

(编辑 龙怀中)