

氢化-脱氢制备的 ZK60 纳米晶镁合金粉体及其组织演化

许联林, 樊建锋, 张 华, 夏宗坤, 董洪标, 许并社

(太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 先进镁基材料山西省重点实验室 山西省新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

摘 要: 通过研究温度、氢压和时间等对 ZK60 镁合金粉体氢化-脱氢过程的影响, 开发了制备 ZK60 纳米晶镁合金粉体材料的新工艺。在探究 ZK60 合金粉体完全氢化-脱氢的基础上, 采用 XRD、OM、SEM 以及 TEM 考察了氢化-脱氢前后镁合金粉体组织与结构演变。实验结果表明, ZK60 合金粉体在氢化-歧化-脱氢-再复合(hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination, HDDR) 过程中, 温度对其氢化-脱氢程度影响最大。可完全氢化的最佳工艺为 350 °C 时, 2 MPa 氢压下保温 12 h, 完全脱氢的最佳工艺是在 350 °C 下抽高真空 3 h。采用该工艺可将 ZK60 合金粉末的晶粒由 160 μm 细化到 20 nm 左右。

关键词: HDDR; ZK60 合金; 压力; 温度

中图分类号: TG146.2²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-2908-07

近年来, 镁合金由于其密度小, 比强度和比刚度大而在航空、航天、汽车、机械电子等工业领域受到愈来愈多重视^[1,2]。然而, 力学性能较差在很大程度上制约了镁合金的发展, 为了进一步拓展镁合金在高性能材料领域的应用, 提高镁合金力学性能成为了研究热点。

金属材料屈服应力 σ 与晶粒尺寸 d 两者遵循 Hall-Petch 关系: $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ 。镁合金的 Hall-Petch 常数 k 值很大 (280 MPa $m^{1/2}$)^[3], 因而晶粒尺寸的减小会大大提高镁合金的强度, 细晶强化的效果明显。

目前可应用于镁合金晶粒细化的方式主要有变形再结晶、剧烈塑性变形、快速凝固^[4-6]。这些方式都可以在一定程度上细化镁合金晶粒, 提高其综合力学性能。然而使用上述方法很难制备出纳米晶材料。如 H. K. Kim 等人^[7]采用等通道转角挤压 (ECAP) 方法对镁合金进行处理, 晶粒可以细化到 1 μm 左右, 无法获得亚微米晶。粉末冶金技术是制备超细晶、纳米晶材料的重要方法, 但是快速凝固方法也只能将晶粒细化到 1~3 μm^[8]。

氢化-歧化-脱氢-再复合(HDDR)^[9-11]工艺是一种制备超细晶稀土永磁粉体材料的新工艺。自日本学者 T. Takashita 和英国 I. R. Harris 教授采用 HDDR 获得亚微米 NdFeB 磁粉以来, 它得到了迅速发展。先通入氢气,

再将氢气与合金粉末一起加热的 HDDR 方法被称为 C-HDDR, 本研究所采用的方法即为 C-HDDR 法。由于镁与氢气反应可以生成氢化镁, 并且该反应可逆^[12], 因此可以应用 HDDR 工艺来处理镁合金以达到细化晶粒的目的。近年来先后有 H. Takamura 以及胡连喜等对 Mg-Al 系列合金运用 HDDR 技术获得纳米晶材料, 然而所获晶粒只能达到 100 nm 级别, 并且普遍对实验条件要求较高。如 H. Takamura^[13]等提出 350 °C、7 MPa、24 h 可完成 AZ31 合金氢化, 胡连喜^[14]等则在 0.5 MPa 氢压下球磨 80 h 获得纳米晶。本实验通过对 HDDR 设备改造, 正交试验下进一步优化参数, 并对镁合金粉末 HDDR 过程中的组织演变进行研究, 开发出高效、廉价地制备高性能纳米晶镁合金材料的新工艺, 获得平均晶粒尺寸为 20 nm 的 ZK60 纳米晶镁合金粉末。

1 实 验

实验材料为 ZK60 镁合金铸锭, 其具体化学成分表如表 1 所示。研究表明, 氧化铸锭表面扩散激活能为 59.5 kJ/mol, 而未被氧化铸锭表面扩散激活能为 20.4 kJ/mol^[12]。为了便于氢化-脱氢实验的精准进行, 本实验先将 ZK60 铸锭表面进行 SiC 磨砂处理, 去除

收稿日期: 2016-10-13

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-12-1040); 国家自然科学基金 (50901048, 51174143); 山西省自然科学基金 (2015011033, 2015021073); 教育部科学技术研究重点项目(2012017); 山西省高等学校科技创新项目(2014118); 山西省留学人员科技活动择优资助项目

作者简介: 许联林, 男, 1992 年生, 硕士生, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6014852, E-mail: 215265738@qq.com

氧化膜，并置于丙酮中超声清洗，洗净表面。然后在手套箱里抽真空，氩气正压保护下用洁净锉刀将铸锭锉成小颗粒，并筛选出颗粒大小为 65~75 μm 的合适颗粒，对其试样袋进行封装处理。整个过程需在手套箱内完成，以避免氧化。

将筛选好的粉末称取 2 g，放置于 HDDR 炉子中，抽真空至 4.0×10^{-3} Pa。氢化阶段，采用正交实验与单变量法相结合研究温度(°C)、时间(h)、氢压(MPa)对 HDDR 氢化程度的影响。实验参数设置如表 2 所示。

脱氢阶段，先后抽低、高真空，当高真空达到 4.0×10^{-3} Pa 时，分别加热至 300 与 350 °C，并在高真空环境下保温 2 h 与 3 h。为了深入研究 ZK60 合金粉氢化脱氢过程，实验中还对纯镁粉进行氢化脱氢处理以作对比。

为了观察氢化反应前后 ZK60 样品粉末的晶粒形貌与晶粒大小，采用日本基恩士公司设计的 VHX-1000 超景深光学显微镜对比观察。同时采用丹东通达仪器有限公司生产的 TD-3000 型 X 射线衍射仪对不同条件下氢化-脱氢粉末进行物相分析。采用扫描电镜 (SEM) 观察颗粒形貌变化。采用 JEOL2010FETEM 透射电镜对氢化-脱氢后的合金粉末进行 TEM 观察，并计算 HDDR 后晶粒大小及点阵常数。

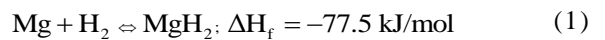
2 结果与分析

2.1 温度、氢压和反应时间对氢化脱氢程度的影响

图 1 为不同温度下，ZK60 粉末在 2 MPa 氢压下保温 12 h 后氢化的 XRD 图谱（即试样 1~5）。随着温度

的变化，ZK60 粉末氢化程度出现很大的差别。温度低于 250 °C，衍射峰全部为 Mg，说明没有发生氢化反应；300 °C 时出现部分 MgH₂，但 3 个强峰仍为 Mg，说明开始出现部分氢化，但氢化不完全；直至 350 °C 时，衍射峰全部为 MgH₂，说明在该温度下 ZK60 镁合金粉末可以完全氢化；而温度升至 400 °C，MgH₂ 逐渐消失，3 个强峰为 Mg 峰，说明该温度下已经不利于 ZK60 氢化的进行。当温度调整到 450 °C 时，衍射峰全部为 Mg 峰。

氢化过程是一个吸附在活性表面的 H₂ 分子分解成氢原子，然后扩散进入合金内部形成氢化物的过程。H₂ 分子的分解，以及分解而来氢原子的扩散，都对温度有较高要求，需要在较高温度下完成。这便是 2 MPa，250 °C，保温 12 h 而近乎完全没有发生氢化反应的原因。温度越高，H₂ 分子的扩散与渗透能力越强，理论上会越有利于氢化反应的进行。



然而，氢化反应是一个放热过程，所以升高温度会不利于放热过程的进行。并且氢化产物 MgH₂ 为不稳定产物，受热易分解，即发生随后的脱氢反应。为了验证 MgH₂ 在较高温度正压条件下会发生部分分解反应，取 2 MPa，350 °C，12 h 完全氢化的 ZK60 粉末 2 g，在 2 MPa，400 °C 下保温 6 h (即试样 6)，其对应的 XRD 图谱如图 2 所示。可见已经完全氢化了的合金粉末，经过 400 °C 保温 6 h，即使在 2 MPa 氢压下也会有部分分解，尽管 3 个强峰依旧为 MgH₂，但仍能很直观地观察到 Mg 峰的出现。因而，完全氢化只能发生在一个合适的温度范围内，在本实验条件下约为 350 °C 左右。

从图 1 可以看出，2 MPa 氢压，300 °C 下保温 12 h，ZK60 合金粉体 XRD 图谱 3 个强峰为 MgH₂，表明大部分粉末已经氢化。分析可知，氢压越大，反应时间越长，

表 1 ZK60 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of ZK60 Mg alloy (wt%)

Zn	Zr	Mn	Fe	Mg
5.51	0.46	0.01	0.003	Bal.

表 2 ZK60 合金粉体氢化反应实验参数

Table 2 Experiment parameters of ZK60 alloy powder during hydrogenation reaction

Sample No.	Experimental condition	Sample No.	Experimental condition
1	2 MPa, 12 h, 250 °C	8	4 MPa, 24 h, 300 °C
2	2 MPa, 12 h, 300 °C	9	4 MPa, 8 h, 350 °C
3	2 MPa, 12 h, 350 °C	10	4 MPa, 10 h, 350 °C
4	2 MPa, 12 h, 400 °C	11	2 MPa, 8 h, 350 °C
5	2 MPa, 12 h, 450 °C	12	2 MPa, 10 h, 350 °C
6	2 MPa, 12 h, 350 °C + 2 MPa, 6 h, 400 °C	13	2 MPa, 12 h, 350 °C
7	2 MPa, 12 h, 300 °C	14	2 MPa, 18 h, 350 °C

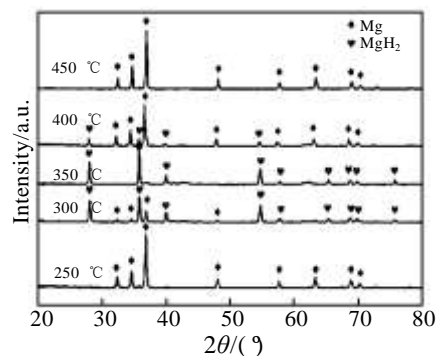


图 1 ZK60 镁合金粉末在不同温度 (2MPa, 12h) 下氢化的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ZK60 alloy powders hydrogenated at different temperatures under 2 MPa for 12 h

越有利于氢化过程进行。为了探究温度以及氢压，保温时间对 HDDR 过程的影响，对 ZK60 合金粉末在 4 MPa 氢压，300 °C 下保温 24 h 进行氢化处理(即试样 7, 8)，其 XRD 图谱如图 3 所示。相对于 2 MPa 下 300 °C 氢化处理 12 h，4 MPa 下 300 °C 保温 24 h 虽然使得 Mg 峰有所削弱，然而依然有 Mg 峰存在，无法完全氢化。前文图 1 已经论述 2 MPa 氢压 350 °C 下保温 12 h 可使粉末完全氢化，为了进一步探究氢压与时间在 HDDR 过程中相互影响。对 ZK60 粉末在 4 MPa 氢压 下 350 °C 分别保温 8 h 与 10 h 进行氢化处理(即试样 9, 10)，其对应 XRD 图谱如图 4 所示。350 °C 下 4 MPa 氢化 8 h，3 强峰为 MgH₂，然而有部分 Mg 峰残余。350 °C 下 4 MPa 氢压氢化 10 h，XRD 图谱全部对应为 MgH₂。这说明增大氢压，可以在一定程度上缩短完全氢化所需时间。

前文图 1 已经论述 2 MPa 氢压 下 350 °C 保温 12 h，ZK60 粉末可以完全氢化。为了完善氢化时间与

氢压对 HDDR 过程影响的探究，对 ZK60 合金粉末在 2 MPa 氢压 下 350 °C 分别处理 8, 10, 12, 18 h，形成对比(即试样 11~14)，其对应的 XRD 图谱如图 5 所示。ZK60 合金粉末在 350 °C，2 MPa 氢压 下保温 8h, 10h 无法完全氢化，而图 4 中 350 °C，4 MPa 氢压 保温 10 h 可以完全氢化。这进一步论证了增大氢压一定程度上有利于完全氢化的进行。ZK60 合金粉末在 12, 18 h 均可完全氢化，说明 2 MPa 氢压 350 °C 条件下，随着时间的延长，MgH₂ 不会分解。对比图 2 完全氢化了的 MgH₂ 在 2 MPa 氢压 下 400 °C 保温 6 h 处理发生部分分解，印证了前文正压下 MgH₂ 只有在高温会部分分解的结论。

上述结果说明 HDDR 过程中温度为关键因素，增加氢压与延长保温时间虽然可以在一定程度上促进氢化，但 ZK60 粉末只能在 350 °C 左右实现完全氢化。

MgH₂ 结构不稳定，受热易分解，由前文可知，400 °C 正压条件下 MgH₂ 会发生部分分解，而正压会抑制

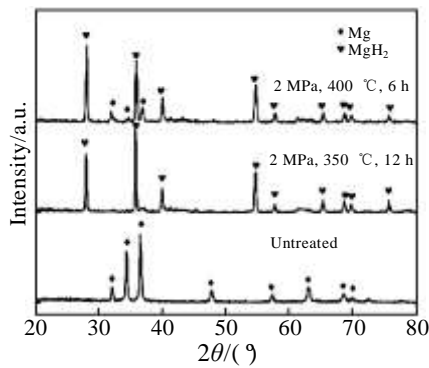


图 2 完全氢化合金粉末在 2 MPa，400 °C 保温 6 h 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of fully hydrogenated alloy powder treated at 2 MPa, 400 °C insulation 6 h

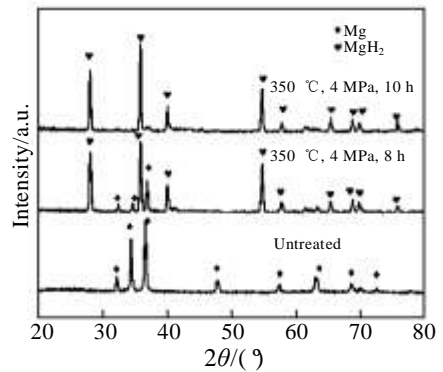


图 4 350 °C 不同条件下 ZK60 合金粉体氢化后的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of ZK60 alloy powders hydrogenated under different conditions at 350 °C

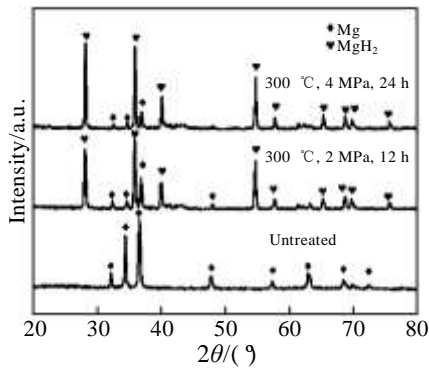


图 3 300 °C 不同条件下 ZK60 合金粉体氢化的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of ZK60 alloy powders hydrogenated under different conditions at 300 °C

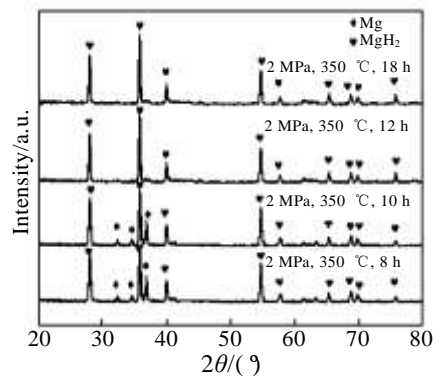


图 5 ZK60 合金粉末在 2 MPa，350 °C 下不同时间氢化的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of ZK60 alloy powders hydrogenated for

different reaction time treated at 350 °C, 2 MPa

$MgH_2 \Rightarrow Mg$ ，这说明脱氢分解温度应该低于 400 °C，并且温度过高、时间过长会导致晶粒异常长大，因此在前面实验的基础上将脱氢阶段温度设定为 300，350 °C，保温时间设定为 2 与 3 h。如图 6 所示，经 350 °C，2 MPa 氢压保温 12 h 完全氢化的 ZK60 合金粉末，在高真空 300 °C 脱氢 3 h 后大部分 MgH_2 分解，有少量 MgH_2 峰残余。在高真空 350 °C 脱氢 2 h 后有 MgH_2 峰残余，而高真空下 350 °C 保温 3 h 后 MgH_2 粉末则完全分解为 Mg 与 H_2 。利用 XRD 分析结果计算得到的氢化后 MgH_2 晶格常数值为 $a=0.4517\text{ nm}$ ， $c=0.3022\text{ nm}$ 这与纯 MgH_2 相的 XRD 卡片晶格常数值 ($a=0.4517\text{ nm}$ ， $c=0.3020\text{ nm}$) 非常相近。350 °C 完全脱氢后 $\alpha\text{-Mg}$ 相的晶格常数值为 $a=0.3209\text{ nm}$ ， $c=0.5211\text{ nm}$ ，与标准 $\alpha\text{-Mg}$ 相晶格常数 ($a=0.3209\text{ nm}$ ， $c=0.5210\text{ nm}$) 比较，在误差允许范围内近似相等，这也从一个侧面印证该工艺下可以完全脱氢。

前文中通过正交实验，结合单变量法进行实验验证。如试样 7, 8 对应的图 4，实验验证提出“增大氢压，可以在一定程度上缩短完全氢化所需时间”。氢压越大，越有利于氢化反应的进行。然而考虑到对设备的

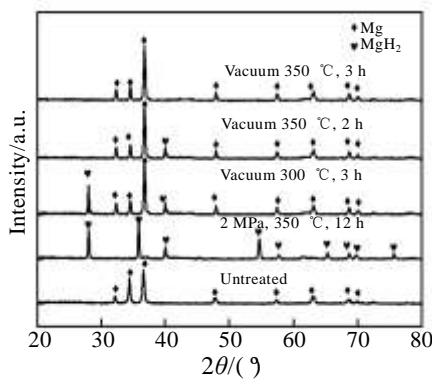


图 6 ZK60 合金粉末氢化前后和脱氢后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of ZK60 alloy powders before and after hydrogenation and after dehydrogenation

要求，本研究将完全氢化脱氢氢压定为 2 MPa；试样

11~14 对应的图 5 则表明，完全氢化脱氢需要一定的反应时间，比如本实验条件下，氢化 10 h 不能完全氢化，脱氢 2 h 不能完全脱氢。只有超过一定限度，氢化 12 h，脱氢 3 h，方可完全氢化脱氢。

压力，时间为氢化脱氢不可或缺的因素。只有在一定压力，一定反应时间下，完全氢化脱氢才有可能进行。然而从 XRD 图谱分析可知，压力与时间超过一定值后继续增大，对整个氢化脱氢过程影响不大。

2.2 氢化脱氢过程中的微观组织演化

图 7 为 ZK60 粉末不同状态下的 SEM 照片。从图 7a 可以看出，原始粉末为层片状轮廓清晰的锯齿状粉末，锉刀加工痕迹明显。比较图 7a 与 7b 可以发现，350 °C，2 MPa 氢压保温 12 h 使得 ZK60 粉末部分破碎，出现细小颗粒，并且平均颗粒度轻微变小。从图 7c 可以看出，经过氢化-脱氢后的粉末表面趋于光滑，颗粒大小相对均匀。但平均颗粒尺寸还是 100 μm 左右，没有太大变化。氢化-脱氢的过程，是一个 $Mg \Rightarrow MgH_2 \Rightarrow Mg$ 的相转变过程， MgH_2 相塑性差，脆性大，并且 Mg 转变为 MgH_2 时，晶格畸变严重，内应力大，因而容易出现颗粒部分破碎，成为细小颗粒，但受限于原始粉末形状，HDDR 过程也没有额外施加机械力，所以平均颗粒大小变化不大。

图 8a、8b 分别为原始粉末和氢化后粉末的光镜照片。从图中可以看出，原始粉末晶粒大小为 100~180 μm，晶粒粗大不均匀。350 °C，2 MPa，12 h 氢化后晶粒平均大小为 5 μm。这说明氢化过程中，晶粒得到一定程度的细化，并且晶格重组使得晶粒较为均匀。

图 9 为经过 350 °C，2 MPa，12 h 完全氢化-脱氢后粉末的 TEM 照片及选区电子衍射花样。对比明、暗场相可清晰看到，ZK60 粉末整体晶粒大小均匀，且晶粒尺寸为 20 nm 左右。这表明 HDDR 工艺可以有效地细化晶粒。将文中 350 °C，2 MPa，12 h 氢化脱氢后 ZK60 粉末 XRD 图谱的衍射峰的半高宽值代入谢

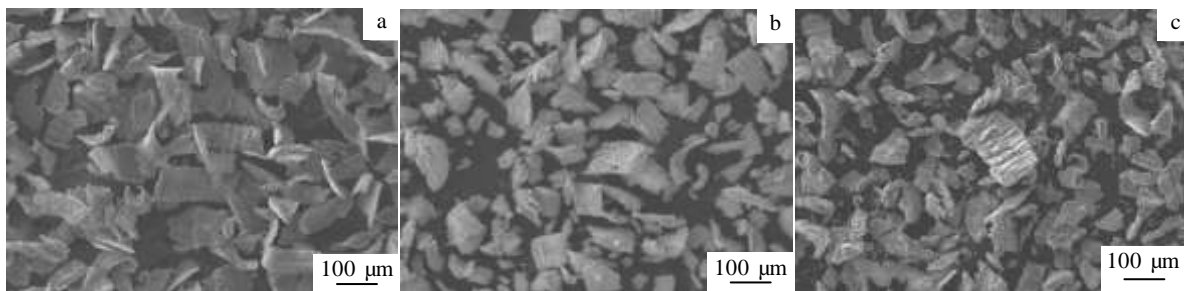


图 7 ZK60 镁合金粉末的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of ZK60 magnesium alloy powders: (a) original powder, (b) after hydrogenation, and (c) after dehydrogenation

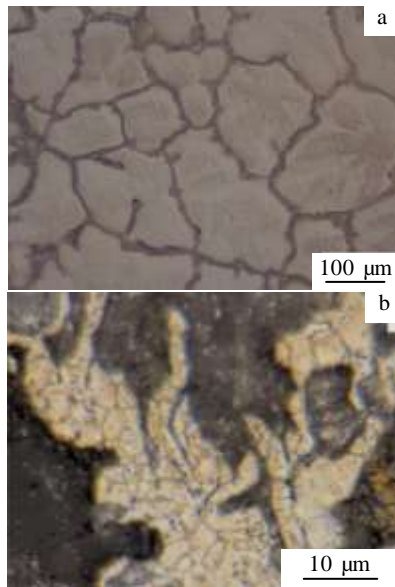


图 8 ZK60 镁合金粉末的 OM 照片

Fig.8 OM images of ZK60 magnesium alloy: (a) the original powder and (b) after hydrogenation

乐公式计算, 可得 α -Mg 相的平均晶粒尺寸约为 34 nm, 误差允许范围内, 计算结果与观测结果一致。两者相互印证, 说明在 350 °C, 2 MPa, 12 h 条件下, 可以将 ZK60 粉末完全氢化-脱氢。

图 10 为完全氢化后粉末在 400 °C, 2 MPa, 6 h 条件下进一步处理后的 TEM 照片及选区电子衍射花样。观察明暗场相可知, 零星散乱地分布着少量晶粒大小为 20 nm 左右的粉末晶粒。对比图 2 的 XRD 图谱, 完全氢化的粉末在 400 °C, 2 MPa, 6 h 进一步处理后 3 强峰依旧为 MgH_2 , 只有零星几个小峰为 Mg 峰。而由图 8b 可知, MgH_2 平均晶粒大小为 5 μm , TEM 下 MgH_2 由于晶粒太大无法检测, 这也合理地解释了整个区域只能观察到零星几个纳米晶粒。这说明在正压高温条件下, MgH_2 发生了部分分解, 然而大部分依旧为晶粒较大的 MgH_2 。图 10 TEM 照片进一步印证了前文假设, 即正压高温 MgH_2 会部分分解。

氢化-脱氢 (HDDR) 过程, 完整表述为氢化-歧化-脱氢-再复合过程, 最初应用于制造各向异性 NdFeB 永磁材料。基本过程可以描述为 NdFeB 合金在 650~900 °C 和 0.1 MPa 的 H_2 气氛中保温 1~3 h, 粗大的 Nd_2FeB 母相 (晶粒尺寸约 0.1 mm) 吸氢并歧化分解成细小的歧化产物 Fe_2B , α -Fe 和 NdH_2 的混合物(晶粒尺

寸 100~ 300 nm), 然后在相同的温度范围内降低 H_2 压力使歧化产物脱氢并再结合成 Nd_2FeB 相(晶粒尺寸约 3 0 0

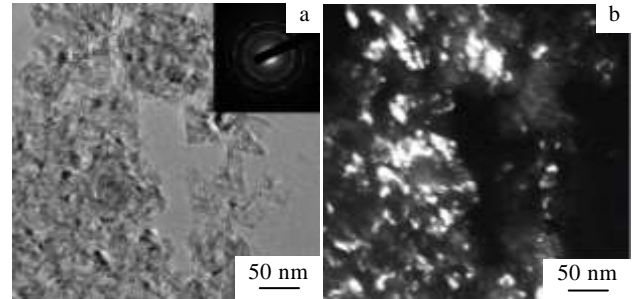


图 9 氢化-脱氢处理后 ZK60 粉末的 TEM 照片及 SAED 花样
Fig.9 TEM images and SAED pattern of ZK60 powder with completely hydrogenation-dehydrogenation treatment: (a) bright-field and (b) dark-field

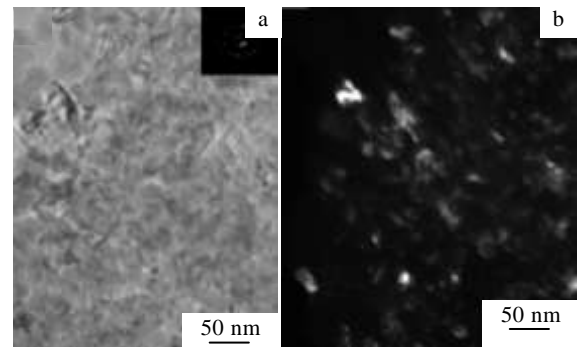


图 10 对完全氢化粉末进行 400 °C, 2 MPa, 6 h 再处理的 TEM 照片及 SAED 花样
Fig.10 TEM images and SAED pattern of fully hydrogenated powder treated at 400 °C, 2 MPa, 6 h: (a) bright-field and (b) dark-field

nm)^[15-17]。H. Takamura 等人^[16]在对 AZ31 镁合金研究中, 也指出经 350 °C、7 MPa 氢压、24 h 处理, 氢化之后有一个形成 MgH_2 , $Mg_{0.42}Al_{0.58}$ 以及 Al 相的歧化过程, 后脱氢再复合。而本实验中 XRD 测试始终未能检测到 Mg-Zn 化合物存在, 可能是由于 Zn 含量较小的缘故, 可不予考虑, 即不考虑歧化与再复合过程, 因而氢化-歧化-脱氢-再复合演变为氢化-脱氢过程。

ZK60 合金氢化-脱氢也可被看作是 MgH_2 的合成与分解可逆过程。 $Mg+H_2 \rightleftharpoons MgH_2$, H_2 首先吸附在

ZK60 合金表面, 然后受热分解为氢原子, 氢原子进入化合物间隙位置, 引起晶格膨胀和畸变, 导致自由能升高。由于 Mg 合金脆性高, 伸长率小, 因此断裂强度低, 氢化时形成 MgH_2 , 局部区域产生体积膨胀和内应力。在脱氢阶段, 350 °C 保温, 由于之前氢化阶段 MgH_2 内部积累了大量的体积膨胀和内应力, 内部极为不稳定, 高真空诱使 MgH_2 中氢原子脱落并迅速从 MgH_2 分离, 分离的过程引发晶界断裂, 极大地细化了晶粒, 形成具有纳米结构的 ZK60 镁合金。为了进一步验证, 氢化与脱氢 (HD) 过程可以细化晶粒, 可用纯镁粉在 350 °C, 2 MPa 下保温 12 h 氢化, 并在 350 °C 高真空下脱氢 3 h, 其对应 XRD 图谱如图 11 所示。从图 11 分析可知, 氢化得到的 MgH_2 相的晶格常数值为 $a=0.4519$ nm, $c=0.3020$ nm, 这与纯 MgH_2 相的 XRD 卡片晶格常数值 ($a=0.4517$ nm, $c=0.3020$ nm) 相近, 在误差允许范围内保持一致; 脱氢后所得 Mg 相的晶格常数值为 $a=0.3208$ nm, $c=0.5214$ nm, 与标准纯 Mg 相晶格常数 ($a=0.3202$ nm, $c=0.5211$ nm) 相比, 同样在误差允许范围内保持一致。这表明不含其它合金元素前提下纯镁粉也可独立完成完全氢化与完全脱氢过程 (HD)。因而进一步验证了 ZK60 镁合金 HDDR 过程实为 HD 即氢化与脱氢过程。

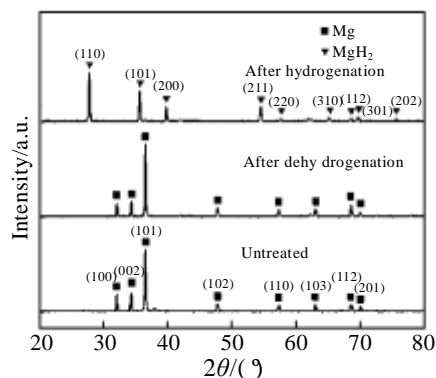


图 11 纯镁粉在 350 °C, 2 MPa, 12 h 氢化与 350 °C, 真空下保温 3 h 脱氢的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of pure magnesium hydrogenated at 350 °C, 2 MPa, 12 h and 350 °C, vacuum incubated 3 h dehydrogenation

3 结论

1) ZK60 镁合金的 HDDR 过程实为 MgH_2 合成与分解的 HD 过程。

2) 温度因素在氢化过程中起决定性作用, 只有在一定温度范围内, 完全氢化才有可能实现, 本实验条件下, 最佳温度为 350 °C, 温度太低, 无法完全氢化,

温度太高, MgH_2 将会分解。

3) 使用 HD 法可将铸态 ZK60 粉末晶粒细化, 在工艺参数为 2 MPa 氢压、350 °C 保温 12 h 下完全氢化, 并在 350 °C 抽真空 3 h 下脱氢完全, 使晶粒大小由原始 100~180 μm 细化到 20 nm。

参考文献 References

- [1] Chen Zhenhua (陈振华), Yan Hongge(严红革), Chen Jihua (陈吉华) *et al. Magnesium Alloy(镁合金)[M]*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 446
- [2] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302(1): 37
- [3] Yuan W, Panigrahi S K, Su J Q *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 65(11): 994
- [4] Tien C C, Jian Y W, Chia M O *et al. J Mater Process Tech*[J], 2003, 140: 588
- [5] Miao Qing, Hu Lianxi, Sun Hongfei *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2009, 19(2): 326
- [6] Kim W J, An C W, Kim Y S *et al. Scripta Materialia*[J], 2002, 47(1): 39
- [7] Kim H K, Kim W J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 385(1): 300
- [8] Nair K S, Mittal M C, Lal K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304: 520
- [9] Harris I R, McGuinness P J. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1991, 172: 1273
- [10] Jurczyk M, Jakubowicz J, Gebel B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 292(1): 296
- [11] Sugimoto S, Koike N, Book D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330: 892
- [12] Zhou Shouzeng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Super Permanent Magnet-Iron-Based Rare Earth Permanent Magnet Materials (超级永磁-铁基稀土永磁材料)[M]*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999
- [13] Takamura H, Miyashita T, Kamegawa A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 804
- [14] Wang Heng(王珩), Hu Lianxi(胡连喜), Chen Xianjue(陈先觉). *Materials Engineering(材料工程)*[J], 2008, 10: 45
- [15] Book D, Harris I R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 221: 187
- [16] Takamura H, Kakuta H, Kamegawa A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330: 332
- [17] Ping D H, Hono K, Kanekiyo H *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(18): 4641

ZK60 Nanocrystalline Magnesium Alloy Powder Prepared by Hydrogenation-dehydrogenation and Their Microstructure Evolution

Xu Lianlin, Fan Jianfeng, Zhang Hua, Xia Zongkun, Dong Hongbiao, Xu Bingshe

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium-based Materials, Shanxi Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A new technology to manufacture nanocrystalline materials of ZK60 alloy powder was developed via studying the influence of hydrogenation temperature, hydrogen pressure and reaction time of the HDDR (hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination) process on the course of hydrogen-desorption by XRD, OM, SEM and TEM. The microstructural evolution of the alloy powder was researched. Results show that the temperature plays an important role in the hydrogen-desorption process of ZK60 alloy. The optimal HD process for preparing nanocrystalline Mg alloy powders is that the alloy is hydrogenated at 350 °C under 2 MPa hydrogen pressure for 12 h and then dehydrogenated at 350 °C for 3 h in vacuum. The grain sizes of ZK60 alloy are refined to about 20 nm from 160 μm.

Key words: HDDR; ZK60 alloy; pressure; temperature

Corresponding author: Fan Jianfeng, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6014852, E-mail: fanjianfeng77@hotmail.com