

铸造冷却方式对 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 挤压态合金组织及性能的影响

吕滨江^{1,2}, 彭建^{2,3}, 褚忠¹

(1. 青岛理工大学, 山东 青岛 266520)

(2. 重庆大学, 重庆 400044)

(3. 机械传动国家重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 采用 2 种不同铸造冷却方式制备成分相同、组织特征不同的 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 镁合金, 研究不同铸造组织特征对挤压变形态合金组织和力学性能的影响。结果表明: 与空冷铸造合金相比, 水冷增大了熔体冷却速度, 使合金铸态组织得到细化, 抑制了 W-相 ($Mg_3Y_2Zn_3$ 相) 的形核, 并促进了 I-相 (Mg_3YZn_6 相) 的生成, 获得了更大体积分数的准晶相(I-相)。经过挤压变形后, 水冷铸造合金中的再结晶晶粒细小均匀, I-相颗粒经过挤压破碎后弥散分布在基体上, $\{0002\}$ 基面织构得到弱化, 而 $\{10\bar{1}2\}$ 织构强度增强, 从而使 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 挤压态合金的强度和塑性都得到了大幅提高。水冷铸造合金经过挤压变形后, 屈服强度和抗拉强度分别达到 297.0 和 327.3 MPa, 与空冷铸造挤压态合金相比分别提高了 46.4 和 21.4 MPa。水冷铸造挤压态合金的延伸率达到 14.8%, 与空冷铸造挤压态合金相比增大了 4.7%。

关键词: 冷却方式; 镁合金; 准晶相; 组织结构; 力学性能

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0189-06

镁合金作为结构材料, 具有密度小、比强度和比刚度高等优点, 在航空航天、交通运输和电子通讯等领域具有良好的应用前景^[1,2]。准晶是一种具有准周期原子堆垛结构的晶体, 具有独特的物理、化学和力学性质, 在很多领域具有广泛的应用前景, 发展潜力巨大^[3-11]。具有高硬度的准晶可以作为韧性基体镁合金材料中的强化相, 提高合金的强度, 从而拓展了镁合金的应用范围。

目前制备准晶的方法有多种, 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。但这些制造方法工艺复杂, 成本高昂, 获得稳定准晶相的含量较低, 难以大量推广应用。目前, 通过普通凝固方法制备含有 I 相(Mg_3YZn_6 相)的镁合金已有相关研究^[12], 但主要以高 Zn 含量(Zn 含量 $\geq 6\%$)的 Mg-Zn-Y 或 Mg-Zn-Zr-Y 系合金为研究对象, 而在低 Zn 含量 Mg-Zn-Zr-Y 系合金中获得准晶相(I-相, Mg_3YZn_6 相)的相关研究较少^[13,14]。吕滨江等^[15]以低 Zn 含量的 Mg-Zn-Zr-Y 合金为研究对象, 在铸锭冷却过程中, 采用水冷铸模的方法增大熔体冷却速度, 获得了更大体积分数的 I-相, 并抑制了 W-相的生成。

在常规铸造条件下生成的 I-相比较粗大, 当准晶相体积分数达到一定数量时呈连续网状沿晶界分布, 会增大合金的脆性, 降低合金的塑性^[16]。而通过塑性变形加工可以进一步细化晶粒, 消除铸造缺陷, 提高合金的综合力学性能。针对塑性变形对 I-相在 Mg-Zn-Y 或 Mg-Zn-Zr-Y 系变形镁合金中的作用已经有相关的研究报道^[17,18]。本研究为了获得具有更优良组织和力学性能的镁合金材料, 通过不同冷却方式(空冷和水冷)获得成分相同、铸造组织特征不同的铸锭, 然后对铸锭进行热处理和挤压变形, 研究不同冷却速度下获得的铸态组织特征和对挤压态合金组织和力学性能的影响。

1 实验

合金原料包括纯 Mg (99.8%)、纯 Zn (99.9%)和 Mg-Zr (31%)中间合金和 Mg-Y (30%)中间合金。把相同质量的纯镁铸锭, 分别放入 2 个 $\Phi 70 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 的低碳钢坩埚中, 在电阻炉中精炼。升温至 760 °C, 按 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 合金的名义成分分别加入相同质量的 Zn 及 Mg-Zr 中间合金和 Mg-Y 中间合金,

收稿日期: 2015-12-13

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划(2011BAE22B03-3); 科技部国际合作项目(2011DFA5090)

作者简介: 吕滨江, 男, 1983 年生, 博士, 讲师, 青岛理工大学机械工程学院, 山东 青岛 266520, 电话: 0532-88052755, E-mail: lbj@qtech.edu.cn

并进行搅拌。熔炼过程中采用 CO₂ 和 SF₆ 混合气体进行保护。熔体表面覆盖适量 5 号熔剂，并在 720 °C 静置 20 min。然后取出 2 个坩埚，把其中 1 个装有合金熔体的坩埚整体迅速放入水中进行冷却，另 1 个装有合金熔体的坩埚放置在空气中冷却。合金经 ARL4460 激光光谱仪检测的实际成分如表 1 所示。

铸态坯料用车床加工成 Φ80 mm×20 mm 的试样，在 12 kW 箱式电阻炉中进行 350 °C/12 h 均匀化退火热处理。将铸造试样在 5000 kN 卧式正向挤压机上进行挤压，挤压温度为 350 °C，挤压比为 28:1，挤压杆速度为 3 mm/s，挤压棒材直径为 Φ16 mm。选取挤压棒材横截面为挤压态试样观察面，试样表面用苦味酸腐蚀剂(5 g 苦味酸，10 mL 乙酸和 100 mL 无水乙醇)腐蚀，用 OPTEC 公司的 MDS 金相显微镜进行显微组织观察。通过 Image pro-plus (IPP 6.0) 软件对平均晶粒尺寸及第二相体积分数进行统计。物相分析和挤压态合金宏观织构分析通过 Rigaku D/max-1200 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, Kα)进行。组织形貌、化合物成分分析及拉伸断口观察采用带有能谱分析(EDS)的 VEGA II LMU 可变真空扫描电子显微镜(SEM)进行。室温力学性能测试在新三思 CMT-5105 电子万能材料试验机上进行，拉伸速度为 4 mm/min。

表 1 实验合金的化学成分
Table 1 Chemical component of the alloy (ω/%)

Element	Zn	Zr	Y	Mg
Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y	4.4	0.31	0.39	Bal.

2 结果与分析

2.1 铸态显微组织

通过不同冷却方式获得的 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 合金的铸态组织照片如图 1 所示。从图 1a 可以看出，空冷冷却(air cooling, AC)获得的 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 合金的铸态组织比较粗大，一次枝晶间距达到 51.2 μm；而通过水冷冷却(water cooling, WC)，合金铸态组织得到了明显的细化(图 1b)，一次枝晶间距减小至 26.6 μm。通过水冷冷却增加了熔体的冷却速度，增大了液态镁合金的过冷度，使熔体在短时间内大量形核。在相同空间内形核长大，冷却速度大必然会抑制晶粒的长大，从而细化了铸态组织。

通过 IPP 6.0 软件对不同冷却方式下获得的 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 铸态合金中第二相的体积分数进行统计，结果显示：AC 铸造合金中第二相体积分数为 5.2%，WC 铸造合金所含第二相体积分数为 7.9%。图 2 为通过 2 种冷却方式所制备铸态合金的 XRD 图谱。由图可见，通过空冷冷却制备的合金中第二相为 W-相(Mg₃Y₂Zn₃)和 I-相(Mg₃YZn₆)，并通过 EDS 分析结果进行了验证(图 1c)。水冷冷却增大了合金熔体的冷却速度，从图 2 可以看出，WC 铸造合金中 W-相消失，只有 I-相的衍射峰存在，同样通过 EDS 分析结果进行了验证(图 1d)。由 XRD 图谱还可以看出，随着冷却速度的增大，在 WC 铸造合金中 W-相的衍射峰消失，而 I-相的衍射峰强度增大。XRD 分析结果表明，冷却

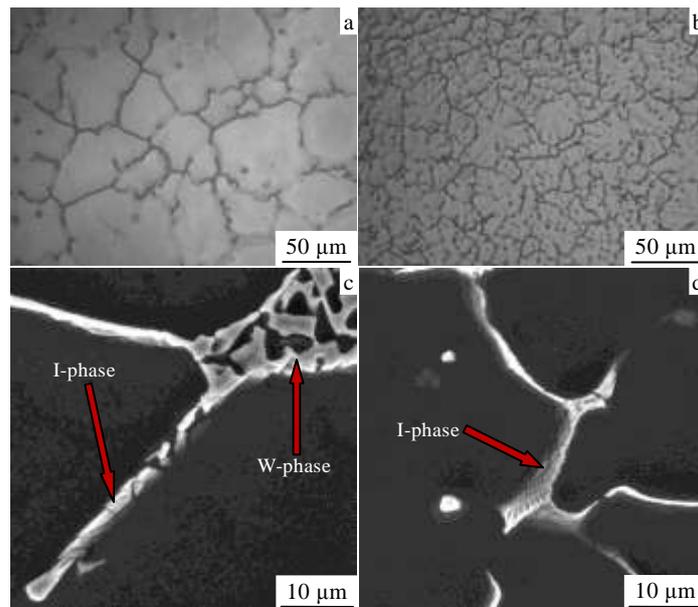


图 1 不同冷却方式下 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 合金的铸态显微组织

Fig.1 Microstructures of as-cast Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy with different cooling methods: (a) AC, optical microstructure (OM); (b) WC, OM; (c) AC, SEM; (d) WC, SEM

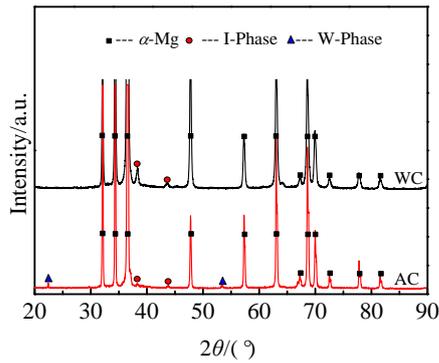


图 2 不同冷却方式下铸造合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy with different cooling methods

速度的变化影响了合金中第二相的种类和含量。准晶相的形成主要受到合金成分和冷却速度 2 个因素影响^[19,20], 合金成分决定了合金能否生成准晶相; 在一定的合金成分范围内, 冷却速度同样影响准晶相的形成。在较快的冷却速度下, α -Mg 晶体生长速度很快, 固/液界面前沿溶质原子的扩散和迁移受到阻碍, 由于溶质截流的作用, Y 和 Zn 原子将更加均匀地固溶到 α -Mg 中, 合金中的 Y/Zn 比减小更有利于 I-相的生成^[15]。随着冷却速度的提高, 合金的动力学过冷度增大, 形核率增加, 从而促进准晶相的生成^[20]。而合金中 W-相的生长被抑制, 导致单位体积中 I-相的含量增多。Shechtman 等^[19,21]研究表明, 准晶形成时的冷却速度应该足够大, 以便抑制晶态相的形成, 或者避免形成的准晶在冷却过程中再转变为晶体相。同时, 准晶形成时的冷却速度又不能太快, 以便于准晶来得及从熔体中形核及长大。准晶生长的决定因素是其特殊的准周期结构, 很多准晶可以在急冷的条件下产生, 但是过快的冷却速度却不利于 Mg-Zn-Zr-Y 合金中产生准晶相。通过实验证明, 在铸造过程中通过水冷冷却可以增大合金熔体的冷却速度, 明显增大了准晶相的体积分数, 并抑制了 W-相的形核。

2.2 挤压态合金显微组织

图 3 为 2 种铸造条件下获得合金的挤压态显微组织照片。由图可见, 经过挤压变形后, 在 AC 铸造合金中还有大量未发生动态再结晶的原始晶粒。这些晶粒在变形过程中沿挤压方向被拉长。而在 WC 铸造合金中, 基本发生了完全再结晶。对挤压态合金的再结晶晶粒平均尺寸 (排除未再结晶的原始晶粒) 进行统计, 得到挤压态 AC 铸造和 WC 铸造合金的再结晶平均晶粒尺寸分别为 2.32 和 1.91 μm 。

经过挤压变形, 第二相在变形力的作用下破碎成

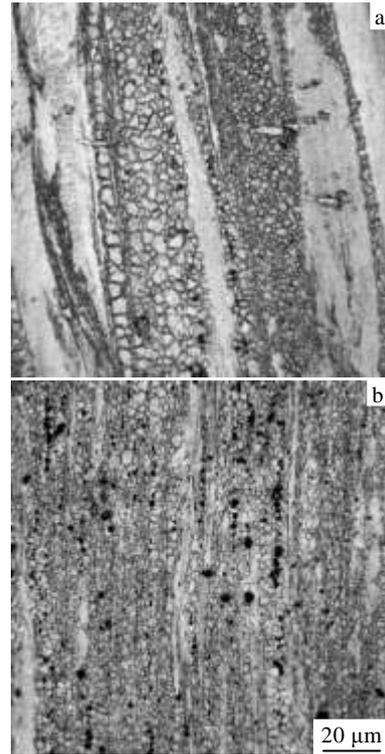


图 3 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 挤压态合金显微组织

Fig.3 Microstructures of extruded alloy: (a) AC cast and (b) WC cast

更加细小的颗粒分布在基体和原始晶界上。随着挤压变形进一步进行, 位错运动受到细小弥散的第二相颗粒的阻碍, 产生位错塞积、钉扎和重排, 位错密度逐渐增大, 从而形成高位错密度区。原始晶界以及细小的第二相和基体界面处的位错密度不断升高, 进一步形成亚晶界和亚晶, 从而促进了动态再结晶形核 (particle stimulated nucleation, PSN)。晶粒内部的位错墙会随着位错密度的升高逐渐转变成亚晶界, 亚晶界不断地吸收位错, 角度不断增大, 随着热变形的继续进行, 演变为再结晶晶界^[22]。在热变形过程中, 动态再结晶晶粒通过晶界迁移不断地长大。WC 铸造合金中, I-相的体积分数大于空冷后合金中 I-相和 W-相的总和。在挤压变形过程中, 体积分数更大的 I-相弥散分布在基体和原始晶界上, 增加了动态再结晶的形核质点, 因此 WC 铸造合金未再结晶的区域少于 AC 铸造合金; 由于 WC 铸造合金中 I-相的体积分数更大、分布更加弥散, 其阻碍再结晶晶粒长大的作用也大于 AC 铸造合金, 因此 WC 铸造合金的挤压棒材平均晶粒尺寸小于 AC 铸造的挤压态合金。

2.3 挤压态合金力学性能及织构

对 2 种冷却方式获得的铸锭挤压变形后进行室温

拉伸性能测试，实验结果如图 4 所示。经过挤压变形后，AC 铸造合金挤压态试样的屈服强度和抗拉强度分别达到 250.6 和 305.9 MPa，延伸率为 10.1%；WC 铸造合金挤压棒的屈服强度大幅提高至 297.0 MPa，抗拉强度也达到 327.3 MPa，延伸率为 14.8%。

在镁合金中，{0002}基面结构是最主要的变形织构。该织构组分的特征是{0002}基面平行于变形方向。而{0002}基面结构的存在是导致镁合金室温韧性较差的主要原因，弱化{0002}基面结构可以提高合金的室温塑韧性。从图 5 挤压态合金极图中可以看出，WC 铸造合金挤压试样与 AC 铸造合金挤压试样相比较，{10 $\bar{1}$ 2}织构强度显著增大，而{0002}基面结构强度有所降低。非基面滑移系被激活是基面结构得到弱化的最根本原因。有一部分晶粒的基面沿挤压方向产生一定角度的偏转，在沿挤压方向进行力学拉伸试验时，WC 铸造合金挤压试样与 AC 铸造合金挤压试样相比，基面的 Schmid 因子较大，基面处于软取向，有利于塑性变形。WC 铸造合金挤压棒材和 AC 铸造合金挤压棒材相比，前者再结晶晶粒更加细小，未再结晶晶粒少，第二相颗粒也更加细小弥散。晶粒细化也有利于合金延伸率的提高。因此，WC 铸造合金经过挤压变

形后表现出了更好的塑性。

WC 铸造合金经过挤压变形后，合金的基面结构有所弱化，会在一定程度上降低合金的强度。但通过水冷冷却增大了熔体的冷却速度，使得：（1）与空冷铸造合金相比，初始铸态组织得到细化，经过挤压变形后，挤压态合金的晶粒进一步得到大幅细化；（2）通过水冷冷却使 W-相消失，增大了 I-相的体积分数，

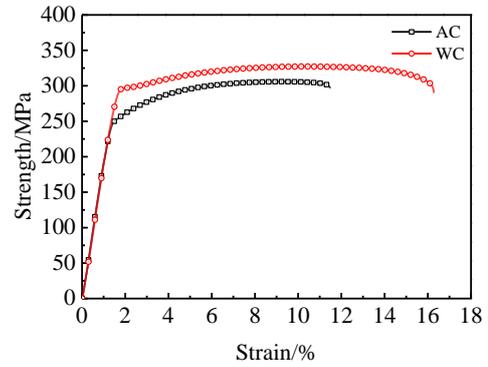


图 4 不同冷却方式下 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 挤压态合金的力学性能

Fig.4 Mechanical property of extruded Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy

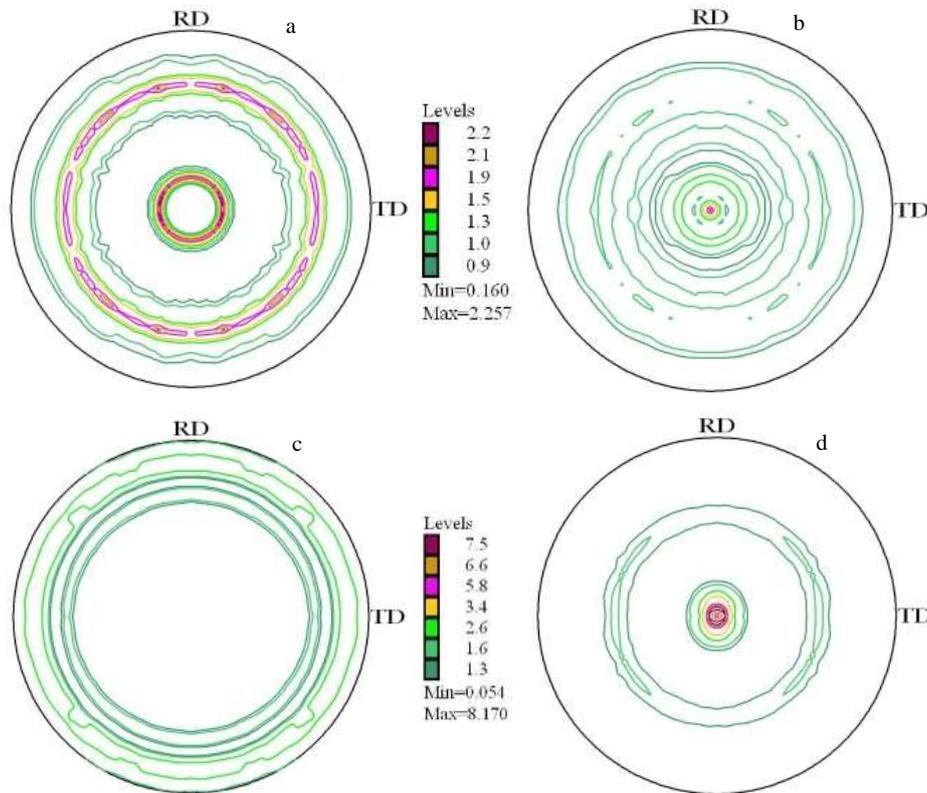


图 5 挤压态合金极图

Fig.5 Pole figures of as-extruded Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy: (a) {0002} pole figure, AC cast; (b) {10 $\bar{1}$ 2} pole figure, AC cast; (c) {0002} pole figure, WC cast; (d) {10 $\bar{1}$ 2} pole figure, WC cast

I-相颗粒经过挤压破碎后比 W-相颗粒更加细小弥散,起到了弥散强化作用。由于 W-相与基体之间为非共格关系,与基体的结合力小,过多的 W-相对合金的塑性和强度都不利。因此,晶粒细化以及体积分数更大、更加细小弥散的 I-相粒子会大幅提高合金的强度。

综上所述,通过水冷冷却增大了熔体的凝固速度,使 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 铸态合金的显微组织得到大幅细化,提高了 I-相的体积分数并抑制了 W-相的生成。通过挤压变形,获得了细小均匀的再结晶晶粒, I-相经过挤压变形,破碎成细小的颗粒弥散分布在基体上, {0002} 基面织构得到弱化,而 {10 $\bar{1}2$ } 织构强度增强,使挤压态 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 合金的强度和塑性都得到了大幅的提高。

3 结 论

1) 空冷铸造 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 合金中的第二相为 I-相和 W-相;水冷增大了熔体冷却速度,减小了铸态组织的一次枝晶间距,并抑制了 W-相的生成,合金中只有 I-相生成。

2) 水冷铸造 Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 合金经过挤压变形后,得到更加细小均匀的再结晶组织, {10 $\bar{1}2$ } 织构强度显著增大,而 {0002} 基面织构强度有所降低,从而改善了合金的综合力学性能。

3) 经过水冷铸造, Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y 挤压态合金的屈服强度和抗拉强度分别达到 297.0 和 327.3 MPa, 延伸率达到 14.8%; 与空冷铸造挤压态合金相比,屈服强度和抗拉强度分别提高了 46.4 和 21.4 MPa, 延伸率提高了 4.7%。

参考文献 References

- [1] Kainer K U. *Magnesium alloys and Technology*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [2] Kainer K U. *Magnesium alloys and Their Applications*[M]. Weinheim: Wiley, 2006
- [3] Huang H, Yuan G, Chen C *et al. Materials Letters*[J], 2013, 107: 181
- [4] Li C, Li D, Solomon V *et al. Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2013, 381: 68
- [5] Moskalewicz T, Kot M, Wendler B. *Applied Surface Science* [J], 2011, 258(2): 848
- [6] Ohashi W, Spaepen F. *Nature*[J], 1987, 330(6148): 555
- [7] Ramachandrarao P, Sastry G V S. *Pramana*[J], 1985, 25(2): 225
- [8] Sastry G V S, Ramachandrarao P. *Journal of Materials Research*[J], 1986, 1(2): 247
- [9] Sastry G V S, Rao V V, Ramachandrarao P *et al. Scripta Metallurgica*[J], 1986, 20(2): 191
- [10] Stan K, Lityńska-Dobrzyńska L, Lábár J L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 586(S1): 395
- [11] Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. *Philosophical Magazine Letters*[J], 1995, 71(2): 161
- [12] Shi Fei(史菲), Guo Xuefeng(郭学锋), Zhang Zhongming(张忠明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 34(11): 1726
- [13] Lee J Y, Kim D H, Lim H K *et al. Materials Letters*[J], 2005, 59(29-30): 3801
- [14] Singh A, Watanabe M, Kato A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 385(1-2): 382
- [15] Lv Binjiang(吕滨江), Peng Jian(彭建), Han Wei(韩韡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1643
- [16] Zhang Y, Yu S, Song Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464(1-2): 575
- [17] Müller A, Garcés G, Pérez P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 443(1-2): 1
- [18] Singh A, Nakamura M, Watanabe M *et al. Scripta Materialia* [J], 2003, 49(5): 417
- [19] Langsdorf A, Assmus W. *Journal of Crystal Growth*[J], 1998, 192(1): 152
- [20] Shi Fei(史菲), Wang Wenbo(王文博), Guo Xuefeng(郭学锋) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2010, 28(1): 85
- [21] Shechtman D, Blech I. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16(6): 1005
- [22] Yang Z, Guo Y C, Li J P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 485 (1-2): 487

Effect of Cooling Method on Microstructures and Mechanical Properties of Extruded Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y Alloy

Lv Binjiang^{1,2}, Peng Jian^{2,3}, Chu Zhong¹

(1. Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

(2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(3. The State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing 400044, China)

Abstract: Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y (wt%) alloy ingots were prepared by two casting processes with different cooling methods: air cooling cast (AC cast) and water cooling cast (WC cast). Then, the two types of Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy ingots were extruded under the same condition, and the effect of different cooling methods on microstructure and mechanical properties of the extruded alloy was studied. The results show that the cooling method of melt during cast processing has a great effect on microstructure and mechanical properties of the extruded alloy. Compared with AC cast alloy, the lamellar eutectic structure and dendrite cell size of WC cast alloy are significantly refined, while the formation of W-phase ($Mg_3Y_2Zn_3$) is suppressed and the volume fraction of I-phase (Mg_3YZn_6) increases in WC cast alloy. After extrusion deformation, the WC cast Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy has finer dynamically recrystallized grains, finer and more uniformly fragmented I-phase particles distributed in the matrix and grain boundaries, weakened $\{0002\}$ basal texture intensity and increased $\{10\bar{1}2\}$ texture intensity compared with those of the extruded AC cast alloy. The yield strength and tensile strength of the extruded WC cast Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy reach 297.0 and 327.3 MPa, which are increased by 46.4 and 21.4 MPa, respectively compared with those of the extruded AC cast alloy. The extruded WC cast Mg-4.4Zn-0.3Zr-0.4Y alloy shows an elongation of 14.8%, which is 4.7% improvement compared with that of the extruded AC cast alloy.

Key words: cooling method; Mg alloy; icosahedral quasicrystal phase; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Lv Binjiang, Ph. D., Lecturer, College of Mechanical Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, P. R. China, Tel: 0086-532-88052755, E-mail: lbj@qtech.edu.cn