

Zn/Cu 质量比对挤压态 Mg-Zn-Cu-Ce 合金组织和性能的影响

胡耀波^{1,2}, 姚青山¹, 朱 灿¹, 杨生伟¹, 潘复生^{1,2}

(1. 重庆大学, 重庆 400044)

(2. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘 要: 研究了 Zn/Cu 质量比分别为 9:1、2:1、1:1、1:1.5、1:2 的挤压态 Mg-Zn-Cu-Ce 合金的组织与性能。采用光学显微镜、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对合金的显微组织与相结构进行了分析表征, 测试了合金的室温、150、175、200 °C 的力学性能, 研究了合金在 200 °C/50 MPa 条件下的蠕变行为。结果表明, 合金主要由 α -Mg、MgZnCu、Mg₂Zn₃ 组成, 随着 Zn/Cu 质量比的减小, 合金在晶界处出现灰色 Mg₂Cu 相。挤压态合金的室温抗拉强度和屈服强度随着 Zn/Cu 质量比的减小先增大后减小, Cu 的增加可以提高合金的高温力学性能。室温下挤压态 Mg-8Zn-8Cu-Ce (Zn/Cu = 1:1) 合金的抗拉强度和屈服强度分别为 320 和 290 MPa, 在 150 °C 下, 抗拉强度仍高于 220 MPa。Zn/Cu 质量比的减小对提高 Mg-Zn-Cu-Ce 镁合金的蠕变性能非常明显, 但 Cu 超过一定含量时, 蠕变性能下降。Mg-8Zn-8Cu-Ce 合金蠕变性能最好, 稳态蠕变速率为 $1.21 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 100 h 的蠕变量仅为 0.562%。

关键词: 镁合金; 微观组织; 高温性能; 蠕变

中图分类号: TG146.2+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1668-06

镁合金是目前密度最低的结构材料, 因其自身的诸多优点已经在汽车和航空工业中得到了广泛的应用。但由于镁合金是密排六方结构, 导致其在高温下滑移系增多, 高温性能较差, 蠕变强度低。当工作环境温度超过 100 °C 后, 就大大制约了镁合金在一些高温部件的应用^[1]。因此, 提高镁合金的高温性能对镁合金的应用有很重要的意义。Mg-Zn-Cu 合金是 20 世纪 80 年代发展起来的新型镁合金。1987 年, Unsworth^[2] 研究发现, 在 Mg-Zn 系合金中添加 Cu 可以提高合金的塑性和时效硬化效果。Mg-Zn-Cu 系合金是迄今为止商业化比较成功的 Mg-Zn 系耐热镁合金^[3], 在 150 °C 以下的高温性能比传统的 Mg-Al-Zn 系合金更优良。综合国内外学者对 Mg-Zn-Cu 系合金的研究情况来看, Cu 的加入不仅可以改善合金组织并且在时效处理后能提前进入时效峰值, 在晶界处生成的含 Cu 的第二相具有较高的热稳定性, 明显提高了高温性能^[2-5]。目前开发的 Mg-Zn-Cu 系镁合金生产过程易控制, 生产成本相对较低。

目前, Mg-Zn-Cu 合金的研究主要还集中在 Cu 元素对合金时效析出相的大小、分布、种类、数量影响方面^[3-8], 在 Mg-Zn-Cu 合金的组织、室温和高温力学性能、蠕变行为及蠕变组织等方面还缺乏系统的研究,

从而限制了 Mg-Zn-Cu 合金的进一步的发展和应用范围。本实验研究了 Zn/Cu 质量比对挤压态 Mg-Zn-Cu-Ce 合金显微组织和力学性能的影响。

1 实 验

实验合金在铸铁坩埚中熔炼。在整个熔炼过程中采用 MgCl₂ 覆盖剂保护熔体, 搅拌和浇铸过程中通入 CO₂ 和 SF₆ 混合气体保护。采用底注式浇铸, 在 $\Phi 92 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的铸铁模具中冷却成锭。通过 X 射线荧光光谱分析铸态 Mg-Zn-Cu-Ce 合金的实际成分如表 1 所示。合金在 400 °C 保温 24 h, 空冷至室温, 得到固溶态合金。将固溶态合金在 500 t 卧式挤压机上进行挤压, 挤压温度 400 °C, 挤压比 28, 挤压速度 1 m/min, 挤出料为 $\Phi 16 \text{ mm}$ 的棒材。试样用苦味酸+冰醋酸+无水乙醇+蒸馏水腐蚀后使用 MDS 金相显微镜观察试样的挤压组织。采用 VEGA II LMU 型扫描电子显微镜观察实验合金的形貌。采用 CMT-5105 万能材料试验机以 2 mm/min 的速度进行室温和高温拉伸试验, 高温拉伸的温度分别为 150, 175, 200 °C, 拉伸前试样保温约 30 min。采用 D/max-2500PC X 射线衍射仪对物相进行分析, 扫描速度为 4 °/min, 扫描角度范围 10 °~90 °。蠕

收稿日期: 2016-05-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (CDJZR13130036); 国家自然科学基金 (51474043)

作者简介: 胡耀波, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, 电话: 023-65102821, E-mail: yaobohu@cqu.edu.cn

变试验在 RD2-3 型标准蠕变试验机上进行, 试验条件为 200 °C/50 MPa, 保温 100 h, 每次加载蠕变试验前, 试样在预定温度下保温约 2 h。使用 ZEISS Libra-200 透射电子显微镜观察试样蠕变后的显微组织。

2 结果与分析

2.1 微观组织

挤压合金的光学显微组织如图 1 所示。从图中可见, 挤压合金的晶粒呈等轴状, 第二相周围分布着大量小晶粒, 合金在挤压过程中发生了明显的动态再结晶现象。随着 Zn/Cu 质量比的减小, 合金平均晶粒尺寸先减小后增大。这主要与晶界处分布的大量共晶组织有关。合金在挤压过程中, 第二相阻碍变形过程的发生, 导致变形储能增大, 再结晶形核率增大, 晶粒细化效果更好; 但第二相也会阻碍再结晶过程的进行, 当 Zn/Cu 质量比最小时(图 1e), 第二相在挤压过程中破碎不完全, 大块的第二相有效地阻碍晶界移动, 阻碍位错移动和亚晶的长大,

表 1 铸态合金成分

Table 1 Chemical composition of cast Mg-Zn-Cu-Ce alloys ($\omega/\%$)

Alloy No.	Zn/Cu	Zn	Cu	Ce	Mg
1#	9:1	9.5	1.0	1.1	Bal.
2#	2:1	7.2	3.4	0.9	Bal.
3#	1:1	8.4	7.7	1.0	Bal.
4#	1:1.5	6.2	10.1	0.8	Bal.
5#	1:2	6.2	12.7	0.8	Bal.

再结晶核心不易形成, 导致再结晶不充分, 晶粒细化不明显。

挤压合金棒材对应的扫描电镜照片如图 2 所示。可见合金经过热挤压后发生动态再结晶, 产生大量细小的再结晶晶粒, 在晶界处大量的白色第二相在挤压过程中被破碎。

1#合金第二相在形态上分为两类, 一种为片状(图 2a 中 a1, a2), 结合 XRD 图谱(图 3)分析可知, 该第二相为 MgZnCu; 另一种第二相呈颗粒状(图 2a 中 a3), 分布在晶界处, 为 Mg₂Zn₃。

2#合金挤压态组织在晶界处出现白色的颗粒状或短棒状(如图 2b 中 b1)第二相, 为 Mg₂Zn₃ 二元相。

3#、4#、5#合金由于 Zn/Cu 质量比的减小, 晶界处共晶组织增多, 并出现灰色的 Mg₂Cu 相(如图 2c 中 c1、c2、c3)。虽然第二相在挤压过程中被破碎, 但由于数量上增多, 第二相分布弥散程度不如 1#和 2#合金, 大量的第二相随着基体变形聚合在一起。此外, Mg₂Cu 第二相呈大片状分布在晶界处, 也说明了第二相硬度较高, 在挤压过程中不容易变形破碎。4#, 5#合金由于 Cu 含量较高, 晶界处大片状的 Mg₂Cu 第二相数量上明显增多。

2.2 室温力学性能

挤压合金的室温力学性能如图 4 所示。随 Zn/Cu 质量比的减小, 挤压合金的室温力学性能先升高后下降, 其中 3#合金抗拉强度和屈服强度最大, 分别达到 320、290 MPa, 延伸率约为 6%。相比 3#合金, 4#、5#合金抗拉强度和屈服强度均有不同程度下降, 而且塑性下降明显, 5#合金的延伸率只有 3.28%。

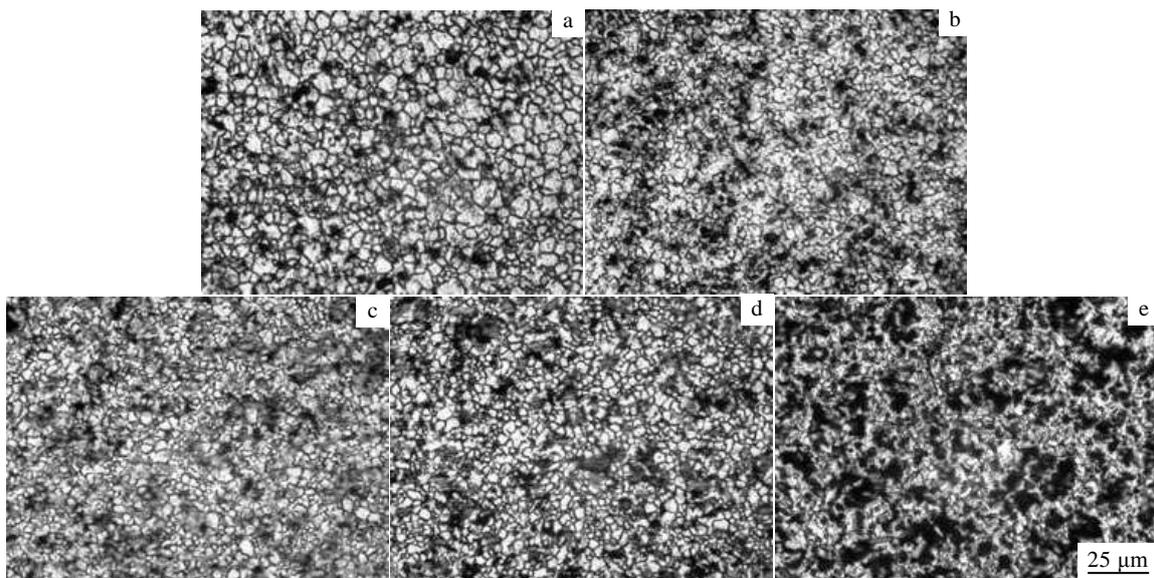


图 1 挤压态 Mg-Zn-Cu-Ce 合金的光学显微组织

Fig.1 Optical microstructures of extruded Mg-Zn-Cu-Ce alloys: (a) 1# alloy, (b) 2# alloy, (c) 3# alloy, (d) 4# alloy, and (e) 5# alloy

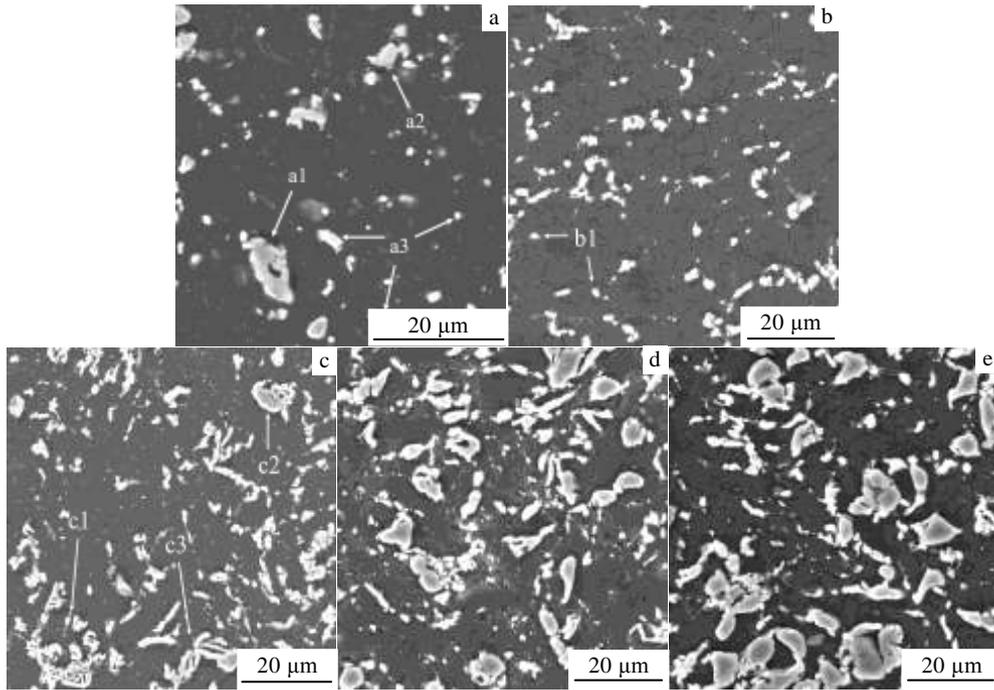


图 2 挤压 Mg-Zn-Cu-Ce 合金棒材的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of extruded Mg-Zn-Cu-Ce alloy samples: (a) 1# alloy, (b) 2# alloy, (c) 3# alloy, (d) 4# alloy, and (e) 5# alloy

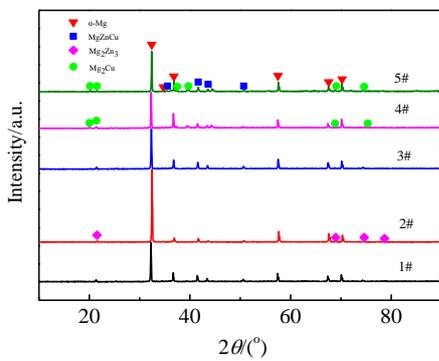


图 3 挤压 Mg-Zn-Cu-Ce 合金棒材的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of extruded Mg-Zn-Cu-Ce alloy samples

合金经高温挤压处理后，晶粒明显细化，晶界处大块的共晶组织破碎，并在挤压过程中随着基体运动在晶界处重新结合、分布^[9]。但随着 Zn/Cu 质量比的减小，Cu 含量的增加，晶界处含 Cu 的共晶组织明显增多，并且当 Zn/Cu 质量比小于 1 时（4#、5#合金），合金晶界处出现大量 Mg₂Cu 脆性相，在拉伸过程中，裂纹源首先在这些共晶组织处出现，从而导致合金力学性能下降^[10]。

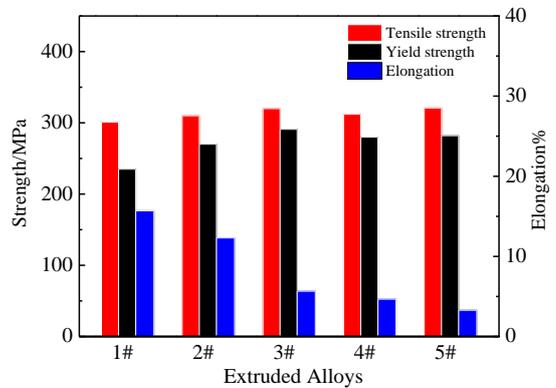


图 4 挤压态 Mg-Zn-Cu-Ce 合金室温力学性能

Fig.4 Mechanical properties of extruded Mg-Zn-Cu-Ce alloys at room temperature

2.3 挤压态合金的热变形特征

挤压态合金在 150、175、200 °C 的高温拉伸性能如图 5 所示。与室温性能相比，抗拉强度和屈服强度明显降低，下降速率一致，没有出现性能恶化的临界点，而延伸率均有大幅度的提高。Cu 对 Mg-Zn-Cu-Ce 合金 150 °C 的高温拉伸性能的影响规律与室温下基本一致，随 Zn/Cu 质量比减小，抗拉强度和屈服强度先

升高后下降, 而延伸率大幅度下降。在 175、200 °C 下, 合金力学性能随成分变化呈现明显规律性, Cu 含量越高, 强度越高, 但塑性越差, 与室温和 150 °C 时不一致。

从图 5a 中可见, 在 150 °C 下, 各成分合金抗拉强度与室温相比, 明显下降, 但仍保持在 200 MPa 以上, 3#合金的抗拉强度仍大于 220 MPa, 5#合金的抗拉强度和屈服强度最高, 分别为 240 和 205 MPa, 延伸率在 10% 以上。1#合金在抗拉强度保持 200 MPa 以上的同时, 延伸率最高, 达到 44.1%。随着 Zn/Cu 质量比的减小, 合金力学性能与室温规律一致, 4#合金与 3#合金相比, 抗拉强度和屈服强度下降, 这可能与组织中的 Mg₂Cu 相有关。Mg₂Cu 相在 150 °C 下仍保持较高的脆性, 导致力学性能下降。

当拉伸温度为 175、200 °C 时, 合金力学性能继续下降。与 150 °C 相比, 1#合金高温抗拉强度和屈服强度均有不同程度的下降, 延伸率基本没变, 保持在 40% 以上。2#合金的延伸率有明显的提高, 在 200 °C 时达到了 37.5%。在 175 °C 下, 如图 5b 所示, 随着

Zn/Cu 质量比的减小, 合金抗拉强度和屈服强度有升高的趋势, 延伸率下降, 虽然 4#合金的抗拉强度与 3#合金相比变化不大, 但屈服强度提高了 8 MPa, 说明 Cu 的增加对合金在 175 °C 下的拉伸性能是有益的。当温度升到 200 °C 时, 如图 5c 所示, 5#合金抗拉强度和屈服强度分别平均下降了 32 和 26 MPa。

实验结果表明, Zn/Cu 质量比的减小, 明显提高了合金在 175、200 °C 下的力学性能, 而且在实验温度范围内, 没有出现明显的性能恶化的温度拐点, 说明 Zn/Cu 质量比的减小可以提高合金的高温力学性能, 含 Cu 的第二相保持着非常好的热稳定性。

2.4 挤压态合金的高温蠕变行为

挤压态 1#、3#、5# 3 种合金在 200 °C/50 MPa 条件下经过 100 h 蠕变的实验曲线如图 6 所示。1#合金几乎没有稳态蠕变阶段, 断裂时的蠕变应变量达到 11.1%。随着 Zn/Cu 质量比的减小, 合金的蠕变性能整体明显提高。当 Zn/Cu 质量比为 1 时(3#合金), 稳态蠕变速率为 $1.21 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 100 h 的蠕变量仅为 0.562%。但当 Zn/Cu 质量比小于 1 时, 5#合金的蠕变

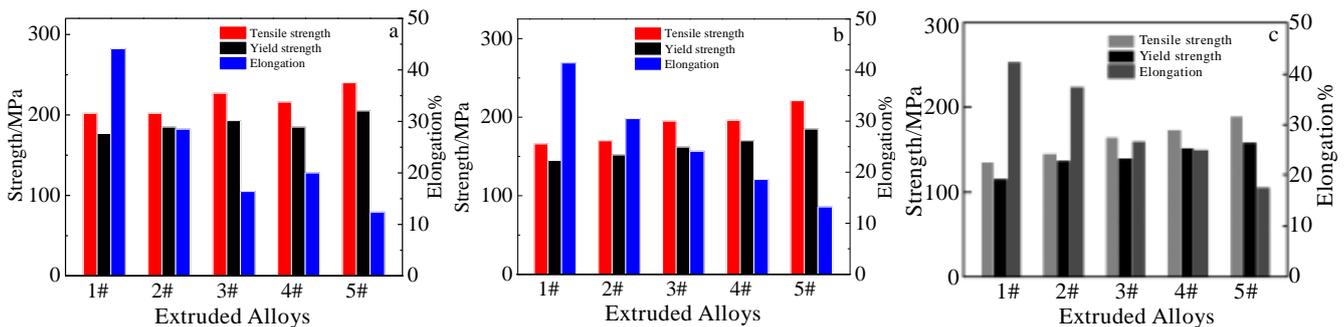


图 5 挤压态 Mg-Zn-Cu-Ce 合金在 150, 175 和 200 °C 的高温拉伸性能

Fig.5 High temperature tensile properties of extruded Mg-Zn-Cu-Ce alloys at 150 °C (a), 175 °C (b), and 200 °C (c)

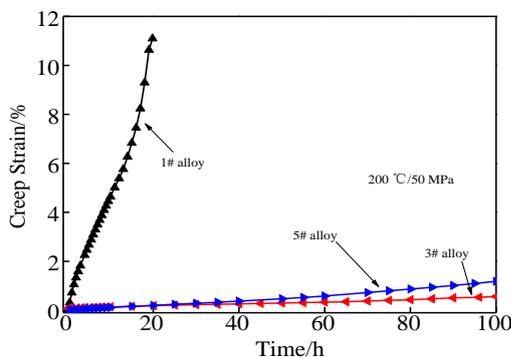


图 6 挤压态 1#、3#、5#合金在 200 °C/50 MPa 条件下 100 h 的蠕变曲线

Fig.6 Creep curves of extruded 1#, 3#, 5# alloys under 200 °C /50 MPa for 100 h

性能下降, 稳态蠕变速率为 $3.39 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 是 3#合金 2.69 倍, 100 h 的蠕变量也增加到了 1.18%。可见, Zn/Cu 质量比对挤压态 Mg-Zn-Cu-Ce 镁合金的蠕变性能的影响非常显著。

合金蠕变前和在 200 °C/50 MPa 条件下蠕变后的 SEM 形貌如图 7 所示, 从图 7a, 7b 中可见, 1#合金在蠕变前后相的组成没有明显的变化, 均由 α -Mg 固溶体基体、Mg₂Zn₃ 二元相 (图 7a 中 a2, 7b 中 b1) 以及存在于晶界的白色块状 MgZnCu 相 (图 7a 中 a1, 7b 中 b3) 组成。但是蠕变后组织与蠕变前相比, 晶界处第二相明显粗化, 基体内部和晶界处白色颗粒析出相明显增多, 尺寸分布不均匀。从图 7c 和图 7d 可看出, 3#和 5#合金晶界处的共晶组织在数量、形态和分布上均未发生变化, 表明 MgZnCu 和 Mg₂Cu 相在高温

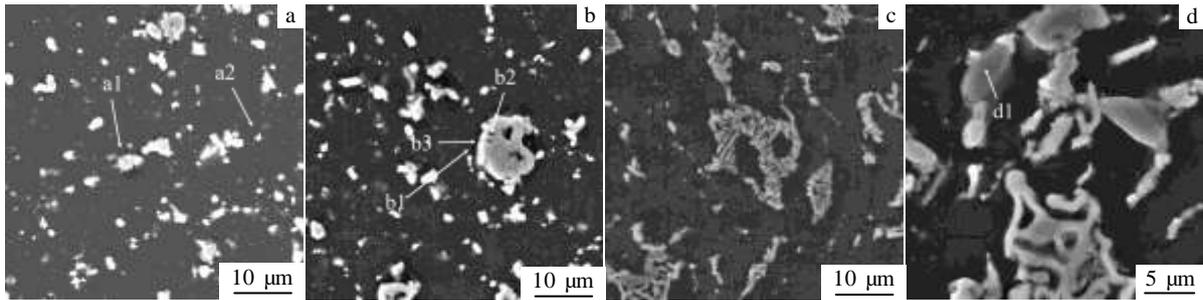


图 7 挤压 1#, 3#, 5#合金蠕变前后的组织

Fig.7 SEM micrographs of extruded alloys: (a) 1# extruded; (b) 1# after creep at 200 °C/50 MPa for 24 h; (c) 3# after creep at 200 °C/50 MPa for 100 h; (d) 5# after creep at 200 °C/50 MPa for 100 h

蠕变过程中具有很高的热力学稳定性, 在 200 °C 下既不会溶解, 也不会粗化, 在高温时对基体起到强化作用, 提高合金的抗蠕变性能。

从图 7b 中可见, 蠕变空洞产生, 根据蠕变空洞的形成位置, 可以把空洞分为两类, 一类是在基体与晶界处第二相界面处产生, 另一类分布在晶界处第二相内部。从图中可以看出空洞的尺寸较大, 这说明小空洞已经长大或者聚集, 1#合金在蠕变阶段后期, 空洞得到显著的发展。通常认为, 在第二相和基体界面处易产生应力集中, 从而在界面处产生蠕变裂纹。实验中还发现在第二相内部产生裂纹(图 7b 中 b2, 7d 中 d1), 这与其他学者的研究结果矛盾, 可能因为合金中比较粗大的第二相呈片状分布, 对位错运动和晶界的滑移产生有效的阻碍作用, 位错最终会在这些第二相前聚集, 从而产生较大的应力集中, 导致在第二相内部产生裂纹^[11]。

图 8 为 3#合金在 200 °C/50 MPa 蠕变条件下蠕变

至稳态蠕变阶段, 位错受阻于晶界和第二相而呈现位错塞积群的形貌。可见在高温下, 晶界和晶界处第二相能有效阻碍蠕变过程中位错的移动, 从而提高合金的抗蠕变性能。图 8b 是位错线发生割阶攀移的位错形貌 b1。可见, 割阶攀移可能是合金蠕变过程中位错运动的主要方式, 但是大部分位错仍与基面平行, 位错运动以基面滑移为主^[12]。图中每个位错线上存在一些小割阶, 表明位错是通过这些小割阶产生攀移。此外, 通过 TEM 观察发现, 合金在 200 °C/50 MPa 蠕变条件下, 还产生了形变孪晶 d1 (图 8d)。这是因为在该蠕变条件下, 晶粒变形不均匀, 造成局部应力集中, 而滑移系又不充足, 所以出现孪生以缓解应力。在图中也看到, 孪晶附近也产生了明显的位错塞积, 说明孪晶也具有阻碍位错运动的作用^[13]。抗蠕变性能的提高也与 Ce 的添加有关, 提高了晶界处 MgZnCu 的体积, 阻止蠕变过程中晶界的滑移^[14]。

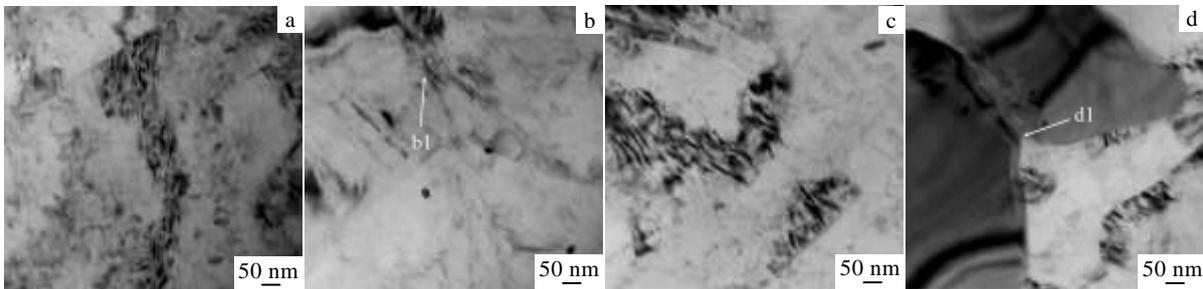


图 8 3#蠕变合金中位错及孪晶形貌

Fig.8 Dislocations (a, b, c) and twins (d) micrographs in the crept 3# alloy

3 结 论

1) 挤压后 Mg-Zn-Cu-Co 合金的第二相发生变化, 1#合金第二相有 2 种形态, 一种为片状 MgZnCu, 另

一种为颗粒状 Mg_2Zn_3 。2#合金挤压态组织中在晶界处出现白色颗粒状或短棒状 Mg_2Zn_3 相。3#、4#、5#合金由于 Zn/Cu 质量比的减小, 晶界处共晶组织增多, 并出现灰色的 Mg_2Cu 相。

2) 挤压态合金抗拉强度和屈服强度随着 Zn/Cu 比值的减小, 先增大后减小。Cu 的增加可以提高合金的高温力学性能, 含 Cu 的第二相保持着非常好的热稳定性。

3) Zn/Cu 质量比的减小对提高 Mg-Zn-Cu-Ce 镁合金的蠕变性能非常明显, 但 Cu 超过一定含量时, 蠕变性能下降。Mg-8Zn-8Cu-Ce 合金抗蠕变性能最好, 稳态蠕变速率为 $1.21 \times 10^{-8} s^{-1}$, 100 h 的蠕变量仅为 0.562%。

参考文献 References

- [1] Yan Yunqi(闫蕴琪), Zhang Tingjie(张廷杰), Deng Ju(邓炬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(6): 561
- [2] Unsworth W. *Light Met Age*[J], 1987, 45(7-8): 10
- [3] Jun J H, Kim J M, Park, B K *et al. J Mater Sci*[J], 2005, 40(9-10): 2659
- [4] Golmakaniyoon S, Mahmudi R. *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528(3): 1668
- [5] Golmakaniyoon S, Mahmudi R. *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528(15): 5228
- [6] Feng Kai(冯凯), Huang Xiaofeng(黄晓锋), Zhang, Yanan(张亚楠) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012, 33(6): 51
- [7] Li Xiao(李萧), Liu Jiangwen(刘江文), Luo Chengping(罗承萍). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(7): 733
- [8] Zhu Hongmei(朱红梅), Fan Xiangfang(樊湘芳), Luo Chengping(罗承萍) *et al. Journal of University of South China*(南华大学学报)[J], 2012, 26(4):43
- [9] Yang Qingshan, Jiang Bin, Pan Hucheng *et al. J Magnesium Alloy*[J], 2014, 2(3): 220
- [10] Liu Xiao, Li Luoxing, Zhu Biwu. *J Magnesium Alloy*[J], 2014, 2(2): 133
- [11] Svoboda M, Pahutov á M, Kucharov á K *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2002, 324(1-2): 151
- [12] Huang Yuanding, Hajo Dieringa, Karl Ulrich Kainer *et al. J Magnesium Alloy*[J], 2014, 2(2): 124
- [13] Yuan Guangyin, Kato Hidemi, Amiya Kenji *et al. J Mater Res*[J], 2005, 20(5): 1278
- [14] Golmakaniyoon S, Mahmudi R. *Mater Sci Eng A*[J], 2015, 620(1): 301

Effects of Mass Ratio of Zinc/Copper on Microstructure and Properties of Extruded Mg-Zn-Cu-Ce Alloys

Hu Yaobo^{1,2}, Yao Qingshan¹, Zhu Can¹, Yang Shengwei¹, Pan Fusheng^{1,2}

(1. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing 400044, China)

Abstract: The microstructure and properties of extruded Mg-Zn-Cu-Ce alloys with Zn/Cu mass ratio of 9:1, 2:1, 1:1, 1:1.5 and 1:2 were studied. By means of optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), the microstructure and phase structure of alloys were analyzed. The mechanical properties of the alloys at room temperature, 150, 175 and 200 °C were tested. The creep behavior of the alloys at 200 °C/50 MPa were studied. The results show that the alloy is mainly composed of α -Mg, MgZnCu and Mg_2Zn_3 . With the decrease of the Zn/Cu mass ratio, the Mg_2Cu phase appears at the grain boundaries. The ultimate tensile strength and yield strength of the extruded alloys at room temperature firstly increase and then decrease with the decrease of Zn/Cu mass ratio. The increase of Cu content can improve the high temperature mechanical properties of the alloys. The ultimate tensile strength and yield strength of the extruded Mg-8Zn-8Cu-Ce (Zn/Ce=1:1) alloy at room temperature are 320 MPa and 290 MPa, respectively; the ultimate tensile strength is still higher than 220 MPa at 150 °C. The decrease of the mass ratio of Zn/Cu is very important to improve the creep behavior of Mg-Zn-Cu-Ce magnesium alloys. However, when the content of Cu exceeds a certain amount, the creep property decreases. The creep behavior of Mg-8Zn-8Cu-Ce alloy is the best, and steady state creep rate is $1.21 \times 10^{-8} s^{-1}$, and 100 h creep is only about 0.562%.

Key words: magnesium alloy; microstructure; high temperature properties; creep

Corresponding author: Hu Yaobo, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65102821, E-mail: yaobohu@cqu.edu.cn