

固相合成道次对 ZM6-Ce 镁合金组织和性能的影响

文丽华^{1,2}, 吉泽升², 宁慧燕¹, 毕凤阳¹, 胡茂良¹

(1. 黑龙江工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150050)

(2. 哈尔滨理工大学, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 采用固相合成法合成 ZM6 镁合金废屑和 Mg-Ce 中间合金屑, 研究挤压合成次数对合成镁合金棒组织和性能的影响, 并讨论其断裂行为。结果表明: 一次挤压后, Mg-Ce 中间合金屑没有被破碎, 合金的力学性能较差。经 5 次挤压后, Mg-Ce 中间合金屑的均匀分布使合金的力学性能有较大的改善。随着挤压次数的增加, 合金的抗拉强度和延伸率增大, 增大的幅度随着挤压次数的增加而变小。5 次挤压后, 合金的抗拉强度为 300 MPa, 延伸率为 14.8%, 试样的断裂方式为穿晶切窝断裂。

关键词: ZM6 镁合金; Mg-Ce 中间合金; 热挤压; 组织; 力学性能

中图分类号: TG146. 2+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2305-05

镁合金作为目前最轻的金属结构材料, 具有密度低、比强度和比刚度高、阻尼减震性好、导热性好、电磁屏蔽效果佳、机械加工性能优良、零件尺寸稳定等优点^[1-3], 广泛应用于航空航天、汽车、计算机、电子、通讯和家电等行业^[4,5]。但由于镁合金高温强度和高温抗蠕变性能较差, 限制了镁合金在高温条件下的应用, 在镁合金中加入稀土元素后能显著提高合金的强度和耐热温度^[6,7]。随着镁合金应用范围的不断扩大, 将产生大量的工艺废料和废屑。固相合成是将镁合金边角料或回收料加工成屑, 加入适量的中间合金, 经塑性变形直接成形。具体工艺为先冷压或热压, 再在 300~500 °C 下热挤出成形, 既简单、安全, 又实用、廉价。所得到的材料不同于加入合金元素用熔炼方法制备的耐热镁合金, 其特点是强化相分布均匀, 增强相与基体间结合强度高、晶粒细小、材料复合强化效果好、材料高温强度高。

国内外研究学者采用固相合成方法制得的 AZ31^[8,9]、AZ80^[10]、ZK60^[11]、AZ91^[12,13]等合金均具有较高的强度和良好的塑性。在本实验中, 将 ZM6 镁合金废屑和 Mg-Ce 中间合金屑均匀混合在一起, 在室温下, 压成含 Ce 的 ZM6 镁合金坯锭, 然后热挤压成形。挤压温度为 450 °C, 挤压比为 25:1。讨论挤压次数对含 Ce 的 ZM6 镁合金组织和性能的影响。

1 实验

将 Mg-20.72%Ce (质量分数) 的镁合金车削成屑。由于该合金比较脆, 车削成屑的尺寸比较小, 大约为 (3~4) mm×(1~2) mm×(0.5~1.5) mm。把屑状的 Mg-Ce 中间合金按照含 Ce3.5%的成分比加入到 ZM6 镁合金屑中, 在机械混料机上混合均匀。将镁合金屑装入模具中, 在液压机上缓慢加载至碎屑被压成较密实的镁合金坯锭。制作坯锭的过程中, 压力保持在 300 MPa, 保压时间为 30 s。然后将模具中的坯料取出, 在挤压机上热挤成型。挤压工艺为: 挤压温度 450 °C, 挤压比 25:1, 挤压棒材的直径为 8 mm。将固相再生含 3.5%Ce (屑状) 的 ZM6 耐热镁合金棒材锯切成长度大约为 15 mm 长的小棒, 如图 1 所示。把小棒表面清洗干净后, 装入挤压筒内, 加热保温之后, 采用直接挤压法进行第 2 次挤压; 然后, 再锯切成小棒, 再进行挤压; 这样依次进行, 共挤压 5 次。每一次挤压所选的工艺参数是一样的。

金相试样从挤压棒材的中间段切取, 经打磨抛光后用 4% 硝酸乙醇溶液腐蚀。通过 OLYMPUS-GX71-6230A 型(日本产)金相显微镜观察微观组织。室温拉伸试验在 WDW-10 型微机控制电子万能拉伸试验机上进行。拉伸时的应变速率为 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。再生棒材的

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(51404082, 50974048); 哈尔滨市科技局青年基金(2011RFQXG020); 哈尔滨理工大学“材料研究与应用”省高校重点实验室开放基金

作者简介: 文丽华, 女, 1970 年生, 博士, 副教授, 黑龙江工程学院机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150050, 电话: 0451-88028776, E-mail: jmswlh2000@aliyun.com

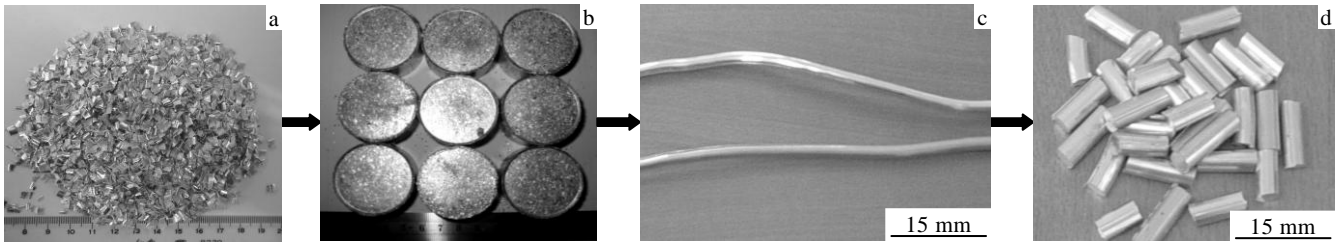


图 1 固相再生含 3.5%Ce 的 ZM6 镁合金棒材

Fig.1 Bars of ZM6 magnesium alloy containing 3.5%Ce prepared by solid state recycling and cutting bars: (a) magnesium alloy chips, (b) cold-pressing billets, (c) bars prepared by solid state recycling, and (d) cutting bars

取样部位平行于挤压方向。拉伸试样采用截面为圆形试样，每个试验点测试 3 个拉伸试样，取测量的平均值。力学性能试样的断口形貌分析在 FEI-SIRION 热场发射扫描电子显微镜上进行。颗粒相的化学成分是利用 GENESIS 60S 能谱附件进行微区成分分析。

2 结果及分析

2.1 合成道次对显微组织的影响

图 2 为不同合成次数下，ZM6-3.5Ce 镁合金挤压横截面的显微组织。从图中可以看到，随着挤压次数增加，热挤压提供的剪切应力使屑与屑之间达到充分的结合；随着挤压次数的增加，合金中原子热振动及扩散速度增加，位错的滑移、攀移、交滑移以及位错节点脱锚比挤压次数低时更容易，因此，第二相破碎

的程度增大，并且均匀地分布镁合金基体中。与 ZM6 镁合金相比，Mg-Ce 合金具有较高的塑性，从而断裂之前能够承受较大的变形。因此，第 1 次挤压后，Mg-Ce 合金并未破碎。同时，弥散分布的第二相颗粒在再结晶过程中发挥着重要作用^[14]。第二相可以钉扎晶界，并阻碍热变形过程中的晶粒长大。其次，第二相颗粒周围存在局部大应变区，并成为高位错密度区和塑性变形区，这些位置是再结晶晶粒形核的理想位置。但当第二相颗粒密集分布时，会钉扎再结晶晶粒晶界，抑制再结晶过程的进行，导致晶界变得模糊^[15]。从图中看到不同方向的挤压流线。主要是由于多次挤压变形而保留下来的。合金中破碎的第二相粒子主要沿着挤压流线分布。

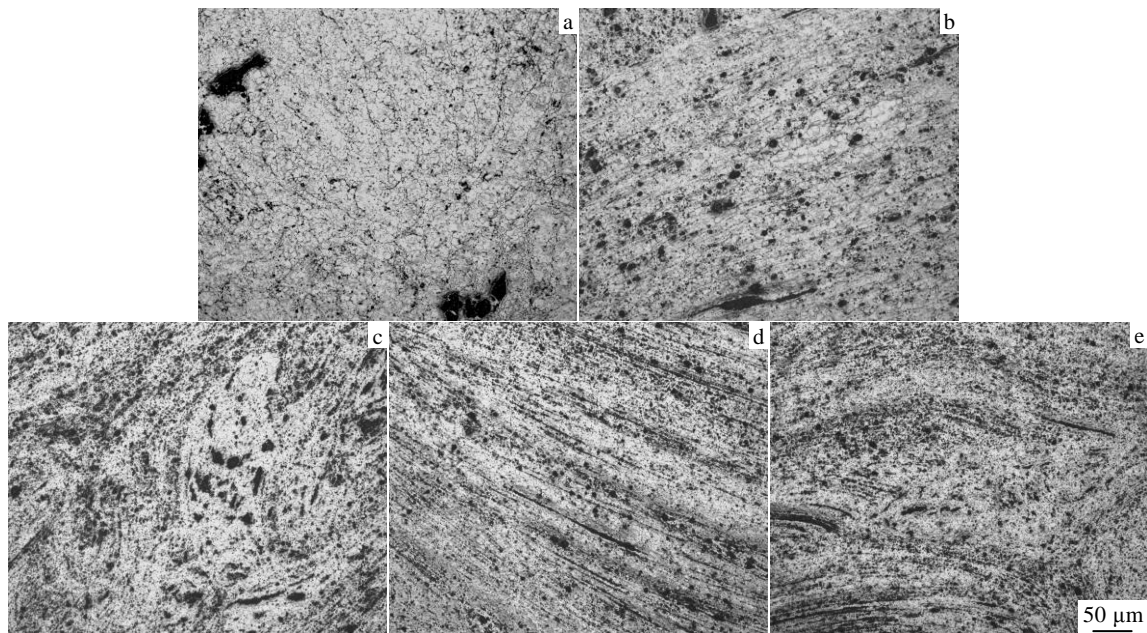


图 2 不同挤压次数下，含 3.5%Ce 的 ZM6 镁合金横截面显微组织

Fig.2 Microstructures of ZM6 magnesium alloy containing 3.5%Ce with different extrusion times perpendicular to the extrusion direction: (a) the first, (b) the second, (c) the third, (d) the fourth, and (e) the fifth

2.2 挤压次数对力学性能的影响

图 3 为不同挤压次数下，含 3.5%Ce 的 ZM6 耐热镁合金的力学性能。随着挤压次数的增加，抗拉强度和延伸率均增大，增加的幅度随着挤压次数的增加而变小。在第 1 次挤压后，合金的抗拉强度为 187 MPa，延伸率为 5.4%；5 次挤压之后，合金的抗拉强度达到 300 MPa，延伸率达到 14.8%。

基体在挤压过程中发生动态再结晶，位错在基体内移动遇到第二相颗粒不能切过，会在其周围造成位错塞积，如图 4 所示。随着合成次数的增加，位错积累逐渐增多，在第二相颗粒附近形成高位错密度区和高的取向梯度，使体系自由能升高。为降低体系自由能，再结晶晶核在点阵严重畸变的高能位区形成。晶核形核后，核中心部位畸变能很低，而周围的变形基体仍处于高能状态，因此，晶核周围的畸变能成为晶粒长大的驱动力，推动界面不断向高能区移动。最终再结晶晶粒尺寸 d 由形核率 N 以及生长速度 v 决定^[16]：

$$d = 2 \left(\frac{3v}{\pi N} \right)^{1/4} \quad (1)$$

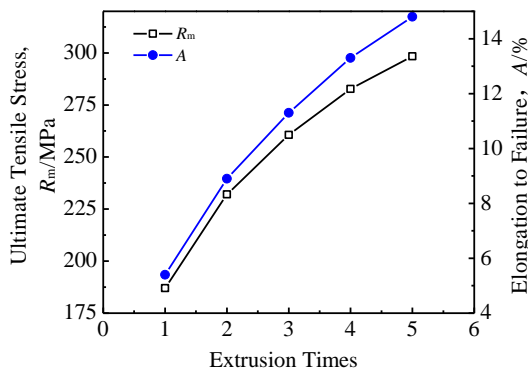


图 3 不同挤压次数下，含 3.5%Ce 的 ZM6 镁合金的力学性能
Fig.3 Mechanical properties of ZM6 magnesium alloy containing 3.5%Ce with different extrusion times

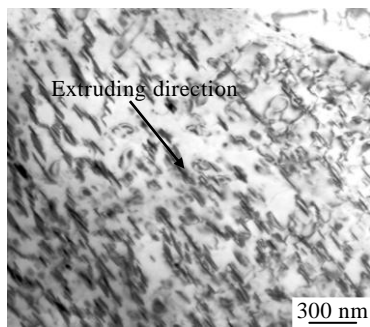


图 4 经过 5 道次挤压后 ZM6-Ce 镁合金 TEM 照片
Fig.4 TEM micrograph of ZM6-Ce magnesium alloy after extrusion for five passes

当强化相体积分数一定时，第二相颗粒尺寸越小，颗粒数目越多，则颗粒间距越小，非自发形核的机会增大，使 N 升高。另一方面，细小的第二相颗粒能有效阻碍晶界迁移，抑制再结晶晶粒的进一步长大，降低再结晶晶粒的生长速度。因此，动态再结晶后基体晶粒非常细小。第二相颗粒和基体组织的细化使合金的力学性能显著提高。从伸长率来看，强化相颗粒较大时，容易产生应力集中，使大块脆性强化相颗粒解理断裂。在第 1 次合成后，强化相颗粒尺寸较大，极易产生应力集中。因此，其伸长率很低，仅为 5.4%。第 5 次合成后，强化相颗粒尺寸已大幅减小，应力集中相对减小，伸长率提高至 14.8%。另外，随着挤压次数增加，提供的剪切应力和能量总和增大，使 Mg-Ce 中间合金的破碎程度和均匀性增大，2 种合金的结合强度也增大，使合金的强度和延伸率提高。

2.3 试样室温拉伸断口形貌

图 5 是不同挤压次数下，固相再生含 3.5%Ce 的 ZM6 耐热镁合金室温拉伸断口形貌。断口表面有明显的撕裂痕和韧窝，第 1 次挤压后，在 Mg-Ce 中间合金和 ZM6 镁合金的结合处有裂纹，属于脆性和韧性的混合断裂。第 2 次挤压后，微裂纹明显减少，Mg-Ce 中间合金与 ZM6 镁合金之间结合面的强度提高。与第 1 次挤压的试样相比，断裂表面已区分不出原始的 2 种合金的结合面。断口主要表现为穿晶韧窝断裂。在断裂面之间，有许多弯曲的撕裂痕。第 3 次挤压后，表面布满了大小不一的韧窝，见图 5c，韧窝要比第 1 次挤压时试样断口的韧窝深。当第 4 次挤压后，从图

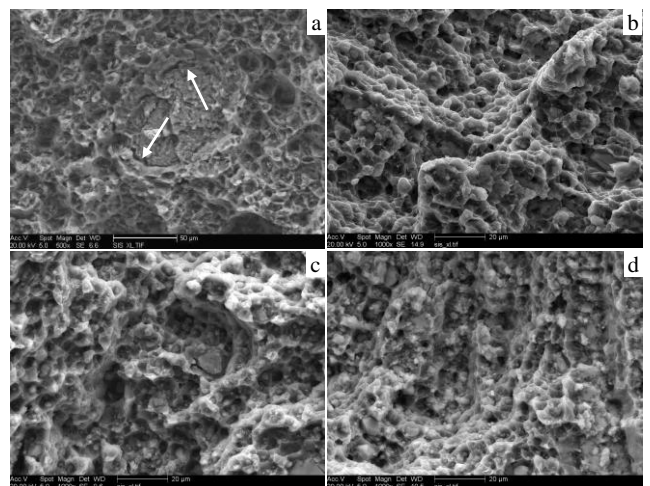


图 5 不同挤压次数下，含 3.5%Ce 的 ZM6 镁合金的室温拉伸断口形貌
Fig.5 Fractographs of ZM6 magnesium alloy containing 3.5%Ce with different extrusion times: (a) the first; (b) the second; (c) the third; (d) the fourth

5d 中可看到, 撕裂痕是沿着挤压方向分布的, 也可看到微裂纹。韧窝变得更大、更深, 宏观表现为塑性提高。断裂方式为滑移韧窝断裂。

图 6 为第 5 次挤压后, 固相再生含 3.5%Ce 的 ZM6 耐热镁合金室温拉伸断口形貌以及能谱分析。试样在室温拉伸过程中, 出现明显“颈缩”现象, 在局部区域内, 表面凹凸不平, 见图 6a。Mg-Ce 中间合金屑和

ZM6 耐热镁合金屑之间结合面的强度进一步提高。从图 6b 可以看出, 表面布满大小不一的韧窝, 与第 4 次挤压的试样相比, 韧窝明显变大, 深度明显加深, 同时在韧窝底部可以看到大量的第二相粒子。经过能谱分析, 大的第二相粒子为 $Mg_{12}Ce$, 小的第二相粒子为 $Mg_{12}Nd$, 断口为穿晶韧窝断裂。

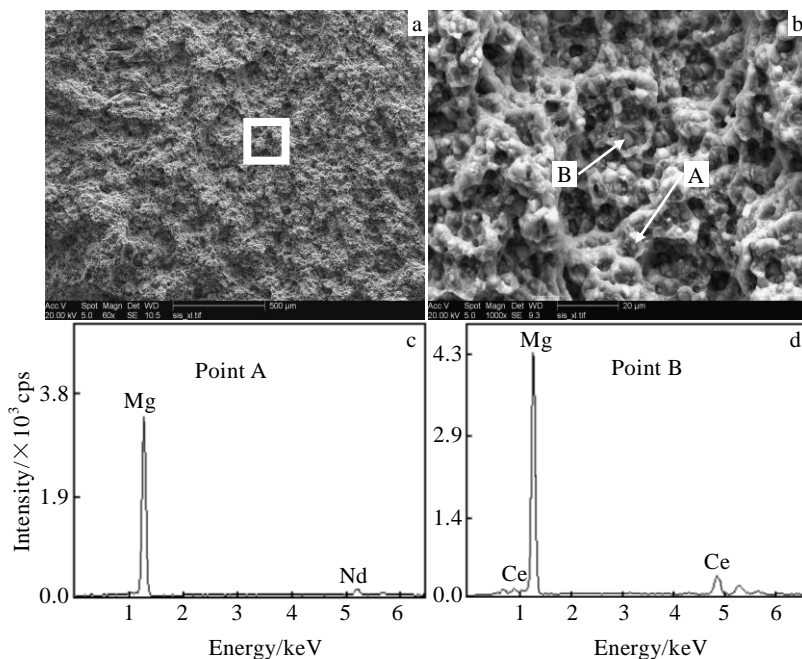


图 6 第 5 次挤压后, 含 3.5%Ce 的 ZM6 镁合金的室温拉伸断口形貌及能谱分析

Fig.6 Fractographs of ZM6 magnesium alloy containing 3.5%Ce after the fifth extrusion: (a) fracture, (b) amplification of the square in Fig.6a; energy spectrum analysis of point A (c), and point B (d) in Fig.6b

3 结 论

1) 固相合成镁合金屑是一种有效回收再利用镁合金废料的方法。经 5 次热挤压后, Mg-Ce 中间合金屑被破碎, 均匀地分布在 ZM6 镁合金中, 同时可以形成不同方向的挤压流线。

2) 随着挤压次数的增加, 合金的抗拉强度和延伸率增大, 增大的幅度随着挤压次数的增加而变小。5 次热挤压后, 合金的抗拉强度为 300 MPa, 延伸率为 14.8%。试样的断裂方式为穿晶韧窝断裂。

参考文献 References

[1] Huang Deming(黄德明), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbai(唐永柏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(12): 1864
 [2] Khosro Aghayani M, Niroumand B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 114

[3] Zhang X P, Castagne S, Luo X F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 838
 [4] Ershadul Alam M, Han S, Nguyen Q B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 8522
 [5] Li Juan(李娟), Wang Wenxian(王文先), Zhang Lan(张兰) *et al. Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程)*[J], 2011, 29(2): 246
 [6] Zhu S M, Gibson M A, Easton M A *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63: 698
 [7] Zhang Qing(张清), Li Quan'an(李全安), Jing Xiaotian(井晓天) *et al. Material Engineering(材料工程)*[J], 2011(3): 70
 [8] Zhang T L, Ji Z S, Wu S Y. *Materials and Design*[J], 2011, 32: 2742
 [9] Yasumasa C, Tetsuji H, Mamoru M. *Materials Transaction*[J], 2006, 47(4): 1040
 [10] Liu Y, Li Y Y, Zhang D T *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2002, 12(5): 882

- [11] Nakanishi M, Mabuchi M, Saito N *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 1997, 17(23): 2003
- [12] Hu M L, Ji Z S, Chen X Y *et al.* *Materials Characterization*[J], 2008, 59(4): 385
- [13] Hu Maoliang(胡茂良), Ji Zesheng(吉泽升), Chen Xiaoyu(陈晓瑜) *et al.* *Material Engineering*(材料工程)[J], 2011(2): 52
- [14] Guo X F, Shechtman D. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 187-188: 640
- [15] Zhang Qinglai(张青来), Hu Yongxue(胡永学), Wang Lili(王粒粒). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 678
- [16] Guo Xuefeng(郭学锋), Yang Wenpeng(杨文朋), Song Peiwei(宋佩维). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(8): 54

Effect of Extruding Times on Microstructure and Mechanical Properties of ZM6-Ce Magnesium Alloy

Wen Lihua^{1,2}, Ji Zesheng², Ning Huiyan¹, Bi Fengyang¹, Hu Maoliang¹

(1. Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China)

(2. Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: A method for recycling ZM6 magnesium alloy chips and Mg-Ce alloy chips by hot extrusion was studied. Effect of extruding times on microstructure and mechanical properties of the alloy was analyzed and the fracture behavior was discussed. The results indicate that after the first extrusion, tensile strength and elongation to failure of the alloy are very low because Mg-Ce intermediate alloy chips have not been broken. Tensile strength and elongation to failure of the alloy are obviously improved because of well-proportioned distribution of Mg-Ce intermediate alloy chips after the fifth extrusion. Ultimate tensile strength and elongation to failure of the alloy increase with the extrusion times increasing. Increasing range decreases with the extrusion times increasing. After the fifth extrusion, ultimate tensile strength and elongation to failure of the alloy are 300 MPa and 14.8%, respectively. Fracture mode of the specimen is transgranular dimple fracture.

Key words: ZM6 magnesium alloy; Mg-Ce intermediate alloy; hot extrusion; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Wen Lihua, Ph. D., Associate Professor, Machinery and Electric Department, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, P. R. China, Tel: 0086-451-88028776, E-mail: jmswlh2000@aliyun.com