

超细晶 Mg-2.5Zn-1Ca 合金制备及其组织性能研究

丁雨田^{1,2}, 雷 健^{1,2}, 张鸿飞^{1,2}, 沈 悦^{1,2}, 李瑞民^{1,2}, 高钰璧^{1,2}, 陈建军^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 通过挤压+等通道转角挤压(ECAP)复合加工工艺制备了超细晶 Mg-2.5Zn-1Ca 合金, 采用 OM、SEM、XRD、EBSD 等手段分析变形过程中微观结构演变特征, 结合力学性能变化, 研究变形过程中合金强化机制。结果表明, 经挤压+ECAP 变形后, 晶粒与第二相颗粒明显细化, 其中挤压+2 道次 ECAP 后获得了均匀的超细晶组织, 平均晶粒尺寸约 1.1 μm ; 同时, 细小的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 颗粒弥散分布于基体中。晶粒细化是剧烈塑性变形、动态再结晶和细小弥散的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相共同作用的结果。ECAP 变形使合金的力学性能显著提高, 2 道次有最高的抗拉强度和延伸率, 分别为 275 MPa 和 17%。随着 ECAP 变形道次的增加, 织构强度逐渐减弱, 基面织构逐渐转变为一种新的织构, 并且 ECAP 变形合金有较高的非基面施密特因子, 组织均匀细化, 使得材料有更好的延伸率。

关键词: 镁合金; 挤压+ECAP; 超细晶; 织构; 力学性能

中图分类号: TG379; TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2175-10

镁合金因其低密度、高比强度、可降解性和良好的生物相容性等独特的自然优势而受到越来越多的关注, 这使其在生物医学应用等方面具有巨大的潜力^[1-3]。镁合金在生物医用方面主要被用于制备植入医疗器械, 如骨钉、心脏支架和吻合钉等^[4,5], 这些植入物对材料的力学性能有严格的要求。由于密排六方(hcp)晶体结构室温下可动滑移系数有限, 镁及其合金在室温下的延展性较差^[6], 同时强度较低, 这限制了其在生物医学中的应用。因此, 改善镁合金力学性能是近年来的研究重点。

目前, 合金化和塑性变形是提高镁合金力学性能的 2 种有效途径^[7-9]。向纯镁中加入合金元素(例如 Al、Zn、稀土等)有利于提高其力学性能和耐腐蚀性能^[10]。Al 元素已被证实对神经元和成骨细胞有害, 并增加了阿尔茨海默氏病的风险, 不适用于生物医学应用^[11]。稀土元素被广泛用于镁合金中, 以改善其力学性能或耐腐蚀性能, 但是重稀土元素(如 Gd, Y)非常昂贵, 增加了合金的成本, 同时对稀土元素的生物安全性还没有非常具体的研究^[12]。Zn 是人体必须的微量元素之一, 并且可以通过固溶强化提高镁合金的强度^[13]。Ca 对羟基磷灰石的形成至关重要, 该羟基磷灰石可促进骨骼生长并防止骨质疏松症引起的骨折。同时, Ca 已

被证明是 Mg-Zn 系列合金的一种有效的晶粒细化剂, 可以形成稳定的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相, 对变形过程中的晶界迁移有阻碍作用^[14]。因此, Mg-Zn-Ca 合金被认为是生物医用材料的潜在候选者。与传统的挤压、轧制和锻造相比, 等通道挤压(ECAP)是研究最为广泛的剧烈塑性变形(SPD)技术^[15]。研究表明^[15-17], 利用 ECAP 技术可以细化镁合金的晶粒尺寸, 使其强度和塑性同时提高。Yan 等人^[18]对 Mg-6Zn 合金经过 6 道次 ECAP 变形后, 平均晶粒尺寸从 12.1 μm 急剧减小到 2.3 μm , 极限抗拉强度约 266 MPa, 断裂延伸率约 23%。Qxa 等人^[19]通过多道次 ECAP 变形显著地细化了晶粒和第二相颗粒, 使 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 几乎溶解于基体中并形成了一种具有高施密特因子的织构, 提高了合金的室温变形能力。同时, ECAP 变形会使晶粒发生转动而使基面织构转变为新的织构^[20]。Huang 等人^[21]发现, Mg-4.76Al-4.47Ca-0.12Mn 合金随着 ECAP 变形道次增加, 织构强度逐渐弱化, 其延伸率的提高主要是由于织构较弱、施密特因子较高的细化均匀组织所致。

因此, 本研究以 Mg-Zn-Ca 合金为研究对象, 通过“挤压+ECAP”的复合加工工艺制备超细晶 Mg-Zn-Ca 合金; 同时, 采用 EBSD 技术研究塑性变形过程中的组织和织构演变, 探究合金晶粒细化的机制。

收稿日期: 2021-06-12

基金项目: 兰州理工大学红柳一流学科建设计划项目

作者简介: 丁雨田, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: dingyt@lut.edu.cn

1 实验

Mg-2.5Zn-1Ca 合金使用高纯度的 Mg (99.95%)、Zn (99.99%) 和 Ca (99.95%) 为原料, 以氩气为保护气氛在真空感应熔炼炉中, 按一定比例进行熔炼。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Aglient 5110)对铸锭成分进行测定, 合金的实际化学成分如表 1 所示。

铸锭在 400 °C 下保温 12 h, 并用冷水淬火。将均匀化后的铸锭机加工成 $\Phi 39 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 用作挤压坯料。首先将模具预热至 280 °C, 随后将 Mg-2.5Zn-1Ca 合金坯料放入模腔中加热至 320 °C, 保温 30 min 后进行挤压, 选用高温润滑油与石墨的混合物为润滑剂, 挤压温度为 320 °C, 挤压速度为 5 mm/s, 挤压比为 11.1, 成功挤压出 $\Phi 12 \text{ mm}$ 的棒材, 机加工成长度为 70 mm 的试样备用。对试样进行 1~4 道次等通道转角挤压(ECAP)变形, 所用 ECAP 模具示意图如图 1 所示, 其中, $\Phi=120^\circ$ 、 $\Psi=60^\circ$; 加工路径采用 Bc 路径(试样每道次同向转动 90°), 机油与石墨混合物为润滑剂, 变形温度为 340 °C, 变形速度为 25 mm/s。

在热挤压和 ECAP 变形所得试棒上沿挤压方向截取试样, 经砂纸打磨抛光, 再经腐蚀液(4.2 g 苦味酸、10 mL 冰醋酸、70 mL 乙醇和 10 mL 蒸馏水)腐蚀晶界后采用 ZEISS Axio Scope A1 光学显微镜观察试样的微观组织; 采用 Nano Measurer 软件统计晶粒尺寸。使用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$)对变形前后的 Mg-2.5Zn-1Ca 合金样品进行物相分析, 扫描面垂直于挤压方向, 扫描范围为 20°~90°, 扫描速率为

表 1 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Mg-2.5Zn-1Ca ($\omega/\%$)

Mg	Zn	Ca
Bal.	2.22	0.91

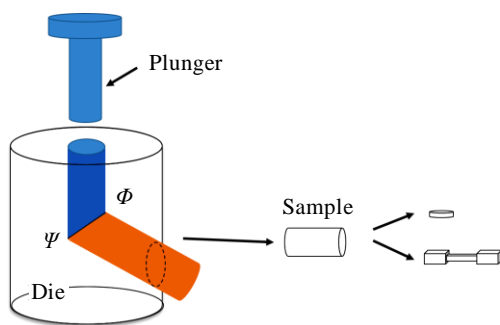


图 1 ECAP 示意图

Fig.1 Schematic diagram of ECAP

5%min。沿挤压方向切取标距长为 8 mm、宽度为 2 mm、厚为 1 mm 的拉伸试样, 采用 AGS-X 型电子万能试验机对挤压态合金进行室温力学性能测试, 拉伸速度为 0.3 mm/min。电子背散射衍射(EBSD)的研究是在配有能谱分析仪及 HKL-EBSD 探头的 FEI Quanta FEG 450 热场发射扫描电子显微镜(SEM)上进行, 扫描步长为 0.1 μm 。使用 Channel 5 软件进行 EBSD 数据处理, 对样品进行组织形貌、晶粒尺寸、晶界特征及织构分析。

2 结果与分析

2.1 铸态组织

图 2 为 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的铸态微观组织, 铸态合金组织主要由粗大的等轴晶组成, 平均晶粒尺寸约为 113 μm 。晶粒边界和晶粒内部均分布有析出相, 在晶界处主要呈大尺寸的球形颗粒和连续长条状分布, 晶粒内部以少量小尺寸的球形和条形颗粒为主, 由 EDS 结果可知, 第二相颗粒 Zn/Ca 原子比为 1.49 接近 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相的 Zn/Ca 原子比(1.6), 结合 Tong 等人^[22]的研究, 第二相成分为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 。

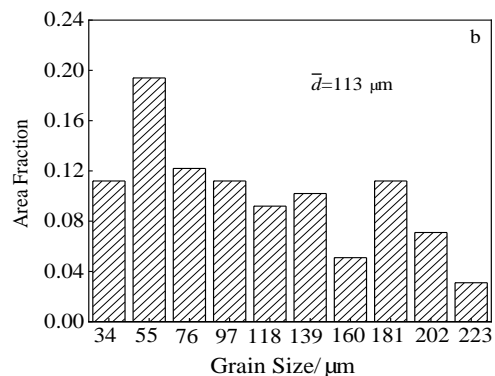
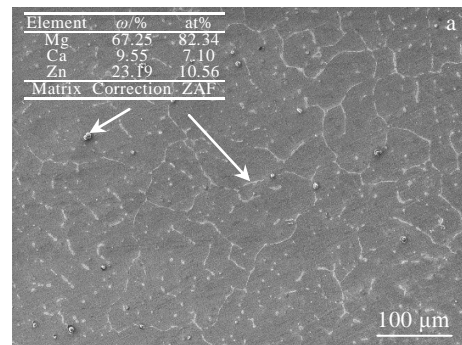


图 2 铸态 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的 SEM 组织、EDS 分析结果和晶粒尺寸统计图

Fig.2 SEM microstructure and EDS analysis result (a) and grain size statistics (b) of as-cast Mg-2.5Zn-1Ca alloy

2.2 变形对析出相的演变规律

图3为不同状态下Mg-2.5Zn-1Ca合金的XRD图谱,合金由基体 α -Mg和析出相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相组成。与铸态合金相比,挤压态和ECAP变形合金的 α -Mg相的衍射峰强度发生了明显的变化,如 $(10\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}2)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 等晶面,这说明Mg-2.5Zn-1Ca合金在变形的过程中,晶体的择优取向发生了变化,形成了新的织构。

挤压及ECAP变形后 $(10\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 和 $(11\bar{2}0)$ 晶面衍射峰强度增加,表明在高温变形过程中有利于开动棱柱面和锥面滑移系,提高材料的变形能力。并且 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相对应的衍射峰强度减弱,这是由于变形温度接近Zn在Mg基体中最大溶解度对应的温度,加之ECAP变形可以促进镁合金中第二相固溶^[23]。

图4为Mg-2.5Zn-1Ca合金挤压态和不同道次ECAP变形的SEM照片。可以清楚地看到第二相颗粒 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 主要沿晶界分布,少量细小的球状 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 分布于晶粒内部。如图4a可以观察到挤压后尺寸较大的条状 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 颗粒沿挤压方向破碎分散,还有部分球状颗粒在晶界处析出。与挤压合金相比,随着ECAP变形道次的增加, $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 颗粒尺寸明显减小,弥散分布于晶界和晶粒内部,条状 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 颗粒更加破碎分布、颗粒更加细小,并且在晶界和晶粒内部分布有较多球形的亚微米级颗粒(图4b~4d)。一方面,这些微米级 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相可通过颗粒激发形核(PSN)机制^[24]促进动

态再结晶;另一方面,根据“Zener效应”^[25],微米级 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相还可有效地阻碍再结晶晶粒生长过程中的晶界移动,从而细化晶粒。

2.3 组织演变

图5显示了Mg-2.5Zn-1Ca合金挤压态和不同道次ECAP变形的OIM图、晶粒分布统计图,晶粒分布由EBSD分析统计。图中白线表示小角度晶界(LAGBs), $2^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$;黑线表示大角度晶界(HAGBs), $\theta > 15^\circ$ 。在挤压态合金中可以观察到沿挤压方向分布的一些在挤压过程中被拉长的大晶粒,并且粗大的晶粒周围分布着细小的等轴晶,在粗大晶粒内部可以观察到少量

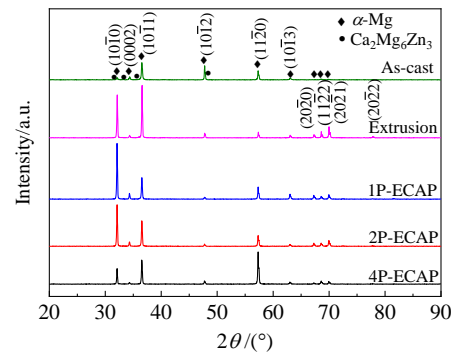


图3 ECAP变形前后Mg-2.5Zn-1Ca合金的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of the Mg-2.5Zn-1Ca alloy before and after ECAP deformation

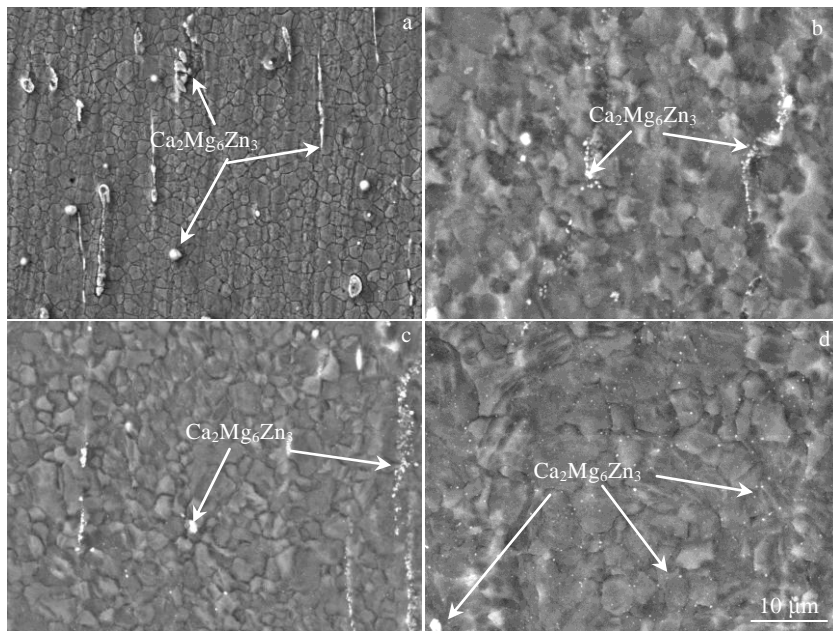


图4 挤压态与不同道次ECAP变形Mg-2.5Zn-1Ca合金的SEM照片
Fig.4 SEM images of the Mg-2.5Zn-1Ca alloy after extrusion (a) and ECAP deformation for 1 pass (b), 2 passes (c), and 4 passes (d)

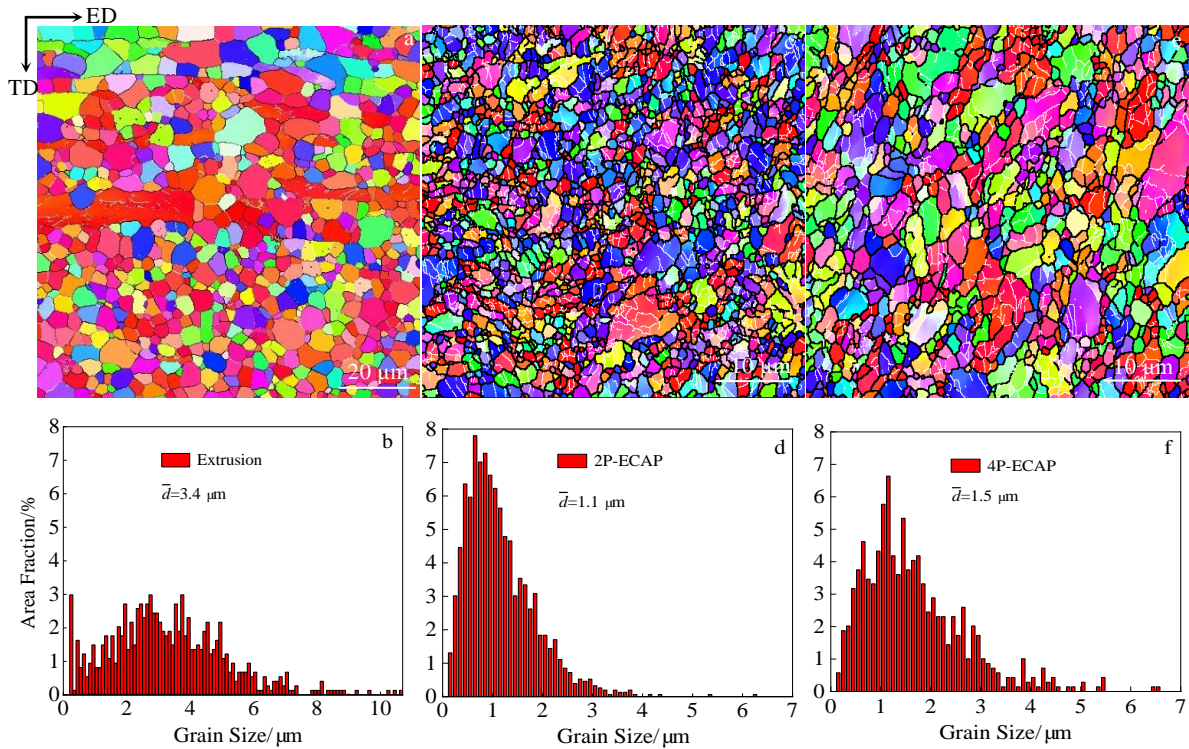


图 5 挤压态与不同道次 ECAP 变形 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的 OIM 图和晶粒统计分布图

Fig.5 OIM (a, c, e) and grain distribution (b, d, f) of Mg-2.5Zn-1Ca alloy after extrusion (a, b) and ECAP deformation for 2 passes (c, d) and 4 passes (e, f)

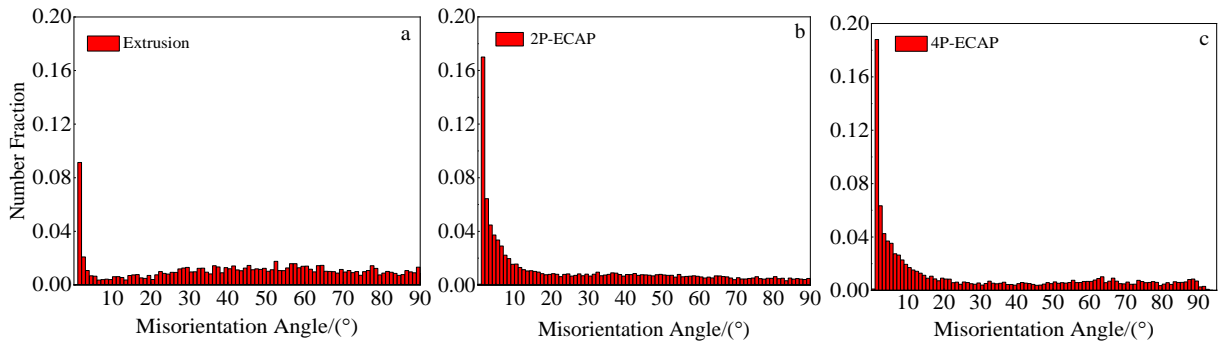


图 6 挤压态与不同道次 ECAP 变形 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的局部取向差分布图

Fig.6 Misorientation angle distributions of the Mg-2.5Zn-1Ca alloy after extrusion (a) and ECAP deformation for 2 passes (b) and 4 passes (c)

的小角度晶界，合金晶粒尺寸范围为 0.25~10.7 μm ，并且小于 2 μm 晶粒约占 26%，平均晶粒尺寸约 3.4 μm (图 5b)。与挤压态相比，ECAP 变形使合金晶粒明显细化。2 道次 ECAP 后(图 5d)，合金晶粒尺寸范围为 0.15~6.25 μm ，小于 2 μm 晶粒约占 90%，平均晶粒尺寸约为 1.1 μm ，较挤压态降低了 67.6%，呈现出几乎均匀分布的超细晶微观结构，同时大尺寸的变形晶粒内分布着大量取向差为 2~15° 的 LAGBs(白色实线标注)。4 道次 ECAP 变形合金的晶粒尺寸范围为 0.15~6.55 μm ，小于 2 μm 晶粒约占 73%，平均晶粒尺寸约 1.5 μm ，相较 2 道次晶粒发生长大(图 5c)。研究表明，ECAP 加工后的组织由无应

变再结晶晶粒和变形/回复晶粒组成，这些晶粒的共存会导致内部应变存在较大差异，使应变诱导晶界迁移(SIBM)激活，导致晶粒粗化，这可能是导致多道次 ECAP 过程中晶粒细化效果减弱的原因之一^[26]。ECAP 变形后产生了较多小角度晶界的原因，较高速率下的 ECAP 变形会导致位错的增多，动态再结晶过程中，在晶核长大的同时变形还在继续，形成的新晶粒内有一定程度的应变，因此等轴晶内出现大量缠结位错的亚结构。因而 2 道次 ECAP 后合金中的小角度晶界(<15°)增加到了 49.8%(图 6b)，这些小角度晶界就是由于新晶粒内部的应变而出现的亚结构。

2.4 动态再结晶

图7为挤压态、2道次和4道次的再结晶分数统计图。由图7可知,挤压态动态再结晶分数约为84.1%,2道次和4道次的动态再结晶分数分别为30.6%和33.2%,ECAP后有较高的亚结构分数,分别为60.6%和64.1%。

图8~图10分别为Mg-2.5Zn-1Ca合金挤压态、2道次和4道次ECAP变形再结晶统计图,图中蓝色区域表示动态再结晶区域,红色区域表示变形晶粒,黄色区域表示亚结构,图8b、9b、10b分别对应图8a、9a、10a中区域1的局部放大图,图8c、9c、10c分别是图8a、9a、10a中区域2的局部放大图,图8d、9d、10d及图8e、9e、10e分别是图8b、9b、10b中变形晶粒内部(箭头AB、CD)的取向变化示意图。

如图8d、8e所示,从A点到B点相邻位置(point to point)之间的取向差变化很小,始终小于5°,从C点到D点,5.5 μm时取向差发生显著变化,这是因为线段CD穿过了亚晶界。随着两点之间距离的增加,与原始位置点A和点C的取向(point to origin)逐渐变大,说明挤压态试样中LAGBs在逐渐向HAGBs转变(如图8b中黑色箭头所示)。证实了动态再结晶晶粒由亚晶取向差逐步增大而形成,这是连续动态再结晶(continuous dynamic recrystallization, CDRX)的基本特征^[27]。同时,试样中出现了晶界弓出形核(如图8c黑色箭头所示),这是不连续动态再结晶(discontinuous dynamic recrystallization, DDRX)的基本特征^[28]。分析证明挤压过程中CDRX和DDRX共同存在。

由图9a、10a可以看到2道次和4道次组织以亚结构为主,约占60%左右,亚结构和变形晶粒周围分布着细小的动态再结晶晶粒,与2道次相比,4道次的变形晶粒分数由8.8%减少到2.7%。ECAP变形晶粒取向差与挤压态有相似的规律(如图9d、9e)和图10d、

10e),从A点到B点,C点到D点相邻位置的取向差变化很小,然而,随着两点距离增加,与原始点(A、C)的取向差逐渐增大,与挤压态相比有更明显的趋势。同样地,2道次和4道次ECAP试样上也发生了晶界弓出形核(图9c和图10c中箭头所示)。这说明ECAP变形时CDRX和DDRX机制同时发生。

2.5 织构分析

图11为不同工艺及不同道次下的Mg-2.5Zn-1Ca合金的EBSD极图和ODF图。可见,挤压态合金形成了相对强烈但略微偏离{0001}的典型基面纤维织构(最大强度为9.41),2道次ECAP变形后,基面纤维织构强度降低,逐渐转变为强度较弱的(最大强度为6.78)与ED方向呈一角度的织构,经4道次ECAP变形后,织构强度进一步弱化(最大强度为4.60),基面织构强度与2道次相比稍有加强。进一步分析挤压到ECAP变形过程中的织构转变,织构由挤压态的{0001}基面织构转变为2道次变形后的{0110} < 2110 > 和 {1210} < 2110 > 织构,4道次后主要为{0110} < 2110 >、{0001} < 2110 > 和较弱的 {1210} < 1010 > 织构,ECAP

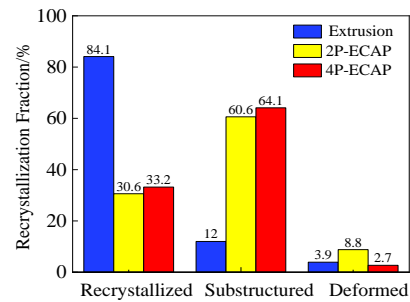


图7 挤压态与不同道次ECAP变形Mg-2.5Zn-1Ca合金的再结晶分数分布

Fig.7 Distributions of recrystallization fraction of extruded and ECAP deformed Mg-2.5Zn-1Ca alloy

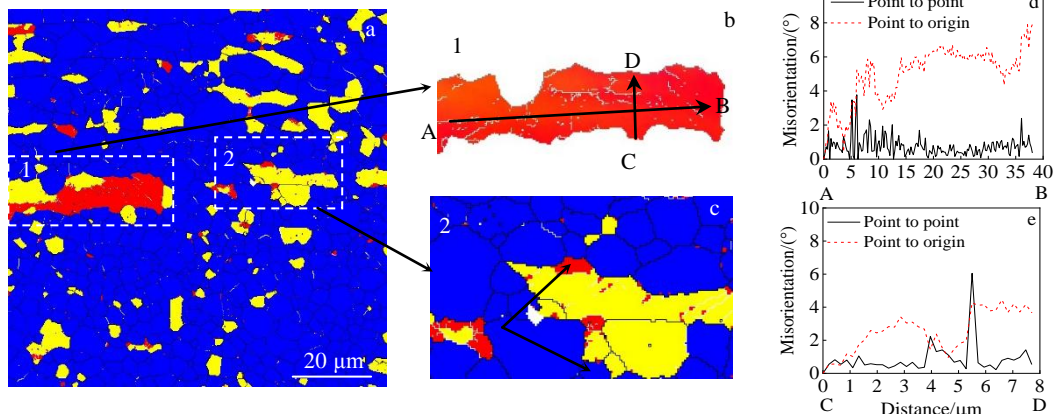


图8 挤压态再结晶统计及变形晶粒内不同方向局部取向差变化图

Fig.8 Recrystallization statistics of extrusion (a); enlarged maps of zone 1 (b) and zone 2 (c) in Fig.8a; misorientation analysis along arrow AB (d) and arrow CD (e) in Fig.8b

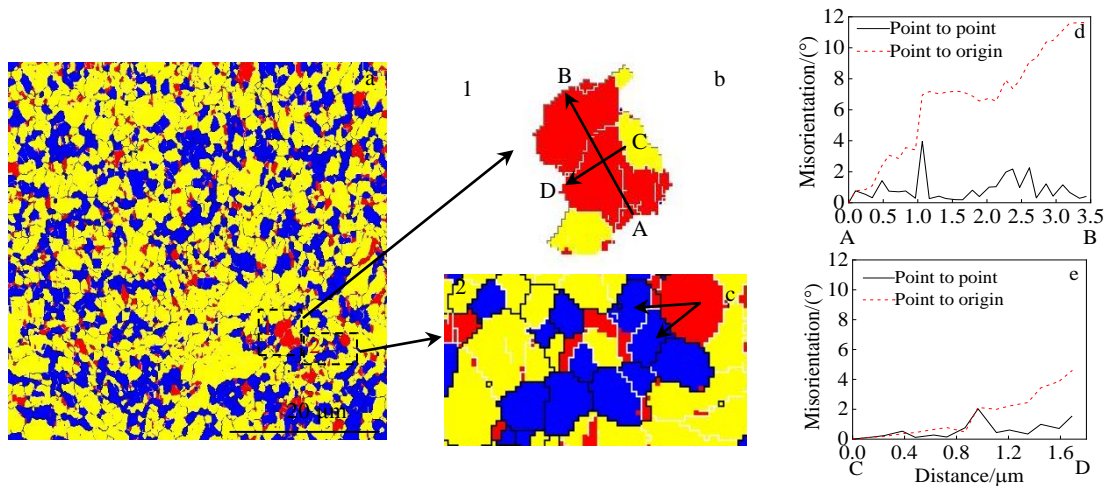


图 9 2 道次 ECAP 再结晶统计及变形晶粒内不同方向局部取向差变化图

Fig.9 Recrystallization statistics of ECAP deformation for 2 passes(a); enlarged maps of zone 1(b) and zone 2(c) in Fig.9a; misorientation analysis along arrow AB (d) and arrow CD (e) in Fig.9b

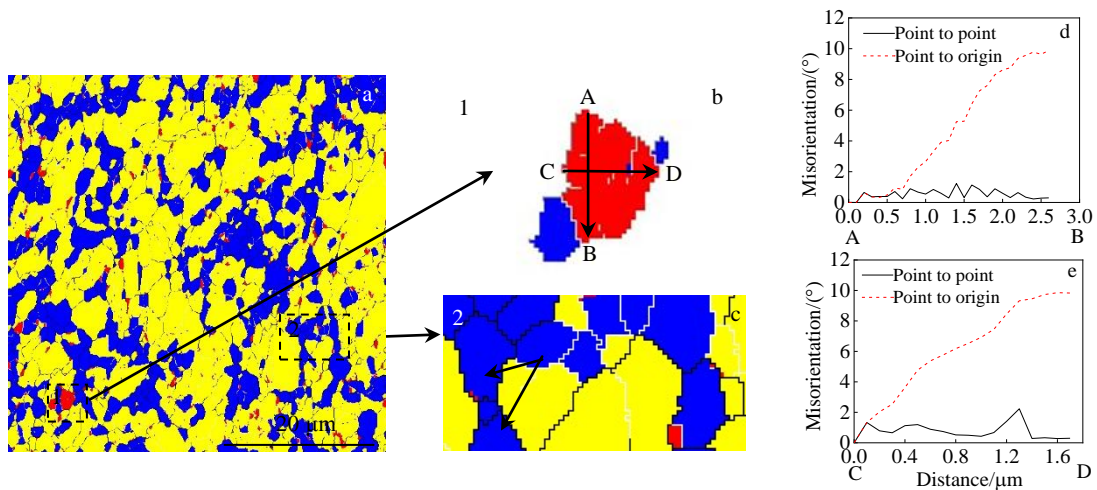


图 10 4 道次 ECAP 再结晶统计及变形晶粒内不同方向局部取向差变化图

Fig.10 Recrystallization statistics of ECAP deformation for 4 passes(a); enlarged maps of zone 1(b) and zone 2(c) in Fig.10a; misorientation analysis along arrow AB (d) and arrow CD (e) in Fig.10b

变形后织构的择优取向发生了转变，这种变化有利于滑移系的开动。这与 Huang^[21]等人研究结果一致。图 12 为挤压态、2 道次和 4 道次下 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的基面及非基面施密特因子(SF)。由图 12 可见，从挤压到 ECAP 变形的过程中，{0001}<11 $\bar{2}$ 0>基面平均施密特因子由 0.24 逐渐增大到 0.33，并且 2 道次 ECAP 合金有最高的非基面平均施密特因子，{10 $\bar{1}$ 0}<10 $\bar{1}$ 2>和 {11 $\bar{1}$ 2}<11 $\bar{2}$ 3>面的施密特因子分别为(0.4 和 0.38)。

2.6 力学性能

对 Mg-2.5Zn-1Ca 合金不同状态的样品沿 ED 方向进行拉伸测试，其结果如图 13a 所示，可以看出，铸态的抗拉强度为 145 MPa，延伸率为 2%，挤压后，抗拉强度上升至 224 MPa，延伸率上升至 11%，经 ECAP

变形后合金的力学性能得到了明显提高。结果表明，在 4 种变形合金中 2 道次有最高的屈服强度、抗拉强度和延伸率，分别为(245±10) MPa、(275±10) MPa 和 (17±1.5)%。4 道次略有下降，其抗拉强度和延伸率分别为(256±10) MPa 和(15±1.5)%。而 Mg-2.5Zn-1Ca 合金屈服强度主要由 3 部分贡献：(1) 单个位错移动时产生的晶格摩擦阻力($\sigma_0=59.3$ MPa)；(2) 晶界强化(σ_{gb})；(3)位错强化(σ_d)。因此，其屈服强度等式^[29]为：

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{gb} + \sigma_d \quad (1)$$

2 道次 ECAP 变形后合金屈服强度提高至 245 MPa，这主要来源于 ECAP 变形后均匀的超细晶组织。晶界强化对于屈服强度的贡献通过 Hall-Petch^[30]关系来计算：

$$\sigma_{gb} = Kd^{-1/2} \quad (2)$$

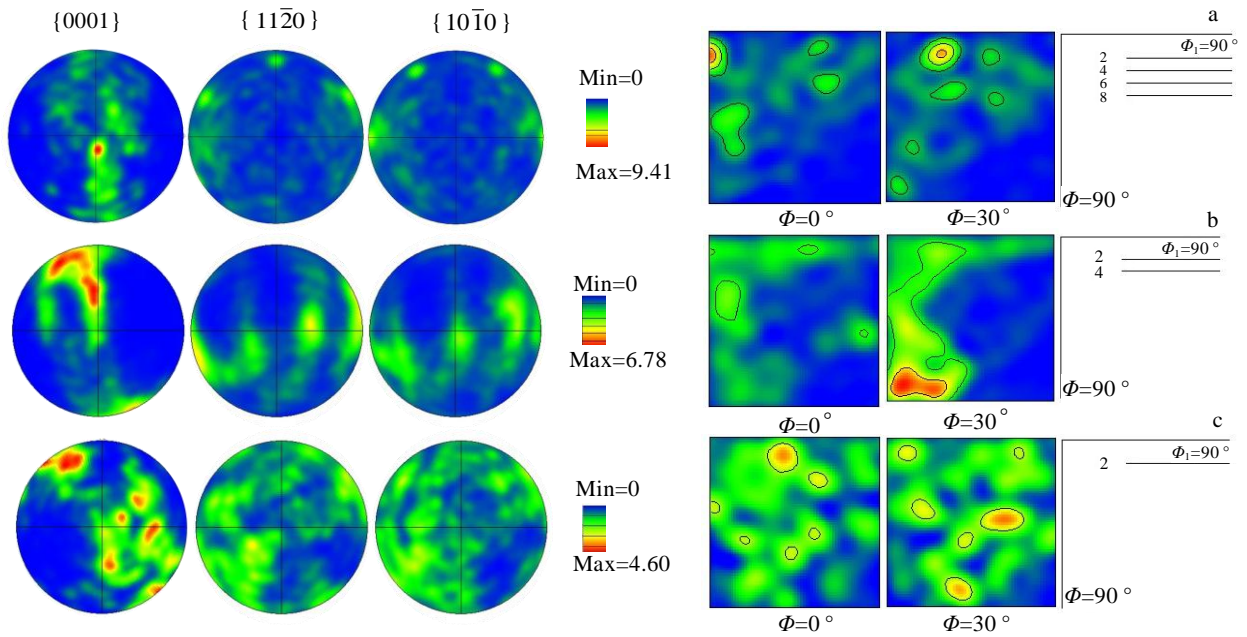


图 11 挤压态与不同道次 ECAP 变形 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的 EBSD 极图和 ODF 图

Fig.11 EBSD pole figure and ODF figure of Mg-2.5Zn-1Ca alloys processed after extrusion (a) and ECAP deformation for 2 passes (b) and 4 passes (c)

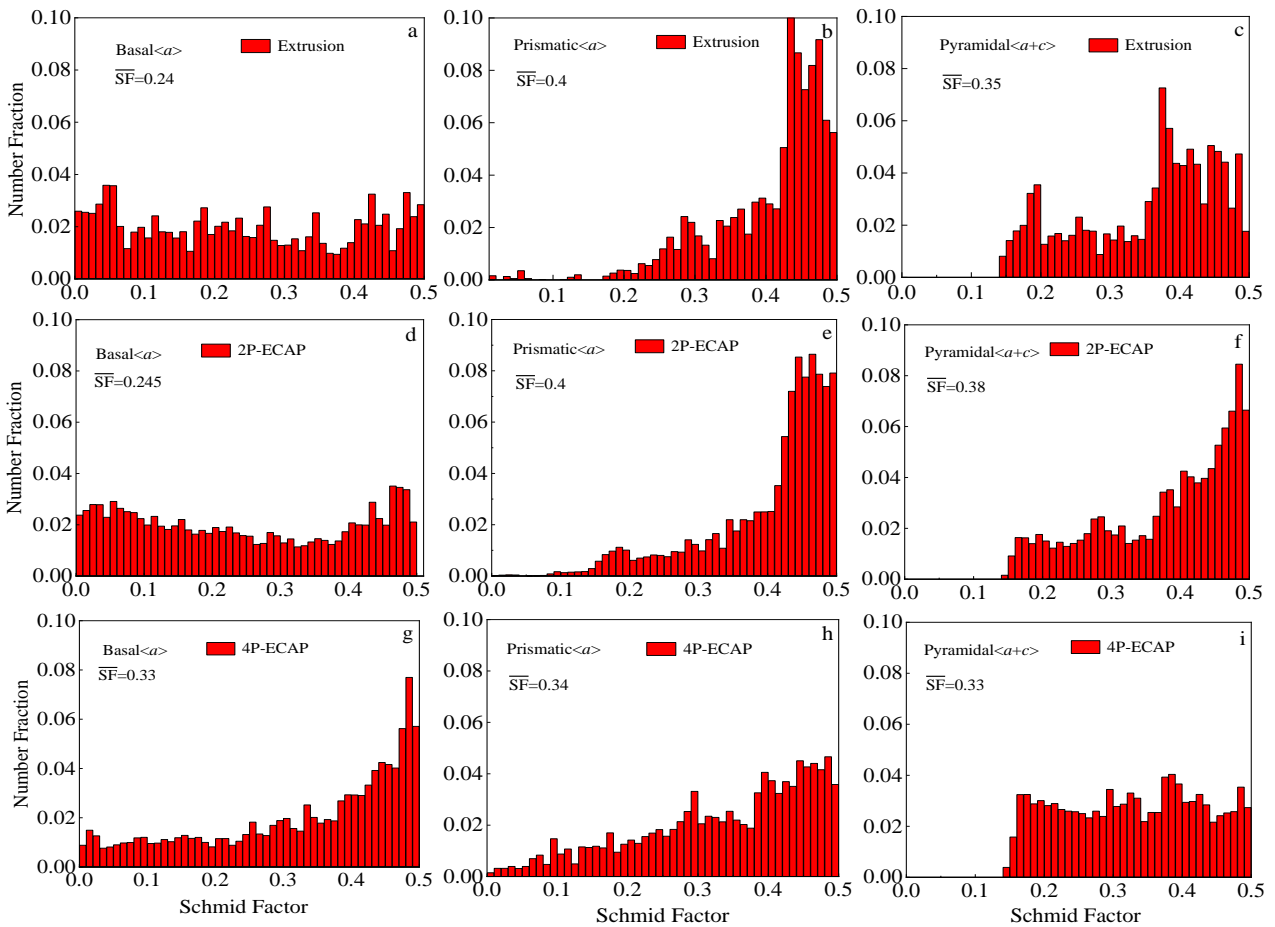


图 12 挤压态与不同道次 ECAP 变形 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的{0001}<11-20>、{10-10}<10-12>和{11-12}<11-23>面的施密特因子分布
Fig.12 {0001}<11-20>, {10-10}<10-12> and {11-12}<11-23> Schmid factor (SF) distribution maps after different processing extrusions (a~c) and ECAP deformation for 2 passes (d~f) and 4 passes (g~i)

式中, K 为材料常数, 选择纯镁热挤压变形时的 K 为 $157 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2[31]}$, d 为平均晶粒尺寸。

位错强化对于屈服强度的贡献通过泰勒因式^[32]计算:

$$\sigma_d = M \alpha G b \rho^{-1/2} \quad (3)$$

式中, M 为泰勒因子, 镁合金的泰勒因子随着不同滑移系开动发生变化, 如在低应力下发生基面滑移时 M 为 $6.5^{[33]}$, Caceres 和 Lukac 估计了镁的 M 为 $4.5^{[34]}$, Wang 等人^[35]和 Yuan 等人^[36]使用平均施密特因子的倒数来代替 M , 本研究采用的 M 为平均 SFs 的倒数。 α 为常数 $0.2^{[34]}$, $G=45 \text{ GPa}$ 为弹性模量, b 为伯氏矢量, ρ 为位错密度。基于上述计算, 得到图 13b 的强度贡献分布图, 合金屈服强度的提高主要通过晶界强化和位错强化。

在 2 道次 ECAP 变形过程中, 由于发生了动态再结晶, 晶粒被细化至 $1.1 \mu\text{m}$ 并且小于 $2 \mu\text{m}$ 的晶粒约占 90%, 形成了均匀细小的等轴晶组织, 并且随着 ECAP 变形道次的增加, 组织中累积大量位错, $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 颗粒弥散分布于晶界和晶粒内部, 随着变形的进行, 位错在晶界和第二相颗粒处塞积, 阻碍位错的运动, 使晶界滑移困难。同时 2 道次的基面施密

特因子较低, 约 0.245, 使其基面滑移难以开动, 从而提高合金屈服应力。2 道次变形合金有最高的抗拉强度的原因是均匀的超细晶组织、组织中大量的亚结构, 细小弥散分布的 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 颗粒和较低的基面施密特因子的共同作用; 2 道次合金较高的延伸率是由于 2 道次 ECAP 变形后, 形成了几乎均匀的超细晶组织, 并且 2 道次的 $\{10\bar{1}0\} \langle 10\bar{1}2 \rangle$ 柱面 $\langle a \rangle$ 滑移和 $\{11\bar{1}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 锥面 $\langle a+c \rangle$ 滑移的施密特因子增大, 分别为 0.4 和 0.38, 在沿挤压方向拉伸有利于开动非基面滑移, 提高其室温变形能力。当温度升高或晶粒尺寸细化至 $10 \mu\text{m}$ 以下时, 棱柱面滑移可在镁合金的塑性变形过程中发挥重要作用^[37], 这与上文 XRD 分析结果一致。4 道次的强度和延伸率相较 2 道次有所下降, 四道次变形后的晶粒尺寸相较 2 道次提高至 $1.5 \mu\text{m}$, 并且随着 ECAP 变形道次的增加, 织构强度逐渐降低, 同时在 $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 基面 $\langle a \rangle$ 滑移的平均施密特因子有最大值(0.33)大于 2 道次(0.245), 有利于基面位错的滑移, 但在非基面滑移面, 4 道次的平均施密特因子较小, 这些原因使 4 道次 ECAP 变形的强度和延伸率降低。

图 14 为挤压态和 ECAP 变形 Mg-2.5Zn-1Ca 镁合

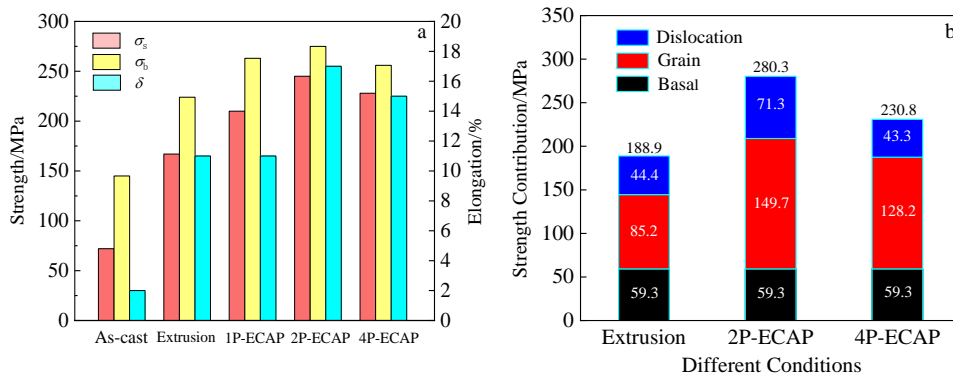


图 13 ECAP 变形前后 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的力学性能和不同强化机制对其屈服强度的贡献分布图

Fig.13 Mechanical properties of Mg-2.5Zn-1Ca alloy before and after ECAP deformation (a); contribution of different strengthening mechanisms to yield strength (b)

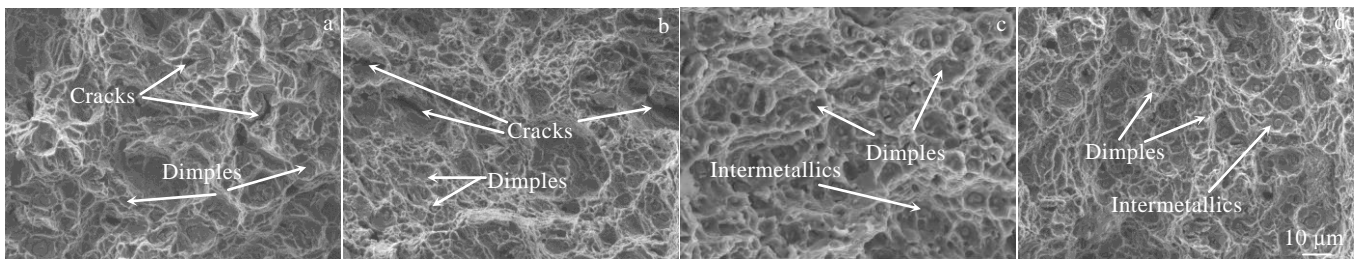


图 14 挤压态和 ECAP 变形 Mg-2.5Zn-1Ca 合金的拉伸断口形貌

Fig.14 Tensile fracture morphologies of as-extruded and ECAPed Mg-2.5Zn-1Ca magnesium alloy: (a) as-extruded, (b) 1 pass, (c) 2 passes, and (d) 4 passes

金的室温拉伸断口,均为韧性断裂。从图中可以看出挤压态和1道次ECAP变形合金断口中可以观察到较多明显的微裂纹,并且韧窝的尺寸较大、分布不均匀,因此延伸率较低;在塑性变形过程中,金属间化合物颗粒会堆积移动的位错,引起应力集中,这些颗粒可能是微裂纹的起源^[38]。随着挤压道次的增加,可以在2道次和4道次ECAP变形合金断口中观察到大量分布均匀且尺寸较小的韧窝和撕裂棱并且韧窝内分布着形状完整的金属间化合物颗粒,表明ECAP变形可以较大程度地改善合金的塑性。

3 结 论

1) Mg-2.5Zn-1Ca 镁合金经“挤压+ECAP”变形后晶粒明显得到细化,在2道次变形后,其晶粒尺寸由铸态的约113 μm细化至1.1 μm,呈现出均匀分布的超细晶组织。细小的Ca₂Mg₆Zn₃颗粒弥散分布于晶界和晶粒内部。晶粒细化是动态再结晶、剧烈塑性变形和弥散分布的Ca₂Mg₆Zn₃颗粒共同作用的结果。

2) “挤压+ECAP”变形过程中存在晶界弓出形核和亚晶吸收位错形核,这证实其动态再结晶是CDRX和DDRX共同作用的结果。

3) 挤压到ECAP变形过程中织构的择优取向发生了变化,随ECAP道次增加织构强度逐渐减弱,织构由挤压态的基面纤维织构转变为{01 $\bar{1}$ 0}<2 $\bar{1}$ 10>和{ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0}<10 $\bar{1}$ 0>织构,有利于其非基面滑移系的开动。

4) 经挤压+2道次ECAP变形后有最高的抗拉强度和延伸率,分别为(275±10) MPa和(17±1.5)%。其优良的力学性能主要与其均匀分布的超细晶组织、亚结构、细小的Ca₂Mg₆Zn₃颗粒和非基面施密特因子较高有关。

参考文献 References

- [1] Zeng Z R, Zhu Y M, Nie J F *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50: 4344
- [2] Wang B J, Wang S, Xu K *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(10): 1075
- [3] Song M S, Zeng R C, Ding Y F *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(4): 535
- [4] Yin Lin(尹林), Huang Hua(黄华), Yuan Guangyin(袁广银) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(2): 48
- [5] Zheng Maobo(郑茂波). *Study on the Preparation, Microstructures and Properties of Mg-Zn-Ca Alloy Wire for Biomaterial Application*(医用Mg-Zn-Ca合金丝材的制备、组织与性能研究)[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2018
- [6] Matsubara K, Miyahara Y, Horita Z *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51(11): 3073
- [7] Zhao C Y, Chen X H, Pan F S *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(1): 142
- [8] Du Y Z, Zheng M Y, Qiao X G *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 583: 69
- [9] Liu H, Huang H, Yang X W *et al.* *Journal of Magnesium & Alloys*[J], 2017, 5(2): 231
- [10] Bakhsheshi-Rad H R, Abdul-Kadir M R, Idris M H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 64: 184
- [11] Zong Y, Yuan G Y, Zhang X B *et al.* *Materials Science & Engineering B*[J], 2012, 177(5): 395
- [12] Kirkland N T, Staiger M P, Nisbet D *et al.* *JOM*[J], 2011, 63(6): 28
- [13] Levi G, Avraham S, Zilberov A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2006, 54(2): 523
- [14] Li S S, Tang B, Zeng D B *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2007, 437(1-2): 317
- [15] Figueiredo R B, Langdon T G. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(17): 4827
- [16] Kang Zhixin(康志新), Peng Yonghui(彭勇辉), Kong Jing(孔晶) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 215
- [17] Yamashita A, Horita Z, Langdon T G *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2001, 300(1-2): 142
- [18] Yan K, Sun J P, Bai J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 739: 513
- [19] Qxa B, Ama C, Yla C *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(1): 192
- [20] Kim W J, Hong S I, Kim Y S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51(11): 3293
- [21] Huang H, Liu H, Wang C *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(4): 617
- [22] Tong L B, Zheng M Y, Chang H *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2009, 523(1-2): 289
- [23] Yan K, Liu H, Feng N *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(2): 305
- [24] Hui Y, Park S H, You B S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 583: 25
- [25] Liu H M, Chen Y G, Tang Y B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 440(1-2): 122
- [26] Victoria-Hernández J, Suh J, Yi S *et al.* *Materials Characterization*[J], 2016, 113: 98
- [27] Guo K K, Liu M Y, Wang J F *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(3): 873
- [28] Valle J A D, Ruano O A. *Materials Science and Engineering*

- A[J], 2008, 487(1-2): 473
- [29] Gao Y B, Ding Y T, Chen J J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 767: 138-361
- [30] Loucif A, Figueiredo R B, Baudin T *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2012, 532: 139
- [31] Yu H H, Xin Y C, Wang M Y *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2018, 34(2): 248
- [32] Taylor G I. *Proc Roy Soc A*[J], 1934, 145: 362
- [33] Armstrong R, Codd I, Douthwaite R M *et al. Philosophical Magazine*[J], 2014, 7(73): 45
- [34] Caceres C H, Lukac P. *Philosophical Magazine*[J], 2008, 88(7): 977
- [35] Wang Y, Choo H. *Acta Materialia*[J], 2014, 81: 83
- [36] Yuan W, Panigrahi S K, Su J Q *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 65(11): 994
- [37] Chen Zhenhua(陈振华). *Wrought Magnesium Alloy(变形镁合金)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 63
- [38] Zhong L P, Wang Y J, Dou Y C *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(4): 637

Preparation of Ultra-Fine-Grained Mg-2.5Zn-1Ca Magnesium Alloy and Its Microstructure and Properties

Ding Yutian^{1,2}, Lei Jian^{1,2}, Zhang Hongfei^{1,2}, Shen Yue^{1,2}, Li Ruimin^{1,2}, Gao Yubi^{1,2}, Chen Jianjun^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: An ultra-fine-grained Mg-2.5Zn-1Ca alloy was prepared by extrusion + equal channel angular extrusion (ECAP) composite processing technology. The microstructure evolution characteristics during the deformation process were analyzed by OM, SEM, XRD, EBSD, etc. Combined with mechanics performance changes, strengthening mechanism of alloy during deformation was studied. The results show that after extrusion + ECAP deformation, the grains and the second phase grains are significantly refined, and the uniform fine grain structure is obtained after extrusion + 2 passes ECAP, with an average grain size of about 1.1 μm ; At the same time, the fine $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ particles are dispersed distributed in the matrix. The grain refinement is the result of the combined effect of severe plastic deformation, dynamic recrystallization, and the finely dispersed $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ phases. ECAP deformation significantly improves the mechanical properties of the alloy. The alloy after two passes ECAP has the highest tensile strength and elongation, which are 275 MPa and 17%, respectively. With the increase of ECAP deformation passes, the texture strength gradually weakens, and the basal texture gradually changes into a new texture. Moreover, ECAP deformation alloy has higher non-basal Schmid factor, and the microstructure is uniformly refined, which makes the material have better elongation.

Key words: magnesium alloy; extrusion+ECAP; ultrafine grain; texture; mechanical property

Corresponding author: Ding Yutian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: dingyt@lut.edu.cn