

半固态冷却方式对二次挤压 Mg-3.88Zn-1.56Gd 合金组织和力学性能的影响

曾 崎, 张英波, 庄 野, 胡云峰, 张 普, 李茱嘉

(西南交通大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

摘 要: 本工作研究了半固态(淬火或者空冷)以及热挤压对 Mg-3.88Zn-1.56Gd (%) 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明半固态后淬火, 第二相在合金中呈现纳米级共晶层片组织, 而半固态后空冷, 第二相在合金中呈三叉岛、块状和微米层片状。经过二次挤压, 由于不完全再结晶, 半固态+挤压后的合金均呈现典型的双峰组织。与未半固态直接二次挤压合金相比, 半固态+挤压的合金均具有较高的强度。合金性能增强主要原因是由于双峰组织的形成, 细小晶粒提供了晶界强化, 未再结晶的粗晶粒则是通过抑制基面滑移, 从而产生增强效果。其次要原因是准晶相的细化及其在基体中的弥散分布。

关键词: 镁合金; 双峰组织; 半固态等温处理; 再结晶

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)07-2625-06

镁合金因具有密度低、比强度高和电磁屏蔽性好等优点, 在航空航天、交通和电子 3C 领域具有广泛的应用潜力^[1-3]。Mg-RE 合金具有很好的强度^[4], 而将 Zn 加入 Mg-RE 合金中通过形成准晶相可进一步提高强度。Mg-Zn-RE (RE: Y、Gd、Ce、Er 等) 系列合金只需要加入少量的 RE 元素即可生成准晶相, 因此有望实现低成本、高强度。近年来, 关于准晶增强的 Mg-Zn-RE 系合金的研究得到了蓬勃的发展^[5,6]。

第二相对合金的力学性能有较大的影响, 因为应力集中通常发生在第二相与基体的界面上, 从而导致裂纹萌生和传播, 并导致延伸率急剧下降^[7]。Mg-Zn-Gd 系准晶相虽可以在常规铸造中生成, 但是其尺寸较大。细小的准晶相可以同时提高强度和塑性, 然而粗大的准晶相的强化效果较差且会显著降低塑性。所以细化 Mg-Zn-Gd 合金中的第二相可以调节合金的组织结构, 进而提高合金的强度。目前对于准晶相细化方法的研究主要集中于塑性变形工艺, 比如等径角挤压^[8], 往复挤压^[9], 轧制^[10]和高压扭转^[11]等。而上述工艺虽然可以细化准晶相, 使合金获得了强度的提升, 但不易实现工业化生产。众所周知, 共晶反应时, 共晶层片间距随着冷却速度的变化而变化。Yao 等^[12]研究了不同冷却条件下半固态 Mg-14.31Zn-3.24Y 合金的组织, 增加冷却速度可以将共晶组织的层片间距

从微米级细化至纳米级。许多先前的研究还表明, 块状相通过粒子激发形核 (PSN) 机制促进动态再结晶晶粒的形核^[13], 而层片相可以阻碍晶粒边界的迁移, 并阻碍动态再结晶行为^[14]。

除细晶强化外, 一般采用传统的方法强化, 通常伴随着延展性的降低。目前已经研究提出了异构结构可解决强度和延展性之间的矛盾^[15]。双峰组织则是一种典型的异构结构, 对合金的强度和延伸率均有积极影响。Zhang 等人^[16]研究了细晶和粗晶对增强双峰组织镁合金延展性的协同作用, 发现细小晶粒有利于激活基面滑移, 当施加的剪切力超过了 Mg 合金中角锥面滑移的临界剪切应力 (CRSS) 值时, 粗晶粒将对存储位错起突出作用, 从而促进加工硬化。因此, 通过调控塑性变形过程中的动态再结晶, 进而获得具有双峰组织的合金可以获得具有较高强度和一定延伸率的合金材料。

本研究旨在探讨半固态(淬火或者空冷)以及其后的热挤压工艺下准晶相的形态及其对 Mg-3.88Zn-1.56Gd 合金的动态再结晶行为、微观组织结构和力学性能的影响。

1 实 验

采用 LQB-18 电阻炉在 SF (1%, 体积分数) 和

收稿日期: 2021-07-01

基金项目: 四川省国际科技创新合作项目 (2019YFH0095); 云南省科技厅重大科技专项 (202002AB080001-4)

作者简介: 曾 崎, 男, 1990 年生, 博士, 西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031, E-mail: qizeng@my.swjtu.edu.cn

CO₂ (99%, 体积分数) 混合气体保护下熔化高纯 99.95%Mg、99.9%Zn、Mg-30Gd, 随后在金属型模具中浇铸成 $\Phi 90$ mm 的 Mg-3.88Zn-1.56Gd 合金圆棒(采用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-AES) 测定), 命名为 ZV31 合金。

铸锭在 420 °C 下均匀化 12 h 后, 在 300 °C 下挤压成 $\Phi 30$ mm 圆棒, 命名为 ZV31-E, 挤压比为 9:1, 挤压出口速度为 0.3 m/min。将 $\Phi 30$ mm 的挤压圆棒进行半固态等温热处理 (semi-solid isothermal heat treatment, SSIT), 即在 530 °C 半固态等温处理 45 min。随后, 分别在 25 °C 水中淬火 (标号为 ZV31-C) 和空气中冷却 (标号为 ZV31-K)。进而在 300 °C 下挤压成 $\Phi 10$ mm 的圆棒, 挤压比为 9:1, 挤压出口速度为 0.8 m/min。半固态淬火+挤压的试样命名为 ZV31-CE, 半固态空冷+挤压的试样命名为 ZV31-KE。合金制备的过程如图 1 所示。另外, 将相同挤压参数下未经半固态处理直接二次挤压的合金试样命名为 ZV31-EE。

采用光学显微镜 (OM, 蔡司 Axio Lab A1)、扫描电子显微镜 (SEM, JSM 7800F)、能谱仪 (EDS, OXFORD X-Max 80) 观察分析合金显微组织, 及第二相成分和拉伸断口形貌。采用 CMT4304 万能拉伸试验机在室温下以 10^{-3} s^{-1} 的应变速率测试合金的拉伸性能。拉伸试样的标距长度为 8 mm, 横截面积为 6 mm^2 , 拉伸方向与挤压方向平行。

2 实验结果

图 2 分别为 ZV31 合金和 ZV31-E 合金的显微组织图。由图 2a 可知, 原始的铸态组织由粗大的树枝晶和晶界间的共晶组织组成。由图 2b 可知, 共晶组织在随后的一次挤压过程中破碎成微米颗粒并沿着挤压条带分布, 同时基体发生了动态再结晶, 基体晶粒的平均尺寸为 $6.2 \pm 1.8 \mu\text{m}$ 。细小的再结晶晶粒有利于在后

续的半固态等温处理中获得高质量的半固态坯料^[17]。

图 3 为 ZV31-E 合金在 530 °C $\times 45 \text{ min}$ 半固态处理后的显微组织。图 3a 和 3b 为 ZV31-K 试样的显微组织, 从图中可知, 空冷后第二相沿着晶界半连续分布, 呈三叉岛状、块状或微米层片状。图 3d 和 3e 为 ZV31-C 试样的显微组织图, 从图中可知, 淬火后合金中的第二相沿着晶界呈连续网状分布且形态为纳米层片状。因此, 通过调控半固态后的冷却速度, 可以在晶界处获得形貌不同的第二相。

为确定合金中第二相的种类, 对 2 种合金中的第二相进行 EDS 点扫和线扫分析。空冷状态下合金中的点扫结果如图 3c 所示, 第二相实际成分约为 62.5% Mg、32.1% Zn 和 5.4% Gd, 其 Zn/Gd ≈ 5.94 ; 淬火状态下合金中的线扫结果如图 3f 所示, 第二相实际成分约为 71% Mg、23.6% Zn 和 5.4% Gd, 其 Zn/Gd ≈ 4.37 , 根据 Zn 和 Gd 的比值可知, ZV31-E 合金经半固态处理后的第二相主要为准晶相。

图 4a 和 4b 为 ZV31-KE 合金的显微组织, 从图中可知, 半固态处理后空冷形成的块状第二相在挤压过程中破碎成微米级块状, 同时在基体中还有尺寸约为 500 nm 的杆状析出物生成并弥散分布在基体中。Xu 等人^[18]在研究 Mg-Zn-Y-Zr 合金的过程中也发现了类似的杆状析出物, 并通过衍射斑点判断为 fcc 结构的 W-相。图 4d 和 4e 为 ZV1-CE 合金显微组织, 从图中可知, 半固态处理后淬火形成的纳米层片共晶在挤压过程中破碎成弥散细小的颗粒并沿着挤压条带分布, 此外, 在再结晶区域还有动态析出的纳米颗粒相均匀

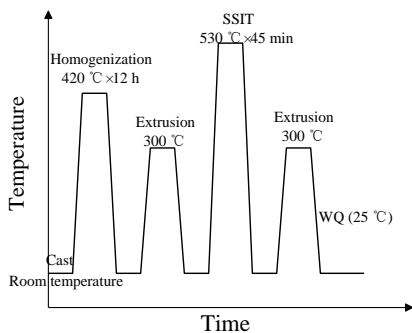


图 1 合金制备过程说明图
Fig.1 Illustration of alloy preparation process

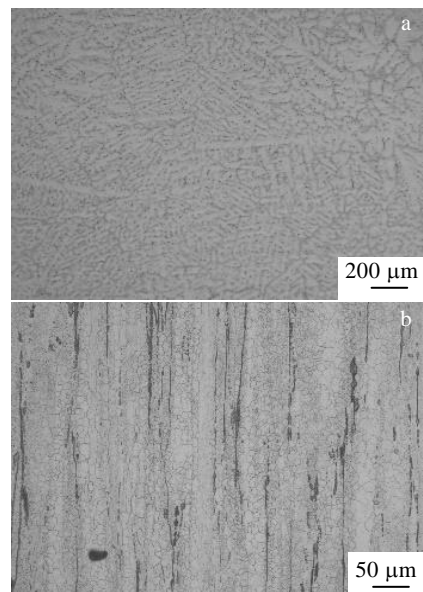


图 2 ZV31 和 ZV31-E 合金的显微组织
Fig.2 Microstructures of ZV31 (a) and ZV31-E (b) alloys

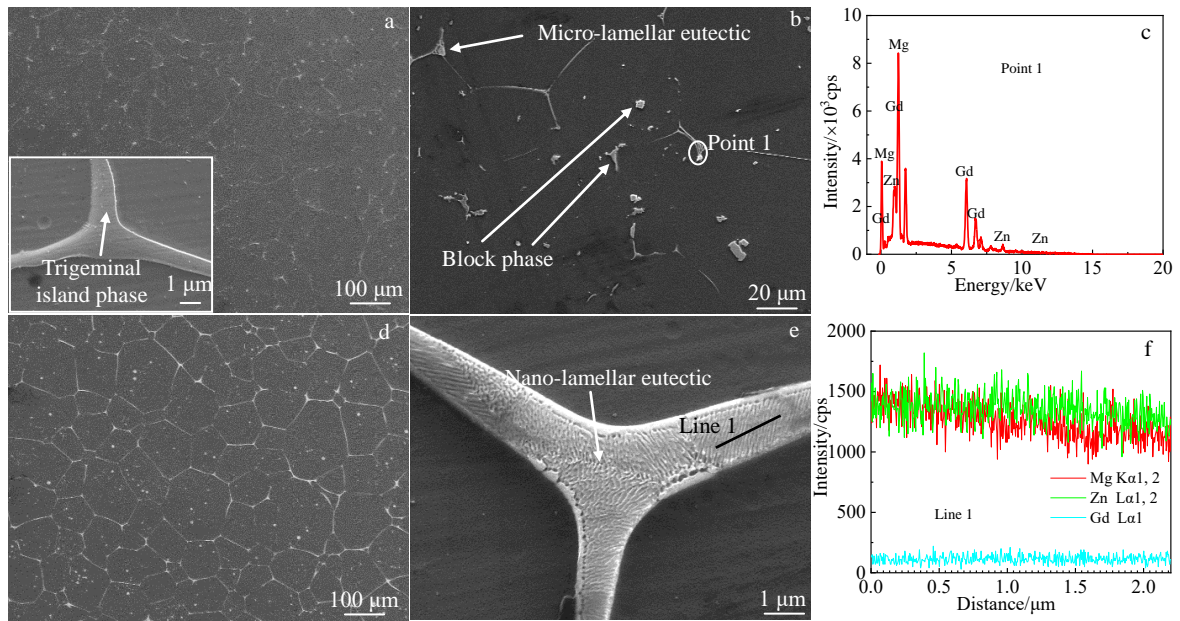


图3 ZV31-K 和 ZV31-C 合金的 SEM 像和 EDS 能谱

Fig.3 SEM images of ZV31-K (a, b) and ZV31-C (d, e) alloys and EDS spectrum of point 1 marked in Fig.3b (c) and linear scanning along line 1 marked in Fig.3e (f)

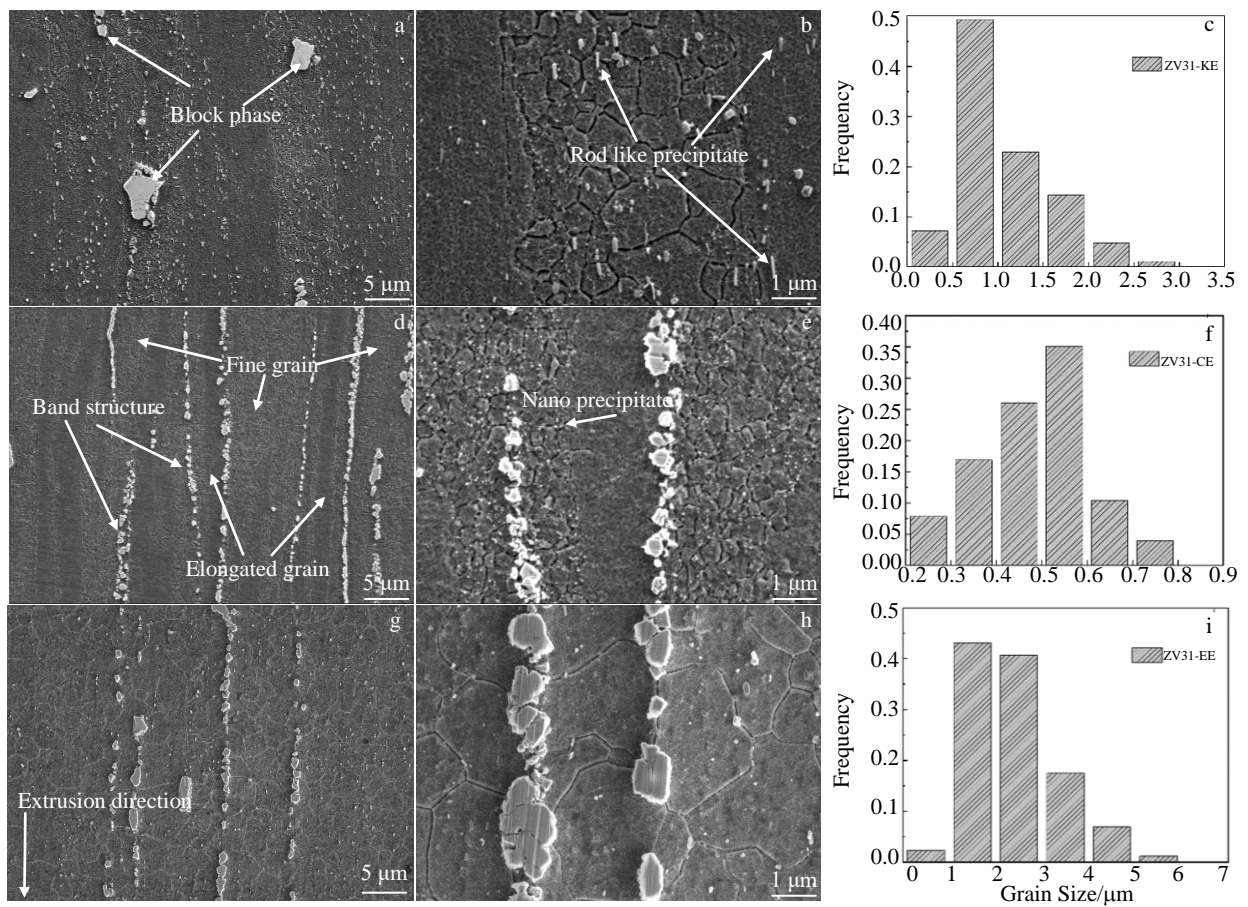


图4 不同二次挤压态合金的显微组织和晶粒统计图

Fig.4 Microstructures (a, b, d, e, g, h) and grain sizes (c, f, i) of different secondary extruded alloys: (a~c) ZV31-KE alloy, (d~f) ZV31-CE alloy, and (g~i) ZV31-EE alloy

地分布在再结晶区域。图 4g 和 4h 为 ZV31-EE 合金的显微组织，合金中的第二相尺寸则是介于 ZV31-CE 合金和 ZV31-KE 合金之间，是由 ZV31-E 合金中的沿挤压条带分布的第二相在二次挤压过程中进一步细化而成。

由于不完全动态再结晶，ZV31-CE 合金和 ZV31-KE 合金的基体组织均呈现典型的双峰组织，即由细小的再结晶晶粒和未再结晶的拉长晶粒组成。通过 Image Pro Plus 软件对 3 种合金中的再结晶晶粒尺寸进行了统计，结果如图 4c, 4f, 4i 所示，ZV31-CE 合金与 ZV31-KE 合金相比，合金再结晶晶粒的平均晶粒尺寸从 $0.5\pm 0.12\ \mu\text{m}$ 增大到 $1.12\pm 0.5\ \mu\text{m}$ 。再结晶的区域的体积分数从 70.1% 降低到 40.2%。而 ZV31-EE 合金的基体组成呈现为完全动态再结晶组织，平均晶粒尺寸为 $2.44\pm 0.98\ \mu\text{m}$ 。

图 5 为 ZV31-EE、ZV31-KE 合金和 ZV31-CE 合金的拉伸工程应力-工程应变曲线，表 1 为对应的拉伸力学性能数据。从图 5 和表 1 表中可知，ZV31-EE 合金的抗拉强度 (UTS)、屈服强度 (YS) 和延伸率 (EL) 分别是 $319\pm 5.4\ \text{MPa}$ 、 $239\pm 3.4\ \text{MPa}$ 和 $39\%\pm 1.2\%$ ；ZV31-KE 合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别是 $402\pm 0.8\ \text{MPa}$ 、 $346\pm 10.2\ \text{MPa}$ 和 $13\%\pm 1.3\%$ ；ZV31-CE 合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别是 $432\pm 1.4\ \text{MPa}$ 、 $382\pm 4.1\ \text{MPa}$ 和 $12\%\pm 0.1\%$ ，相对于 ZV31-EE 合金，半固态处理后挤出的合金的强度显著增加，但延伸率有所减小。ZV31-KE 合金的屈服强度和抗拉强度分别比直接二次挤压合金提

升了 $107\ \text{MPa}$ (44.8%) 和 $83\ \text{MPa}$ (26.0%)。ZV31-CE 合金的屈服强度和抗拉强度分别比直接二次挤压合金提升 $143\ \text{MPa}$ (59.8%) 和 $113\ \text{MPa}$ (35.4%)。

图 6 为 ZV31-KE 合金、ZV31-CE 合金和 ZV31-EE 合金室温拉伸断口形貌。从图中看出 3 种合金的拉伸断口中都含有大量韧窝，说明 3 种合金均是韧性断裂。在韧窝底部可以发现大量第二相的存在，据报道，韧窝的大小取决于第二相颗粒的大小，所以空冷合金的韧窝较大。

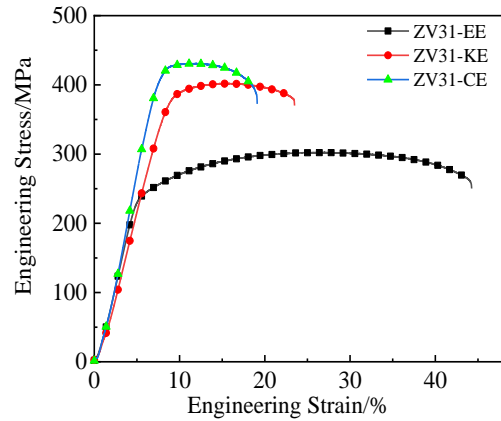


图 5 不同二次挤压态合金的工程应力-工程应变曲线

Fig.5 Engineering stress-engineering strain curves of different secondary extruded alloys

表 1 不同二次挤压态合金的拉伸性能

Table 1 Tensile properties of different secondary extruded alloys

State of sample	Extrusion temperature/ $^{\circ}\text{C}$	UTS/MPa	YS/MPa	EL/%
Semisolid+quench+extrusion, ZV31-CE		432 ± 1.4	382 ± 4.1	12 ± 0.1
Semisolid+air cooling+extrusion, ZV31-KE	300	402 ± 0.8	346 ± 10.2	13 ± 1.3
Non-semisolid+extrusion, ZV31-EE		319 ± 5.4	239 ± 3.4	39 ± 1.2

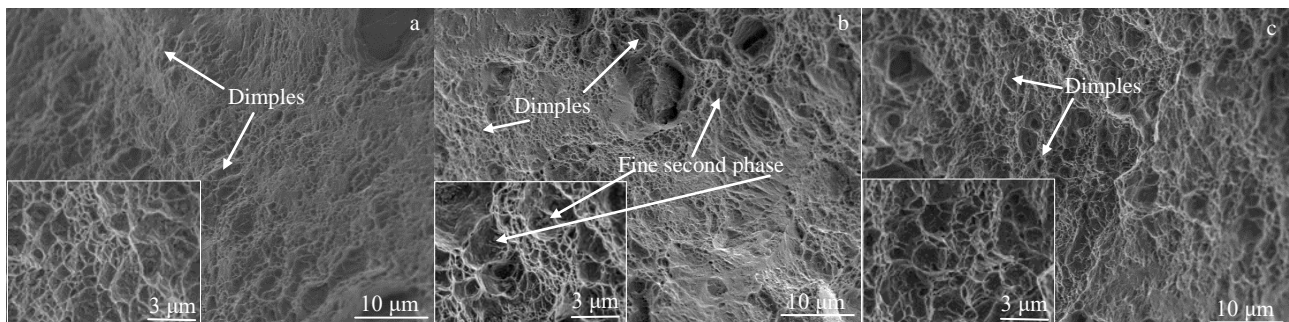


图 6 不同二次挤压态合金拉伸断口 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of tensile fracture of different secondary extruded alloys: (a) ZV31-KE alloy, (b) ZV31-CE alloy, and (c) ZV31-EE alloy

3 讨 论

3.1 第二相形态对微观组织的影响

基于上述结果,可以证实不同的半固态冷却方式对 ZV31 合金中的显微组织有较为显著的影响。如图 3 所示,合金在半固态淬火时冷却速度快、液相凝固快、原子的扩散距离缩短,使得晶界处生成层片间距为纳米级的共晶组织;而合金在半固态空冷时冷却速度慢,第二相呈微米级层片状或块状。由于准晶相具有较高的高温稳定性,在挤压过程中不易溶于基体,块状和层片状的准晶相均发生挤压破碎,导致其尺寸减小。半固态淬火后,层片状组织的片间距尺寸为纳米级,第二相更容易被破碎成细小的准晶相并弥散分布在基体中,所以 ZV31-CE 合金表现出较好的强度和塑性。

由图 4 可知 ZV31-CE 和 ZV31-KE 合金均呈现典型的双峰组织,即由拉长的变形晶粒和再结晶晶粒组成,但是 ZV31-CE 合金和 ZV31-KE 合金的再结晶体积分数和再结晶晶粒大小以及析出相的形态都存在显著差异,这意味着第二相的形态对合金的再结晶行为有显著影响。通常,合金的再结晶行为与粒子激发形核效应有关,ZV31-C 合金中的纳米层片共晶破碎成弥散细小的第二相分布在基体中,促进了合金的动态再结晶,使得 ZV31-CE 合金的再结晶体积分数达到了 70.1% (如图 4d 所示),同时第二相和动态析出的纳米级第二相还具有抑制晶粒长大的作用,使得 ZV31-CE 合金中再结晶区域的晶粒细小均匀。而对于 ZV31-KE 合金来说,第二相呈大块状分布在合金基体中,促进动态再结晶的效果较弱,使得 ZV31-KE 合金的再结晶体积分数仅有 40.2% (如图 4a 所示)。此外,挤压前第二相的形态也对再结晶行为也有显著影响,据 Liu 等人^[19]研究报道,层片状第二相在挤压过程中可以形成扭结带,由于局部应力集中在扭结带中形成高密度位错,从而促进再结晶行为。

3.2 微观组织与拉伸性能的关系

半固态的冷却方式对二次挤压 ZV31 合金的机械性能有显著影响。晶粒大小、第二相颗粒大小以及析出相的尺寸和分布等显微组织的演变是影响合金机械性能的关键因素。

(1) 晶粒细化能显著提高材料的强度和塑性。根据 Hall-Petch 关系^[20],屈服强度取决于晶粒大小,如下所示:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{1/2} \quad (1)$$

其中, σ_0 和 k 是由多晶材料确定的参数, d 是平均晶粒尺寸。由公式可知,材料的晶粒尺寸越小,其屈服强度越高; ZV31-CE 合金的再结晶晶粒平均尺寸为

$0.5 \pm 0.12 \mu\text{m}$, 相对于 ZV31-KE 合金的 $1.12 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 得到了很大程度的细化。晶粒细化还可以提高材料的塑性变形能力,防止孪晶的形成和应力集中,可以提高材料的延展性^[21]。

(2) 弥散强化在提高合金强度方面也发挥着很重要的作用,细小弥散的第二相能够有效地阻碍位错运动,使滑移抗力增大,使材料得到强化。ZV31-CE 合金和 ZV31-KE 合金中都存在大量的破碎第二相和析出相,ZV31-CE 合金由于半固态淬火过程中形成了纳米层片共晶,在随后的挤压过程中得到了充分的破碎并弥散分布在基体中,此外,其动态再结晶时的析出相也较为细小。综上所述,ZV31-CE 合金中的第二相形态可以发挥更好的强化效果。

(3) ZV31-CE 合金和 ZV31-KE 合金相对于 ZV31-EE 合金性能均得到了很大的提升,这主要归因于双峰组织对强度的贡献。通过设计异构结构来增强材料性能已被广泛报道^[22]。Peng 等人^[23]报道,镁合金中未再结晶的变形晶粒具有强基面织构,这使得镁合金在变形过程中基面滑移难以被激活,从而提高合金的强度。同时,双峰组织作为典型的异构结构可视为由几何必要位错 (GND) 存储区域的多滑移硬区和一个包含随机分布位错的软区组成,在变形时,由于软区和硬区的变形不协调会导致变形不兼容的发生,进而导致应变梯度的形成,为了适应应变梯度,大量的 GND 产生,从而促进加工硬化。

4 结 论

1) 半固态后的冷却条件对第二相的形态有显著影响。半固态后淬火,第二相在合金中呈现纳米级共晶层片组织,而半固态后空冷,第二相在合金中呈三叉岛状、块状和微米层片状。

2) 由于不完全再结晶,半固态+挤压后的合金均呈现典型的双峰组织。半固态后空冷+挤压的合金的再结晶晶粒尺寸为 $1.12 \pm 0.5 \mu\text{m}$,而半固态后淬火+挤压的合金的再结晶晶粒更加细小,晶粒尺寸为 $0.5 \pm 0.12 \mu\text{m}$ 。

3) 与未半固态直接二次挤压合金相比,半固态+挤压的合金均具有较高的强度。ZV31-CE 合金的屈服强度和抗拉强度最大,分别为 382 ± 4.1 和 432 ± 1.4 MPa。与直接二次挤压合金相比,YS 和 UTS 的提升为 143 MPa (59.8%) 和 113 MPa (35.4%)。

4) 合金性能改善主要是由于双峰组织的形成。细小晶粒提供了晶界增强,未再结晶的粗晶粒则是抑制基面滑移,从而产生增强效果;性能提升的次要原因为准晶相的细化和在基体中的弥散分布。

参考文献 References

- [1] Li Guangyu, Jiang Wenming, Guan Feng *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 288: 116 874
- [2] Zhang Yu, Rong Wei, Wu Yujuan *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 54:160
- [3] Yang Qiurong(杨秋荣), Zeng Ying(曾迎), Zhou Mingyang(周明扬) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(7): 2275
- [4] Li R G, Li H R, Pan H C *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2021, 193: 142
- [5] Du Zhiming(杜之明), Wang Dayu(王大宇), Zhang Hongjuan(张红娟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(6): 1655
- [6] Cai Zhengxu(蔡正旭), Tang Di(唐荻), Jiang Haitao(江海涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2073
- [7] Wei Xiaoxiao, Jin Li, Dong Shuai *et al.* *Materials Characterization*[J], 2020, 169: 110 670
- [8] Li Kangning, Zhang Yingbo, Zeng Qi *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 751: 283
- [9] Tian Yuan, Huang Hua, Yuan Guangyin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 626: 42
- [10] Kwak T Y, Kim W J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 684: 284
- [11] Jenei Péter, Gubicza Jenő, Yoon Eun Yoo *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 539: 32
- [12] Yao Dandan, Zhang Yingbo. *Materials Letters*[J], 2016, 166: 201
- [13] Huang K, Logé R E. *Materials & Design*[J], 2016, 111: 548
- [14] Zhou Xiaojie, Liu Chuming, Gao Yonghao *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48(6): 3060
- [15] Pan Lin, Zhang Jieyun, Chen Changchun *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 178: 376
- [16] Zhang Hang, Wang Huiyuan, Wang Jinguo *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 780: 312
- [17] Jiang Jufu, Wang Ying, Du Zhiming *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22: 422
- [18] Xu Yuzhao, Li Jingyuan, Qi Mingfan *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(5): 9856
- [19] Liu Wei, Ma Yanbin, Zhang Yonggang *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 690: 132
- [20] Zhu Junwen, Jiang Wenming, Li Guangyu *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2020, 283: 116 699
- [21] Jiang Wenming, Zhu Junwen, Li Guangyu *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 88: 119
- [22] Wu Xiaolei, Zhu Yuntian, Lu Ke. *Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 321
- [23] Peng P, Tang A T, She J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 803: 140 569

Effect of Semi-solid Cooling Methods on Microstructure and Mechanical Properties of Secondary Extruded Mg-3.88Zn-1.56Gd Alloy

Zeng Qi, Zhang Yingbo, Zhuang Ye, Hu Yunfeng, Zhang Pu, Li Mojia

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: The effects of semi-solid (quenching or air cooling) and hot extrusion on the microstructure and mechanical properties of Mg-3.88Zn-1.56Gd alloy were studied. The results show that after semi-solid quenching, the second phase presents nano eutectic lamellar structure in the alloy, while after semi-solid air cooling, the second phase presents trigeminal island, block and micron lamellar structure in the alloy. After secondary extrusion, the semi-solid+extruded alloy presents typical bimodal structure due to incomplete recrystallization. Compared with the non semi-solid alloy, the semi-solid+extruded alloy exhibits higher strength. The main reason for the performance enhancement of the alloy is due to the formation of bimodal structure. The fine grains provide the grain boundary strengthening, while the coarse grains without recrystallization produce the strengthening effect by inhibiting the base plane slip. The second important reason is the refinement of quasicrystal phase and its dispersion in the matrix.

Key words: magnesium alloy; bimodal structure; semi-solid isothermal treatment; recrystallization

Corresponding author: Zhang Yingbo, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, E-mail: zhangyb@swjtu.edu.cn