

Mg-Zn-Y-Ce

合金微细组织

郭学锋 杨文朋 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

Mg-Zn-Y-Ce 合金微细组织

郭学锋 杨文朋 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

Mg-Zn-RE 系镁合金具有高强度、高延展性和优异耐热性的潜能,是具有开发和应用潜力的合金系之一。该合金系相组成复杂,只有揭示其微观组成,才有可能从根本上揭示该合金系性能的特点。

本书在论述了 Mg-Zn-(Y-Ce)合金(系)快速凝固和大变形制备细晶镁合金的工艺、组织和性能基础上,重点阐明其微细组织。其中,第 1 章是绪论,主要论述镁合金的强化机制和塑性变形机制、合金元素的主要作用和合金系中相组成和相结构;第 2 章详细描述了制备细晶镁合金的三种装置;第 3 章和第 4 章重点讨论 Mg-Zn-(Y-Ce)系合金组织形态和相组成;第 5 章到第 8 章论述变形工艺制备细晶镁合金的组织演化、强化相分布和力学性能;第 9 章论述变形工艺制备医用镁合金细丝的组织 and 性能。本书是《细晶镁合金制备方法 & 组织与性能》的续篇,主要贡献在于对该合金系的微细组织分析,结果对该合金系的研究和应用奠定了基础。

本书特别适合本科高年级学生和研究生作为“凝固技术及控制”、“凝固原理”、“轻金属材料”和“材料分析与测试技术”之外的补充学习和参考,也可以为从事凝固技术、轻金属材料、分析与测试研究的材料科技工作者和企业工程技术人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

Mg-Zn-Y-Ce 合金微细组织 / 郭学锋,杨文朋著. —徐州:

中国矿业大学出版社,2012.9

ISBN 978 - 7 - 5646 -1645 -8

I. ①M… II. ①郭… ②杨… III. ①细晶强化—镁合金—研究 IV. ①TG146.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 225086 号

书 名 Mg-Zn-Y-Ce 合金微细组织
主 编 郭学锋 杨文朋
责任编辑 杨 洋
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 11.75 字数 312 千字
版次印次 2012 年 9 月第 1 版 2012 年 9 月第 1 次印刷
定 价 40.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

镁合金是轻金属结构材料。与钢相比,具有比强度和比刚度高、比弹性模量高、阻尼减震性能优异、导热性好、电磁屏蔽效果佳、易回收利用等一系列优点,已广泛应用于交通、电子电器、航空航天和国防军事工业等领域,且在医用材料领域也崭露头角。

由于镁合金绝对强度低、抗蠕变性能差、塑性差和耐蚀性差,因此其应用范围并非预期想象的那么广泛,远没有发挥其材料优势。加快发展高性能、低成本镁合金是拓展镁合金应用领域的突破口。

2000年,作者在 Technion-Israel Institute of Technology 工作期间,与 Dan Shechtman 教授(2011年诺贝尔化学奖获得者)合作探讨了高性能变形镁合金的制备与分析,初步研究了高性能 Mg-Zn-RE 系合金的制备与表征工作。研究表明,该合金系具有高强度、高延展性和优异的耐热性的潜能,是具有开发和应用潜力的合金系之一。期间,Dr. Inna Popov (The Hebrew University of Jerusalem)、Dr. Rimma Bobova (俄罗斯)、Dr. Alex Manukhin (俄罗斯)和 Jacob Kinstler (Technion)参与了开发工作。研究发现,该合金系相组成比较复杂,只有揭示其微观组成才有可能从根本上揭示该合金系性能的特点。本书正是基于以上思路,在深入研究基础上论述了 Mg-Zn-(Y-Ce)合金(系)快速凝固和大变形制备细晶镁合金的工艺、组织和性能特点,重点阐明其相组成和微细组织。第1章为绪论,主要论述镁合金的强化机制和塑性变形机制,总结合金元素的主要作用,介绍二元和三元合金系中相组成和相结构,综述快速凝固镁合金制备技术以及低维合金大变形固结技术。第2章详细描述了制备细晶镁合金的三种装置。第3章和第4章是本书的主要部分,重点讨论 Mg-Zn-(Y-Ce)系合金铸态和快速凝固态的组织形态和相组成。第5章到第8章论述挤压、往复挤压和往复挤压—挤压联合工艺制备细晶镁合金在变形过程中组织演化、强化相分布特征和合金的室温力学性能。第9章论述利用往复挤压—挤压工艺制备生物医用镁合金细丝的组织 and 性能。全书主要贡献在于对该合金系的微细组织分析,对后续该合金系的研究和应用奠定了重要的基础。

本书在 Mg-Zn(-Y-Ce)系合金的相组成、形成机制以及塑形变形过程中组织演化方面提出了自己的学术观点,作者衷心希望此书的出版能够为从事镁合金研究工作的学者和技术人员提供一些参考。

本书学术观点未必完全正确,真诚希望同行批评指正。

作 者

2012 年 8 月于河南理工大学

字符缩写表

缩 写	全 拼	中 文
BEI	back scattered electron image	背散射电子像
BF	bright-field	明场像
CEC	cyclic extrusion compression	循环挤压和压缩
ECAE	equal channel angular extrusion	等通道转角挤压
ED	extrusion direction	挤压方向
EDX	energy-dispersive X-ray	能量色散 X 射线
EX	extrusion	挤压
FS	free surface side	自由面
GB	grain boundary	晶界
HAADF	highangle annular dark field	高角度环形暗场
HCP	hexagonal close packed	密排六方
HPT	high pressure torsion	高压扭转
OM	opticalmicroscopy	光学显微镜
PFZ	particle/precipitate-free zone	沉淀无脱溶带
REX	reciprocating extrusion	往复挤压
RS	rapidly solidification	快速凝固
SAED	selected area electron diffraction	选取电子衍射
SEM	scanning electron microscopy	扫描电子显微镜
SSSS	super-saturated solid solution	过饱和固溶体
TEM	transmission electron microscopy	透射电子显微镜
TPPFZ	ternary-phase particle-free zone	三元相无脱溶带
WRD	wheel rolling direction	辊轮滚动方向
WS	wheel side	辊面

目 录

1 绪 论	1
1.1 Mg 合金概述	1
1.2 Mg 合金的塑性变形	2
1.3 Mg 合金的强化机理	4
1.4 Mg-Zn(-Y-Ce)系合金	8
1.5 往复挤压细晶 Mg 合金	16
1.6 快速凝固 Mg 合金	18
参考文献	21
2 细晶镁合金制备装置	36
2.1 KND—II 型单辊快速凝固设备	36
2.2 正挤压	42
2.3 往复挤压	42
参考文献	44
3 常规凝固合金组织	45
3.1 Mg-Zn-Y 合金组织	45
3.2 Mg-Zn-Ce 合金组织	60
3.3 Mg-Zn-Y-Ce 合金组织	68
参考文献	75
4 快速凝固薄带组织	78
4.1 冷却速度对快速凝固薄带的影响	78
4.2 Mg-Zn-Y 合金	81
4.3 Mg-Zn-Ce 合金	87
4.4 Mg-Zn-Y-Ce 合金	92
4.5 讨论	105
参考文献	111
5 正挤压合金组织和力学性能	113
5.1 挤压参数对合金组织的影响	113

5.2	合金化元素及其含量对合金组织的影响	120
5.3	力学性能	124
	参考文献	127
6	往复挤压合金组织	130
6.1	往复挤压合金组织分布特征	130
6.2	挤压参数对合金组织影响	133
6.3	合金元素对组织的影响	137
	参考文献	141
7	往复挤压和正挤压联合工艺制备合金的组织 and 力学性能	144
7.1	后续挤压温度对往复挤压细晶合金组织的影响	144
7.2	合金元素对 REX-EX 合金组织的影响	146
7.3	力学性能	152
	参考文献	154
8	快速凝固合金经挤压和往复挤压组织和力学性能	155
8.1	正挤压合金组织	155
8.2	往复挤压合金	157
8.3	往复挤压和正挤压联合工艺制备的合金组织	159
8.4	讨论	162
8.5	力学性能	166
	参考文献	167
9	镁合金丝材的组织 and 性能	170
9.1	铸态合金丝材	170
9.2	快速凝固合金丝材	175
	参考文献	181

1 绪 论

1.1 Mg 合金概述

纯 Mg 在室温下的密度为 1.738 g/cm^3 , 比 Al 轻 35.6%, 比 Ti 轻 61.5%, Mg 及其合金是目前可应用的最轻的金属结构材料^[1,2]。此外, Mg 合金具有比强度和比刚度高、比弹性模量高、阻尼减震性能优异、导热性好、电磁屏蔽效果佳、零件尺寸稳定等优点, 已广泛应用于航空、航天、汽车、计算机和家电等行业^[3-5]。另外, 镁合金在生物环境可降解, 对人体无毒, 用于人体比钛合金和不锈钢更具优势^[6,7]。因此, 在生物医用材料领域镁合金也具广阔前景。

由于大多数 Mg 合金具有密排六方结构, 通常认为 Mg 合金是一种难以塑性变形、压力加工成形性差的材料, 同时大多数 Mg 合金又具有较好的铸造性能, 所以, 大部分 Mg 结构件都来自于压铸加工方式。但压铸件力学性能不够理想, 产品形状尺寸和应用范围受到很大限制。另外, Mg 合金压铸件的 80% 用于汽车行业, 而且 90% 是室温结构材料, 且主要局限于小体积零件^[8,9]。所以, 目前 Mg 合金现有使用状况远没有充分发挥其材料优势。与铸造 Mg 合金相比, 变形 Mg 合金具有优良的变形性能, 更高的强度和塑性、韧性, 更适用于制作大结构件和满足结构多样化的要求。在生物医用方面, 变形镁合金的组织均匀性也能提高其降解过程的均匀性。从世界 Mg 合金应用领域的发展趋势看, 变形 Mg 合金应用量和应用领域都在迅速增加, 显示出巨大的发展潜力^[10-12]。

变形 Mg 合金主要有 Mg-Al、Mg-Zn、Mg-Mn、Mg-Zr、Mg-RE、Mg-Li 等合金系^[13]。其中, 最常用的是以 Mg-Al 和 Mg-Zn 为基础的 Mg-Al-Zn 和 Mg-Zn-Zr 三元系^[11]。然而, 由于这两种合金系耐热性较差, 并不适用于高温应用, 向 Mg-Al 和 Mg-Zn 系合金中添加稀土 (RE, 如 Ce、Nd、Y 等)^[14-18]、碱土 (Ca、Sr 等)^[19,20] 和 Sn^[21]、Si^[22-24]、Ag^[25,26] 等金属元素是提高其耐热性能的主要方法, 其中稀土元素对合金的室温和高温性能提高非常显著。基于 Mg-Al(-Zr) 系合金开发成功并获应用的 AE41、AE42、AE21 等合金有效使用温度高于 130°C 。AE 系耐热 Mg 合金的主要强化机理是 RE 与合金中 Al 生成了高熔点 (1200°C) 的 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 化合物, 可在高温下有效钉扎晶界并有效阻碍其滑动, 从而提高合金的高温性能^[27,28]。总体来看, AE 系合金的高温性能好、抗腐蚀能力强、强度中等。在 Mg-Zn 合金中加入稀土元素开发的合金有 ZE41 和 ZE33, ZE41 在 200°C 仍具有高强度, ZE33 的蠕变强度更高, 使用温度高达 250°C ^[29]。Mg-Al(-RE) 和 Mg-Zn(-RE) 系合金都具有优异的力学性能, 均可适用于工程应用。然而, Al 可导致神经错乱, 如痴呆、老年痴呆、阿尔茨海默氏痴呆等疾病^[30], Mg-Al(-RE) 不能作用医用材料使用。因此, 相对而言, Mg-Zn-RE 合金具有更大的开发和应用潜力。

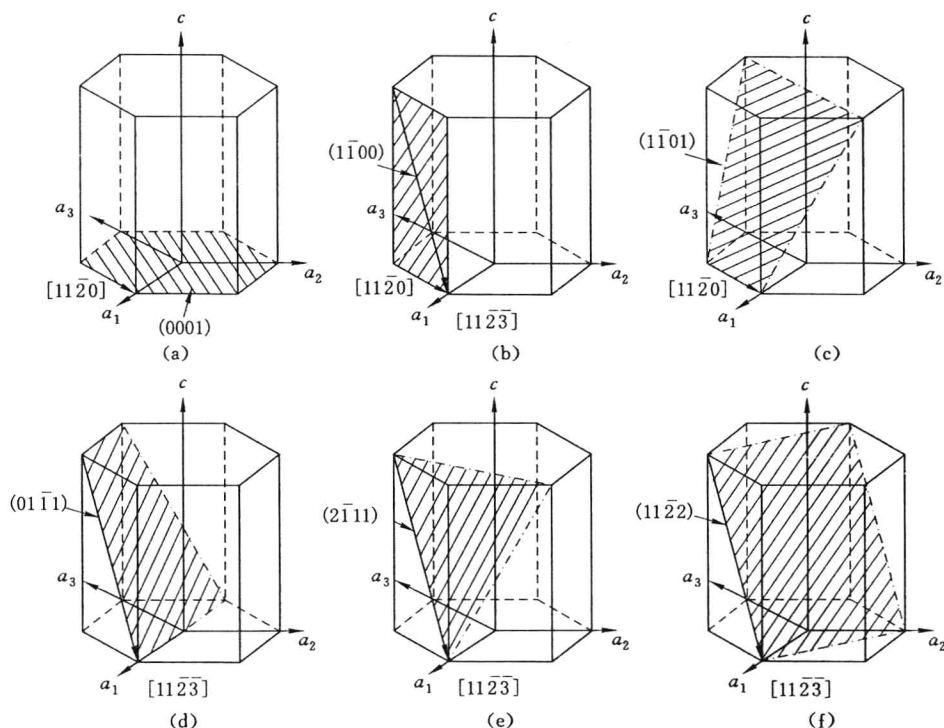
稀土元素中 Y 和 Ce 对 Mg-Zn 合金性能的提高非常显著。添加 Y 元素后,根据不同 Zn/Y 比,可以形成不同的高温强化相,其中最吸引研究者关注的是二十面体准晶相(I 相)和长周期调制结构(LPSO)。这两种化合物增强的 Mg 合金均表现出了优异的室温和高温性能。由 I 相强化的 RS/PM Mg-8.3Zn-1.5Y 具有 410 MPa 的屈服强度^[31],而由 6H LPSO 结构强化的 RS/PM Mg-2.5Zn-6.8Y 合金具有 610 MPa 的高屈服强度,该合金在 200 °C 仍具有 400 MPa 的强度^[32,33]。Ce 加入 Mg-Zn 合金后会不但会生成高温强化相提高合金的耐热性^[34,35],还可以明显改善合金的延展性^[36,37]。Ce 与 Y 的共同作用对 Mg-Zn 合金性能的提高也非常显著。例如,准晶强化的 Mg-6Zn-1Y 合金添加 0.6%Ce 可将其共晶点温度由 450 °C 提高至 505 °C^[38],该合金快速凝固薄带经过热挤压后具有 590 MPa 的高强度和 5% 的延伸率^[39],往复挤压后具有 27% 的延伸率和 340 MPa 的高强度,而且在应力-应变曲线上还观察到二次屈服现象^[40],所以,Mg-Zn(-Y-Ce)系合金是最具开发潜力的合金系之一。

Mg-Zn(-Y-Ce)系合金表现出的高强度、高延展性和优异的耐热性与合金的强化相和组织细化有密切关系。然而,其强化机理和组织组成尚未清晰阐明,并因此制约了该合金系的深入研究。因此,后文介绍 Mg 合金的塑性变形机理和强化机制,总结高强韧 Mg-Zn(-Y-Ce)合金系中相组成及其对性能的影响,最后以大塑性变形往复挤压和快速凝固/粉末冶金工艺为例,介绍细晶和超细晶 Mg 合金的制备工艺。

1.2 Mg 合金的塑性变形

1.2.1 晶内塑性变形

大部分 Mg 合金均为 HCP 晶体结构(轴比 $c/a=1.623$),其主要的 a 和 $c+a$ 位错滑移如图 1-1 所示。HCP 结构中原子排列最紧密的 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 晶向最容易发生滑移的方向, a 位错滑移实质上是柏氏矢量为 $a/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的单位位错的滑移^[41],包含 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 晶向的晶面主要有 $\{0001\}$ 基面、 $\{10\bar{1}0\}$ 棱柱面和 $\{10\bar{1}1\}$ 锥面[图 1-1(a)至图 1-1(c)]。由于 $[2\bar{1}10]$ 方向的滑移可由 $[11\bar{2}0]$ 和 $[\bar{1}210]$ 两个方向叠加而成,因此从晶体学角度而言,最常见的基面滑移和棱柱面滑移分别可以提供 2 个独立滑移系,锥面 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 滑移可以提供 4 个独立滑移系。然而,基面和棱柱面 4 个独立滑移系之间可以进行交滑移,而这种交滑移产生的综合效果在晶体学上与锥面提供的 4 个独立滑移系等值^[42]。因此,当交滑移发生时, a 位错实质上仅能提供 4 各独立滑移系,不能充分满足 Von-Mises 准则。尤为重要是, a 位错滑移平行于基面,无法协调沿 c 轴方向的变形。因此,若要使多晶 Mg 合金具有良好的塑性变形能力,必须借助孪生或者激活 $c+a$ 位错滑移[图 1-1(b),图 1-1(d)至图 1-1(f)]。 $c+a$ 位错滑移中的锥面滑移系(通式表达为 $\{hkil\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$)能提供 5 个独立滑移系^[43],特别是滑移方向为 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 晶向能很好地协调 c 轴方向的变形,即使在基面和棱柱面滑移系不能启动的情况下也能完全满足 Von-Mises 准则。所以 $\{hkil\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 锥面滑移能减少 Mg 单晶的塑性各向异性,从而使塑性和加工性能得到改善^[44]。

图 1-1 Mg 合金中 a 和 $c+a$ 位错滑移

由于棱柱面和锥面等非基面滑移系的临界剪切应力要比基面滑移大两个数量级,因此在室温下主要是基面滑移^[44]。温度高于 225 °C 时非基面滑移系与基面滑移系之间的临界剪切应力差值减小,棱柱面和锥面等潜在的非基面滑移系可以通过热激活启动^[45]。所以,在室温下提高 Mg 合金延展性的主要方法是通过细化晶粒、改变织构分布和添加合金元素。

晶粒细化能激活棱柱面和锥面滑移系,可以显著提高合金塑性^[46]。尤其是当晶粒尺寸在 10 μm 以下时,非基面滑移可以贯穿整个晶粒内部,而且 a 位错能发生从基面到棱柱面的交滑移^[47]。此外,晶粒细化使位错滑移程缩短,变形更均匀,而且在变形过程中晶粒仍容易转动,使其取向更有利于滑移的进行,因此,晶粒细化是提高合金塑性的首要方法。

在热加工过程中,晶粒的转动和取向的定向流动导致变形织构的形成。大部分 Mg 合金在挤压过程中易形成基面纤维织构,即 $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 平行于挤压方向。因此沿挤压方向挤压和拉伸时 Schmid 因子趋近于零,基面滑移难以启动,合金塑性较低^[48,49]。若基面与拉伸方向成 45° 时(例如 ECAE 样品),晶粒处于软取向,基面滑移容易开动,合金的塑性也会明显提高^[50]。因此,在塑性加工过程中若能使合金中形成与变形方向成 45° 的基面织构或者是自由织构,那么合金的塑性也会明显提高。然而,若合金中晶粒处于软取向时,屈服强度会随之降低,产生织构软化现象^[50]。

合金元素对滑移的影响主要是改变层错能。研究表明^[51],随着 Zn 含量的增加,Mg 合金的层错能明显降低,使位错滑移由基面转入非基面的激活能急剧增大,结果使高温塑性变形时的控制机理由 Friedel 交滑移转变为高温攀移的 Friedel-Escaing 交滑移。部分合金元

素(例如 Zn, Li 等)的加入还可以降低 c/a 值^[52], c/a 值的降低可以激活棱柱面和基面滑移系, 使 Mg 合金在较低温度下也具有较好的延展性。再者, 合金元素还可以通过改变合金中的相结构来影响 Mg 合金的塑性变形模式。

在塑性变形过程中, 孪生切变量一般远小于滑移变形量, 孪生本身对晶体塑性变形的直接贡献不大, 但在辅助合金塑性变形方面起着非常重要的作用。研究表明^[53, 54], 在 Mg-Al-Zn 合金中孪晶可以: ① 改变晶粒取向, 使晶粒取向更有利于滑移; ② 使晶界可以较好地满足相邻晶粒的弹性应变不相容性; ③ 孪晶之间的反应生成二次孪晶, 从而提高合金整体塑性; ④ 释放局部应力, 较少裂纹, 并钝化裂纹尖端, 阻碍裂纹扩展。因此, 孪生可以作为塑性变形的协调机制来提高 Mg 合金的塑性。

1.2.2 晶间塑性变形

Mg 合金中最重要的晶间塑性变形是相邻晶粒之间的相对滑动, 即晶界滑移 (GBS)。晶界滑移的控制机制可通过激活能的计算进行确定, 激活能可用下式计算^[55]:

$$Q = Rn \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/T)} \quad (1-1)$$

式中, R 为气体常数; T 为绝对温度; σ 为流变应力。

当 Q 大于 Mg 的晶界扩散激活能 Q_{gb} (92 kJ/mol^[56]) 时, 晶界扩散为主要控制的晶界滑移; 当 Q 大于 Mg 的点阵扩散激活能 Q_L (135 kJ/mol^[56]) 时, 点阵扩散为主要的控制机制。在晶界滑移过程中会在晶界三叉区和基体与增强相界面处造成应力集中, 这就需要相应的变形协调机制来促进塑性变形。晶界滑移协调机制包括^[56-60]: ① 晶界扩散位错移动; ② 扩散蠕变; ③ 液相原子扩散; ④ 晶粒移动、旋转和换位; ⑤ 空洞移动扩散。实际上, 在不同的应变速率范围内, 起主要作用的协调机制贡献也不相同。

由于 GBS 可以提供很大的延伸率, 所以通过 GBS Mg 合金很容易实现超塑性(延伸率 $\geq 100\%$)^[61-63]。然而, 一般情况下 GBS 只有在较高温度时能发生, 若要在较低温度下实现 GBS, 则需要细化晶粒, 晶粒越细小, 越有利于晶界滑移^[64]。当晶粒足够细小时可以通过 GBS 实现高应变速率超塑性(HSRS, 应变速率 $> 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)和低温超塑性(LTS, $T < 0.5 T_m$, Mg 合金为 473 K)^[64-68]。可见, 晶粒细化对晶内塑性变形和晶间塑性变形都有重要意义。

1.3 Mg 合金的强化机理

1.3.1 细晶强化

通过细化晶粒, 不仅可以提高材料的强度, 还可以改善其塑性和韧性。晶粒细化对屈服强度($\Delta\sigma_G$)的贡献为^[69]:

$$\Delta\sigma_G = Kd^{-1/2} \quad (1-2)$$

式中, d 为晶粒平均尺寸; K 为表征晶界对强度影响程度的常数, 与晶界结构有关。 K 可以用式(1-3)表示^[45, 70]:

$$K = M^2 \tau_c r^{1/2} \quad (1-3)$$

式中, M 是 Taylor 因子, 与激活滑移系数数量相关; τ_c 是滑移系开动所需的剪切应力(MPa); r

是临近晶粒内部位错塞积和位错源之间的最近距离, $\text{\AA}$ 。K 值由合金性质决定, 随着激活基面和非基面滑移系数量的增多而增大。对于纯 Mg, $K=291 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2[45]}$, 是纯 Al ($K=70.6 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2[71]}$) 的 4 倍以上。通过添加合金元素后, τ_c 会增大, 从而进一步提高 Mg 合金的 K 值。例如快速凝固 ZK60 合金的 K 值约为 $316 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2[72]}$ 。若将晶粒从 $100 \mu\text{m}$ 细化至 $1 \mu\text{m}$ 后, 可根据式(1-2)计算出纯 Mg 和快速凝固 ZK60 合金的屈服强度分别可以提高 261.9 MPa 和 284.4 MPa 。可见, 细化合金晶粒是提高 Mg 合金综合性能的重要手段。

1.3.2 固溶强化

Mg 合金中的溶质原子对合金基体有明显的增强作用。一般对固溶强化考虑尺寸效应、模量效应和短程有序(SRO)效应的作用。溶质原子尺寸效应带来的强化作用可以使用下式表示^[73]:

$$\Delta\tau_{\text{sol. size}} = 2^{1/3} G (0.1\epsilon_{\text{size}})^{4/3} c^{2/3} \quad (1-4)$$

式中, c 是固溶度; G 是剪切模量; ϵ_{size} 为溶质原子尺寸效应系数。

模量效应引起的强化作用 $\Delta\tau_{\text{sol. size}}$ 表示如下^[73]:

$$\Delta\tau_{\text{sol. mod}} = 2^{1/3} G \left[\frac{1}{32\pi^2} \cdot \frac{\eta_{\text{mod}}}{1 + \frac{1}{2}\eta_{\text{mod}}} \right] c^{2/3} \quad (1-5)$$

式中, η_{mod} 为模量效应系数。

固溶原子的短程有序强化作用 $\Delta\tau_{\text{sol. mod}}$ 如下^[73]:

$$\Delta\tau_{\text{sol. SRO}} = \frac{c(1-c)}{3l_{\text{SRO}}} A_{\text{SRO}} \quad (1-6)$$

式中, A_{SRO} 为短程有序效应系数; l_{SRO} 为短程有序间距。以上系数值见文献^[74]。

另外, 溶质原子固溶到基体中, 使晶格产生畸变, 其应力场会阻碍位错运动。点阵阻力是合金屈服强度的一个重要组成部分, 通常称为派-纳力, 即周期点阵中移动单位位错所需的临界切应力 τ_p , 可以表达为^[75]:

$$\tau_p = \frac{2G}{1-\nu} \cdot \exp\left(-\frac{2\pi\omega}{l_b}\right) = \frac{2G}{1-\nu} \cdot \exp\left[-\frac{2\pi l_a}{l_b(1-\nu)}\right] \quad (1-7)$$

式中, $\omega=a/(1-\nu)$ 为位错宽度; l_a 为滑移面的面间距; l_b 为滑移方向上的原子间距; G 为切弹性模量; ν 为泊松比。

Mg 为 HCP 结构, 层错能较低, 位错密度 ω 较大, 故 τ_p 不高。合金元素加入到 Mg 合金中, 部分原子会固溶到基体中, 增加基体晶格的畸变能, 并有效地提高点阵阻力。在塑性变形过程中, 溶质原子会偏聚到位错附近, 形成柯垂耳气团^[76], 对位错有一定的钉扎作用, 从而起到强化作用。

综合考虑以上影响因素, 固溶强化对 Mg 合金的综合作用固溶强化 $\Delta\sigma_s$ 可表示为:

$$\Delta\sigma_s \approx \Delta\tau_{\text{sol. size}} + \Delta\tau_{\text{sol. mod}} + \Delta\tau_{\text{sol. SRO}} + \tau_p \quad (1-8)$$

研究表明, 固溶强化可以显著提高合金硬度和强度, Mg 基体中固溶度较高的 Y、Zn 和 Al 元素中, Y 的固溶强化效果最好, Zn 次之, Al 较差^[77-79]。

1.3.3 沉淀强化

沉淀相颗粒对材料的强化作用主要是 Orowan 强化。Orowan 强化是强化相颗粒不易

被位错割断,位错绕过强化相颗粒运动而产生强化作用。对于纳米级至亚微米级的强化相颗粒,位错和颗粒之间的交互作用产生的屈服应力的增加值可以表达为^[80]:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.81MGb}{2\pi(1-\nu)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{\ln(d_p/b)}{\lambda - d_p} \quad (1-9)$$

式中, M 为 Taylor 因子,对于 Mg, $M \approx 6.5$; G 为剪切模量,约为 1.66×10^4 MPa; b 为柏格斯矢量,为 3.21×10^{-10} m; ν 为泊松比,为 0.35; d_p 为强化相颗粒的平均直径; λ 为强化相颗粒平均间距^[81],且:

$$\lambda = \frac{1}{2} d_p \sqrt{\frac{3\pi}{2f_v}} \quad (1-10)$$

式中, f_v 为强化相的体积分数。

将式(1-10)带入式(1-9)可以得到:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.81MGb}{2\pi(1-\nu)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{\ln(d_p/b)}{\frac{1}{2} d_p \sqrt{\frac{3\pi}{2f_v}} - d_p} \quad (1-11)$$

强化相颗粒尺寸与 Orowan 强化效果函数关系如图 1-2 所示。由图 1-2 可知,Orowan 强度随着颗粒尺寸减小和体积分数而增加。只考虑强化相颗粒尺寸 d_p 对 Orowan 强化效果影响时,将 f_v 看做常数,可将式(1-11)变为:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = K \cdot \frac{\ln(d_p/b)}{d_p} \quad (1-12)$$

式中, $K = \frac{0.81MGb}{2\pi(1-\nu)^{1/2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3\pi}{2f_v}} - 1 \right)}$,为常数,且 $K > 0$ 。

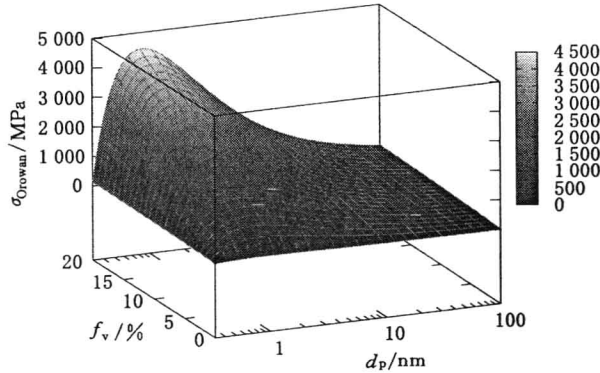


图 1-2 σ_{Orowan} 强度与颗粒尺寸和体积分数之间的关系

对式(1-12)求导,可得:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = K \cdot \frac{1 - \ln(d_p/b)}{d_p^2} \quad (1-13)$$

由式(1-13)可计算出当 $d_p = 8.7 \text{ \AA}$ 时 $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ 的值为峰值,因此 GP 区沉淀强化对合金强度的提高较显著。假设合金中强化相颗粒的体积分数为 10%,强化相颗粒尺寸为 100 nm,可以根据式(1-11)计算出 Orowan 强化对强度贡献约为 130.7 MPa。

1.3.4 位错强化

在 Mg 合金的制备和热处理过程中,位错会围绕着不能切过的强化相颗粒形成位错环,此环要作用反向应力与位错源,故继续变形时必须增大应力以克服此反向应力,使变形抗力增加,强度提高,该机制对强度的贡献为^[82]:

$$\Delta\sigma_{\text{geo}} = \alpha G b \left(\frac{f_v 8\gamma}{b d_p} \right)^{1/2} = \frac{\alpha G}{\lambda} \left(\frac{3\pi d_p b \gamma}{8} \right)^{1/2} \quad (1-14)$$

式中, α 为常数($\alpha = 1.25$); G 是剪切模量; b 是柏氏矢量($b_{\text{Mg}} = 3.21 \times 10^{-10} \text{ m}$); d_p 是强化颗粒尺寸; γ 为用 Taylor 因子计算的剪切应力($\gamma = 0.002$); f_v 是弥散颗粒的体积分数; λ 为强化粒子的间距^[81]。

将式(1-10)带入式(1-14)中可得:

$$\Delta\sigma_{\text{geo}} = \alpha G \sqrt{\frac{f_v b \gamma}{d_p}} \quad (1-15)$$

式(1-15)函数图如图 1-3 所示。由图 1-3 可知,位错强化与粒子间距 λ 成反比关系,即粒子间距越小,强化作用越大。因此,减小强化相粒子的尺寸或提高其体积分数,都能使合金的强度提高。假设合金中强化相颗粒的体积分数为 10%,强化相颗粒尺寸为 100 nm,可以根据式(1-15)计算出位错强化对强度贡献约为 16.6 MPa。

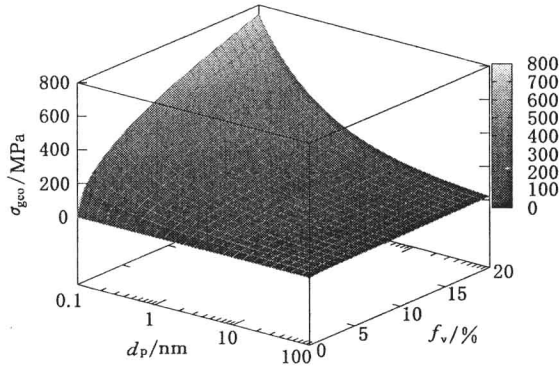


图 1-3 σ_{geo} 强度与颗粒尺寸和体积分数之间的关系

综合以上强化因素,Mg 合金的强度可以表示为:

$$\sigma \approx \sigma_0 + \Delta\sigma_G + \Delta\sigma_s + \Delta\sigma_{\text{Orowan}} + \Delta\sigma_{\text{geo}} \quad (1-16)$$

式(1-16)中, σ_0 为常数,相当于单晶体的屈服应力。由式(1-16)可知,若要制备高强度 Mg 合金,需要从各方面对合金进行增强,单从一方面提高合金性能则难以实现总体上的高强度。例如,晶粒尺寸为 55 μm 的纯 Mg 挤压棒材屈服强度约为 102 MPa^[47]。依据理论[式(1-2)]可以推算出晶粒细化至 1 μm 时,屈服强度增加 $\Delta\sigma_G = 215 \text{ MPa}$,然而试验结果表明,强度提高 $\Delta\sigma_G$ 仅 60 MPa^[83]。这主要是当晶粒细化至 10 μm 以下时,非基面滑移系被激活^[47],根据式(1-3)可知,非基面激活可以提高 M 值,但 r 会减小,并降低 K 值。通过添加合金元素,不但可以增加 τ_c 值来增强细晶强化效果,还可以通过固溶和沉淀强化来提高合金强度。因此,若要制备高强韧 Mg 合金,需要选择合适的合金化元素,并通过快速凝固或/和大塑性变形工艺细化合金组织。

1.4 Mg-Zn(-Y-Ce)系合金

1.4.1 Mg-Zn 系

Zn 是 Mg 合金中的重要合金元素,具有优秀的固溶强化和时效硬化效果。Mg-Zn 合金随着 Zn 含量增加,抗拉强度和屈服强度提高,延伸率略有下降,铸造性能、工艺塑性和焊接性能恶化,因此 Zn 添加量一般不超过 6%~6.5%。

目前,最为详实的 Mg-Zn 相图是由 Clark 等人在其他人研究基础上使用热动态模型绘制的^[84]。Mg-Zn 二元相图如图 1-4 所示,其中 Mg_7Zn_3 相的范围是根据 Kitchingman 等的试验结果得出的。由图 1-4 可知,Mg-Zn 合金中共有 5 种二元相,其晶体结构数据列于表 1-1^[84,85]。

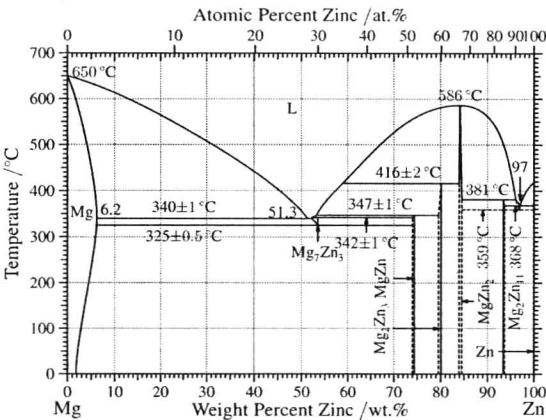
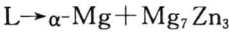


图 1-4 Mg-Zn 相图

表 1-1 Mg-Zn 二元相晶体结构

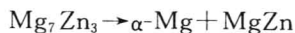
相	空间群	晶格常数
Mg_7Zn_3 ($Mg_{51}Zn_{20}$)	Immm	$a=1.408\text{ nm}, b=1.449\text{ nm}, c=1.403\text{ nm}$
MgZn	P_2/m	$a=1.610\text{ nm}, b=2.579\text{ nm}, c=0.880\text{ nm}, \gamma=112.4^\circ$
Mg_2Zn_3 (Mg_4Zn_7)	$B2/m$	$a=2.596\text{ nm}, b=1.428\text{ nm}, c=0.524\text{ nm}, \gamma=102.5^\circ$
$MgZn_2$	$P6_3/mmm$	$a=0.5253\text{ nm}, c=0.8568\text{ nm}, \gamma=120^\circ$
Mg_2Zn_{11}	$Pm\bar{3}$	$a=0.855\text{ nm}$

根据 Mg-Zn 相图,对于富 Mg 区合金,在普通凝固条件下,340℃时发生共晶转变:



生成 Mg_7Zn_3 相。因此,合金中主要化合物为 Mg_7Zn_3 相,但有时还会发现在凝固过程中由 Mg_7Zn_3 相分解形成的 MgZn 相和 $MgZn_2$ 相^[86,87]。Wei 等^[86]对 Mg-9Zn 二元合金铸态组织的研究结果表明,在晶界和枝晶边界大量块状物主要是 Mg_7Zn_3 相,还发现少量 $MgZn_2$ 相和 MgZn 相。合金在 325~317℃热处理后, Mg_7Zn_3 发生分解,分解产物为薄片状的

MgZn 相:

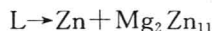


而组织中存在的 MgZn_2 相为颗粒状^[88], MgZn 相在分解前期形成, MgZn_2 相在分解后期形成。Gao 等^[85]对 $\text{Mg-8\%Zn}$ 合金研究发现, 铸态 Mg-Zn 合金中除了 Mg_7Zn_3 相外, 发现少量球状 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_4\text{Zn}_7$ 共晶组织, 合金经过 $325\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$ 固溶处理后 Mg_4Zn_7 相完全固溶, 而 Mg_7Zn_3 相稳定存在。然而, 经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 长时间的时效处理后, 亚稳态 Mg_7Zn_3 逐渐分解形成 Mg_4Zn_7 相:



Mg_4Zn_7 也是亚稳相, 再经过较长时间时效热处理后会转变为稳定的 MgZn 相。由以上研究结果可知, 在富 Mg 区 Mg-Zn 系合金中主要的化合物为 Mg_7Zn_3 相, 还可能存在 MgZn_2 、 Mg_4Zn_7 和 MgZn 相。

在富 Zn 区, Gödecke 等对 Mg-Zn 系合金热力学分析结果和金相观察表明, 常规冷却速度下, 冷却过程中共晶转变:

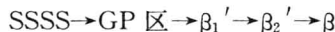


很难发生, 相对地, 以下共晶转变更容易进行:



生成亚稳态的 MgZn_2 相^[84]。所以, 在富 Mg 区和富 Zn 区, MgZn_2 相都可能存在。

$340\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Zn 在 Mg 中的最大固溶度为 6.2% , 随着温度降低, Zn 在 Mg 中的固溶度逐渐降低, 过饱和的 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体 (SSSS) 逐渐分解, 形成细小沉淀相, 因此, Mg-Zn 合金具有显著的时效强化效果。 Mg-Zn 合金在时效过程中有共格 GP 区和半共格中间沉淀相形成, 其时效序列为^[89,90]:



其中 β_1' 和 β_2' 相和基体的关系图如图 1-5 所示。

β_1' 相呈杆状和块状沉淀相, 杆长度方向垂直于 $\{0001\}_\alpha$, 其结构与 Mg_4Zn_7 相一致, 与基体的取向关系为 $[001]_{\beta_1'} \sim || [0001]_\alpha$ 和 $[630]_{\beta_1'} \sim || [01\bar{1}0]_\alpha$ ^[91]。 β_2' 相呈粗大盘状或板状, 盘状颗粒平行于 $\{0001\}_\alpha$, 板状颗粒平行于 $\{0001\}_\alpha$, 其结构和 MgZn_2 相一致, 与基体的取向关系为 $(0001)_{\beta_2'} \sim || (0001)_\alpha$ 和 $[\bar{1}120]_{\beta_2'} \sim || [10\bar{1}0]_\alpha$ ^[92,93]。 β 相为平衡相, 被认为是 MgZn 相或有时被认为是 Mg_4Zn_7 相。

一般情况下 Mg-Zn 合金的时效温度为 $120 \sim 260\text{ }^\circ\text{C}$, 然而, 最近 Buha 等对 $\text{Mg-7\%Zn}$ 合金在 $70 \sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效组织和硬度进行了研究。结果表明, 随着时效温度降低, 达到峰值硬度所需时间明显增加, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下达到峰值硬度需要约 56 h , $98\text{ }^\circ\text{C}$ 时约为 326 h , $70\text{ }^\circ\text{C}$ 约为 960 h , 而自然时效约为 $7\text{ }000\text{ h}$ 。其中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时效硬度值最高^[89], 主要是因为较低温度下沉淀相颗粒更细小、密度和均匀度更高 (强化机制见 1.3.3 节)。然而, 在较低的温度

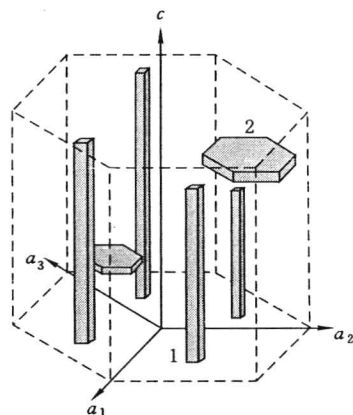


图 1-5 β_1' 和 β_2' 沉淀相形貌及其在基体中的位置示意图