

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.04.004

镁合金晶粒细化方法浅析

张 玲¹, 李英龙²

(1. 宁夏理工学院 机械工程学院, 宁夏 石嘴山 753000; 2. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 综述了目前国内镁合金的几种晶粒细化方法, 包括液态凝固过程的细化晶粒法, 如异质形核法、快速冷却法、附加振动法、半固态成形晶粒细化法。固态成形过程的细化晶粒法, 如具有代表性的等通道转角挤压法、高压扭转法、大应变轧制法。分析了镁合金晶粒细化研究的研究进展和存在的问题, 为进一步开发绿色高效的镁合金晶粒细化技术提供一些思路。

关键词: 镁合金; 晶粒细化; 研究进展

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)04-0346-04

Analysis on Grain Refinement Method of Magnesium Alloy

ZHANG Ling¹, LI Yinglong²

(1. School of Mechanical and Engineering, Ningxia Institute of Technology, Shizuishan 753000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Several grain refining methods of magnesium alloys in China, including those of liquid solidification, such as heterogeneous nucleation, rapid cooling, additional vibration and semi-solid forming, and refinement of grain in solid state forming process, such as representative equal channel angle extrusion method, high pressure torsion method, large strain rolling method were reviewed. The research progress and existing problems of grain refinement of magnesium alloys were analyzed, which provided some ideas for further developing green and efficient grain refinement technology of magnesium alloys.

Key words: magnesium alloy; grain refinement; research progress

镁合金作为目前最轻的金属结构材料, 其密度为 1.74 g/cm^3 , 只有铝的 $2/3$ 、钢的 $1/4$, 这一特性对汽车减重, 节约能耗有着重要意义, 被喻为 21 世纪的绿色工程材料。但因镁合金自身的密排六方(hcp)结构, 只有两个独立的滑移系, 在室温下的塑性变形能力较差且强度较低, 难以满足制造承力构件的要求, 大大限制了镁合金在工业领域的发展和應用。在金属材料中, 材料尺寸对材料力学性能、疲劳性能、物理化学性能有极其重要的影响。根据霍尔-佩奇关系式可知: $\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$, 其中 σ_s 为材料屈服强度; σ_0 、 K 为常数; d 为晶粒的平均尺寸。金属材料的晶粒细化是晶界强化的重要机制, 能提高其屈服强度的同时, 可显著提高金属材料的塑性变形

能力。因此, 镁及镁合金材料晶粒细化, 是改善镁及镁合金材料质量的重要途径。

晶粒细化可使组织均匀、防止裂纹、缩孔等缺陷, 提高耐蚀能力; 提高塑性和延展性, 为后续压力加工提供质量优良的坯料; 消除阳极氧化处理时的冰花状缺陷, 改善表面处理的外观质量; 消除枝晶偏析组织, 可缩短后续热处理时间等。

目前, 镁合金晶粒细化的方法分为两类: 一类是液态凝固过程的细化晶粒法, 主要有异质形核细化晶粒法(添加合金元素细化晶粒法)、快速冷却细化晶粒法(快速凝固细化晶粒法)、附加振动细化晶粒法、半固态成型细化晶粒法; 第二类是以塑性变形细化晶粒法为代表的固态成形过程的细化晶粒法, 主要有锻造、挤压、轧制、拉拔等常规塑性成形方法, 以及通道转角挤压、高压扭转、叠轧等大塑性变形方法等。

1 液态凝固过程的细化晶粒法

液态凝固过程的细化晶粒法是通过改变晶核的数量或晶体生长线速度, 一般情况下是在少量添加剂的作用下, 或快速凝固以及各种物理作用下, 控制

收稿日期: 2018-12-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11574043; U1760105)

作者简介: 张 玲(1983-), 女, 宁夏中宁人, 博士研究生, 讲师。

研究方向: 镁合金大塑性变形工艺研究。

电话: 15121929297, E-mail: 120844967@qq.com

通讯作者: 李英龙(1961-), 辽宁葫芦岛人, 博士, 教授, 研究方向: 轻合金组织细化与凝固成形一体化技术研究。

E-mail: liyl@mail.neu.edu.cn

金属或合金的凝固过程,从而获得等轴状晶粒组织的处理过程。主要包括异质形核、快速冷却凝固、附加振动及半固态成形等方法。

1.1 异质形核法

镁合金在进行液态熔体浇注前,通过在合金熔体中加入合金元素或化合物作为晶粒细化剂或孕育剂,即通过所谓变质处理或孕育处理的方法,在合金熔体进行冷却凝固的过程中,形成异质形核的晶核,从而使产生非均匀形核,达到细化晶粒的工艺方法。

稀土元素(RE)在镁合金中的应用较为广泛,研究表明,在镁合金中添加微量的稀土元素 Ce、Nd、Y、Er 和 Sc 可以细化镁基体晶粒,改善组织结构,改进第二相的形态、数量和分布状态、提高镁合金的强度及高温稳定性。例如镁合金中加入 Ce 元素,会使合金的晶粒尺寸从未加入前的 30 μm 下降到 10 μm 。第二相的形貌会从原来的针状、网状结构变成弥散分布的颗粒状,主要原因是 Ce 的加入引起的成分过冷,增加了异质形核的数量,达到晶粒细化的效果。但是过量添加稀土元素,凝固过程中过剩的稀土元素会形成大量的合金化合物,释放出大量的结晶潜热,降低液态金属的过冷度,造成晶粒细化效果下降,甚至造成镁合金基体的晶粒粗大现象,导致合金的性能下降^[1]。

1.2 快速冷却凝固法

一般合金结晶时的过冷范围内,过冷度越大,晶粒越细小。因此通过改变合金结晶过程中的凝固条件,增加熔体金属的冷却速度,提高液体金属过冷能力,增加结晶过程的形核率,即过冷度增加,使合金的形核率的增长率大于晶核的长大速度的增长率,使得刚形成的晶核来不及长大便已经凝固成型,进而获得细化的初生晶粒的过程称为快速冷却细化晶粒法,也称快速凝固法。

快速凝固时的冷却速度很快,一般在 $10^3\sim 10^9$ K/s 下便使液态的熔体合金冷却凝固成固态。快速凝固技术会增大合金元素在镁基体中的固溶度,可以使密排六方晶体结构的镁在室温下的塑性变形能力增加,能显著的细化镁合金晶粒组织,促进细小弥散的沉淀相的形成,消除偏析抑制孪晶的形成,提高合金的力学性能和抗腐蚀性能。例如采用快速凝固技术可使镁合金的晶粒尺寸细化到 0.3~0.5 μm ,同时弥散相的晶粒尺寸可达到 5~70 nm,细小的弥散粒子分布在晶内和晶界上。采用快速凝固技术可将常规铸造镁合金的室温抗拉强度值提高 40%~60%,屈服强度提高 52%~98%^[2]。

1.3 附加振动法

附加振动细化晶粒法主要是在金属结晶时,对液态金属附加机械振动、超声波振动或电磁振动等措施使已生长的晶粒因破碎而细化。陈旭等^[3]研究发现未施加振动时,合金熔体的充型能力差,施加机械振动后,合金熔体的充型能力明显增加,铸造组织的晶粒细化效果显著,力学性能明显提高。王元庆等^[4]研究发现,机械振动能使 AZ91D 镁合金晶粒明显细化,大幅提高 AZ91D 消失模铸件试样的力学性能。郭峰等^[5]研究发现,功率超声能缩短凝固时间,使凝固冷却速率加快。超声处理能显著提高 AZ31B 镁合金的塑性及轧制性能,超声连续处理、超声功率为 600 W、水冷时,对镁合金的细化效果最好。

1.4 半固态成形细化晶粒法

半固态成形技术是在 20 世纪 70 年代初被提出的,利用了金属从液态向固态或固态向液态转变时固液共存的特性,在合金相图的固-液温度区间范围内完成成型过程的。即金属在凝固过程中采用机械搅拌、电磁搅拌、应变诱导熔化激活等手段进行强力搅拌或挤压变形,使枝晶组织被破碎成球状或椭球状颗粒状的非枝晶结构组织,从而达到细化晶粒的目的。邢博等^[6]采用自孕育铸造(Self-inoculation method, SIM) 研究了 AM60 和 AZ31 镁合金的半固态成型技术,可获得细小圆整的半固态组织。丁志强等^[7]研究 SIMA 法制备 AM60-2Nd 镁合金半固态组织时发现,230 $^{\circ}\text{C}$ 时 AM60-2Nd 经 45% 的压缩比压缩变形后,600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 15 min 可获得细小的半固态球状组织。翟秋亚等^[8]研究了 SIMA 法制备挤压态 AZ91D 镁合金半固态组织成功获得颗粒形状圆整、分布均匀、平均直径为 58 μm 的半固态组织。

2 固态成形细化晶粒法

固态成型细化晶粒法也称形变处理法,是指对固态镁合金施加外力,如传统的轧制、挤压、锻造,以及近年来发展较快的大塑性变形 (SPD) 技术,如等通道转角挤压 (ECAP) 技术、高压扭转 (HPT) 技术、多向锻造技术 (MDF)、累积叠轧技术 (ARB) 及大应变轧制 (LSR) 技术,主要是通过塑性变形或产生较大的应变量达到晶粒细化的目的。通过塑性变形不仅能消除铸造缺陷,而且使组织均匀分布细化晶粒,提高材料综合性能。

2.1 等通道转角挤压技术

等通道转角挤压 (Equal channel angular processing, ECAP) 技术是 Segal 及其合作者在上世纪 80 年代初提出的,到了 90 年代 ECAP 作为一种能够获得

超细晶粒的强烈塑性变形方法而得到进一步的发展与应用。ECAP工作过程非常简单如图1所示^[9],采用一个通道转角为 90° 或 120° 的模具,试样通过模具上口放入挤压通道内,再对试样施加一定的压力,如此通过多次重复挤压,使合金材料不断发生剪切变形,达到组织晶粒细化,改善合金综合力学性能的目的。ECAP技术最显著的特征是变形前和变形后坯料的截面尺寸不变,因而可以使材料不断的发生重复的剪切塑性变形,从而在材料内部得到超细晶粒组织,这也是ECAP区别于传统的挤压和轧制变形的重要特征。Li等^[10]研究表明,在 200°C 条件下,采用ECAP方法对ZK60镁合金进行挤压8道次后可获得尺寸为 $0.8\ \mu\text{m}$ 的细小均匀的等轴状晶粒如图2所示。Huang等^[11]将ECAP应用到新能源领域,研究了ECAP挤压道次及挤压路径对AZ61镁合金的储氢及放氢能力的影响,结果表明,AZ61镁合金经过ECAP Bc路径8道次挤压后晶粒细化效果最好为 $10.61\ \mu\text{m}$,储氢和放氢能力最大均可达到 6.2% ,速率最快分别为 $0.15\% \text{H/min}$ 和 $2.83\% \text{H/min}$ 。Martynenko等^[12]研究了WE43镁合金ECAP后的强度和延展性,结果表明,WE43镁合金通过分阶段在不同温度下进行ECAP后基体组织晶粒明显细化到了 $0.7\sim 1.0\ \mu\text{m}$,金属间化合物 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 平均晶粒被细化到 $0.41\sim 0.45\ \mu\text{m}$,其极限抗压强度(UTS)和屈服强度(YS)值分别可达到 $300\ \text{MPa}$ 和 $260\ \text{MPa}$,伸长率可达到 13.2% ,与初始状态相比有大幅度提升。综上所述,ECAP方法是一种有效的镁合金晶粒细化方法,不仅细化基体晶粒,对金属间化合物也有一定的细化作用,同时提高了合金的强度和延展性,保证了其综合力学性能。但是镁合金的ECAP需要在一定的温度条件下,经过多次重复挤压,因此较难满足工业化生产的要求。

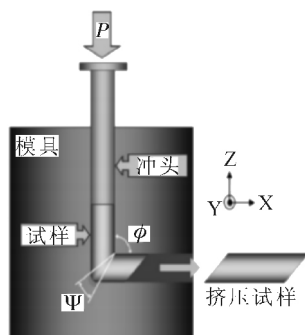
图1 ECAP示意图^[9]

Fig.1 Schematic diagram of ECAP

2.2 高压扭转技术

高压扭转技术(High pressure torsion, HPT)是细

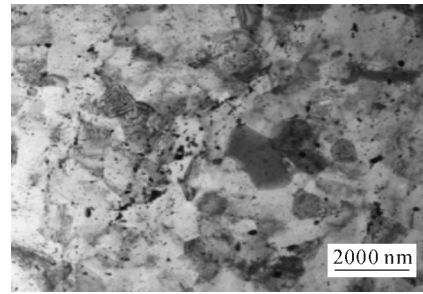
图2 ZK60镁合金ECAP 8道次挤压后的等轴状晶粒形貌^[10]

Fig.2 Isoaxial grain morphology of ZK60 magnesium alloy ECAP after 8 extrusion passes

化晶粒能力最强的一种大塑性变形方法,是通过一定的压力和扭转挤压变形相结合的方式,对放在模槽中的试样施加压力,通过同时转动上模和下模,使试样产生强烈的扭曲变形,从而细化晶粒、提高材料力学性能及耐腐蚀性能的方法。Arpacay等^[13]研究发现,对AZ80镁合金进行HPT15圈次后,其晶粒尺寸减小到 $50\ \text{nm}$ 。Torbati-Sarraf等^[14]研究表明,ZK60在室温下进行HPT5圈次后获得晶粒尺寸为 $700\ \text{nm}$ 的超细晶粒组织,实验测得最大伸长率为 940% ,表现出极好的超塑性。孙婉婷等^[14]研究了高压扭转变形Mg-Gd-Y-Zn-Zr合金的显微组织和力学性能,结果表明,通过对固溶态的Mg-Gd-Y-Zn-Zr合金在室温下HPT挤压10圈后,材料的晶粒尺寸可细化至 $48\ \text{nm}$,硬度提高到 $126\ \text{HV}$ 。综上所述,HPT方法能够极大地细化镁合金晶粒,改善材料组织结构,提高材料性能,但是因HPT方法本身的局限性,造成HPT后镁合金的组织 and 结构不均匀,而且受模具结构尺寸的限制,无法实现大块体材料的加工,因此阻碍了HPT方法在镁合金上的推广和应用。

2.3 大应变轧制技术

大应变轧制技术(Large strain rolling, LSR)是21世纪初被提出的一种大塑性变形技术,其最显著的优点是在加工的过程中,不采用模具,只采用常规的轧机就可以在单道次的加工过程中实现较大的变形量,达到细化晶粒的目的。Lin等^[16]报道了AZ31镁合金经过一道次高挤压比的大应变轧制后,将晶粒细化到了 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 。Srinivasan等^[17]也报道了AZ31镁合金经过LSR加工后,成功获得了细晶粒组织,经过 80% 的压下量后晶粒由最初的 $40\ \mu\text{m}$ 细化到了 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 。郭非等^[17]对AZ31镁合金进行LSR加工后获得了 $1\ \mu\text{m}$ 以下的再结晶晶粒,且组织结构弱化效果明显,合金的强度和塑性也有明显的提高。嵇文凤等^[19]进行了AZ61和AZ91镁合金的大应变轧制成形工艺的研究,结果表明,AZ61、AZ91镁合金在 400°C 轧制时,材料晶粒尺寸分别为 $2\ \mu\text{m}$ 和 $1.4\ \mu\text{m}$

且组织最均匀,综合力学性能最佳,稳定性较好。哈权章等^[20]在 400 °C 压下量 80% 时,对 Mg-Al-Zn 合金进行大应变轧制,获得均匀的晶粒尺寸为 2 μm 的细晶组织,此时抗拉强度为 321.6 MPa,伸长率为 27%,板材性能最佳。汪哲能等^[21]对 AZ31 在 250 °C 进行大应变轧制后材料性能最佳,抗拉强度达到 325.7 MPa,伸长率为 29.8%。综上所述,大应变轧制技术不仅工艺方法简单,生产成本低,加工效率高,对镁合金晶粒细化明显,能够弱化织构大幅度提高材料的综合力学性能,但是大应变轧制技术对设备要求较高,限制了其在工业领域的应用。

3 结束语

近年来,由于国内一次能源的过度开发利用,汽车排放污染严重等问题,对轻质高强度材料的需求越来越强烈,镁合金作为目前工程应用中最轻的结构材料,越来越受到人们的广泛关注。但是镁合金在室温下塑性变形能力差,铸造凝固时温度结晶范围宽,收缩率较大,故而容易形成明显的铸造缺陷,如晶粒粗大,缩孔缩松、气孔、裂纹等。目前,晶粒细化不仅提高镁合金的综合力学性能,还能避免形成铸造缺陷,从而促进镁合金在工程中的广泛应用。虽然在镁合金晶粒细化技术的研究上已经取得了一定的成果,但是还有一些问题需要明确和进一步探讨:①镁合金的晶粒细化机制国内外学者说法不一,晶粒细化机理还有待深入研究;②快速冷却凝固法由于技术限制,铸件内外温度梯度较大,获得晶粒组织不理想,附加振动法还需继续改进以适应连续性生产的工业化要求,异质形核法还需在探索研究更加实用经济、绿色环保的细化剂上下功夫;③固态成型晶粒细化技术还不够成熟,部分还在实验室研究阶段,对现有的晶粒细化技术还需要进一步改进,使其更加适应工业化生产,实现企业效益最大化。因此,我们还有待进一步研究摸索出晶粒细化效果明显、成本较低、效率更高的新型绿色镁合金晶粒细化技术,使晶粒细化技术在拓宽镁合金的应用市场过程中发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 袁付庆,张静,方超. 稀土元素对镁合金晶粒细化的研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 30-33.
- [2] 肖冬飞,谭敦强,欧阳高勋. 镁合金快速凝固技术的研究现状及进展[J]. 铸造, 2007, 56(9): 909-913.
- [3] 陈旭. 机械振动对消失模壳型铸造镁合金组织和性能影响的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [4] 王元庆. 浇注温度和机械振动对消失模铸造镁合金组织和力学性能的影响[A]. 重庆市机械工程学会铸造分会、重庆铸造行业协会. 2009 重庆市铸造年会论文集 [C]// 重庆市机械工程学会铸造分会、重庆铸造行业协会: 重庆市机械工程学会铸造分会, 2009: 5.
- [5] 郭峰. 镁合金凝固组织的超声细化机制及工艺研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [6] 邢博. 镁合金自孕育凝固过程及其半固态流变成形的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
- [7] 丁志强,苏桂花,程世利. SIMA 法制备半固态 AM60-2Nd 镁合金组织的演变[J]. 热加工工艺, 2018, 47(17): 20-24.
- [8] 翟秋亚,袁森,蒋百灵. AZ91 镁合金的 SIMA 法半固态组织特征[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 123-126.
- [9] 梁博,王庆娟,周晓. 大塑性变形制备超细晶金属材料的研究现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(8): 840-844.
- [10] Li B, Joshi S, Azevedo K, et al. Dynamic testing at high strain rates of an ultrafine-grained magnesium alloy processed by ECAP [J]. Materials Science & Engineering: A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), 2009, 517(1-2): 24-29.
- [11] Huang S J, Chiu C, Chou T Y, et al. Effect of equal channel angular pressing (ECAP) on hydrogen storage properties of commercial magnesium alloy AZ61 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(9): 4371-4380.
- [12] Martynenko N S, Lukyanova E A, Serebryany V N, et al. Increasing strength and ductility of magnesium alloy WE43 by equal-channel angular pressing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 712: 625-629.
- [13] Arpacay D, Yi S B, Janeček M, et al. Microstructure Evolution during High Pressure Torsion of AZ80 Magnesium Alloy[J]. Materials Science Forum, 2008, 584-586: 300-305.
- [14] Torbati-Sarraf S A, Alizadeh R, Mahmudi R, et al. Evaluating the flow properties of a magnesium ZK60 alloy processed by high-pressure torsion: a comparison of two different miniature testing techniques [J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 708: 432-439.
- [15] 孙婉婷. 高压扭转变形 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 合金的显微组织和力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [16] H. K. Lin and J. C. Huang. High Strain Rate and/or Low Temperature Superplasticity in AZ31 Mg Alloys Processed by Simple High-Ratio Extrusion Methods [J]. Materials Transactions. 2002, 43(10): 2424-2432.
- [17] Srinivasan A, De P K, Srivastava V C, et al. Studies on Large Strain Rolling (LSR) of AZ31 Magnesium Alloy [J]. Metallurgy, 2007.
- [18] 郭非. 镁合金板材大应变轧制变形行为及对组织性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [19] 嵇文凤. Mg-Al-Zn 系变形镁合金板材大应变轧制成形工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [20] 哈权章,张孝亮. 镁合金板材大应变轧制工艺探讨[J]. 世界有色金属, 2017(17): 7-8.
- [21] 汪哲能,董勇. 轧制温度对大应变轧制 AZ31 合金板材显微组织和力学性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(3): 229-232.