● 试验研究 Experimental Research ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.07.001

深冷及时效处理对 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金组织及力学性能的影响

徐春杰[1,2],王弋丹[1,2],华心雨[1,2],任国璐[1,2],李 阳[1],刘 君[1]
(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048;2. 西安谢赫特曼诺奖新材料研究院,陕西 西安 710048)

摘 要:采用往复挤压和正挤压制备了 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金 30 mm×1 mm 厚的带材,对比研究了合金带材经过时效、深冷和时效+深冷处理的组织与性能。结果表明,时效和深冷处理有利于促进第二相沉淀析出,时效+深冷处理工艺可以显著提高镁锂合金的综合力学性能,但要控制合金的时效处理温度和时间以及深冷处理的时间。合金带材经过 200 ℃×2 h 时效和 -196 ℃×60 h 深冷处理后材料的综合性能最佳,抗拉强度为 213 MPa,伸长率为 20%,可以满足板材室温大塑性变形对材料综合力学性能的要求。

关键词:Mg-Li 合金;深冷处理;时效处理;组织与性能

中图分类号:TG156;TG113 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2019)07-0633-06

Effect of Deep Cryogenic Treatment and Aging Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y Alloy Sheet

XU Chunjie[1,2], WANG Yidan[1,2], HUA Xinyu[1,2], REN Guolu[1,2], LI Yang[1], LIU Jun[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Xi'an Shechtman Nobel Prize New Materials Institute, Xi'an 710048, China)

Abstract: Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy sheet with 30 mm wide and 1 mm thick was prepared by reciprocating extrusion (RE) and forward extrusion (EX). The microstructure and properties of alloy sheet after aging, deep cryogenic treatment (DCT) and aging + deep cryogenic treatment (DCT) were investigated. The results show that aging and DCT are conducive to promoting the precipitation of the second phase. aging and DCT can significantly improve the comprehensive mechanical properties of Mg-Li alloys. However, the aging temperature and time of the alloy as well as the time of DCT should be controlled. After aging at 200 ℃ for 2 h and DCT at -196 ℃ for 60 h, the alloy sheet has the best comprehensive properties, with tensile strength UTS of 213 MPa and elongation of 20%, which can meet the requirements for comprehensive mechanical properties of materials under large plastic deformation at room temperature.

Key words: Mg-Li alloy; deep cryogenic treatment (DCT); aging treatment; microstructure and properties

镁合金是目前最常用的轻质结构金属,与密度为 0.534×10^5 kg/cm^3 的 Li 元素结合可以制备出最轻质的金属结构材料。从相组成而言,与镁合金相比,镁锂合金轴比 c/a 的降低,在基面滑移系{0001}<1120>外增加了一个棱面滑移系 {1011}<1120>,晶体结构包括富含镁元素的密排六方结构(hcp 结构,α-Mg 相)及富含锂元素的体心立方结构(bcc 结构,β-Li 相),合金材料的延展性显著提高、塑性成形能力增强,室温加工性能大幅度提高。当锂含量小于 5.7%时,以 hcp 结构的 α-Mg 相为主,当锂含量在 5.7%~11.0%时,即可获得 α-Mg 相与 β-Li 相共存的双相镁锂合金。当锂含量大于 11%时,形成单相 bcc 结构的 β-Li 相为主的镁锂合金。其中双相结构的镁锂合金综合了两相的优点,是最有可能有效解决镁合金室温塑性变形能力有限问题的关键点[1]。正是镁锂合金具有这些特性,使其在汽车、航空航天和 3C 领域具有重要的实用价值[2]。大量研究表明,对于合金薄板在室温下通过大塑性变形成型加工时,要求材料的抗拉强度≥150 MPa,伸长率为 20%~25%。具有双相的镁锂合金是最有可能满足室温加工性能要求的合金[1]。然而,镁锂合金仍存在强度低,耐蚀性差的问题[3],这限制了该合金的广泛应用,也是亟待解决的关键问题。

稀土 Y 是镁合金中常用的合金元素,可以显著

收稿日期:2019-06-05
基金项目:2018 年国家级大学生创新创业训练计划项目(201810700021);陕西省重点研发计划(一般项目-工业领域)项目(2017GY-135)
作者简介:徐春杰(1971-),河南淅川人,博士,副教授.研究方向:高强韧镁合金及组织与性能控制.电话:13119153059,E-mail: xuchunjie@gmial.com

细化晶粒,减少显微疏松和热裂倾向,提高合金的耐热性。Zn 元素也是镁合金中常用的合金元素,可以提高合金的抗蠕变性能。Mg、Y 和 Zn 元素的合理搭配有可能形成二十面体 I($Mg_3Zn_6Y_1$)相,立方结构 W ($Mg_2Y_3Zn_3$) 相,长周期有序结构 LPSO-X ($Mg_{12}YZn$)相等,可以实现对合金基体的有效强化。众所周知,强度和延展性两个力学性能指标存在一定矛盾性,通过强化合金通常会降低合金的延展性。由此可见,既强化合金又能保证镁锂合金的延展性能的加工方法至关重要。

本文通过合金化、往复挤压大塑性变形,并结合时效处理和深冷处理 (deep cryogenic treatment, DCT),研究这些工艺措施对镁锂合金的组织与力学性能影响,以期为镁锂合金相关研究提供理论依据。

1 实验材料与方法

按照重量百分比,分别称取纯 Mg 锭 (镁含量 99.99%)、Mg-25%Y 中间合金、纯 Zn 锭和纯 Li 锭,采用真空氩气保护熔炼和浇铸方法熔炼 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金。熔化温度为 740 ℃,氩气搅拌 10 min,然后静置 10 min,720 ℃浇入水冷铜铸型,获得 ϕ38 mm 的合金铸锭。随后将铸锭加工至 ϕ35 mm,并在 330 ℃往复挤压 4 道次,挤压比为 12.25。然后在 300 ℃通过正挤压制成宽度为 30 mm,厚度为 1 mm 的带材。

将镁锂合金带材分别在 120、150、180、190、200、210 和 220 ℃保温 2 h 和 12 h,进行时效处理;分别将镁锂合金带材在-196 ℃液氮内进行单一深冷处理 24、36、48、60、72 和 168 h;并采用对应工艺参数分别进行时效 + 深冷复合处理。对比研究处理后合金的力学性能,采用 4XC 型光学显微镜、XRD-7000 型 X 射线衍射分析仪和 FEI QUANTA 400 热场发射扫描电镜表征了处理后合金的组织。

2 实验结果与讨论

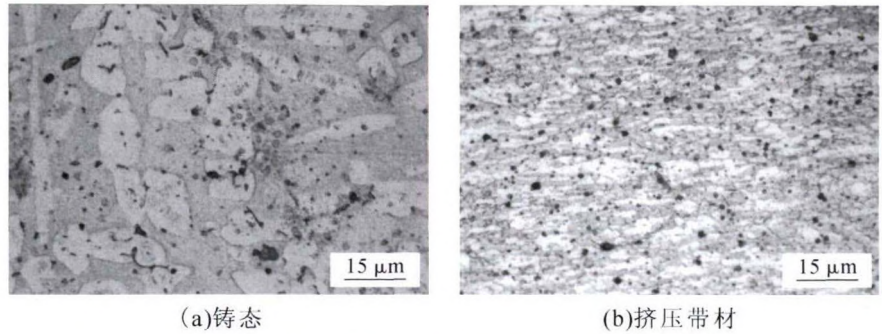
2.1 相组成及组织

Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金铸态与挤压带材组织如图 1 所示。其中,边界较为规则的亮白色组织为 α-Mg 相,将 α-Mg 相包裹其中的灰色组织为 β-Li 相,如图 1(a)所示。由于 β-Li 相的强度低、塑性极好,在往复挤压大塑性变形过程中很容易发生滑移、流变和扭转;α-Mg 相强度相对较高,塑性变形能力较差,但 β-Li 相将其包裹着,在往复挤压大塑性变形过程中 α-Mg 相晶粒在挤压和压缩时通过流动、翻转、撕裂、破碎和再结晶使晶粒尺寸得到显著拉长和细化,在经过正挤压时沿挤压方向晶粒呈长条形分布,如图 1(b)所示。往复挤压和正挤压后,两相晶粒尺寸均减小,第二相数目增多。这是由于往复挤压大塑性变形迫使晶粒变形和细化,根据能量守恒定律,组织结构的内能和应力增加,这有助于扩散的进行和第二相的生成,尤其是更有利于第二相在低熔点的 β-Li 相晶内析出。

RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材在不同温度下时效 2 h 后组织的变化如图 2 所示,随着时效温度的增加,扩散加快。当时效温度在 200 ℃时,可以看到有更多的第二相颗粒析出,α-Mg 和 β-Li 相的相界更模糊。可见,对于时效而言,200 ℃已经可以达到时效析出的预期目的。

2.2 力学性能

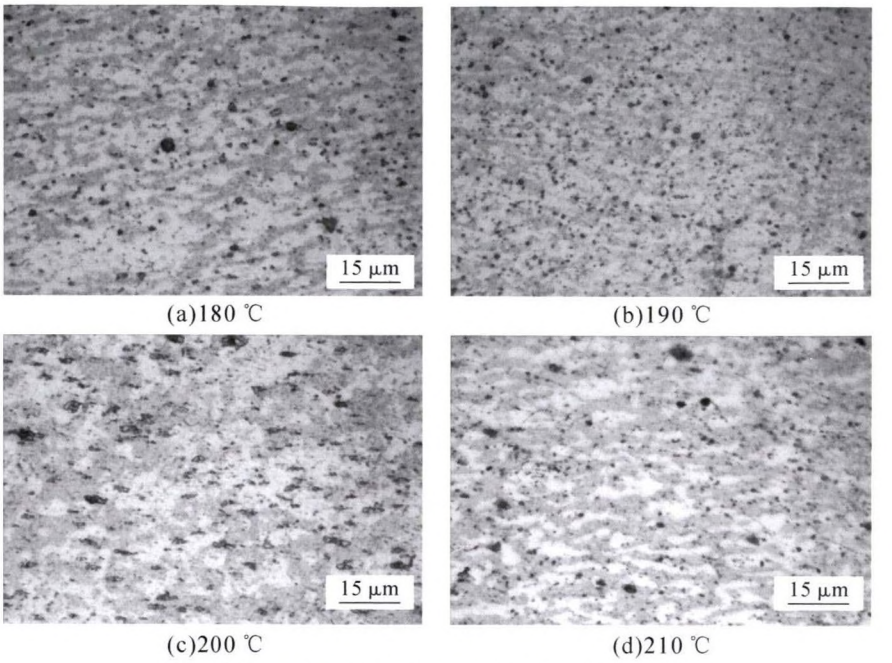
图 3 为 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金铸态、挤压带材及其不同温度保温时效 2 h 硬度的变化。对比时效处理后硬度的变化可以发现,保温 2 h 时,随着温度的升高,带材的硬度逐渐提高,在 200 ℃保温时带材的硬度急剧提高。结合图 2 组织分析可见,随着温度的提高,合金组织中的细小的析出相数量明显增多,晶界处大颗粒第二相数目明显减少,在适宜的温度下进行时效处理,可以显著调节析出相成分的分布,改善合金的塑形。对于 Mg-Li-Zn-Y 合金而言,时效



(a)铸态　　(b)挤压带材

图 1 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金铸态和挤压后的带材组织

Fig.1 Microstructure of the as-cast and RE-4-EX Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy sheet



(a)180 ℃　(b)190 ℃　(c)200 ℃　(d)210 ℃

图 2 时效 2h 后 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金组织

Fig.2 Microstructure of RE-4-EX-Mg-7.5 Li-3.5Zn-2Y alloy sheets in different temperature for aging 2 h

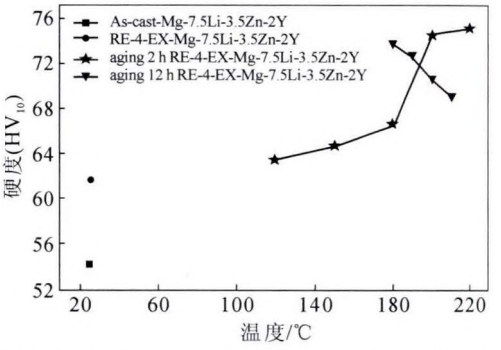


图 3 不同时效处理 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金硬度的变化曲线

Fig.3 Hardness curve of Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy with different aging treatment

处理对宏观硬度的影响取决于 β-Li 相时效软化和 α-Mg 相时效硬化之间的竞争[4]。时效处理过程伴随 Li 元素的扩散，双相 Mg-Li 合金存在从 β-Li 到 α-Mg 的相变过程，从而影响合金的延展性能。在镁合金中 Zn 和 Y 元素的原子比小于 1.10 时，主要生成 W 相原子比为 1.10~4.38 时生成 W 相和 I 相，大于 4.38 时，则生成 I 相[5,6]。其中的二十面体 I 相分布在晶界，有助于抑制 Li 元素的扩散，从而有效阻碍 β-Li 相的时效软化。

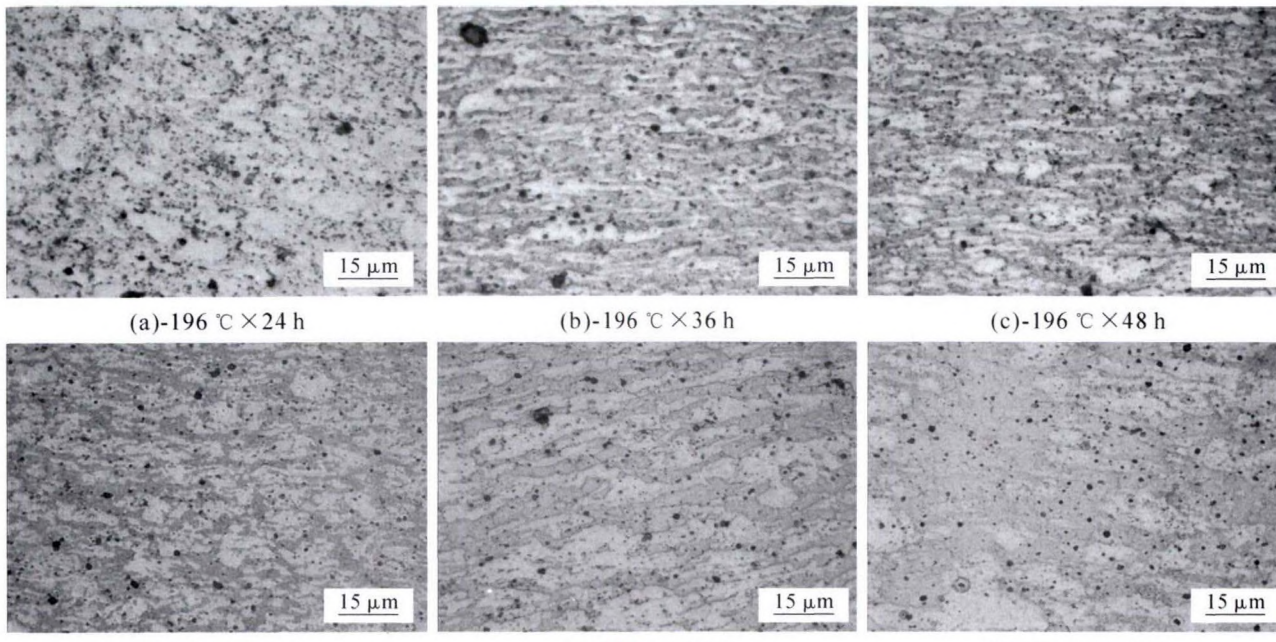
结合图 3 的硬度变化，在 200 ℃时效 2 h 时硬度突变，平均硬度为 74.48 HV_{10}，220 ℃时效时硬度有提高趋势，但变化不显著。结合图 2 也可观察到时效温度在 200 ℃时，组织均匀，析出相颗粒细小，均匀分布在 β-Li 相内和晶界处。为了探讨时效温度及时效时间的关系，分别在 200 ℃对合金带材时效处理 2、5、8、12 和 16 h 以及 180、190、200 和 210 ℃保温 12 h 时效处理，相同时效温度条件下，随着时效时间的延长，合金硬度值下降，相同时效时间条件下，随着温度的提高，硬度呈下降趋势。由此可见，对于 Mg-Li 合金而言，时效时间与时效温度相关，时效温度范围 180~220 ℃，时效时间 2~16 h，较低温下可适当延长时效温度，较高温度下时效时间的选择不宜过长。

2.3 深冷处理后组织与性能

Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材经 -196 ℃深冷处理不同时间后的组织如图 4 所示。深冷处理 24 h 时，α-Mg 与 β-Li 的分布均匀，在 β-Li 相内分布着均匀、细小的析出相颗粒，这有利于对 β-Li 相的强化，从而促进合金力学性能的提高。对于镁锂合金而言，β-Li 相的变形加工硬化强化效果非常有限[7,8]，因此采用沉淀析出强化等手段对 β-Li 相进行强化尤为重要。因此，在合金中加入稀土 Y 元素和 Zn 元素，从而在 β-Li 相内析出，这对镁锂合金综合力学性能的提高非常有利。

在深冷处理条件下，基于热胀冷缩的物理原理，镁锂合金的体积将减小，晶粒受到压应力，β-Li 相晶格会收缩，为晶格尺寸大于基体的第二相的沉淀析出提供了热力学条件[9]，这更有利于第二相在 β-Li 相内的析出。然而，随着深冷时间的延长，β-Li 相晶粒存在合并和团聚的趋势，深冷处理 168 h 时可以明显观察到 β-Li 相大片连接在一起，这不利于镁锂合金力学性能的提升，如图 4(f)所示。

图 5 为不同深冷处理时间后 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材的硬度变化。在深冷处理 24、36 和 60 h 时，硬度呈增加趋势。此时，深冷处理主要通过晶格



(a)-196 ℃×24 h (b)-196 ℃×36 h (c)-196 ℃×48 h

(d)-196 ℃×60 h (e)-196 ℃×72 h (f)-196 ℃×168 h

图 4 深冷处理后 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材组织

Fig.4 Microstructure of RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy sheets with DCT

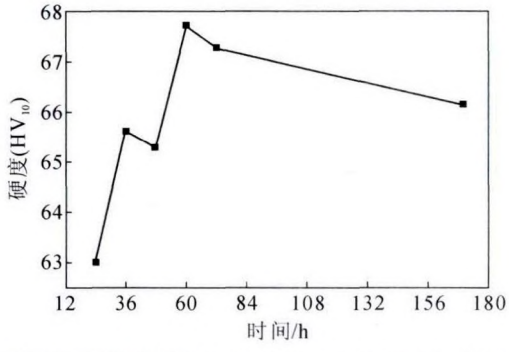


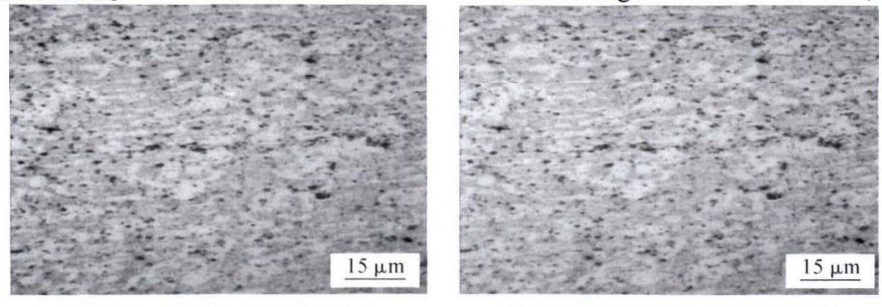
图 5 深冷处理不同时间 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金硬度变化

Fig.5 Hardness of RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy sheets in different DCT states

收缩,改善合金内应力,为第二相析出提供动力与位置,进而改善晶粒取向,提高位错密度,从而提高合金的硬度[10]。深冷时间在 60、72 和 168 h 时,硬度降低,结合金相组织特点(见图 4),在晶粒尺寸细化的条件下,α-Mg 相与 β-Li 相均匀分布有利于镁锂合金综合力学性能的提高。

由于 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材深冷 60 h 时,硬度达到峰值,因此,将其先在 200 ℃时效 2 h 再进行深冷处理 60 h,合金组织如图 6(a)所示,析出相细小均匀,时效处理和深冷处理均促进析出相的脱溶析出,可以达到沉淀强化效果。这是由于可以利用第二相粒子析出来提高结构材料的强度、抗蠕变性能、抗磨性等。对比观察 200 ℃时效 12 h+深冷 60 h 的组织,如图 6(b)所示,第二相颗粒尺寸明显较大。两种条件下的硬度分别为 79.07 HV_{10} 和 75.12 HV_{10}。

因此,综合考虑合金组织与性能,以及绿色生产的要求,镁锂合金的时效温度选择在 200 ℃左右,时效时间选择 2 h 左右。结合图 7 的 XRD 物相分析,可见相组成主要为双相基体。结合扫描及能谱分析,见图 8 和表 1,经过时效与深冷处理后,析出相分布更加弥散。由于 Li 元素相能谱无法分析,结合组织特征可见,C 为 β-Li 相,D 为 α-Mg 相。A、B、E 和 F 相均为含 Mg、Zn 和 Y 元素的相, 由于可能还存在



(a)(200 ℃×2 h)+(DCT×60 h) (b)(200 ℃×12 h)+(DCT×60 h)

图 6 时效+深冷处理后 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材的组织

Fig.6 Microstructure of RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy sheet with aging and DCT

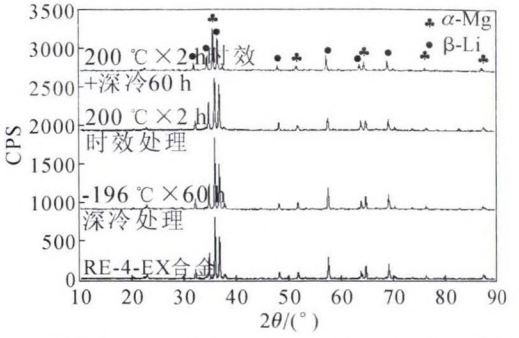


图 7 不同状态 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材的 XRD 图谱

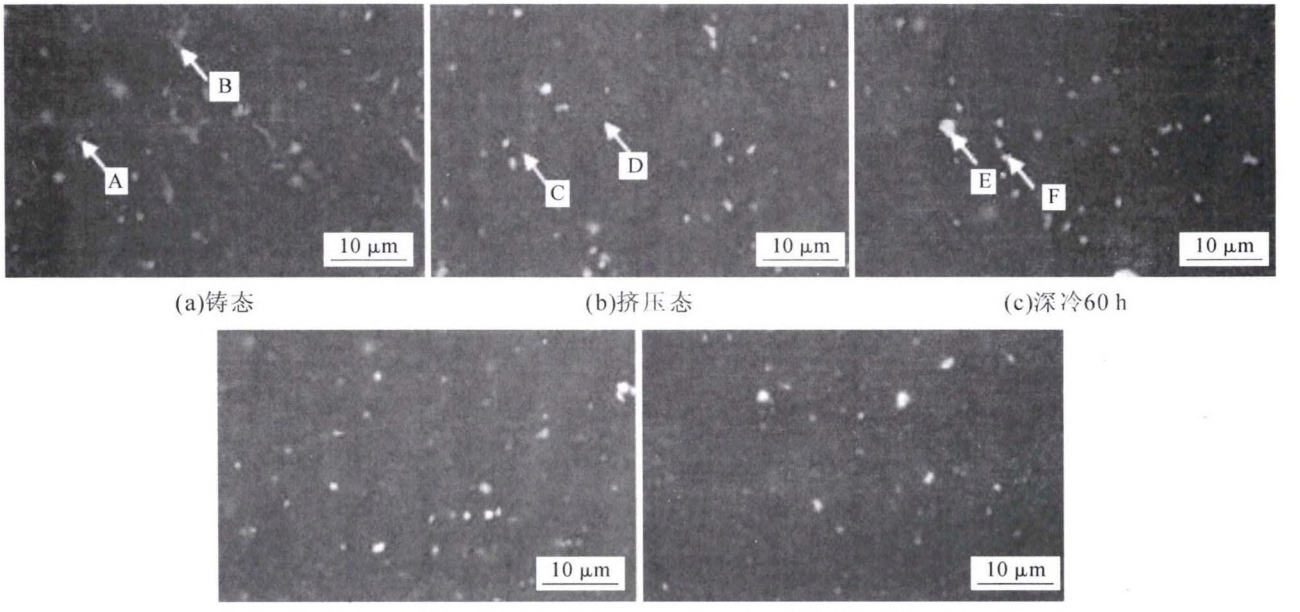
Fig.7 XRD patterns of RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy sheet in different states

表 1 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金 EDS 分析结果

Tab.1 EDS results of Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy

Points	Elements/at%(wt%)		
	Mg	Y	Zn
A	96.80(90.72)	1.34(4.61)	1.85(4.67)
B	95.54(87.77)	1.38(4.63)	3.08(7.61)
C	100		
D	100		
E	89.50(70.90)	8.79(25.47)	1.07(3.63)
F	95.27(86.80)	1.83(6.09)	2.90(7.11)

Li 元素，因此不能准确断定是 I 相、W 相，还是 LPSO-X 相，仍需后续工作进行表征。



(a)铸态　(b)挤压态　(c)深冷60 h

(d)时效2 h　(e)时效2 h+深冷60 h

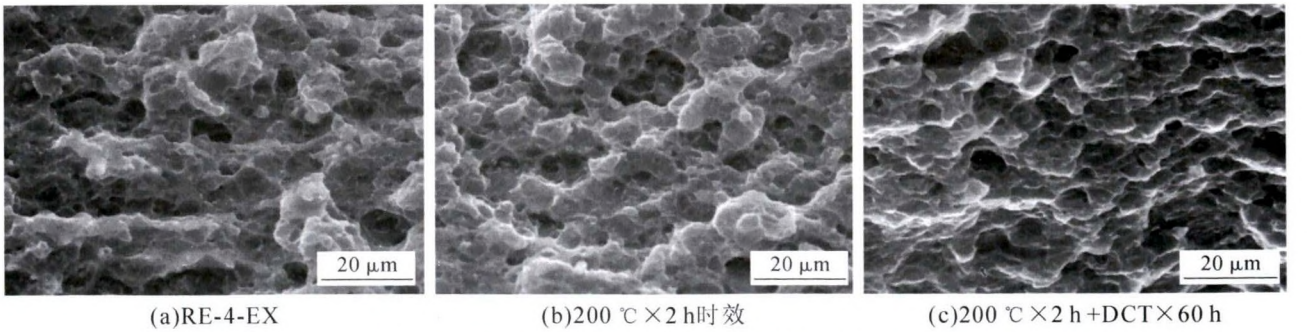
图 8 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金不同状态的 SEM 组织

Fig.8 SEM images of Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy in different states

2.4 断口形貌与拉伸性能分析

图 9 为不同状态 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材的拉伸断口形貌，三种状态下均为韧性断裂，经过时效处理和时效+深冷处理，韧窝底部有明显的第二相颗粒，时效+深冷态镁锂合金的拉伸断口组织更均匀细小。挤压态的拉伸断口组织存在明显的长条形空位，如图 9(a)所示，结合组织形态，主要是较硬的 α-Mg 相与较软的 β-Li 相在拉伸过程中被分离，从而形成包含有韧窝和明显条形空位的断裂形貌，时效处理后的合金组织均匀分布，可见，图 9(b)的断口组织分布更加均匀。

RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金带材不同状态下的拉伸性能如图 10 所示。与挤压态相比，时效态、深冷态、时效+深冷态合金的屈服强度均有所提



(a)RE-4-EX　(b)200 ℃×2 h时效　(c)200 ℃×2 h +DCT×60 h

图 9 不同状态 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金的拉伸断口形貌

Fig.9 Tensile fracture of Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy sheets in different states

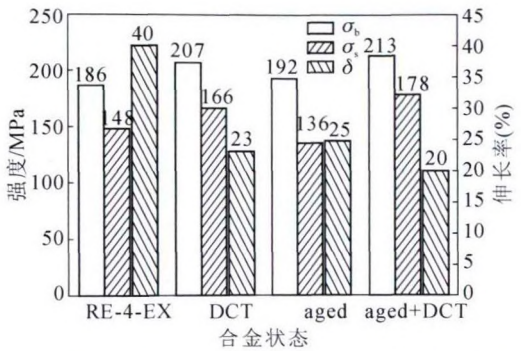


图 10 不同状态 RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金的拉伸性能

Fig.10 Tensile results of RE-4-EX-Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y alloy in different states

高，时效合金的屈服强度下降，时效+深冷处理后合金的抗拉强度、屈服强度最高，分别为 213 MPa，178 MPa，伸长率最低 20%，经过时效+深冷处理后综合性能较好，可以满足板材室温大塑性变形对材料综合力学性能的要求。

3 结论

(1)时效处理使 Mg-7.5Li-3.5Zn-2Y 合金组织均匀化，促进第二相沉淀析出。对于 Mg-Li 合金而言，时效时间与时效温度相关，时效温度范围 180~220 ℃，时效时间 2~16 h，较低温下可适当延长时效温度，较高温度下时效时间的选择不宜过长。

(2)深冷处理后，析出相的数目增多，深冷 60 h 时，硬度达到峰值。深冷时间不宜过长，随着深冷时间的延长，β-Li 相逐渐连接并团聚，不利于性能提高。

(3)经过深冷、时效处理后合金中析出相数目增多，沉淀强化效果明显，合金硬度值提高。时效+深冷处理工艺可以显著提高镁锂合金的综合力学性能。合金带材经过 200 ℃×2 h 时效和 -196 ℃×60 h 深冷处理后材料的综合性能最佳，抗拉强度为 213 MPa，伸长率为 20%，可以满足板材室温大塑性变形对材料综合力学性能的要求。

参考文献：

[1] 徐春杰，马涛，屠涛，等. 超轻 Mg-Li 合金强化方法研究现状及其应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(2):97-100.

[2] Li C Q, Xu D K, Chen X B, et al. Composition and microstructure dependent corrosion behaviour of Mg-Li alloys[J]. Electrochimica Acta, 2018, 260:55-64.

[3] Effect of temperature on the mechanical abnormity of the quasicrystal reinforced Mg-4%Li-6%Zn-1.2%Y alloy [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2015, 3(2):106-111.

[4] Xu D K, Wang B J, Li C Q, et al. Effect of icosahedral phase on the thermal stability and ageing response of a duplex structured Mg - Li alloy[J]. Materials & Design, 2015(69):124-129.

[5] Lee J Y, Kim D H, Lim H K, et al. Effects of Zn/Y ratio on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys [J]. Materials Letters, 2005, 59(29-30):3801-3805.

[6] Xu D K, Tang W N, Liu L, et al. Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Zn-Y-Zr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432(1-2):0-134.

[7] H. Takuda, H. Matsusaka, S. Kikuchi. Tensile properties of a few Mg-Li-Zn alloy thin sheets[J]. J. Mater Sci., 2002 (37): 51-57.

[8] Mitsuaki Furui, Cheng Xu, Teteuo Aida, et al. Improving the superplastic properties of a two-phase Mg-8%Li alloy through processing by ECAP [J]. Materials Science and Engineering A, 2005 (410-411): 439-442.

[9] Yong Liu, Shuang Shao, Chunshui Xu, et al. Effect of cryogenic treatment on the microstructure and mechanical properties of Mg-1.5Zn-0.15Gd magnesium alloy [J]. Mater. Sci. Eng. A 588 (2013) 76-81.

[10] Preciado Mó nica, Bravoa P M, David Cá rdenas. Deep cryogenic treatment of HPDC AZ91 magnesium alloys prior to aging and its influence on alloy microstructure and mechanical properties [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017(239):297-302.

技术资料邮购

《特种铸造生产实用手册》

特种铸造涉及的工艺门类较多，本书紧跟当前铸造行业的发展和生产应用实际，全面介绍了各类型特种铸造的生产技术经验和数据，包括熔模精密铸造、壳型铸造、金属型铸造、铁型覆砂铸造、陶瓷型铸造、离心铸造技术及设备、挤压铸造及半固态成形技术、反重力铸造技术、连续铸造技术及装备、增材制造技术及3D打印在新型工业发展的应用等10部分内容。

特快专递邮购价：179元。

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071