

超轻 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 镁锂合金 力学性能与组织演变

曹富荣, 夏 飞

(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了提高 Mg-Li 合金的强度和塑性, 通过铸造和轧制方法制备了新型 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金板材, 采用光学显微镜、X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、显微硬度计与拉伸试验机研究了合金的显微组织和力学性能。维氏显微硬度测试发现冷轧态的硬度最高。拉伸试验获得冷轧合金的延伸率为 24%, 抗拉强度为 209 MPa。光学组织研究确定热轧组织为带状晶粒组织; 冷轧板 573 K 经 1 h 退火后, 并未发生完全再结晶。通过取向分布(ODF)函数分析热轧、冷轧和退火过程形成的组织, 发现 β -Li 相比 α -Mg 相产生了更多的组织分量, 但是组织强度相对较低。TEM 观察发现变形组织中 Al_2Mn 相、退火组织中 $AlLi$ 相的存在。XRD 分析进一步证实了退火组织中存在 $AlLi$ 相。SEM 断口分析表明合金的断裂形式为韧性断裂。力学性能结果与显微组织演变一致。

关键词: Mg-Li 合金; 轧制; 力学性能; 显微组织

中图分类号: TG146; TG335 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)02-0187-06

Mechanical Properties and Microstructural Evolution of a Superlight Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn Alloy

CAO Furong, XIA Fei

(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: To improve the strength and ductility of Mg-Li alloy, sheets of a novel Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn alloy were produced by casting and rolling. The microstructures and mechanical properties of the alloy were investigated by optical microscope, X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM), microhardness tester and tensile tester. Microhardness tests reveal that the hardness of the cold-rolled sheet reaches the highest value. Tensile tests show that the elongation to failure of 24% and the ultimate tensile strength of 209 MPa were obtained in the cold-rolled alloy. Optical microstructural examination exhibits that hot-rolled microstructures are composed of banded or elongated grains. After annealing at 573 K for 1 h for the cold-rolled sheet, the alloy is in a partially recrystallized state. Oriental distribution function (ODF) maps were used to analyze the textures of duplex phases formed during hot rolling, cold rolling and annealing, we found that more texture components exist in the β -Li phase than those of the α -Mg phase and the texture intensity of the β -Li phase is relatively lower. TEM observations reveal the existence of Al_2Mn phase in the tensile specimen and the existence of $AlLi$ phase in the as-annealed microstructure. XRD analysis further confirms the existence of the $AlLi$ phases. SEM examination of the fracture surface of tensile specimen reveals that its fracture mode is a ductile fracture. Above mentioned results of mechanical properties are consistent with the microstructural evolution.

Key words: magnesium-lithium alloy; rolling; mechanical property; microstructure

1 前 言

Mg-Li 合金是迄今为止无毒金属材料中最轻的合金。由于其极低的密度、高的比刚度和比强度、良好的电磁屏蔽性能和减振性能, 在航天、军事、3C 电子和汽车领

域可望获得应用, 因而引起了研究者的关注^[1]。近年来, 为解决 Mg-Li 合金强度低、耐腐蚀性差等问题, 研究者们在合金化^[2-5]、塑性成形^[6-10]、热处理^[11]、耐腐蚀性^[12]和生物医学^[13]等方面开展了大量的研究。根据 Mg-Li 相图可知^[14], Li 含量在 5.7%~10.3% 范围内, 组织由 α -Mg+ β -Li 双相组成。由于双相 Mg-Li 合金具有良好的综合性能, 所以本文选取 Li 含量(质量分数)为 9%。为了保证 Mg-Li 合金具有一定的强度, 合金中加入 Al 和 Zn, 目的是形成析出相的第二相强化以及 Al 与 Zn 固溶强化。本文选取 Al 与 Zn 含量分别为 2%, 设计了 LAZ922 Mg-Li

收稿日期: 2018-05-07 修回日期: 2018-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51334006)

第一作者: 曹富荣, 男, 1964 年生, 副教授,

Email: cfr-lff@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.02.16

合金。轧制成形由于具有速度快、轧件尺寸可大可小、适合大批量生产的特点,成为塑性成形的重要方法。文献调研发现,除了热变形行为研究报道外^[15],目前没有采用轧制方法(热轧+冷轧)研究 LAZ922 Mg-Li 合金组织和室温力学性能的报道。另外,采用取向分布(oriental distribution function, ODF)函数研究 LAZ922 Mg-Li 合金的组织尚无报道,因此有必要开展此项研究。

本文研究目的有 2 个:① 采用熔铸、均匀化、热轧、冷轧、退火工艺获得新型 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金板材;② 采用光学显微镜、X 射线衍射仪、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和显微硬度计与拉伸试验机研究了合金的显微组织和力学性能。

2 实验

采用电阻炉熔炼和铜模水冷浇注获得新型 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金铸锭。采用 DFHG-6.5 型电热鼓风干燥箱在 573 K 保温 24 h 进行均匀化处理。均匀化处理后的铸锭进行铣面。采用型号为 $\Phi 450$ mm 实验轧机在 573 K 热轧以及冷轧,压下率超过 90%,将板坯轧至 1.8 mm。

轧制后的板材要进行 573 K、1 h 的退火处理。退火后的板材经冲压机冲制后,获得标准尺寸拉伸试样(10 mm × 6 mm × 1.8 mm),试样拉伸方向与轧制方向平行。采用 CMT5105 微机控制电子万能试验机做室温拉伸实验。选用 HV-1000 型显微维氏硬度计,分别对合金的铸态、均匀化态、热轧态、冷轧态、退火态进行显微硬度测试。由于合金中 α -Mg 相和 β -Li 相的硬度不同,故需要分别测试。测试条件为载荷 25 N、加载 20 s,每个状态的试样经多次测试,取平均值作为合金中两相的最终硬度值。

试样经机械研磨、抛光至镜面,采用 Olympus DSX500 光学显微镜(OM)观察组织,铸态和均匀化的组织用 4%硝酸+酒精腐蚀液进行腐蚀;轧制、退火态以及拉伸后的组织则用 10% HCl+酒精溶液腐蚀。采用 X'Pert Pro 多晶 X 射线衍射仪(XRD)用于物相分析和织构测定,并用 X'Pert High Score Plus 软件进行物相鉴别,采用 Lab Tex3.0 定量织构分析软件计算晶粒 ODF。立方晶系的 β -Li 相选择取向空间 $\varphi_2 = 45^\circ$ 截面图,六方晶系的 α -Mg 相选择取向空间 $\varphi_2 = 30^\circ$ 截面图。采用 Tecnai G²20 透射电子显微镜(TEM)研究第二相形貌。采用 SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM)观察拉伸后的断口形貌。

3 结果与分析

3.1 力学性能

3.1.1 显微硬度分析

图 1 所示为 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金在不同状

态下的显微硬度。对比得知各状态下 α -Mg 相的硬度都大于 β -Li 相,两相冷轧态硬度值最大,分别达到 872.2 和 754.6 MPa,因为轧制变形过程中会产生加工硬化,冷轧变形程度最大,所以硬度最高。热处理之后的硬度(均匀化和退火态)都比热处理之前的硬度(铸态和冷轧态)小,这是由于热处理使组织分布均匀,消除了铸造和轧制过程中产生的残余应力和加工硬化,使合金软化。退火后的硬度比热轧态的高,这是因为退火后的合金在空气中放置一段时间发生了自然时效,析出大量硬度较高的第二相,产生时效硬化,导致硬度升高。由 3.2.4 节可以清楚地观察到颗粒状析出相的存在。另外一个原因,退火前的冷轧带状晶粒变形能储备很高且合金冷轧强化,即便冷轧后退火,合金发生静态再结晶软化,退火形成的带状晶粒再结晶织构会使合金的硬度保持在一定水平。

3.1.2 室温力学性能

图 2 为试样室温拉伸后的工程应力-工程应变曲线。由图可知,合金流变应力随着变形程度的增加而增加,

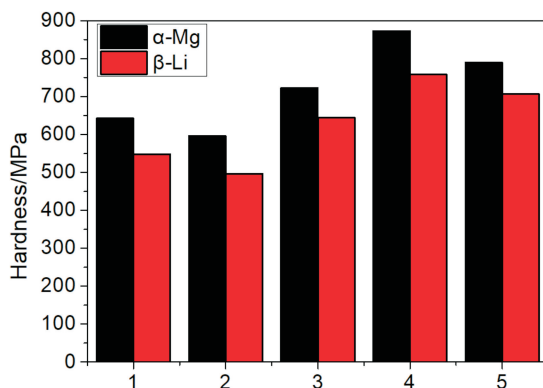


图 1 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金不同状态下 α -Mg 相和 β -Li 相的显微硬度(1-铸态,2-均匀化,3-热轧,4-冷轧,5-退火)

Fig. 1 Microhardnesses of α -Mg phase and β -Li phase in Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn alloy under different conditions (1-as-cast, 2-homogenization, 3-hot rolling, 4-cold rolling, and 5-annealing)

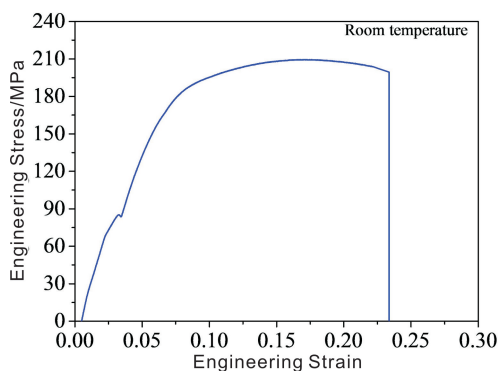


图 2 室温应变速率 10^{-3} s^{-1} 条件下的工程应力-工程应变曲线

Fig. 2 Engineering stress-engineering strain curve of tensile deformation at room temperature with an initial strain rate of 10^{-3} s^{-1}

说明在变形过程中发生了加工硬化，变形程度增加导致加工硬化越严重，从而提高应力。当应变到达峰值后，试样在应力稍有降低后发生断裂。室温延伸率为 24%，抗拉强度为 209 MPa。

3.2 显微组织

3.2.1 光学显微组织分析

图 3 为 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金拉伸变形前各状态下的组织。由于腐蚀条件的差异， β -Li 相会呈现出不同的颜色，但 α -Mg 一直保持着白色。图 3a 为 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金铸态组织，可以观察到合金由双相组成，板条状白色相为 α -Mg 相，黑色相为 β -Li 相， α -Mg 相与 β -Li 相比例约为 60 : 40。 α 相两端呈尖角状。可以看出铸态组织比较粗大，大部分晶粒为板条状，长轴尺寸最大可达 180 μm ，平均 58 μm ；短轴尺寸从几微米到十几微米不等，平均 10 μm 左右。铸态组织不均匀

并且存在枝晶偏析，将会对后续的轧制造成不利影响，有必要进行均匀化处理，防止轧制开裂，以提高成材率。

图 3b 为 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金 573 K 均匀化 24 h 后的显微组织。和铸态组织相比，合金均匀化后的组织变化明显， α 相相对铸态变得粗大，板条状晶粒短轴明显变宽，平均尺寸接近 20 μm ，长轴最大尺寸约 150 μm ，平均 59 μm ， α 相和 β 相比例约为 58 : 42。组织相对铸态更加均匀，晶粒边界开始变得圆滑，两端钝化变成圆头状，枝晶偏析明显减少。此外在 β 相中可以观察到有弥散的颗粒状析出相存在。

图 3c 为 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金热轧组织。由图可知，轧制态是呈带状分布的典型组织，白色的 α 相晶粒破碎并被明显拉长，晶粒细化。被拉长的晶粒最细只有 2 μm 左右，但仍有部分几十微米的粗大晶粒。

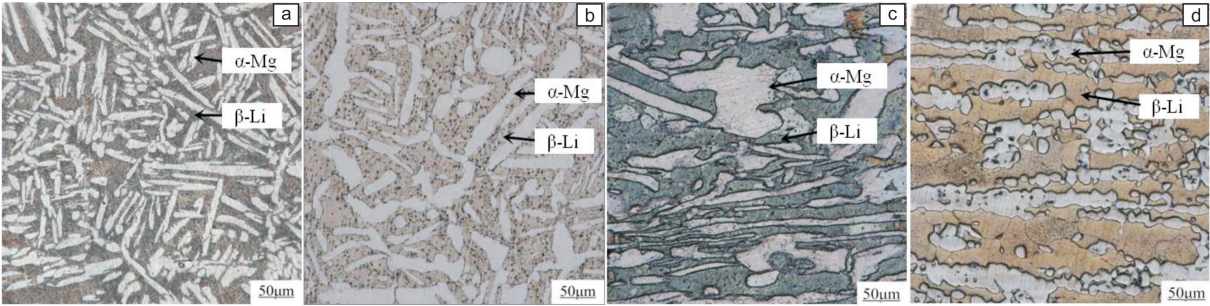


图 3 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金显微组织：(a) 铸态，(b) 均匀化，(c) 热轧，(d) 退火
Fig. 3 Microstructures of Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn alloy: (a) as-cast, (b) homogenized, (c) hot rolled, (d) annealed

图 3d 为 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金退火组织，白色的为 α 相晶粒，淡黄色为 β 相晶粒。经退火处理后，仍能看到明显的带状组织分布，但是被轧制拉长的部分晶粒开始等轴化，说明发生了不完全再结晶。等轴化晶粒平均尺寸在 43 μm 左右，仍处于带状组织的晶粒长轴尺寸平均为 140 μm ，最高可接近 200 μm ，短轴平均为 28 μm ，其中伴随有 10~20 μm 的细小等轴晶，同时也有极少量几微米的晶粒。此外，观察到退火后在 β 相中也

有与均匀化处理时类似的颗粒状析出相存在。总体来看，退火后的组织比较粗大。用 Image-Pro Plus 图像分析软件对退火后的金相图片进行分析得出 α 相与 β 相的比例为 22 : 78。

3.2.2 织构分析

图 4 为合金中 α -Mg 相在热轧、冷轧和退火过程中形成的织构 ODF 图，表 1 所列为各个织构的晶面指数和晶向指数以及织构强度值。由表 1 可知，冷轧和退火态

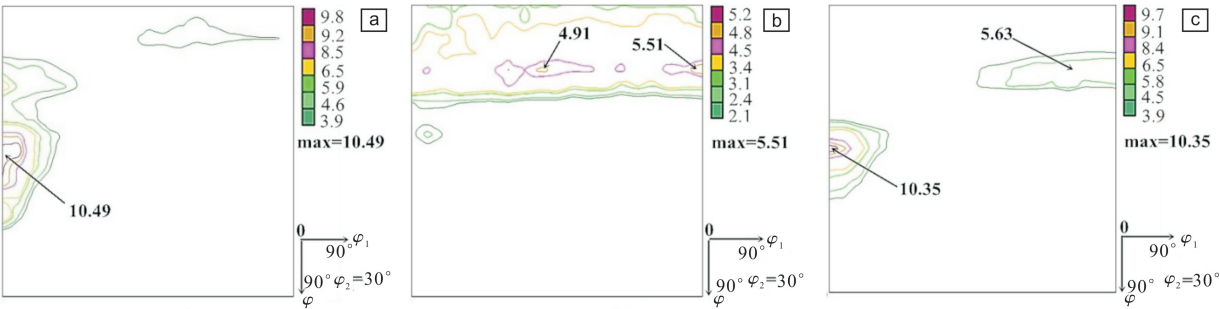


图 4 不同状态时 α -Mg 相中的织构 ODF 图：(a) 热轧，(b) 冷轧，(c) 退火
Fig. 4 ODF sectional maps of α -Mg phase: (a) hot rolling, (b) cold rolling, (c) annealing

存在同一种织构 $\{11\bar{2}9\}(\bar{3}\bar{3}62)$ ，强度分别为 5.51 和 5.63，如图 4b 和 4c 的右边线处，热轧和退火态在几乎相同的位置存在一个较强的织构。由图 4b 可见，冷轧后的织构增加，主要是变形程度的增加导致。可以看到，织构分布比较集中的位于上边线处，说明有柱面织构产生。图 4c 显示退火后的织构分别位于左右边线处，分布较为分散。

图 5 为合金中 β -Li 相在热轧、冷轧和退火过程中形成的织构 ODF 图，表 2 所列为各个织构的晶面指数和晶

向指数以及织构强度值。各织构强度值差别不大，冷轧和退火后的织构分布更加分散。和 HCP 结构的 α -Mg 相比，立方结构的 β -Li 相中形成的织构强度不高，但是产生了更多的织构，说明 β -Li 相更易变形形成择优取向。如图 5b 和 5c，冷轧和退火态存在同一种织构 $\{225\} < 1\bar{1}0 >$ ，但是退火态的织构更强，属于部分再结晶织构。冷轧态尚有强度较低的织构并未列出，形成的织构类型最多，相比热轧和退火态的织构强度较弱。

表 1 α -Mg 相中的织构

Table 1 Textures in α -Mg phase

State	φ_1	φ	φ_2	Crystal direction index				Crystal plane index				Texture intensity
				u	v	t	w	h	k	i	l	
Hot rolling	5°	45°	30°	13	-11	-2	-1	1	1	-2	2	10.49
	90°	20°	30°	-3	-3	6	2	1	1	-2	9	5.51
Cold rolling	40°	20°	30°	2	-5	3	1	1	1	-2	9	4.91
	0°	45°	30°	1	-1	0	0	4	4	-8	13	10.35
Annealing	90°	20°	30°	-3	-3	6	2	1	1	-2	9	5.63

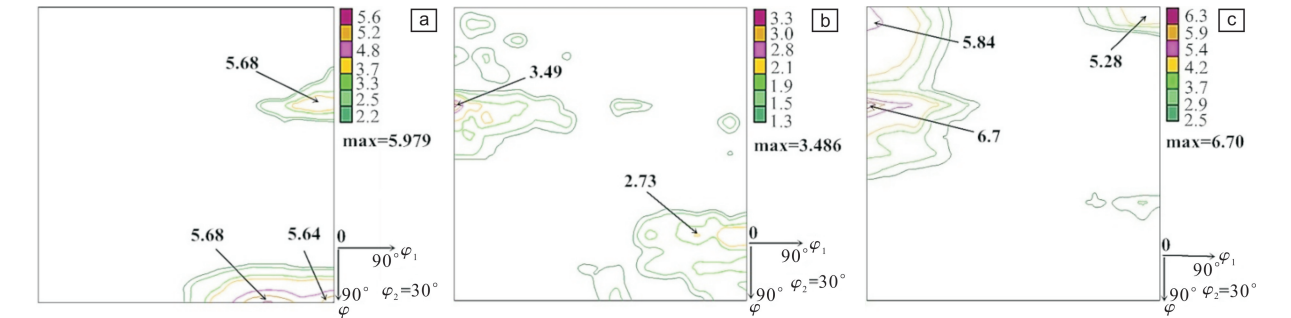


图 5 不同状态时 β -Li 相织构 ODF 图：(a) 热轧，(b) 冷轧，(c) 退火

Fig. 5 ODF sectional maps of β -Li phase: (a) hot rolling, (b) cold rolling, (c) annealing

表 2 β -Li 相中的织构

Table 2 Textures in β -Li phase

State	φ_1	φ	φ_2	Crystal direction index			Crystal plane index			Texture intensity
				u	v	w	h	k	l	
Hot rolling	70°	90°	45°	1	-1	4	1	1	0	5.68
	85°	30°	45°	-2	0	1	1	1	2	4.64
	90°	90°	45°	0	0	1	1	1	0	5.64
Cold rolling	0°	30°	45°	1	-1	0	2	2	5	3.49
	85°	70°	45°	-1	1	0	2	2	3	2.73
Annealing	0°	30°	45°	1	-1	0	2	2	5	6.7
	0°	5°	45°	1	-1	0	1	1	15	5.84
	90°	0°	45°	-1	-1	0	0	0	1	5.28

对比图 4 和图 5、表 1 和表 2，可以看出， α -Mg 相的织构最大强度 (10.49) 明显大于 β -Li 相的织构最大强度 (6.7)，这与图 1 中 α -Mg 相硬度大于 β -Li 相的硬度一致。

3.2.3 室温变形析出相分析

如图 6 所示，在室温应变速率 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下拉伸

后，合金中出现了不规则形状的析出相，根据图 6c 中的 EDS 能谱分析可得该析出相为 Al_2Mn 相。Mn 可能是在铸锭或熔炼中带入的元素，析出相增加了合金的强度。图 6b 中箭头所示黑色物质，可能是产生的杂质相，杂质的存在影响了组织的洁净度，会降低塑性。

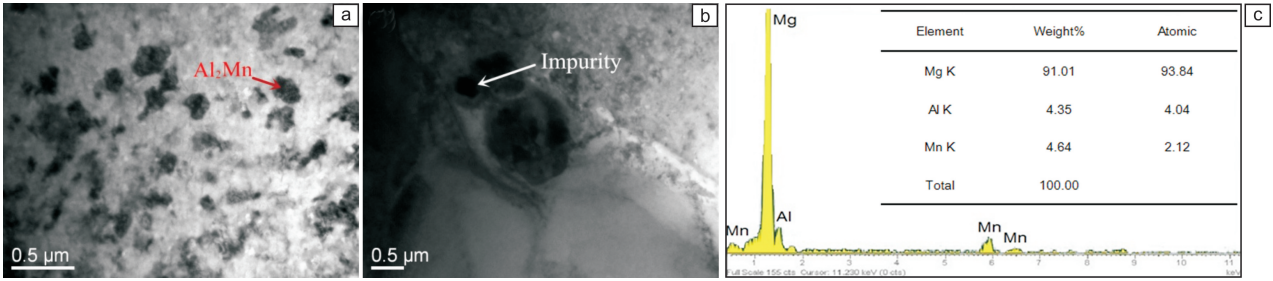


图 6 室温变形析出物的 TEM 照片及能谱分析：(a) 析出相，(b) 杂质，(c) 图 6a 中析出相的能谱分析

Fig. 6 TEM images and EDS analysis of precipitates appeared after tensile test at room temperature: (a) precipitated phase, (b) impurity, (c) EDS analysis of precipitated phase in Fig. 6a

3.2.4 退火态析出相分析

由图 3d 可知，退火态组织中的β-Li 相中弥散分布有黑色颗粒状析出相；图 7a 中的 TEM 照片显示相界处分布的微观形貌呈短棒状，分布具有一定的取向性。图 7b

显示三角晶界处仍然存在该析出相，经 XRD 图谱分析得知该析出相为 AlLi 相(图 7c)。AlLi 相的存在降低了基体中的 Li 含量，在晶界处析出阻碍了晶界滑动，增加了合金的强度。

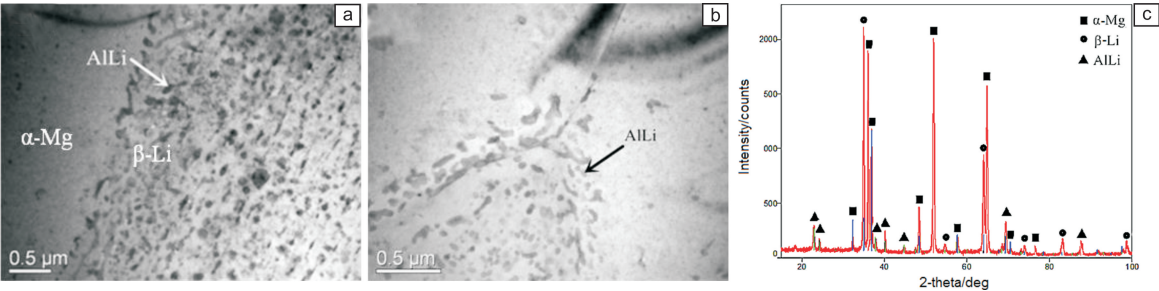


图 7 退火态组织中的析出相的 TEM 照片及 XRD 图谱：(a) 相界附近的析出相，(b) 三角晶界处的析出相，(c) XRD 图谱

Fig. 7 TEM images and EDS analysis of the precipitated phase in annealing structure: (a) located near the phase boundary of α-Mg and β-Li, (b) located at the triangle grain boundary, (c) XRD pattern

3.2.5 断口分析

图 8 为常温拉伸后的断口形貌，可以看出大部分为沿晶断裂，也有少部分是穿晶断裂形成的撕裂棱，韧窝深度很浅。该断口形貌对应 24% 的延伸率，合金断裂方式主要为韧性断裂。

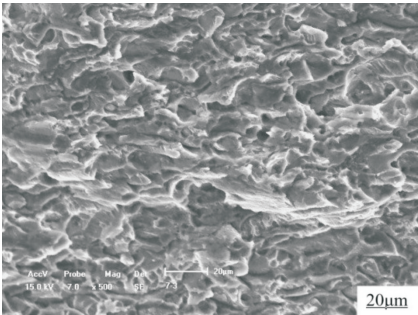


图 8 室温应变速率 10⁻³ s⁻¹ 条件下拉伸试样的断口形貌

4 结 论

(1) 冷轧退火后 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金室温下的延伸率为 24%，抗拉强度 209 MPa。维氏显微硬度测试发现冷轧状态的硬度较高。

(2) 光学显微组织研究确定合金为 α-Mg 相和 β-Li 相组成的双相组织，热轧态组织为带状晶粒组织。573 K 退火 1 h 后，合金并未发生完全再结晶，晶粒粗化。

(3) 采用 ODF 分析了合金中的两相在热轧、冷轧和退火过程中形成的组织，发现 β-Li 相比 α-Mg 相产生了更多的组织分量，但是组织强度相对较低。TEM 观察到室温变形后组织中 Al₂Mn 相以及退火组织中 AlLi 相的存在。XRD 分析退火合金进一步证实了 AlLi 相的存在。SEM 断口分析表明合金的室温断裂形式为韧性断裂。

Fig. 8 Fracture surface of tensile specimen deformed at room temperature with an initial strain rate of 10⁻³ s⁻¹

参考文献 References

- [1] Wu R, Yan Y, Wang G, *et al.* *International Materials Review* [J], 2015, 60: 65–100.
- [2] He J J, Jiang B, Yu X W, *et al.* *Journal of Alloys and Compound* [J], 2017, 698: 771–785.
- [3] Yang Y, Peng X D, Wen H M, *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2013, 44: 1101–1113.
- [4] Zhao J, Zhang J, Liu W C, *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2016, 650: 240–247.
- [5] Shi Q X, Bian L P, Liang W, *et al.* *Journal of Alloys and Compound* [J], 2015, 631: 129–132.
- [6] Fu X S, Yang Y, Hu J W, *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2018, 709: 247–253.
- [7] Zhong F, Wang T Z, Wu R Z, *et al.* *Advanced Engineering Materials* [J], 2017, 19(5): 1600817.
- [8] Liu F C, Tan M J, Liao J, *et al.* *Journal of Materials Science* [J], 2013, 48(24): 8539–8546.
- [9] Kang Z X, Lin K, Zhang J Y. *Materials Science and Technology* [J], 2016, 32: 498–506.
- [10] Yang Y, Peng X D, Wen H M, *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2014, 611: 1–8.
- [11] Li C Q, Xu D K, Wang B J, *et al.* *Scientific Reports* [J], 2017, 7: 40078.
- [12] Li C Q, Xu D K, Chen X B, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2018, 260: 55–64.
- [13] Liu Y, Wu Y H, Bian D, *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2017, 62: 418–433.
- [14] Nayeib-Hashemi A A, Clark J B, Pelton A D. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* [J], 1984, 5: 365–374.
- [15] Cao F R, Xia F, Xue G Q. *Materials and Design* [J], 2016, 92: 44–57.

(编辑 吴 锐)