

钙元素含量对 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 镁合金织构演变和性能的影响

江海涛, 刘鹏, 康强, 董鹏, 张韵

(北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 在镁合金中加入适量钙元素, 具有细化晶粒、提高强度和耐热性能等优点。通过 OM、SEM、EBSD、XRD 等分析手段, 研究了不同钙含量对 Mg-2Al-xCa-0.2Gd ($x=0.2, 0.5, 1.0, 2.0, \%$, 质量分数)合金晶粒尺寸、织构和力学性能的影响。结果表明: 随着钙含量的不断增多, 合金晶粒尺寸不断减小, 强度不断增加。但织构具有不同的演化规律, $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 基面织构组分不断降低, 而包含 $\langle 11\bar{2}3\rangle$ 方向的锥面织构组分呈现出先增加后减小的趋势, 导致合金的延伸率和杯突值先增加后减小。当钙含量为 0.5%时, 合金表现出最强的横向分裂织构特征, 综合力学性能最优, 最大强度为 238 MPa, 最大延伸率为 22%, 杯突值为 4.31 mm。

关键词: 镁合金; 钙; 织构; 力学性能

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3897-06

镁合金具有较高的比强度、比刚度、良好的电磁屏蔽性能和再回收性能等一系列优点, 因此拥有“21 世纪绿色工程材料”的美誉^[1,2]。然而, 镁合金具有密排六方结构、滑移系少、室温塑性变形能力较差等缺点, 其阻碍了镁合金进一步的应用和发展。因此, 国内外镁合金研究者一直致力于镁合金塑性的提高和改善。目前, 镁合金织构优化已逐渐成为镁合金塑性提高的重要方法之一, 常见的方式有微合金化、交叉轧制、等径角挤压等^[3-6]。其中, 微合金化是最简单、有效、可行的方式。

钙是镁合金中常见的合金化元素之一。将适量钙元素加入到镁合金中, 具有细化晶粒、净化熔炼、提高镁合金强度和耐热性能等优点, 但过多的钙元素易造成变形过程中裂纹的产生^[7-9]。目前, 国内外关于钙含量对于镁合金铸态组织性能的研究颇多, 但关于钙含量对镁合金板材轧制退火织构影响的研究很少。因此, 本研究设计了 Mg-2Al-xCa-0.2Gd ($x=0.2, 0.5, 1.0, 2.0, \%$, 质量分数)合金, 研究不同钙含量对热轧退火后镁合金板材晶粒尺寸、织构和力学性能的影响, 旨在为镁合金的工业生产和推广应用提供参考依据。

1 实验

选用镁锭 (纯度 99.99%)、锌锭 (纯度 99.99%)、Mg-0.2Ca 和 Mg-0.3Gd 中间合金作为实验原材料。在

氩气氛围中, 采用真空感应炉冶炼含有不同 Ca 元素含量的 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金, 其化学成分如表 1 所示。熔炼完成后, 将熔融合金浇铸成直径为 120 mm, 高度为 100 mm 的圆柱坯, 经线切割得到尺寸为 120 mm×90 mm×10 mm 的板坯。

板坯在 450 °C 均匀化退火 12 h, 水淬后进行热轧。热轧过程的变形总量为 90%, 轧后板材的厚度为 1 mm。为了防止热轧时出现裂纹, 道次压下量逐渐增大并且稳定在 15%~20%之间。为保证轧制过程温度稳定在 450 °C 左右, 每道次轧制过后, 将板材放在 450 °C 的加热炉中保温 5 min。轧制完成后, 成品板材统一在 350 °C 下退火 1 h。

在成品板材上线切割截取金相试样, 经体积分数为 20%的硝酸甲醇溶液化学抛光后进行侵蚀, 侵蚀剂

表 1 实验用 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 的化学成分

Table 1 Chemical composition of the investigated Mg-2Al-xCa-0.2Gd alloys (wt%)

Alloy	Al	Ca	Gd	Mg
Mg-2Al-0.2Ca-0.2Gd	1.46	0.18	0.22	Bal.
Mg-2Al-0.5Ca-0.2Gd	1.43	0.45	0.19	Bal.
Mg-2Al-1.0Ca-0.2Gd	1.42	0.92	0.19	Bal.
Mg-2Al-2.0Ca-0.2Gd	1.41	2.04	0.21	Bal.

收稿日期: 2016-12-30

基金项目: 中央高校基本业务费 (FRF-IC-15-002)

作者简介: 江海涛, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 北京科技大学, 北京 100083, 电话: 010-62332598-6781, E-mail: jianght@ustb.edu.cn

为 5 g 苦味酸、5 mL 醋酸、100 mL 无水乙醇及 10 mL 蒸馏水所配制的溶液。随后使用 Carl Zeiss 光学显微镜观察显微组织。在 D8 Advance 型号的 X 射线衍射仪上,对试样中心层 (0002)极图进行测定。测试参数: Cu 靶, 加速电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA。电子背散射衍射 (EBSD) 实验在 ZEISS SUPRA 55 型热场发射扫描电镜上进行。电解抛光液为商用 AC II 溶液, 电压 15 V, 电流 0.4 A, 抛光时间 60 s, 并通过 HKL 软件分析微观取向特征。沿板材轧制方向(RD)、与轧向成 45°方向和横向(TD)分别取标距为 25 mm 的拉伸试样, 在 MTS810 万能试验机上进行拉伸实验, 测量室温力学性能。室温埃里克森实验在 Zwick/Roell BUP 600 板料成形试验机上进行。

2 结果及讨论

2.1 显微组织

经 450 °C 热轧、350 °C 退火 1 h 后的 Mg-2Al-xCa-

0.2Gd 合金的显微组织以及取向差如图 1 所示。可以看出, 当钙含量小于 0.5% 时, 合金的晶粒尺寸变化不大, 其中 Mg-2Al-0.2Ca-0.2Gd 合金和 Mg-2Al-0.5Ca-0.2Gd 合金的平均晶粒尺寸分别为 24 和 18 μm。但是, 当钙含量进一步增加到 1.0% 和 2.0% 时, 晶粒得到了明显的细化, Mg-2Al-1.0Ca-0.2Gd 合金和 Mg-2Al-2.0Ca-0.2Gd 合金的平均晶粒尺寸分别为 8 和 4 μm。

图 1e、1f、1g、1h 分别为 4 种合金 EBSD 数据统计下得到的相邻晶粒之间的取向差统计图。一方面, 无论钙元素含量是多少, 大部分相邻晶粒之间的最大取向差在 30°~50° 范围之间; 另一方面, 随着钙元素含量的逐步增多, 大角度取向差比例逐步提高, 其中 Mg-2Al-2.0Ca-0.2Gd 合金相邻晶粒 30° 以上取向差分布趋于平均。显然, 在本实验合金体系和工艺条件下, 加入钙元素越多, 相邻晶粒的大角度取向差越容易形成, 也就是说产生非基面织构组分的概率就越大。

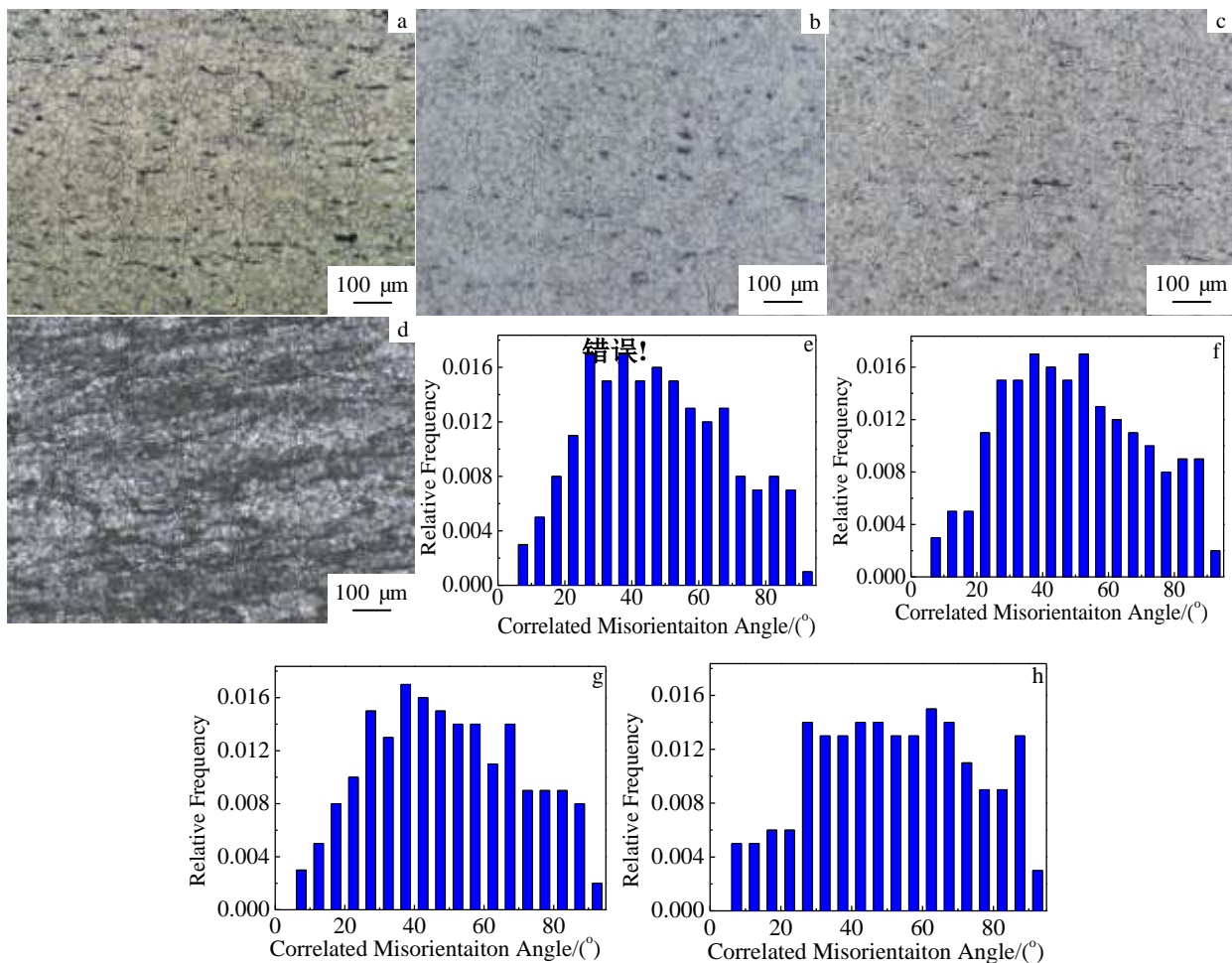


图 1 不同钙含量下 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金显微组织和晶粒取向差

Fig.1 Microstructures (a~d) and misorientation (e~h) of Mg-2Al-xCa-0.2Gd alloy with different Ca contents: (a, e) 0.2%, (b, f) 0.5%, (c, g) 1.0%, and (d, h) 2.0%

图 2 为经 450 °C 热轧、350 °C 退火 1 h 后的 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金的(0002)基面极图。从图 2 中可以看出, 4 种合金基面织构的最大强度均不高, 并且随着钙元素含量的增多, 4 种合金的基面织构最大强度呈现出逐步降低的特点。此外, Mg-2Al-0.2Ca-0.2Gd 合金和 Mg-2Al-0.5Ca-0.2Gd 合金的(0002)基面极图呈现出横向分裂织构特征, 最大织构强度沿横向分裂 15° 左右, 而钙元素含量相比较多的 Mg-2Al-1.0Ca-0.2Gd 合金和 Mg-2Al-2.0Ca-0.2Gd 合金却呈现出类似带状织构特征。这说明在相同的热轧、退火工艺条件下, 不同钙元素含量导致了织构特征的不同。少量钙元素的加入(例如 0.2%到 0.5%), 有利于形成横向分裂织构; 钙元素含量较多时(例如 1.0%到 2.0%), 则易于形成带状织构特征。

图 3 为经 450 °C 热轧、350 °C 退火 1 h 后的 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金的主要织构组分百分数统计图。从图 3 可以看出, 4 种合金中的织构组分主要分为 4 大类: {0001}<11 $\bar{2}$ 0>基面织构、{10 $\bar{1}$ 0}<11 $\bar{2}$ 0>柱面织构、{10 $\bar{1}$ 1}<11 $\bar{2}$ 0>锥面织构、包含<11 $\bar{2}$ 3>方向的锥面织构。显然, 非基面织构组分所占的比例比

基面织构组分大很多。众所周知, 镁合金具有密排六方结构, 主要滑移系为基面滑移, 但基面滑移的独立滑移系仅为 2 个, 因此其塑性相对较差。为了提高其塑性, 现有研究^[10-12]的主要思路除了细化晶粒以外, 主要是改善织构类型。对于 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金, 除基面织构组分以外, 合金中大量柱面织构组分和锥面织构组分被激活, 尤其是包含<11 $\bar{2}$ 3>方向的锥面织构组分, 这必将使得合金塑性得到大幅度改善。因为 {0001}<11 $\bar{2}$ 0>基面织构、I 型柱面织构和少量锥面织构, 比如 {10 $\bar{1}$ 1}<11 $\bar{2}$ 0>, 均属于<a>型滑移所致; 而包含 <11 $\bar{2}$ 3> 方向的锥面织构, 比如: {11 $\bar{2}$ 2}<11 $\bar{2}$ 3>、{10 $\bar{1}$ 1}<11 $\bar{2}$ 3>、{11 $\bar{2}$ 1}<11 $\bar{2}$ 3>、{10 $\bar{1}$ 2}<11 $\bar{2}$ 3>等, 均属于<c+a>型滑移所致, 其独立滑移系数均为 5 个, 塑性变形能力必然会得到改善。

综合分析图 1 和图 3 可知, 钙元素的增多使得相邻晶粒之间的取向差在大角度范围趋于平均, 4 种合金的基面织构逐步弱化, 而非基面织构组分得到强化。说明相同工艺下, 钙元素含量对 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 系合金织构组分的改善具有重要意义。Kim 等^[13]研究了 Mg-Zn-Ca 合金中 Ca 元素含量变化对合金组织演化的

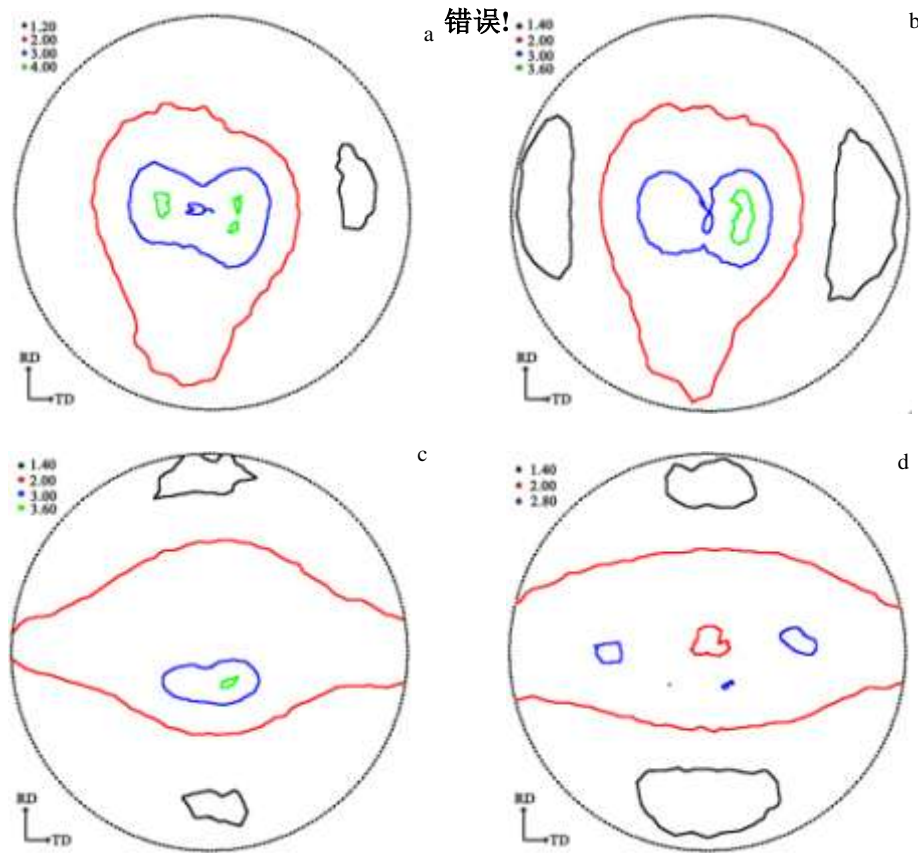


图 2 不同钙含量的 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金 (0002) 基面极图

Fig.2 (0002) pole figures of Mg-2Al-xCa-0.2Gd alloys with different Ca contents: (a) 0.2%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, and (d) 2.0%

影响，发现钙元素含量的改变主要影响变形孪晶的模式，进而影响退火织构组分的构成。在钙元素含量较低时，双孪晶占据主导地位导致退火过程非基面织构组分形成；当钙元素含量较高时，拉伸孪晶占据主导地位导致退火过程非基面织构组分形成。此外， $\langle c+a \rangle$ 型锥面滑移、 $\langle a \rangle$ 型柱面滑移和 $\langle c \rangle$ 型柱面滑移也是含钙镁合金中织构改善的一个重要原因。显然，本实验中随着钙元素含量的增多，基面织构组分不断降低，包含 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向的锥面织构组分随着钙元素含量的增加，先增大到减小，说明 $\langle c+a \rangle$ 型锥面滑移在 0.5% 钙元素含量时起到的作用相对最大。

2.2 拉伸性能

经 450 °C 热轧、350 °C 退火 1 h 后的 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金的力学性能如表 2 所示。显然，随着钙含量的不断增多，Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金的抗拉强度和屈服强度不断增大，延伸率呈现出先增大后减小的趋势。其中，Mg-2Al-2.0Ca-0.2Gd 合金沿横向的抗拉强度最大，其值为 256 MPa；沿轧向的屈服强度最大，其值为 203 MPa。而 Mg-2Al-0.5Ca-0.2Gd 合金的塑性最好，沿横向的延伸率最大，其值为 22%。另一方面，4 种合金沿横向、45°方向和轧向的强度指标和延伸率均差异不大，这主要是由于非基面织构大量被激活导致的。因为对于密排六方结构的镁合金而言，在变形过程中，基面织构组分只能协调沿 $\langle a \rangle$ 方向的变形，而锥面滑移还可以协调 $\langle c \rangle$ 方向的变形，使得合金塑性提高，同时也降低了镁合金的各向异性^[14-16]。

2.3 杯突值

经 450 °C 热轧、350 °C 退火 1 h 后的 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金的杯突试验结果如图 4 所示。可以看出，4 种合金随着杯突高度的不断增加，其对应的冲杯力也不断增加，且杯突值和冲杯力呈现出近似线性的关系。根据杯突试验变形特点可知，这是一个拉拉胀形的过

程，随着胀形的不断加大，镁合金应力集中现象越来越严重，最终导致材料失效。从图 4 中 4 种合金的曲线失效点来看，随着钙元素含量的不断增多，合金的杯突值表现出先增加后减小的趋势，其中 Mg-2Al-0.5Ca-0.2Gd 合金的杯突值最大，胀形失效点出现最晚，其杯突值为 4.31 mm。另一方面，过量地加入钙元素（大于 0.5%），反而使得合金的杯突值下降，胀形过程提前失效，其中 Mg-2Al-2.0Ca-0.2Gd 合金的胀形失效点最先出现，其杯突值仅为 3.05 mm。

有研究表明^[17,18]，当少量钙元素加入到镁合金中，钙元素主要以固溶形式存在于 β 相 (Mg₁₇Al₁₂) 中；当钙元素含量较大时，钙元素主要以含钙相的析出物形式存在，且可以起到细化晶粒的作用。结合图 1 微观组织分析可知，随着钙含量的不断增多，晶粒尺寸不断减小，但图 4 杯突值却并未随着晶粒的不断细化而得到提高，说明除了晶粒尺寸因素以外还存在其他更加重要的影响因素。对于本实验所研究的 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金，影响杯突值的主要因素是织

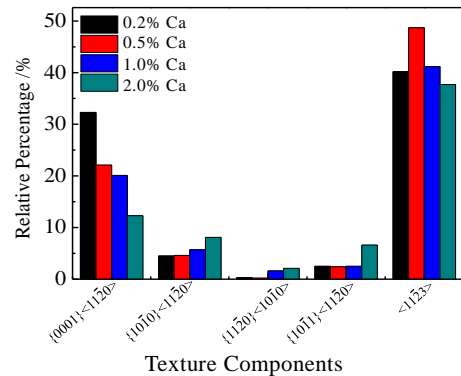


图 3 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 主要织构组分统计图
Fig.3 Main texture components statistical chart of Mg-2Al-xCa-0.2Gd alloys

表 2 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Mg-2Al-xCa-0.2Gd alloys

Alloy	Direction	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%
Mg-2Al-0.2Ca-0.2Gd	TD	221	152	17
	45 °	227	147	17
	RD	230	153	19
Mg-2Al-0.5Ca-0.2Gd	TD	234	163	18
	RD	238	155	22
Mg-2Al-1.0Ca-0.2Gd	TD	245	170	12
	RD	254	193	12
Mg-2Al-2.0Ca-0.2Gd	TD	256	194	10
	RD	249	203	11

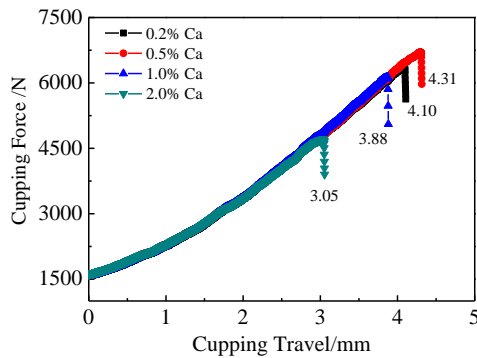


图4 钙含量对 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 杯突值的影响

Fig.4 Influence of Ca content on Erichsen value of Mg-2Al-xCa-0.2Gd alloys

构组分和形态。当加入适量钙元素(0.5%)时,合金易形成横向分裂织构特征,基面织构得到弱化,而锥面织构得到强化,最终表现出加工软化效果,使得 Mg-2Al-0.5Ca-0.2Gd 合金的胀形失效点出现得最晚,杯突值最高。

3 结论

1) 随着钙元素含量的不断增多, Mg-2Al-xCa-0.2Gd ($x=0.2, 0.5, 1.0, 2.0, \%$, 质量分数) 4种合金的晶粒尺寸逐渐细化,晶粒尺寸分别为 24、18、8 和 4 μm ; Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金的 $\{0001\} <11\bar{2}0>$ 织构组分不断降低,而包含 $<11\bar{2}3>$ 方向的锥面织构组分呈现出先增加后减小的趋势。

2) 对于 Mg-2Al-xCa-0.2Gd 合金,随着钙元素含量的增多强度不断增大,延伸率和杯突值呈现出先增加后减小的特点。其中,合金强度不断增大的主要原因是钙元素细化晶粒所致;延伸率和杯突值先增加后减小的主要原因是锥面织构组分增加导致的横向分裂织构演变特征所致。

参考文献 References

[1] Yoo M H. *Metallurgical Transaction A*[J], 1981, 12(3): 409
 [2] Mathis K, Nyilas K, Axt A *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52(10): 2889

[3] Qian Ma, Das A. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(5): 881
 [4] Kim W J, Hong S I, Kim Y S *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51(11): 3293
 [5] Chen Zhenhua(陈振华), Xia Weijun(夏伟军), Cheng Yongqi(程永奇) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(1): 1
 [6] Guo F, Zhang D F, Yang X S *et al. Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(1): 14
 [7] Lee J Y, Yun Y S, Suh B C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 589: 240
 [8] Zhang Daidong(张代东), Yu Xuehua(于学花), Liang Xiaojie(梁晓婕) *et al. Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2011, 30(1): 18
 [9] Liang S M, Zhang H W, Xia M X *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(7): 1205
 [10] Ding Wenjiang(丁文江), Jin Li(靳丽), Wu Wenxiang(吴文祥) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2371
 [11] Hu Shuiping(胡水平), Wang Zhe(王哲). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(9): 2424
 [12] Liu Peng(刘鹏), Jiang Haitao(江海涛), Duan Xiaoge(段晓鸽) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2014(12): 1
 [13] Kim D W, Suh B C, Shim M S *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44(7): 2950
 [14] Chino Y, Sassa K, Mabuchi M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 513-514: 394
 [15] Borkar H, Gauvin R, Pegguleryuz M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 555: 219
 [16] Liu Xiao(刘筱), Lou Yan(娄燕), Li Luoxing(李落星) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(8): 2141
 [17] Li Xiaofeng(李肖丰), Li Quan'an(李全安), Chen Jun(陈君) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1466
 [18] Wang Zhongjun(王忠军), Xu Yang(徐阳), Zhu Jing(朱晶) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2012, 32(6): 500

Influence of Calcium Content on the Texture Evolution and Mechanical Properties of Mg-2Al-xCa-0.2Gd Magnesium Alloys

Jiang Haitao, Liu Peng, Kang Qiang, Dong Peng, Zhang Yun
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The addition of proper amount of calcium to magnesium alloys can refine grain size and enhance strength and heat-resistance. The influence of different contents of calcium on the grain size, texture and mechanical properties of Mg-2Al-xCa-0.2Gd ($x=0.2, 0.5, 1.0, 2.0$, wt%) were investigated through OM, SEM, EBSD and XRD techniques. The results show that with the increase of the Ca content the grain size gradually decreases which leads to the improvement of strength. However, the texture evolution has different characterization such as the decrease of $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ texture, the first increase and then decrease of the pyramidal texture components containing the $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ direction, which results in the corresponding change of elongation and Erichsen value. The magnesium alloy with 0.5% calcium content exhibits bimodal texture characterization and shows the best mechanical properties with the maximal tensile strength of 238 MPa, the total elongation of 22% and the Erichsen value of 4.31 mm.

Key words: magnesium alloys; calcium; texture; mechanical properties

Corresponding author: Jiang Haitao, Ph. D., Associate Professor, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332598-6781, E-mail: jianght@ustb.edu.cn