

# 挤压铸造压力对半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金组织及力学性能的影响

余亮<sup>1</sup>, 吴树森<sup>2</sup>, 杨雄<sup>2</sup>, 汪学阳<sup>1</sup>, 吕书林<sup>2</sup>

(1. 广东鸿图科技股份有限公司, 广东肇庆 526108, 2. 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 采用超声振动制备 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金半固态浆料, 随后将浆料直接挤压铸造成形, 研究了挤压压力对合金组织和性能的影响。结果表明, 挤压铸造能显著细化半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金中的初生 $\alpha$ -Mg相和长周期堆垛有序(LPSO)结构。挤压铸造压力能提高Y和Ni元素在镁基体中的固溶度, 促使 $Mg_2Ni$ 颗粒在LPSO结构中析出。随着挤压铸造压力的升高, 合金的晶粒尺寸降低, 强度不断提高, 100 MPa时合金具有最佳的综合性能, 其抗拉强度、屈服强度以及伸长率分别为240 MPa、113 MPa和13.12%, 与未施加压力的合金相比, 分别提高了7.6%、19.56%和12.7%。

**关键词:** 镁合金; LPSO结构; 挤压压力; 半固态; 组织

## 作者简介:

余亮(1971-), 男, 大专, 产品开发总监, 主要研究方向为合金材料及压力铸造。Email: yuliang@ght-china.com

## 通讯作者:

吕书林, 男, 副教授, 博士, 硕士生导师。电话: 027-87556262, Email: shulin317@hust.edu.cn

中图分类号: TG249.2<sup>+</sup>6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)06-0607-06

## 基金项目:

国家自然科学基金项目(51505165)。

## 收稿日期:

2019-04-22 收到初稿,

2019-05-05 收到修订稿。

镁合金因比强度高、电磁屏蔽能力强、减震性和阻尼性能好、铸造和切削性能优良等一系列优点, 在汽车、国防军工、航空航天、电子等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。然而, 镁合金的绝对强度偏低、室温塑变形加工能力差, 严重影响其大规模应用。因此, 开发高性能镁合金及其成形加工技术是最近20年镁合金研究的重要课题<sup>[2]</sup>。

稀土合金化是获得高性能镁合金的重要途径, 在Mg-RE (RE=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)合金中引入一定量的Zn、Cu或Ni等元素, 可形成一种新颖的长周期堆垛有序结构(Long period stacking ordered structure, LPSO结构), 能显著提升镁合金的力学性能。国内外研究者通常采用快速凝固/粉末冶金法<sup>[3-4]</sup>、熔体甩带法<sup>[5-6]</sup>和铸造法<sup>[7-9]</sup>来制备含有LPSO结构的镁合金, 其中, 铸造法以工艺简单、成本低廉、易于制造大部件等优点而更易于推广应用。但是常规铸造方法制备的合金组织粗大, LPSO结构常以厚大的立体网状形态偏聚在晶界, 其强化作用未能充分发挥。因此, 有必要开发新的材料制备和加工工艺来细化LPSO结构并使其在镁基体中均匀分布以进一步提高镁合金的性能。半固态成形作为一种新的材料制备及加工技术, 能有效地细化合金组织并提高合金的综合性能<sup>[10-12]</sup>。

本文以含有LPSO结构的 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金为研究对象, 采用超声振动制备镁合金半固态浆料, 随后将浆料直接挤压铸造成形, 研究挤压压力对合金组织和力学性能的影响。

## 1 试验材料与方法

本试验以纯Mg(99.95 wt.%)、纯Ni(99.9 wt.%)和Mg-30 Y(wt.%)中间合金作为制备 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金的原料。熔炼前, 先对原料表面进行打磨, 去除氧化皮, 然后按照设计的合金成分进行称重配比。先将纯Mg预热至200℃, 然后放入并式电阻炉内的低碳钢坩埚中升温熔化, 同时通入0.1 vol.% SF<sub>6</sub>和99.9 vol.% N<sub>2</sub>的混合

气体来保护熔体。待纯Mg完全熔化后,将熔体升温至750℃,加入纯Ni屑和Mg-30Y中间合金,保温至完全熔化。去除熔体表面的氧化夹渣,向熔体中通入高纯Ar精炼,持续10 min。随后将熔体降至730℃并保温。用浇杯舀取200 mL熔体置于保温炉中进行超声处理,当熔体温度降至630℃(液相线温度为637℃)时停止超声,将制备出的半固态浆料浇入模具中挤压铸造成形为 $\Phi 30\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的试样。超声振动的功率为1 200 W,频率为20 kHz,振动时间为50~60 s;挤压铸造模具的预热温度为200℃,挤压铸造压力分别为50 MPa、100 MPa、200 MPa和400 MPa,作为对比,无压力下凝固的试样在同一模具中冷却获得。

从铸件上切取小块镁合金制作金相试样,经打磨抛光腐蚀后用蔡司DMM490型光学显微镜、Nova SEM450扫描电镜观察合金的微观组织并进行EDS成分分析。利用课题组自主开发的Solid VF分析软件对合金的显微组织图进行定量分析,统计镁合金中 $\alpha$ -Mg晶粒的平均晶粒尺寸(AGS)<sup>[11]</sup>。利用XRD衍射分析仪分析合金的相组成;利用岛津AGIC-10kN材料性能试验机测试合金的拉伸性能。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 挤压铸造压力对半固态 $\text{Mg}_{98.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Y}_{1.0}$ 合金微观组织的影响

图1所示为不同挤压铸造压力下凝固的 $\text{Mg}_{98.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Y}_{1.0}$ 合金的XRD分析结果。可以看出,合金主要由 $\alpha$ -Mg、LPSO结构和 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 相组成。随着挤压铸造压力的增大,合金中 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 相的特征衍射峰强度逐渐变大(图1b为该特征衍射峰的放大图),说明压力会促进合金中 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 相的形成。

图2所示为超声振动制备的 $\text{Mg}_{98.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Y}_{1.0}$ 合金半固态浆料在无压力下凝固的微观组织。由图2a可见,组织中存在两种尺寸差异明显的晶粒,其中一种晶粒尺寸较大,呈花瓣状;另一种晶粒尺寸较小,为典型的枝晶。这两种晶粒均为 $\alpha$ -Mg晶粒,为便于后文描述,将这种尺寸较大的晶粒称作 $\alpha_1$ -Mg,尺寸较小的晶粒称作 $\alpha_2$ -Mg。 $\alpha_1$ -Mg晶粒是在超声制浆过程中形核并逐渐长大,浆料浇入模具后, $\alpha_1$ -Mg晶粒继续生长直至浆料完全凝固,由于生长时间较长,因而晶粒尺寸较大。 $\alpha_2$ -Mg晶粒则是在超声制浆后期以及浇注过程中由浆料中剩余的液相形核,然后在模具型腔中生长而成的晶粒,由于生长时间短,因此晶粒尺寸较小<sup>[10-11]</sup>。图2b箭头所指的亮灰色网状结构为晶界处析出的第二相,其EDS分析结果为Mg-2.54 at.%Ni-3.96 at.%,结合图1的XRD分析以及Zhu等人的研究结果<sup>[13]</sup>,可以确定该相为LPSO结构。

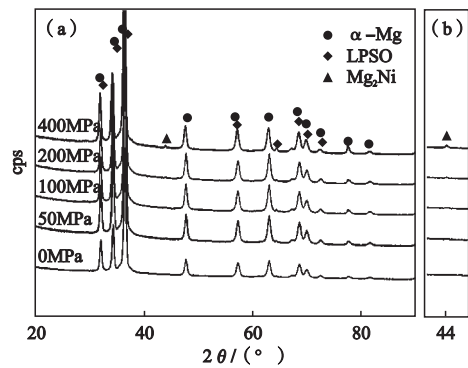
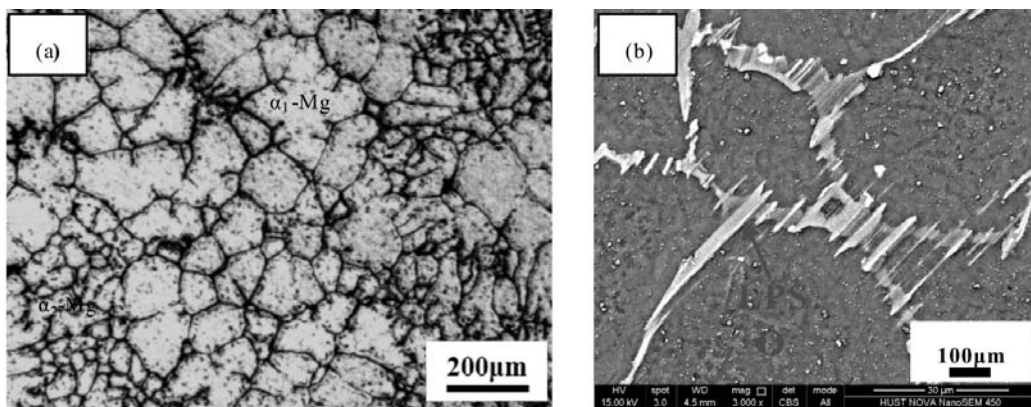


图1 不同挤压铸造压力下凝固的半固态 $\text{Mg}_{98.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Y}_{1.0}$ 合金的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of semisolid  $\text{Mg}_{98.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Y}_{1.0}$  alloy solidified under different squeeze pressures



(a) 金相图

(b) SEM图

图2 无压力下凝固的半固态 $\text{Mg}_{98.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Y}_{1.0}$ 合金组织

Fig. 2 Microstructure of semisolid  $\text{Mg}_{98.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Y}_{1.0}$  alloy solidified without squeeze pressure

图3所示为超声振动制备的 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金半固态浆料在不同的挤压铸造压力下凝固的显微组织，与图2a比较可以看出，施加压力不仅可以显著细化 $\alpha_1$ -Mg和 $\alpha_2$ -Mg晶粒（特别是 $\alpha_2$ -Mg），而且还使 $\alpha_1$ -Mg晶粒变得更为圆整。图4所示为挤压铸造压力对半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金的 $\alpha_1$ -Mg晶粒尺寸的影响规律。可以看出， $\alpha_1$ -Mg晶粒尺寸随着压力的升高而降低。当挤压压力从0增加到100 MPa时，AGS减小了25.4%；当压力从100 MPa增加到400 MPa时，晶粒尺寸的下降程度减小，AGS仅减小了8.7%。在凝固过程中施加压力，使合金熔体与模具贴合更加紧密，促进熔体与模具之间的热交换，从而增大熔体的冷却速度<sup>[14]</sup>。同时，压力引起熔体过冷度增大，促使剩余液相中进一步大量形核，这些晶核在快冷作用下形成尺寸细小的 $\alpha_2$ -Mg晶粒。大量 $\alpha_2$ -Mg晶粒的同时生长消耗了浆料中的液相，从而抑制了 $\alpha_1$ -Mg晶粒的进一步长大，并维持了其制浆时的球状形态。因此，挤压铸

造能够有效细化合金中的 $\alpha_1$ -Mg和 $\alpha_2$ -Mg晶粒。

图5所示为超声振动制备的 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金半固态浆料在不同挤压铸造压力下凝固组织的SEM图，与图2b比较可以看出，晶界处的网状结构明显细化，且随着压力的增大，这些网状结构逐渐被打断。表1是图5中箭头所指区域的EDS分析结果，其中A、C、E、G为晶界处的亮灰色网状结构区域，B、D、F、H为 $\alpha_2$ -Mg晶粒内部区域，I为网状结构上的亮白色颗粒区域。根据表1的结果，可以确定A、C、E、G所指的网状结构均为LPSO结构。随着压力的增大，LPSO结构上的亮白色相的数量逐渐增多，当压力达到400 MPa时，亮白色相尺寸明显变大（如图5d箭头I处），其EDS分析结果为Mg-2.75 at.%Ni-0.93 at.%Y，Ni元素含量较高。结合图1的XRD分析结果，可以确定这些亮白色相是 $Mg_2Ni$ 相，EDS结果中检测到的Y元素，可能是因为检测用的电子束直径大于该相的尺寸，从而将周围的Y纳入检测结果中。

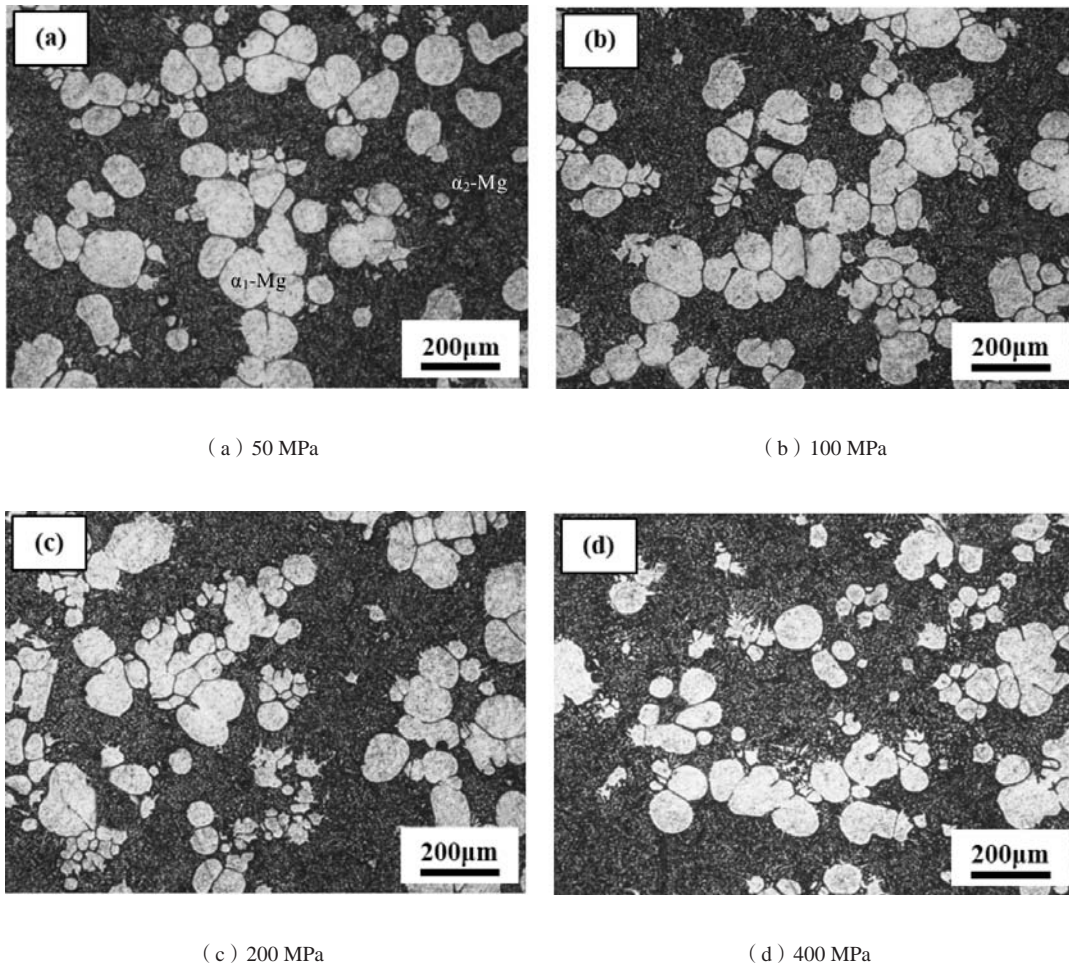


图3 不同挤压铸造压力下凝固的半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金相组织

Fig. 3 Microstructures of squeeze cast  $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$  alloy under different pressures

从表1也可以看出,  $\alpha_2$ -Mg晶粒内Ni和Y的含量随着挤压压力的增大而增大, 其中Y含量的增幅大于Ni。这主要是因为对凝固过程中的合金施加压力, 会改变溶质元素在固溶液中的溶解度, 并导致合金的相图发生变化<sup>[15]</sup>。显然, 本研究对 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金半固态浆料施加压力, 增大了剩余液相中Ni元素在 $\alpha$ -Mg基体中的固溶度, 而Y元素固溶度的增幅更大, 因此在晶粒生长过程中由 $\alpha$ -Mg固溶液排出的Ni元素比Y元素更多, 引起Ni元素过量。在凝固后期, Ni元素和Y元素按照一定的原子比与Mg元素一起形成LPSO结构, 而过量的Ni元素最终与Mg元素一起形成 $Mg_2Ni$ 相<sup>[16]</sup>, 并分布在LPSO结构的内部, 如图6所示。

## 2.2 挤压铸造压力对半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金力学性能的影响

图7所示为挤压铸造压力对半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金力学性能的影响规律。可以看出, 合金的屈服强度和抗拉强度均随着压力的增大而增大, 但是当压力超过100 MPa后, 强度的提升不再明显, 这一规律与图4的 $\alpha_1$ -Mg晶粒尺寸的变化规律一致。 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金的力学性能取决于其微观组织, 压力下凝固时,

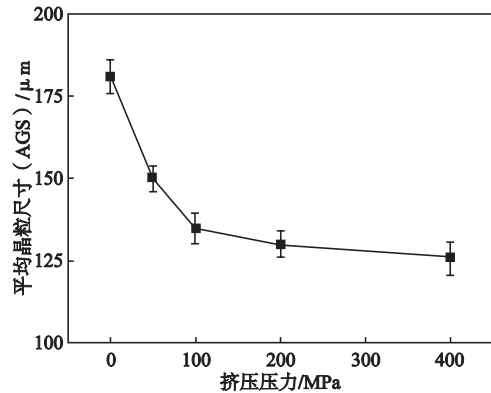


图4 挤压铸造压力对半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金中 $\alpha_1$ -Mg晶粒尺寸的影响

Fig. 4 Influence of squeeze pressure on grain size of  $\alpha_1$ -Mg in semisolid  $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$  alloy

$\alpha_1$ -Mg晶粒的尺寸明显减小, 并且晶粒尺寸极小的 $\alpha_2$ -Mg是合金基体的主要构成部分。根据Hall-Petch公式, 合金强度与晶粒尺寸成反比。因此, 压力引起的晶粒细化能使合金强度显著提高。除了细晶强化作用外, 挤压铸造压力促进LPSO结构的细化及均匀分布也是合金力学性能提升的重要原因。

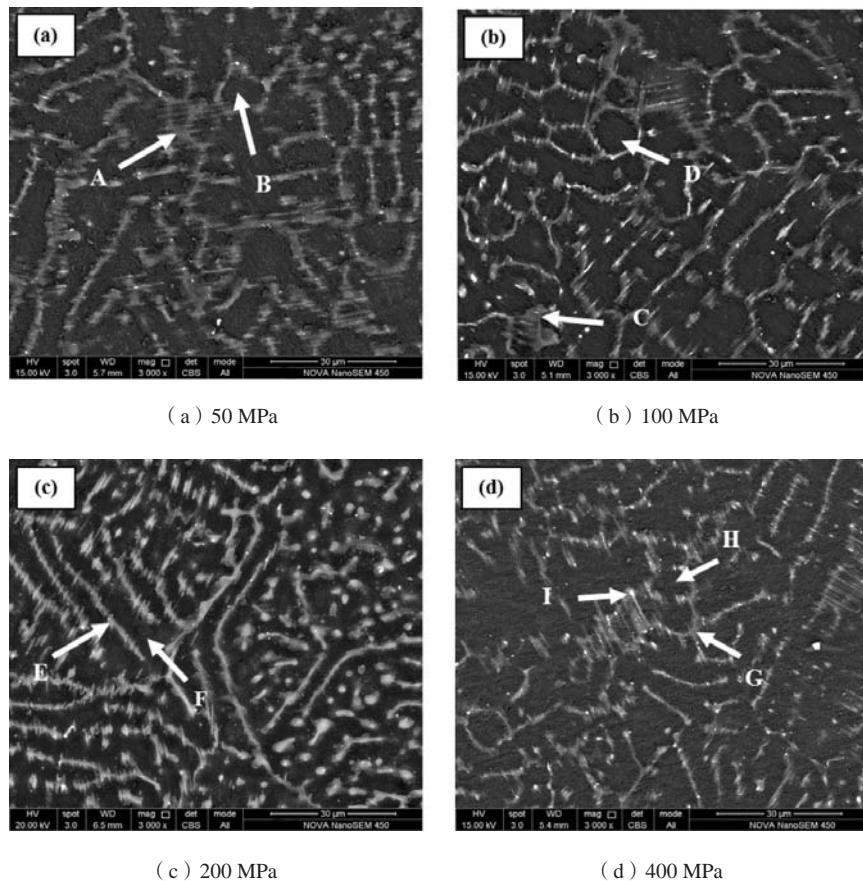


图5 不同挤压铸造压力下凝固的半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金组织的SEM图

Fig. 5 SEM images of squeeze cast  $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$  alloy under different pressures

表1 图5中箭头所指区域的EDS分析结果  
Table 1 EDS results of the areas indicated by arrows in Fig.5

EDS分析 区域	成分 (at.%)		
	Mg	Ni	Y
A	94.99	1.98	3.03
B	99.37	0.22	0.41
C	95.78	1.62	2.60
D	98.81	0.31	0.88
E	96.91	1.14	1.95
F	98.76	0.35	0.89
G	96.49	1.34	2.17
H	98.60	0.34	1.06
I	96.32	2.75	0.93

从图7还可以看出,合金的伸长率先随压力的增大而增大,但当压力达到400 MPa时反而略有降低,这主要是由于 $Mg_2Ni$ 相的大量析出导致的,如图6所示。LPSO结构不仅具有较高的强度,而且还具有良好的变形能力,能显著提升镁合金的塑性<sup>[17]</sup>。然而,一些尺寸较大的 $Mg_2Ni$ 相分布于LPSO结构上,势必破坏LPSO结构的完整性,削弱LPSO结构的变形能力,因而导致合金的伸长率下降。因此,综合考虑挤压铸造压力对晶粒的细化作用以及 $Mg_2Ni$ 相对LPSO结构的破坏作用,最佳的挤压铸造压力应为100 MPa,此时合金力学性能最优,其抗拉强度、屈服强度以及伸长率分别为240 MPa、113 MPa和13.12%,与未挤压的合金相比,分别提高了7.6%、19.56%和12.7%。

### 3 结论

(1) 挤压铸造能有效细化半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金中的初生 $\alpha$ -Mg和LPSO结构。初生 $\alpha$ -Mg由尺寸较大的 $\alpha_1$ -Mg球状晶和尺寸细小的 $\alpha_2$ -Mg树枝晶组成,连续的网状LPSO结构被打断。

(2) 初生 $\alpha_1$ -Mg晶粒尺寸随着挤压铸造压力的增大而逐渐减小,挤压铸造压力从0增加到100 MPa,晶粒尺寸减小了25.4%;当压力超过100 MPa后,晶粒尺寸的下降趋势减缓。

#### 参考文献:

- [1] POLLOCK T M. Weight loss with magnesium alloys [J]. Science, 2010, 328: 986-987.
- [2] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 高性能镁合金研究及应用的新进展 [J]. 中国材料进展, 2010, 29 (8): 37-45.
- [3] KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A, et al. Rapidly solidified powder metallurgy  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa [J]. Materials Transactions, 2001, 42 (7): 1171-1174.
- [4] CABEZA S, GARCES G, PEREZ P, et al. Microstructure and mechanical behavior of powder metallurgy  $Mg_{98.5}Gd_1Zn_{0.5}$  alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45A (8): 3222-3231.
- [5] GARCES G, MAESO M, TODD I, et al. Deformation behaviour in rapidly solidified  $Mg_{97}Y_2Zn$  (at.%) alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432 (1-2): L10-L14.



图6 分布在LPSO结构上的颗粒状 $Mg_2Ni$ 相  
(400 MPa压力下凝固的半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金)

Fig. 6 Granular  $Mg_2Ni$  phase distributed in LPSO structure of semisolid  $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$  alloy solidified under 400 MPa squeeze pressure

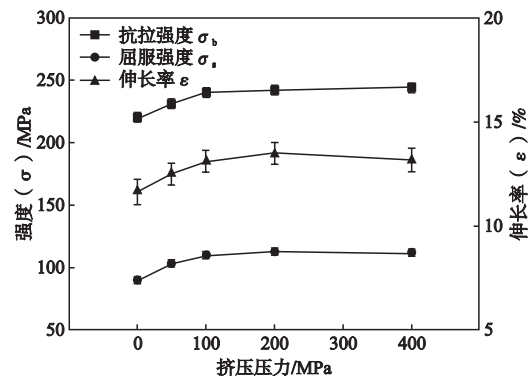


图7 挤压铸造压力对半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金力学性能的影响  
Fig. 7 Influence of squeeze pressure on mechanical properties of semisolid  $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$  alloy

(3) 挤压铸造压力提高了Y元素和Ni元素在 $\alpha$ -Mg基体中的固溶度,导致 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金中形成颗粒状的 $Mg_2Ni$ 相;压力越大, $Mg_2Ni$ 相的数量越多。

(4) 半固态 $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ 合金的强度随着挤压铸造压力的增大而增大。当压力为100 MPa时,合金具有最佳的综合性能,其抗拉强度、屈服强度以及伸长率分别为240 MPa、113 MPa和13.12%,与未施加压力的合金相比,分别提高了7.6%、19.56%和12.7%。

- [6] IZUMI S, YAMASAKI M, KAWAMURA Y. Relation between corrosion behavior and microstructure of Mg-Zn-Y alloys prepared by rapid solidification at various cooling rates [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51 ( 2 ) : 395-402.
- [7] ITOI T, SEIMIYA T, KAWAMURA Y, et al. Long period stacking structures observed in  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51 ( 2 ) : 101-111.
- [8] ZHANG J, XU L, JIAO Y, et al. Study of Mg-Ymm-Zn alloys with high-strength at elevated temperatures processed by water-cooled mold casting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 610: 139-144.
- [9] ZHANG S, LIU W, GU X, et al. Effect of solid solution and aging treatments on the microstructures evolution and mechanical properties of Mg-14Gd-3Y-1.8Zn-0.5Zr alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 557: 91-97.
- [10] LÜ S, WU S, LIN C, et al. Preparation and rheocasting of semisolid slurry of 5083 Al alloy with indirect ultrasonic vibration process [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528 ( 29-30 ) : 8635-8640.
- [11] LÜ S, WU S, WAN L, et al. Microstructure and tensile properties of wrought Al alloy 5052 produced by rheo-squeeze casting [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44 ( 6 ) : 2735-2745.
- [12] JANUDOM S, WANNASIN J, BASEM J, et al. Characterization of flow behavior of semi-solid slurries containing low solid fractions in high-pressure die casting [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61 ( 16 ) : 6267-6275.
- [13] ZHU Y, MORTON A, NIE J. The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg-Y-Zn alloys [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58 ( 8 ) : 2936-2947.
- [14] KIM S W, DURRANT G, LEE J H, et al. The effect of die geometry on the microstructure of indirect squeeze cast and gravity die cast 7050 ( Al-6.2Zn-2.3Cu-2.3Mg ) wrought Al alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34 ( 8 ) : 1873-1883.
- [15] 杨艳玲. 挤压铸造Mg-Nd (-Zr) 合金工艺及凝固行为研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [16] JIANG M, ZHANG S, BI Y, et al. Phase equilibria of the long-period stacking ordered phase in the Mg-Ni-Y system [J]. *Intermetallics*, 2015, 57: 127-132.
- [17] GAO H, IKEDA K, MORIKAWA T, et al. Analysis of kink boundaries in deformed synchronized long-period stacking ordered magnesium alloys [J]. *Materials Letters*, 2015, 146: 30-33.

## Effect of Squeeze Pressure on Microstructure and Mechanical Properties of Semisolid $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$ Alloy

YU Liang<sup>1</sup>, WU Shu-sen<sup>2</sup>, YANG Xiong<sup>2</sup>, WANG Xue-yang<sup>1</sup>, LÜ Shu-lin<sup>2</sup>

( 1. Guangdong Hongtu Technology (holdings) Co., Ltd., Zhaoqing 526108, Guangdong, China; 2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China )

### Abstract:

Semisolid slurry of  $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$  alloy prepared by ultrasonic vibration was squeeze cast under different pressures to study the effect of squeeze pressure on the microstructure and mechanical properties of the alloy. The results show that squeezing casting can refine significantly the primary  $\alpha$ -Mg phase and LPSO structure in semi-solid  $Mg_{98.5}Ni_{0.5}Y_{1.0}$  alloy. Pressure can improve the solid solubility of Y and Ni elements in magnesium matrix and promote the precipitation of granular  $Mg_2Ni$  phase in LPSO structure. The grain size decreases with the increase of squeeze pressure, leading to an improvement in strength. The alloy solidified under applied pressure of 100 MPa has the best combination of properties. Its tensile strength, yield strength and elongation are 240 MPa, 113 MPa and 13.12%, respectively. Compared with the alloy without squeeze pressure, they are increased by 7.6%, 19.56% and 12.7%, respectively.

### Key words:

Mg alloy; LPSO structure; squeeze pressure; semisolid; microstructure