

文章编号:1000-582X(2010)11-053-09

Mg-Zn 系高强度镁合金的研究进展

张丁非, 齐福刚, 赵霞兵, 石国梁, 戴庆伟

(重庆大学材料科学与工程学院; 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘要: 简单介绍了 Mg-Zn 系高强度镁合金的特性和发展历史, 着重分析 Mg-Zn 二元合金组织研究的争论焦点, 并阐述了 Mg-Zn 系多元合金的最新研究进展; 讨论了塑性成形和热处理的研究热点: 大比率挤压、大塑性变形 (SPD) 和快速凝固 (RS) 等塑性变形工艺大大提高了 Mg-Zn 系合金的力学性能, 是扩大应用的关键; 双级时效的低温预时效阶段会形成大量 G. P. 区, 为后续时效析出相的析出提供形核核心, 进而显著提高合金的力学性能等; 最后指出 Mg-Zn 系合金时效强化机理研究、研发含稀土 Mg-Zn 系合金、研发新型廉价高强度镁合金和塑性变形工艺是将来研究的重点方向。

关键词: Mg-Zn 系合金; 显微组织; 塑性成形; 热处理

中图分类号: TG146. 2

文献标志码: A

Research progresses of high strength Mg-Zn series alloys

ZHANG Ding-fei, QI Fu-gang, ZHAO Xia-bing, SHI Guo-liang, DAI Qing-wei

(College of Materials Science and Engineering; National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: The characteristics and development history of Mg-Zn series alloys are briefly presented. Different research perspectives of microstructures of Mg-Zn binary alloy are emphatically introduced and analyzed and research progresses of Mg-Zn multi-element alloys are summarized. Plastic deformation, such as high ratio extrusion, severe plastic deformation and rapid solidification etc., has greatly increased mechanical properties of Mg-Zn series alloys; a large number of G. P. zones formed during pre-aging stage of two-step aging can significantly improve the mechanical properties of alloys. These plastic forming processes and the two-stage aging treatment are the current hot research areas. Finally, some directions for the future research of Mg-Zn series alloys are suggested.

Key words: Mg-Zn alloy; microstructure; plastic deformation; heat treatment

通过合金强化、镁基复合强化、快速凝固、大塑性变形、热处理等技术手段可以研发出高强度镁合金, 目前开发的高强度镁合金主要包括 Mg-Al 系、Mg-Zn 系、Mg-RE 系、Mg-Li 系等, 其中 Mg-Zn 系

合金表现出优异的时效强化特性, 具有易加工性和可焊接性等方面的优点^[1-3]。近年来, Mg-Zn 系合金组织研究^[4-6]、新合金研发^[7-9]、成形技术^[10-11]及热处理工艺优化^[9]已取得重要进展, 材料性能不断提高

收稿日期: 2010-06-28

基金项目: 国家 973 重大基础研究项目 (2007CB613700); 国家“十一五”科技支撑计划重点项目 (2007BAG06B04); 国家杰出青年科学基金 (50725413); 重庆市科技攻关项目 (CSTC 2009AB4008); 中央高校基本科研业务费 (CDJXS10132202)

作者简介: 张丁非 (1963-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事轻合金材料及加工技术的研究, (Tel) 023-65112491; (E-mail) zhangdingfei@cqu.edu.cn.

而成本得以下降。笔者概述了 Mg-Zn 系合金这些方面的最新进展,并对以后的研究方向也提出了看法。

1 Mg-Zn 系镁合金的发展历史

Mg-Zn 二元合金结晶温度区间大,流动性差,容易产生显微疏松,并且细化晶粒困难,从而不能用作工业铸件或锻件材料,大大限制了工业应用^[5]。

1937 年,德国人 Sauerwald 研究发现 Zr 能强烈细化镁合金晶粒。1947 年, J P Doan 和 G Ansel 研究发现将 Zr 添加到铸态 Mg-Zn 二元合金中后,晶粒得到显著细化,并且强度也得到明显提高,由此发展了 Mg-Zn-Zr 系合金,典型牌号有 ZK21、ZK60。后期研究发现^[1]Mg-Zn-Zr 系合金中加入稀土元素合金力学性能得到极大提高,而且还能够满足高温使用要求,于是发展了 Mg-Zn-Zr-RE 四元合金。

1940 年, Haughton 和 Prytherch 等最早报道了提高高温抗拉强度的 Mg-Ce 合金,此后科学家尝试往 Mg-Zn 合金中加入稀土元素,例如 Y、La、Ce 等^[12-14],发现稀土元素可以改善其铸造性能和耐腐蚀性,提高蠕变抗力和焊接性等。然而稀土元素昂贵, Mg-Zn-RE 系合金有明显的成本劣势。

1987 年, Unsworth^[15] 研究发现,在 Mg-Zn 系合金中添加 Cu 可以提高合金的塑性和时效硬化效果。Mg-Zn-Cu 系合金是迄今为止商业化比较成功的 Mg-Zn 系耐热镁合金,在 150 °C 以下的高温性能比传统的 Mg-Al-Zn 系合金更优良^[16],典型牌号有 ZC62、ZC63 等。

近些年来,通过合金化的方式开发出了很多种新型 Mg-Zn 系合金,例如笔者研发的新型 Mg-Zn-Mn 高强度变形镁合金^[7,17],笔者参与研发的 Mg-Zn-Mn-Ce 高塑性变形镁合金^[8]等。目前在 Mg-Zn 二元合金基础上发展的镁合金主要有 Mg-Zn-Zr、Mg-Zn-Zr-RE、Mg-Zn-RE、Mg-Zn-Cu、Mg-Zn-Mn 等。

2 Mn-Zn 系镁合金研究进展

2.1 Mg-Zn 二元合金

Mg-Zn 二元合金由于组织粗大而很少单独作为铸造或者变形镁合金使用^[6,12],目前的研究重点主要是其组织和合金相的研究。发表的 Mg-Zn 二元合金相图有两种形式^[3],争论之处主要表现在相区富镁端的共晶温度和共晶化合物的存在范围上,

共晶化合物的组成稍有差异,分别为 Mg_7Zn_3 ^[5] 和 $Mg_{51}Zn_{20}$ ^[12]。在相图基础上,人们对 Mg-Zn 二元合金的组织 and 合金相进行了详细地研究。

铸态:争论焦点主要体现在初级共晶化合物的组成上。Wei^[12-13] 研究认为铸态 Mg-9Zn 合金中的初级共晶相主要为 $Mg_{51}Zn_{20}$,另外还有由 $Mg_{51}Zn_{20}$ 分解而来的 MgZn 相和 $MgZn_2$ 相,而聂建锋^[2,5] 近期研究发现 Mg-8Zn 合金中的大部分初级共晶相是 Mg_7Zn_3 。不过 $Mg_{51}Zn_{20}$ 和 Mg_7Zn_3 具有相同的组织结构,即均为体心正交点阵,空间群为 Immm, $a=1.4083\text{ nm}$, $b=1.4486\text{ nm}$, $c=1.4025\text{ nm}$ 。

固溶态:争论焦点主要是固溶处理过程中共晶相是否完全分解。Wei^[12-13] 研究发现 Mg-9Zn 合金经 315 °C/4 h 固溶处理后,共晶相 $Mg_{51}Zn_{20}$ 完全分解形成 $MgZn_2$ Laves 相与 α -Mg 固溶体相互交织的紧密混合产物,而聂建锋^[2,5] 研究发现 Mg-8Zn 合金经过 335 °C/24 h 固溶处理后,大部分共晶相 Mg_7Zn_3 仍旧存在,只有一小部分分解为 α -Mg 和 Mg_4Zn_7 。

目前关于 Mg_4Zn_7 结构尚有争论。聂建锋^[2,5] 认为 Mg_4Zn_7 相为底心单斜结构,空间群为 B/2 m, $a=2.596\text{ nm}$, $b=1.428\text{ nm}$, $c=0.524\text{ nm}$, $\gamma=102.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。而之前 Wei^[12-13] 等认为 Mg_4Zn_7 为三斜结构, $a=1.724\text{ nm}$, $b=1.445\text{ nm}$, $c=0.520\text{ nm}$, $\alpha=96^\circ$, $\beta=89^\circ$, $\gamma=138^\circ$ 。

时效态: Mg-Zn 系合金有明显的时效硬化效应,在 20 世纪 60 年代就已经开始研究了 Mg-Zn 二元合金的时效组织^[18-19],目前科学家一致认为 Mg-Zn 系时效析出序列为:



但是对于 G. P. 区, β'_1 , β'_2 和 β 相的具体组成结构却有不同的研究观点。

早期对 G. P. 区的研究仅限于 20 世纪 60 年代进行的 X 射线衍射实验和电阻率的测定^[18], Rokhlin^[20] 研究发现 Mg-Zn 二元合金时效时形成沿 $\{11\bar{2}0\}$ 的盘状 G. P. 区和沿基面的椭圆状 G. P. 区。现在普遍认为^[12,18,20] G. P. 区呈圆盘状,与基体半共格,平行于 $\{0001\}_a$ 。而聂建锋^[2,5] 近期研究认为 G. P. 区呈球状。

目前研究者^[18-20] 广泛认同亚稳相 β'_1 为 $MgZn_2$, 与基体完全共格, $(11\bar{2}0)_{\beta'_1} \parallel (0001)_a$, $[0001]_{\beta'_1} \parallel [11\bar{2}0]_a$, 呈棒状, hcp, 空间群 P63/mmc, $a=0.5221\text{ nm}$, $c=0.8567\text{ nm}$, 该相的析出对应于时效硬化峰值。但是聂建锋^[2,5] 近期研究发现 β'_1

相呈底心单斜结构,与 Mg_4Zn_7 相近,而且大部分 β'_1 相以 $[0001]_a$ 杆状物形式析出,与基体取向关系为 $[001]_{\beta'_1} \parallel [0001]_a$, $(630)_{\beta'_1} \parallel [01\bar{1}0]_a$,其余小部分 β'_1 相是块状析出相,与基体的取向关系不同于大部分 β'_1 相。

目前研究者^[1,6,18-20]广泛认同亚稳相 β'_2 为 $MgZn_2$,与基体完全共格, $(0001)_{\beta'_2} \parallel \{0001\}_a$, $(11\bar{2}0)_{\beta'_2} \parallel \{10\bar{1}0\}_a$,呈圆盘状,hcp, $a=0.52 \text{ nm}$, $c=0.848 \text{ nm}$ 。聂建锋^[2,5]近期研究发现 $c=0.858 \text{ nm}$,大部分 β'_2 相和先前报道一样,只是小部分 β'_2 相呈板条状,其长轴平行于 $[0001]_a$,而且其横断面有更大的宽高比。

过时效:经过长时间时效处理, β'_2 相转变为非共格稳定相。目前一致认为^[3]稳定相为 Mg_2Zn_3 相,三斜结构, $a=1.724 \text{ nm}$, $b=1.445 \text{ nm}$, $c=0.520 \text{ nm}$, $\alpha=96^\circ$, $\beta=89^\circ$, $\gamma=138^\circ$,但是这种三斜结构一直没有得到确切证实。聂建锋^[2,5]研究认为稳态相为 $MgZn$,底心单斜结构, $a=1.610 \text{ nm}$, $b=2.579 \text{ nm}$, $c=0.880 \text{ nm}$, $\beta=112.4^\circ$ 。

综上所述,目前对于合金组织和合金相的研究还不够清楚,某些合金相的化学组成和晶体结构有待进一步确认。组织的研究很大程度上依赖于分析仪器的发展,近些年来由于场发射高分辨电子显微镜、分析装置等的快速发展,笔者更认同于聂建锋等研究者的最新研究观点。

2.2 Mg-Zn-Zr 系合金

Mg-Zn-Zr 系合金是目前应用最多的变形镁合金之一,其中 ZK60 合金几乎是所有镁合金材料中比强度最高的一种^[21]。目前对 Mg-Zn-Zr 系合金的研究主要集中在 ZK60 合金组织研究和性能改善两个

方面。

ZK60 合金典型铸态组织主要由 α -Mg 和共晶组织 ($MgZn+MgZn_2$) 组成;固溶和时效态组织均存在 $MgZn_2$ 析出相,无取向分布,呈近似平行四边形,大小为 $200\sim 500 \text{ nm}$,对热处理不敏感;时效态组织中存在长约 500 nm 的杆状 $MgZn$ 析出相,其与基体有严格的位向关系,六方结构, $a=25.66 \text{ nm}$, $c=18.18 \text{ nm}$ ^[21-22]。时效态 ZK60 组织中除了 $MgZn_2$ 、 $MgZn$ 析出相外,麻彦龙等^[22]认为还有 4 种形态和分布不同的物相,有待进一步研究。

最新的研究^[21]发现 ZK60 合金是理想的镁基复合材料基体,再配以热处理工艺,可以显著增强 ZK60 基复合材料的室温抗拉强度、屈服强度和弹性模量,但对塑性稍有不利影响。

2.3 Mg-Zn-Zr-RE 系合金

目前 Mg-Zn-Zr 系合金添加的稀土元素主要是 Y 和 MM(MM:混合稀土,下同)。

研究^[21]发现 ZK60 合金中稀土元素 Y 的加入对合金性能特别是塑性性能有大幅度提高,最大幅度达 100%;并且提出 ZK60 合金改进型的推荐成分为 $Mg-7.0Zn-1.6Zr-1.0Y$ 。

张少卿等^[23-24]对 Mg-Zn-Zr-Y 和 Mg-Zn-Zr-MM 合金组织和合金相进行了详细的研究,其中铸态 Mg-Zn-Zr-MM 中的稀土相^[23]为: $Mg_3RE_2Zn_3$ (W) 相及 Mg_3REZn_6 (Z) 相,其中 W 相, fcc, $a=0.680\sim 0.683 \text{ nm}$; Z 相, hcp, $a=0.640\sim 0.642 \text{ nm}$, $c=1.029\sim 1.031 \text{ nm}$;在 0.8Y 和 0.79RE 铸态合金中以 Z 相为主,而在 2.56RE 合金中 W 相多于 Z 相;铸态合金经挤压后,一部分 Z 相转变为 W 相。Mg-Zn-Zr-Y 的组织 and 合金相见表 1。

表 1 Mg-Zn-Zr-Y 合金中的平衡相^[23-24]

合金相	结构、位向关系	备注
W 相 ($Mg_3Y_2Zn_3$)	Fcc; 点群为 $m3m$; 空间群为 $Fm3m$; $a=0.685 \text{ nm}$	W'相为 W 相的有序相, Y 含量较低的合金中形成; W 相和 W'相之间位向关系: $(100)_w \parallel (100)_{w'}$, $(010)_w \parallel (010)_{w'}$, $(001)_w \parallel (001)_{w'}$; W 相、W'相和基体之间没有位向关系
W'相 ($Mg_3Y_2Zn_3$)	与 W 相点阵结构相同; $a=2.055 \text{ nm}$	
Z 相 (Mg_3YZn_6)	$a=0.640\sim 0.642 \text{ nm}$, $c=1.029\sim 1.031 \text{ nm}$	
准晶相	二十面体	存在于铸态合金晶界上
$MgZn_2$ Laves 相	$a=0.542 \text{ nm}$, $c=0.873 \text{ nm}$	

表 2 Mg-8Zn-1.5MM 合金凝固生成相^[12]

温度区间/℃	生成相(结构、成分等)
480~447	T 相:体心正交; $a=0.96\text{ nm}$, $b=1.12\text{ nm}$, $c=0.94\text{ nm}$;成分(wt.%)为(25.8±2.1)Mg,(51.7±1.9)Zn,(8.0±0.6)La,(11.3±1.0)Ce,(3.2±1.0)Nd
346~316	MgZn ₂ 相:界面调制结构;反向畴界 APBs ⊥ [210],平均半周期 $M=4.86$,APB 位移矢量是 $[1/201/2]$;成分(wt.%)为 1.2 Nd,0.4 Ce Mg ₁ Zn ₇ 相:(3×3)长周期结构
325~317	共晶 Mg ₅₁ Zn ₂₀ → 薄片状 MgZn → 颗粒状 MgZn ₂ 和 α-Mg
315	B 相:三斜结构; $a=0.87\text{ nm}$, $b=1.20\text{ nm}$, $c=1.40\text{ nm}$, $\alpha=107^\circ$, $\beta=91^\circ$, $\gamma=110^\circ$;成分(wt.%)为(44.9±4.2)Mg,(52.7±4.2)Zn,(1.6±0.6)Nd,(0.8±0.3)Ce

2.4 Mg-Zn-RE 系合金

Mg-Zn 系合金中添加的主要稀土元素有 Y^[25-26],Gd^[13],Ce^[26] 和 MM^[12] 等。

该类合金经塑性变形后不仅力学性能得到极大提高,而且具有优良的高温性能。Tsai^[26] 研究发现 Mg-5.5Zn-1.5Y-1Ce 合金急冷薄带经过 300℃ 挤压成形后, $\sigma_b > 590\text{ MPa}$, $\rho = 1.9\text{ g/cm}^3$, $\delta = 17\%$,250℃ 高温下工作时强度损失不大。国内郭薛峰等^[10,25] 系统地研究了 Mg-Zn-Y 合金普通凝固(CT)、单辊快速凝固(RS)和往复挤压(RE)对力学性能的影响,研究发现 RE 后,RE-n-EX-CT-Mg-Zn-Y 合金的 δ 达到 18%~23%;RE-n-EX-RS-Mg-Zn-Y 合

金的 $\sigma_b > 400\text{ MPa}$, $\sigma_{0.2}/\sigma_b > 0.8$, $\delta > 20\%$ 。

国内外目前对于组织的研究还十分有限,没有一致的结论。Wei 等^[12] 研究了 Mg-8Zn-1.5MM 合金的凝固路径和微观组织,见表 2。Singh 等^[26,27] 对比较全面地研究了 Mg-Zn-Y 合金的合金相,见表 3。Yamasaki 等^[28] 研究发现 Mg-Zn-Gd 合金的第二相主要有 Mg₇Zn₃ 相、I 相(Mg₄₂Zn₅₀Gd₈)、W 相(Mg₂Y₃Zn₃)3 种,其中 I 相的强化作用最显著。当 Gd 含量增加时,合金中的第二相依次从准晶相(I 相)+Mg₇Zn₃ 相、I 相到 I 相+W 相转变;当保持 Zn 与 Gd 比例为 5.8 时,第二相组成不变;低中高温下 Mg-Zn-Gd(Mg₉₇Zn₁Gd₂(at. %))合金的沉淀析出序列,见表 4。

表 3 Mg-Zn-Y 合金合金相^[6,27]

合金相	结构、位向关系	备注
Z 相(Mg ₃ Zn ₆ Y ₁ Z)	20 面体准晶相; $a=0.52\text{ nm}$	FK 型准晶中有序结构最高
W 相(Mg ₂ Y ₃ Zn ₃)	fcc; $a=0.6848\text{ nm}$;三个 <111> 对称轴同十二面体两次对称轴平行,三个 <110> 对称轴同十二面体五次对称轴平行	W 相和准晶相属于不同的结构
Mg ₁₂ YZn 准晶相	2 种 18R 结构:①三角结构, $a_\gamma=1.5772\text{ nm}$, $\alpha_\gamma=11.73^\circ$; ②六方结构, $a_h=0.3224\text{ nm}$, $c_h=4.6985\text{ nm}$	
β'_1 相(Mg ₁ Zn ₇)	基于单斜 Mg ₁ Zn ₇ 相结构的畴结构,与(001)孪晶关联,与基体取向关系为 $[010]_{\beta'_1} \parallel [0001]_a$,具体为: $(603)_{\beta'_1} \parallel (01\bar{1}0)_a$; $(\bar{2}01)_{\beta'_1} \parallel (\bar{2}\bar{1}\bar{2})_a$, $(200)_{\beta'_1} \parallel (\bar{1}\bar{0}10)_a$, $(202)_{\beta'_1} \parallel \bar{1}100_a$	

表 4 不同温度下 Mg-Zn-Gd 合金的时效析出序列^[28]

温度	析出序列	备注
低温(约 200℃)	$\alpha\text{-Mg}(\text{SSS}) \rightarrow \beta'$ (正交结构, Mg ₇ Gd) → β_1 (fcc, Mg ₅ Gd) → β (fcc, Mg ₅ Gd)	
中温(约 300℃)	$\alpha\text{-Mg} \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$; $\alpha\text{-Mg} \rightarrow \text{SF}$ (层错)	SF 为内在型,例如 ABABA CBCBCB 和 ABABAB CACACA 堆积序列
高温(约 400℃)	$\alpha\text{-Mg} \rightarrow \text{SF} \rightarrow 14\text{H-LPSO}$ (LPSO: 长程周期有序)	14H-LPSO 的形成源自于 Zn 的加入

2.5 Mg-Zn-Cu 系合金

Mg-Zn-Cu 合金是 20 世纪 80 年代发展起来的,最近的研究^[29-30]主要集中在时效组织与合金相方面。Buha、Jayalakshmi 等^[29-31]详细研究了 Mg-Zn-Cu 合金的组织 and 合金相,见表 5。

2.6 Mg-Zn-Mn 系合金

Mg-Zn-Mn 合金的传统牌号只有 ZM21^[32-33],其合金化程度较低,极少用于工业生产。目前的研

究主要集中在改变合金成分、研制新合金和优化热处理工艺等方面。

ZM21 合金可以通过添加稀土元素 Ce 进一步改善其塑性、挤压性和成形性。笔者参与研发^[8]的新型 Mg-Zn-Mn-Ce(ZME210)镁合金是高塑性变形镁合金,具有良好的热加工塑性,可快速挤压变形,室温力学性能为 $\sigma_b = 285 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 238 \text{ MPa}$ 和 $\delta = 19\% \sim 20\%$,适合做结构材料。

表 5 不同状态下 Mg-Zn-Cu 镁合金组织和合金相^[29-30]

状态	组织、合金相(成分、作用等)	备注
铸态	组织由初晶 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $(\alpha\text{-Mg} + \text{CuMgZn})$ 共晶构成 CuMgZn 相:四方晶系; $a = 0.5069 \text{ nm}$, $c = 0.7169 \text{ nm}$;空间群为 $P\bar{4}$ 圆盘状 GP1 区:成分(at. %)为(12~13)Zn, (0.6~0.9)Cu	
自然时效	棱柱形沉淀相:垂直于镁基面;成分接近于 Mg_7Zn_3 相(at. %):27 Zn, 1.5 Cu 颗粒相 CuMgZn:大小约 300 nm 曲线状 $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu})_2$ 相:长约 $1 \mu\text{m}$	在位错线上形核
人工时效态	细针状相 $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu})_2$:六方晶系;长约 200 nm; $\perp (603)_a$ 杆状相 β'_1 :成分接近于 MgZn 相	在 Mg 基体中均匀形核 不同于之前报道的接近于 Mg_4Zn_7 或者 MgZn_2 相 ^[2,6,18-20]

表 6 ZM61 合金组织、合金相^[7,9,34-37]

状态	组织、合金相	特征
铸态	MgZn_2 相;少量 Mg_7Zn_3 和 Mn 单质颗粒	
均匀化态	MgZn_2 或 Mg_7Zn_3 相 弥散 Mn 单质颗粒	大量弥散析出 于偏析处析出
挤压态		等轴状晶粒
T4 态	纯 Mn 颗粒;高熔点 MnZn 化合物	大部分 MgZn 化合物溶入 $\alpha\text{-Mg}$
T6 态	MgZn_2 相:与基体共格 G. P. 区(Zn 元素偏聚区)	弥散度越高、尺寸越小,强化效果越好 低温生成,增加强化效果;高温时转变为 $\beta'_2(\text{MgZn}_2)$
T4+双级时效态	β' 相(MgZn'):hcp,杆状,与基体共格 细小弥散 Mn 单质颗粒	强化机制为 Orowan 机制 弥散强化的作用;提高 β' 相(MgZn')的析出密度,使第二相析出更加弥散

在 ZM21 基础上,笔者^[7]和韩国辛光善^[17]分别研发出了两类高锌含量的新型高强度 Mg-Zn-Mn 合金,牌号属于 ZM61。与 ZM21 合金相比,ZM61 合金材料增强了第二相强化和固溶强化作用,力学性能大大提高,可以用于工业生产^[9,17,34]。而且笔者^[7,9,34-37]已初步研究了 ZM61 合金的微观组织,见

表 6,同时研究发现 T6 处理,尤其是 T4+双级时效能够显著提高其抗拉强度和屈服强度,其中屈服强度的提高幅度最大达 64%,达到高强度变形镁合金 ZK60 的强度水平^[21,36],见表 7。

不同合金元素的添加会对 Mg-Zn-Mn 合金的组织 and 性能产生影响。Park^[38]研究发现 ZM61 合金中

Al 的添加会导致弥散相颗粒种类发生改变,即由 ZM61 合金的 $MgZn_2$ 变为 ZM61-1% Al (ZMA611) 和 ZM61-3% Al (ZMA613) 合金中的 Al_3Mn_5 。G. Ben-Hamu^[39-40] 和张二林等^[41] 研究了 Si、Ca 对 Mg-Zn-Mn 合金的组织 and 性能影响,研究发现:1) 单独添加 Si, 会形成 $MgZn_2$, Mn_5Si_3 和 Mg_2Si ; 当 $\omega(Si) \leq 0.5\%$ 时 Mg_2Si 为汉字状; 当 $\omega(Si) \geq 1.0\%$ 时 Mg_2Si 为细小的多边形形状, 其中多边形形状的 Mg_2Si 耐蚀性更好^[39]。2) 单独添加 Ca 后, 合金的微观组织构成主要由 Zn/Ca 原子比控制, 当 $\omega(Zn)/\omega(Ca) > 1.0 \sim 1.2$, 主要由 α -Mg 和层状共晶 (α -Mg + $Ca_2Mg_6Zn_3$) 构成; 当 $\omega(Zn)/\omega(Ca) < 1.0 \sim 1.2$, 主要由 α -Mg 和离异共晶 (α -Mg + Mg_2Ca + $Ca_2Mg_6Zn_3$) 构成。3) 混合加入后, 形成 $MgZn_2$, Mn_5Si_3 , $CaMgSi$ 和 Mg_2Si 相, 其中 $CaMgSi$ 表现出最强的阴极行为, 说明 Ca 减少合金耐蚀性。

表 7 不同热处理状态下 ZM61 的拉伸力学性能^[7,9,34-37]

状态	$\sigma_{0.2}/MPa$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
挤压态	213	312	11.1
T4 态	192	297	10.6
T6 态	281	333	7.8
T4+双级时效态	340	366	6.3

3 Mg-Zn 系镁合金塑性成形

经过变形加工的镁合金在强度、塑性、性能的可靠性等方面都优于铸造产品, Mg-Zn 系合金的塑性加工技术开发是提高合金性价比, 扩大应用的关键^[1,7,10]。

3.1 挤压成形

挤压工艺最适用于低塑性镁合金的成形加工, Mg-Zn 系合金如 ZM61^[7,9,36]、ZM21^[8]、ZK60^[21] 等均可用挤压生产。Mg-Zn 系合金的典型挤压温度为 $300 \sim 440^\circ C$, 挤压比为 $(10:1) \sim (100:1)$ 。合金通过热态的大挤压比可以细化晶粒, 且挤压比越大晶粒越细。笔者^[34,36-37] 将 ZM61 镁合金于 $310^\circ C$ 条件下, 按 $55.75:1$ 进行较大比率挤压, 晶粒尺寸由 $200 \mu m$ 细化到 $10 \mu m$, 发生了完全动态再结晶。

不同挤压比、挤压道次对合金组织和力学性能有显著影响。潘复生等^[8] 研究发现在挤压温度 $400^\circ C$ 和速度 $6m/min$ 时, 随着挤压比的提高, ZM21 和 ZME210 镁合金的强度都是先增加后减少, 说明挤压比增加对再结晶的晶粒细化是有极限

的, 超过此挤压比极限, 晶粒反而粗化; 二次挤压可以提高 ZM21 和 ZME21 合金的力学性能, 尤其对 ZME21 合金二次挤压以大挤压比变形时晶粒显著细化, 强度和塑性大幅度提高。

3.2 大塑性变形

近年来, 应用于 Mg-Zn 系合金的大塑性变形有饼形加工方法^[11]、往复挤压 (RC)^[10,25]、等通道角挤压 (ECAP)^[10,42] 等。东京大学^[11] 研究发现 Mg-Zn-Al-Ca-RE 合金采用饼形加工方法加工后, 晶粒由 $100 \mu m$ 细化到 $5 \sim 10 \mu m$, 抗拉强度由 $200 MPa$ 提高到 $374 MPa$, 延伸率由 5% 提高到 15% 。郭薛峰^[10]、徐春杰^[25] 研究发现往复挤压与快速凝固工艺结合, 使快速凝固 Mg-Zn-Y 合金薄带固结, 实现有效焊接, 获得的大块体型材在保证强度的同时, 延伸率可以达到 26.7% 。吴伟等^[42] 研究发现 Mg-Mn-Zn-Ce 合金经过一、二道次 ECAP 后合金的平均晶粒尺寸分别为 $20 \mu m$ 、 $2 \mu m$; 抗拉强度和屈服强度随着挤压道次的增加而提高。

3.3 锻造成型

Mg-Zn 系合金在常温下锻造容易脆裂, 其锻造温度范围较窄, 必须在 $200 \sim 400^\circ C$ 之间^[43], 因而锻造比较困难, 常用的锻造 Mg-Zn 系合金有 Mg-Zn-Zr 系合金。Ogawa^[43] 等对 ZK60 合金进行锻造实验, 力学性能为 $\sigma_b = 330 MPa$, $\sigma_{0.2} = 280 MPa$, $\delta = 15\%$, 还通过锻粗实验研究流动应力, 上模室温, 下模 $100^\circ C$, 初始压下速度为 $0.3 m/s$, 平均应变率为 $10 s^{-1}$, 研究发现: $200^\circ C$ 以下发生剪切断裂; $200 \sim 300^\circ C$ 有明显的加工软化现象, 加工不稳定, 交叉部位晶粒细化; 最佳锻造温度在 $300 \sim 400^\circ C$, 压下量可达 70% , 试件为桶状, 晶粒变化不大; $400^\circ C$ 以上时发生严重氧化; $200 \sim 400^\circ C$ 温度下流动应力均表现出加工软化。

3.4 快速凝固

快速凝固 (RS) 技术可有效地细化合金晶粒、减少偏析, 从而有望大幅度提高镁合金的力学性能。Mordike^[44] 用快速凝固粉末冶金法 (RS/PM) 研制出了高强度纳米晶 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ (at. %) 镁合金, 平均晶粒为 $100 \sim 200 nm$, 室温 σ_b 高达 $610 MPa$, δ 为 5% 。国内郭薛峰^[10]、徐春杰^[25] 基于 RS 原理完善了 KND-II 型快速凝固中试系统, 在冷却速度介于 $1.14 \times 10^6 \sim 1.14 \times 10^7 K \cdot s^{-1}$ 的条件下, 可获得厚度为 $120 \sim 120 \mu m$ 含准晶 Z 相的薄带, 晶粒尺寸 $1 \sim 5 \mu m$, 且对 RS 后的薄带进行高温变形时, 温度介于 $300 \sim 350^\circ C$, 有利于获得高的机械性能。

4 Mg-Zn 系镁合金热处理的特点

Mg-Zn 系合金具有显著的时效硬化反应,固溶化及过饱和固溶体的分解是 Mg-Zn 系合金热处理强化的基础,因此时效处理是该类合金热处理的特点。最新的热处理研究热点主要有:两段式均匀化退火、人工时效,固溶处理+双级人工时效。

4.1 两段式均匀化退火

Mg-Zn 系合金通常需要进行均匀化退火以提高铸锭的化学成分和组织均匀性。常用均匀化退火工艺为一段式均匀化^[21,32]。而笔者借鉴铝合金的热处理工艺特点和镁合金自身特点,段红玲^[35]得出 ZM61 合金的较佳两段式均匀化工艺:330 °C/16 h+420 °C/2 h,实验结果表明均匀化效果明显优于一段式均匀化。

4.2 人工时效(T5)

Mg-Zn-Zr 系合金经过铸造和加工成形后不进行固溶处理而是直接进行人工时效,也可以获得相当高的时效强化效果。例如 ZK60 合金的热处理方式有^[21-22,45]:热变形+人工时效,固溶处理+人工时效,两种处理后强度相差不大,但是前者处理后的合金塑性比后者高,因此生产中一般采用前者,个别情况下选择后者,见表 8。

表 8 ZK60 合金的热处理工艺^[21-22,45]

材料	人工时效	固溶处理+人工时效
挤压棒材、型材	(443±5)K/10 h, 空冷	
锻件	(443±5)K/24 h, 空冷	固溶处理:773 K/2 h,空冷 人工时效:423/24 h,空冷

4.3 固溶处理+双级人工时效(T6)

固溶处理^[9,33,46]使合金元素溶入镁基固溶体中,以获得高浓度过饱和固溶体,为时效热处理做准备。固溶处理后进行人工时效可以显著提高 Mg-Zn 系合金力学性能,尤其是屈服强度,有时会降低部分塑性,常用工艺为固溶处理+单级人工时效,而近些年的研究热点是固溶处理+双级人工时效。

Mg-Zn 系合金存在预时效沉淀阶段:在 110 °C 以下形成 G. P. 区;在 110 °C 以上不形成 G. P. 区,因此双级时效的低温预时效阶段会形成大量 G. P. 区,使高温时效时第二相形核核心增加,提高强度,因而相比单级时效,双级时效后合金的抗拉强度、屈服强度更好。例如笔者^[7,9,34-37]研究发现新型 ZM61 变形

镁合金的较佳热处理工艺为 420 °C/2 h(固溶处理)+水淬+90 °C/24 h(一级时效)+180 °C/16 h(二级时效)+空冷,采用此工艺后 $\sigma_b=366.8$ MPa, $\sigma_{0.2}=340.5$ MPa, $\delta=6.3\%$,较于传统的单级人工时效,抗拉强度、屈服强度分别提高 10%、20%,延伸率变化不大,材料强韧性大大提高,有利于工业应用。Park^[47]等研究发现与单级时效态相比,双级时效态 Mg-Zn-Ag 合金表现出更高的强度。韩国 Park^[38]等研究发现 ZM61-XAl 合金经过双级时效后力学性能明显得到提高,其中双级时效态 ZM61-1Al 合金的综合拉伸性能最好: $\sigma_b=330$ MPa, $\sigma_{0.2}=307$ MPa, $\delta=16.2\%$,双级时效态 ZM61-3Al 合金的抗拉强度和屈服强度最高,分别为 360 MPa 和 319 MPa。

5 结 语

Mg-Zn 系合金的研究和开发虽然已经取得了重要的进展,但是其显微组织、加工特性、形变热处理等方面还需要进一步探索,今后的研发重点主要集中在以下几方面:

1) Mg-Zn 系合金时效强化机理的研究。进一步理清时效强化机理,特别是强化析出相的结构、分布、位向关系及演变规律,获得最优化的成分设计及先进工艺。

2) 研发含稀土的 Mg-Zn 系合金。Mg-Zn 系合金中添加稀土可以显著改善室温和高温力学性能,提高蠕变抗力和耐蚀性,而且我国稀土储量丰富,因此开发含稀土 Mg-Zn 系合金有独特的优势。

3) 研发新型廉价高强度镁合金。目前大多数高强度镁合金都是含 Zr 镁合金,成本高,主要应用于航空航天、军事等特殊领域,因此开发新型廉价的含 Zr 高强度镁合金将是以后发展的一个主要方向,例如笔者开发的不含 Zr 的新型高锌含量的 Mg-Zn 系高强度变形镁合金既可达到含 Zr 镁合金系的强度,又兼有 AZ 系镁合金良好的成形性能,且成本较低。

4) 塑性成形机制和变形工艺的研究。变形镁合金表现的优异性能远高于铸造镁合金,因此加大塑性变形方面的研究,获得更多优异性能的 Mg-Zn 系合金,是满足不同领域需求的关键。

参考文献:

- [1] YANG Z, LI J P, ZHANG J X, et al. Review on research and development of magnesium alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2008, 21 (5): 313-328.

- [2] GAO X, NIE J F. Characterization of strengthening precipitate phases in a Mg-Zn alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(8): 645-648.
- [3] AVEDESIAN M M, HUGH B. ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys [M]. Materials Park, Ohio; The Materials Information Society, 1999.
- [4] OH-ISHI K, HONO K, SHIN K S. Effect of pre-aging and Al addition on age-hardening and microstructure in Mg-6 wt% Zn alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 496(1/2): 425-433.
- [5] GAO X, NIE J F. Structure and thermal stability of primary intermetallic particles in an Mg-Zn casting alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(7): 655-658.
- [6] SINGH A, TSAI A P. Structural characteristics of β_1' precipitates in Mg-Zn-based alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(10): 941-944.
- [7] 张丁非, 丁培道, 袁炜, 等. 高锌含量的镁-锌-锰系镁合金材料: 中国, 200710078329. X[P]. 2007-08-22.
- [8] 潘复生, 彭建, 丁培道, 等. 含铈的镁-锌-锰系镁合金: 中国, 200810069375. 8[P]. 2008-09-24.
- [9] 张丁非, 丁培道, 袁炜, 等. 镁-锌-锰系变形镁合金的热处理工艺: 中国, 200710092859. X[P]. 2008-03-05.
- [10] GUO X F, REMENNIK S, XU C J, et al. Development of Mg-6Zn-1Y-0.6Ce-0.6Zr magnesium alloy and its microstructural evolution during processing [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 473(1/2): 266-273.
- [11] 吉泽升. 日本镁合金研究进展及新技术[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(12): 1977-1984.
- JI ZE-SHENG. Research process and new technology of magnesium alloy in Japan[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(12): 1977-1984.
- [12] WEI L Y, DUNLOP G L, WEATENGEN H. The intergranular microstructure of cast Mg-Zn and Mg-Zn-rare earth alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 26(8): 1947-1955.
- [13] WEI L Y, DUNLOP G L, WESTENGEN H. Precipitation hardening of Mg-Zn and Mg-Zn-RE alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 26(7): 1705-1716.
- [14] TSAI A P, NIKURA, INOUE A, et al. Stoichiometric icosahedral phase in Zn-Mg-Y system [J]. *Journal of Materials Research*, 1996, 12(6): 1468-1471.
- [15] UNSWORTH W. New magnesium alloy for automobile applications[J]. *Light Metal Age*, 1987, 45(7/8): 10-13.
- [16] JUN J H, KIM J M, PARK B K, et al. Effects of rare earth elements on microstructure and high temperature mechanical properties of ZC63 alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(9/10): 2659-2661.
- [17] 辛光善, 朴舜赞. 高强度镁合金及其制备方法: 中国, 008019991. 4[P]. 2004-01-21.
- [18] CLARK J B. Transmission electron microscopy study of age hardening in a Mg-5 wt. % Zn alloy [J]. *Acta Metallurgica*, 1965, 13(12): 1281-1289.
- [19] CHUN J S, BYRNE J G. Precipitate strengthening mechanisms in magnesium zinc alloy single crystals [J]. *Journal of Materials Science*, 1969, 4(10): 861-872.
- [20] ROKHLIN L L, ORESHKINA A A. Structural investigation of the metastable phase that forms during decomposition of the supersaturated solid solution in magnesium-zinc alloys [J]. *Physics of Metals and Metallography*, 1988, 66(3): 130-134.
- [21] 董国振. 高强度变形镁合金组织及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- [22] 麻彦龙, 左汝林, 汤爱涛, 等. 时效 ZK60 镁合金中的合金相探索[J]. *重庆大学学报: 自然科学版*, 2004, 27(12): 91-94.
- MA YAN-LONG, ZUO RU-LIN, TANG AI-TAO, et al. Investigation on alloy phases in as-aged ZK60 magnesium alloy[J]. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition*, 2004, 27(12): 91-94.
- [23] 陶春虎, 张少卿, 鲁立奇. Mg-Zn-Zr-RE 系镁合金中的稀土相分析[J]. *中国稀土学报*, 1990, 8(1): 53-57.
- TAO CHUN-HU, ZHANG SHAO-QING, LU LI-QI. Research on Rare Earth Rich Phase in Mg-Zn-Zr-RE Alloy[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1990, 8(1): 53-57.
- [24] 罗治平, 张少卿, 汤亚力. 稀土镁合金中的 W 相及其有序结构 W' 相的 TEM 研究[J]. *中国有色金属学报*, 1993, 3(2): 63-66.
- LUO ZHI-PING, ZHANG SHAO-QING, TANG YA-LI. TEM Study of W-phase and its Ordered Structure W'-phase in the Rare Earth Magnesium Alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1993, 3(2): 63-66.
- [25] 徐春杰. 细晶 Mg-Zn-Y 合金的制备、组织、性能及强化机理[D]. 西安: 西安理工大学, 2007.
- [26] TSAI A P, NIKURA A, INOUE A, et al. Stoichiometric icosahedral phase in the Zn-Mg-Y system [J]. *Journal of Materials Research*, 1997, 12(6): 1468-1471.
- [27] ALOK S, TSAI A P. On the cubic W phase and its relationship to the icosahedral phase in Mg-Zn-Y alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49(2): 143-148.
- [28] YAMASAKI M, SASAKI M, NISHIJIMA M, et al.

- Formation of 14H long period stacking ordered structure and profuse stacking faults in Mg-Zn-Gd alloys during isothermal aging at high temperature [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(20): 6798-6805.
- [29] BUHA J, OHKUBO T. Natural aging in Mg-Zn(-Cu) alloys [J]. *Metallurgy and Materials Science*, 2008, 39(9): 2259-2273.
- [30] JAYALAKSHMI S, KAILAS S V, SESHAN S, et al. Properties of squeeze cast Mg-6Zn-3Cu alloy and its sapphire alumina short fibre reinforced composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(12): 3743-3752.
- [31] BUHA J. Mechanical properties of naturally aged Mg-Zn-Cu-Mn alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 489(1/2): 127-137.
- [32] PENG J, PAN F S, MING Z, et al. Effects of homogenization on the formability of ZM21 alloy [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546/549: 355-359.
- [33] 彭建, 樊世波, 宋成猛. 固溶处理对 Mg-2.0%Zn-0.7%Mn 合金热变形过程及变形组织的影响 [J]. *热加工工艺*, 2009, 38(14): 8-11.
- PENG JIAN, FAN SHI-BO, SONG CHENG-MENG. Effects of solution treatment on hot deformation process and deformed microstructure of Mg-2.0%Zn-0.7%Mn alloy [J]. *Hot Working Technology*, 2009, 38(14): 8-11.
- [34] 袁炜. 新型 Mg-6Zn-1Mn 变形镁合金组织与性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [35] 段红玲. ZM61 镁合金均匀化与热变形行为的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [36] 戴庆伟, 张丁非, 袁炜, 等. 新型 Mg-Zn-Mn 变形镁合金的挤压特性与组织性能研究 [J]. *材料工程*, 2008, (4): 38-42.
- DAI QING-WEI, ZHANG DING-FEI, YUAN WEI, et al. Researches on extrusion, microstructure and mechanical properties of new Mg-Zn-Mn alloy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008, (4): 38-42.
- [37] ZHANG D F, SHI G L, DAI Q W, et al. Microstructures and mechanical properties of high strength Mg-Zn-Mn alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(z1): s59-s63.
- [38] PARK S S, NAE G T, KANG D H, et al. Microstructure and tensile properties of twin-roll cast Mg-Zn-Mn-Al alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(9): 793-796.
- [39] BEN-HAMU G, ELIEZER D, SHIN K S. The role of Mg₂Si on the corrosion behavior of wrought Mg-Zn-Mn alloy [J]. *Intermetallics*, 2008, 16(7): 860-867.
- [40] BEN-HAMU G, ELIEZER D, SHIN K S. The role of Si and Ca on new wrought Mg-Zn-Mn based alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 447(1/2): 35-43.
- [41] ZHANG E L, YANG L. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Zn-Mn-Ca alloy for biomedical application [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 497(1/2): 111-118.
- [42] 吴伟, 党振乾, 吴葳, 等. ECAP 对 Mg-Mn-Zn-Ce 合金显微组织及拉伸性能的影响 [J]. *沈阳工业大学学报*, 2008, 30(3): 304-307, 332.
- WU WEI, DANG ZHEN-QIAN, WU WEI, et al. Influence of equal channel angle pressing on microstructures and tensile properties of Mg-Mn-Zn-Ce alloy [J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2008, 30(3): 304-307, 332.
- [43] OGAWA N, SHIOMI M, OSAKADA K. Fundamental study on forging of magnesium alloy [J]. *Process of the 2nd International Seminar on Precision Forging*, 2000, 15/16(5): 219-222.
- [44] MORDIKE B L. Creep-resistant magnesium alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 324(1/2): 103-112.
- [45] TOSHIJI M, MASASHI Y, HIROYUKI W, et al. Effect of grain refinement on tensile ductility in ZK60 magnesium alloy under dynamic loading [J]. *Materials Transaction*, 2001, 42(7): 1177-1181.
- [46] 袁武华, 张召春, 郭强, 等. 固溶处理对 ZK60 合金组织及性能的影响 [J]. *热加工工艺*, 2006, 35(2): 22-24.
- YUAN WU-HUA, ZHANG ZHAO-CHUN, GUO QIANG, et al. Influence of solution treatment on structures and properties of ZK60 alloy [J]. *Hot Working Technology*, 2006, 1(2): 22-24.
- [47] PARK S C, LIM J D, ELIEZER D, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ag alloys [J]. *Materials Science Forum*, 2003, 419/422: 159-164.