

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2013.09.016

多级断续时效对 Mg-Zn-Mn 合金 显微组织和力学性能的影响

张丁非, 朱曾涛, 齐福刚, 赵霞兵

(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:为探索镁合金的多级时效工艺, 利用 X 射线衍射、光学金相、扫描电镜以及能谱分析、透射电镜、显微硬度、力学性能测试等实验手段, 研究了多级断续时效(T6I6)对 ZM61 新型镁合金显微组织和力学性能的影响。结果表明, 与 T6 态相比, T6I6 工艺更能显著提高合金强度, 显微硬度为 90 HV, 屈服强度为 340 MPa, 抗拉强度达到 356 MPa, 强度增幅分别为 13% 和 8%; T6I6 处理使合金晶间干净, 第一级和第二级过程中只有 Mn 以 α -Mn 的形式继续析出, 形成更多的 Mn 单质颗粒, 终级时效的硬化幅度增加, 且峰时效时析出了弥散分布的 β' 相, 使强化效应得到充分发挥。

关键词: T6I6 处理; ZM61 合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG156.92

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2013)09-101-05

Microstructure and properties characteristic during interrupted multi-step aging(T6I6) in Mg-Zn-Mn alloy

ZHANG Dingfei, ZHU Zengtao, QI Fugang, ZHAO Xiabing

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

Abstract: For researching the interrupted multi-step aging techniques of Mg alloy, the effects of T6I6 on microstructures and mechanical properties of the new alloy ZM61 is studied by XRD analysis, optical microscopy, electronic microscopy and EDS, TEM, hardness and mechanical properties tests, etc. The results show that the T6I6 techniques, compared with T6, improve alloy strength more notably. The hardness of ZM61 after treated by T6I6 is 90 HV, YS is 340 MPa, UTS 356 is MPa, and the increased ratio of strength are 13% and 8% respectively. During the first step and second step of T6I6, only Mn continues to precipitate as α -Mn and forms more Mn simple particles. The grain boundaries of ZM61 alloy become clean during T6I6 treatment. The scope of strengthen increases sharply in third-step aging and the β precipitates distribute dispersively in the matrix while the strengthen effect been exerted drastically.

Key words: T6I6 treatment; ZM61 alloy; microstructure; mechanical properties

Mg-Zn-Mn 合金可低温挤压成型, 具有很好的时效强化效应, 与 Mg-Zn-Zr 系合金相比价格低廉, 与 Mg-Al 系合金相比具有更好的承载能力, 因此应

用前景非常广泛^[1-3]。研究发现^[4-7]: ZM61 变形镁合金经过“固溶+时效”处理后具有最佳的综合力学性能, 其析出相是具有 laves 结构的 β , 它的尺寸和

收稿日期: 2013-04-04

基金项目: 国家十二五科技支撑计划项目(2011BAE22B03-3)

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研究, (E-mail) zhangdingfei@cqu.edu.cn。

弥散度是影响合金最终性能的关键因素^[8-10]。Mg-Zn 系合金主要靠垂直于基面的细长杆状相强化,沿基体[0001]的杆状 β_1' 常以 α -Mn 颗粒作为异质核心,而分布在基体(0001)基面上的盘状 β_2' 的强化效果却很差^[11-12]。研究表明^[13-15]:多级断续时效(T6I6)能显著改善合金的性能,其时效工艺是在普通时效中插入长时间的低温保温阶段,使第一阶段析出的形核严重的过饱和以及增加 G. P. 区的弥散度,从而在后续时效阶段析出细小弥散的强化相,结果是塑性和强度相对于 T6 态均有所提高,此工艺在很多铝合金的实验中得到证实^[16-17],但镁合金类似的时效处理尚未见报道。笔者首次将多级时效工艺应用于 ZM61 镁合金,期望多级断续时效能改善合金的性能;通过显微组织观察、硬度测试以及力学性能测试,探索性地研究了 T6I6 对镁合金显微组织和性能的影响。

1 实验材料及方法

本实验用 Mg-6wt. % Zn-1wt. % Mn(ZM61) 镁合金铸锭由自行半连续铸造所得,尺寸为 $\phi 80 \text{ mm} \times (220 \sim 250) \text{ mm}$,利用 X 射线荧光光谱仪(型号为 XRF-1800CCDE)测定其成分,结果如表 1 所示。

表 1 Mg-Zn-Mn 变形镁合金材料成分

元素	Mg	Zn	Mn	其他
质量元数/%	93.02	5.93	1.02	0.03

将铸锭置于热处理炉中进行 $330 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ 的均匀化处理,然后放入挤压筒中,在 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行挤压处理,挤压机型号为 XJ-500,最大挤压力为 500 t,挤压比为 25,挤压速率为 1.5 m/min 左右。将挤压形成的 $\phi 16 \text{ mm}$ 的镁合金棒材进行不同时效处理,实验具体工艺参数见表 2。

表 2 实验镁合金热处理工艺参数

热处理	固溶处理	一级时效/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1})$	二级时效/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1})$	三级时效/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1})$	
T6I6	$420 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}+$	T6I6-1	18	2.80	15
	水浸	T6I6-2	18	1.02	15
T6	$420 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}+$ 水浸			15	

采用 NEOPHOT30 型号金相显微镜观察了时效处理不同阶段 ZM61 合金的金相组织,腐蚀剂为 4% 的硝酸酒精和苦味酸溶液;采用型号为 HXS-1000AX 的维氏显微硬度计,对合金进行了显微硬度测试,载荷 50 g,每个试样测试 20 个点取平均值;对各种状态下的合金试棒进行拉伸力学性能测试,力学性能的测试在新三思 CMT-5105 微机控制的电子万能试验机上进行,采用匀速单向位移拉伸,拉伸速率为 3 mm/min ;物相分析采用 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪;显微组织和能谱分析采用 LIBRA200FE 型场发射透射电镜,透射电镜的加速电压为 200 kV, TESCAN VEGA LMU 型号扫描电子显微镜和 OXFORD INCA 型号 EDS。

2 实验结果及分析讨论

2.1 T6I6 处理前合金的显微组织

图 1 是 ZM61 镁合金在各种状态下的金相组织,图中(a)是由半连续铸造获得的 ZM61 合金因非平衡结晶形成典型的枝晶结构,枝晶间分布着网状的、枝晶内分布着颗粒状的 Mg-Zn 金属间化合物,

此时 Zn 元素主要偏析于化合物中,Mn 元素主要固溶于基体中。经 $330 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ 均匀化处理后,枝晶间的 Mg-Zn 化合物向枝晶内发生了回溶,在回溶路径上形成了灰色的扩散区,枝晶间化合物的偏析程度有所降低,如图 1(b)、(c)是 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 挤压过程中合金发生了完全动态再结晶,形成了细小的再结晶晶粒,图中显示了再结晶晶粒不均匀长大的现象。固溶处理后,Zn 元素溶入基体,形成过饱和固溶体,从而晶间变得干净,合金晶粒也随之长大,金相组织如图 1(d)所示。

2.2 T6I6 处理后合金的性能测试

T6I6 处理工艺 1、2 的第二级时效分别选择 $90 \text{ }^\circ\text{C}/32 \text{ h}$ 和 $70 \text{ }^\circ\text{C}/60 \text{ h}$,此时合金中形成的 G. P. 区最细小弥散^[18],也符合 T6I6 机理中第二级低温保温增大析出驱动力,可能有利于终级时效阶段 β_1' 相的弥散析出。图 2 是 ZM61 合金经过 T6I6 处理的硬化曲线。

图 2 中首先可以看出,与挤压态相比,固溶处理后的 3 种时效工艺都显著提高了合金的硬度。此外,两种 T6I6 处理工艺对合金的强化效应相当,且

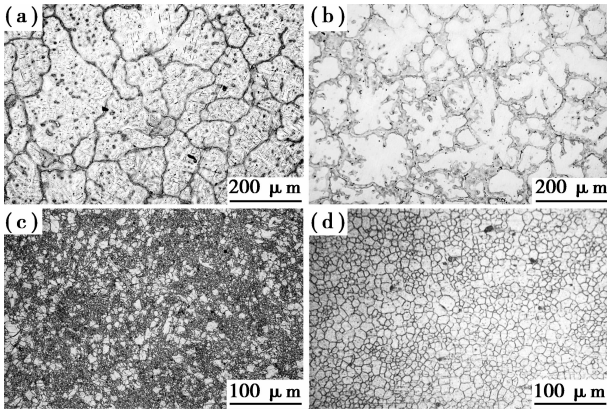


图1 ZM61 镁合金的金相组织

(a)铸态;(b)均匀化态;(c)挤压态;(d)固溶态

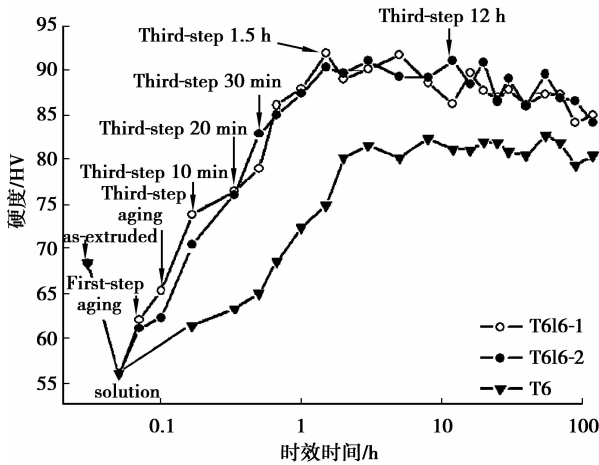


图2 ZM61 不同时效工艺下的硬化曲线

均明显高于 T6 处理,使合金在第三级时效 1.5 h 时达到 90 HV 的峰值显微硬度,而 T6 处理需要 3 h 左右才达到峰时效,说明 T6I6 工艺加快了强化相的析出速度。但同时,T6I6 工艺的硬化曲线上也更早地表现出过时效现象,当第三级时效 100 h 后,合金硬度已经开始下降。

图 3 是合金在不同热处理状态下的力学性能测试数据,结果与硬化曲线一致,T6I6 时效处理提高了合金的强度,而且强化效果高于 T6 处理。T6I6 工艺的第三级处理 12 h 后,ZM61 镁合金屈服强度 (YS) 为 340 MPa,抗拉强度 (UTS) 为 356 MPa,达到 ZK60 的水平。与 T6 态相比,UTS 提升 8%,YS 更是提升 13%,只是塑性有所下降,这是强度明显提高所不可避免的。

2.3 T6I6 处理后合金的显微组织

由图 4 可以看出,与挤压态和固溶态相比,T6I6 处理后合金晶间干净,随着时效过程的进行,晶粒有长大的倾向,但没有很明显的差别。因为固溶处理

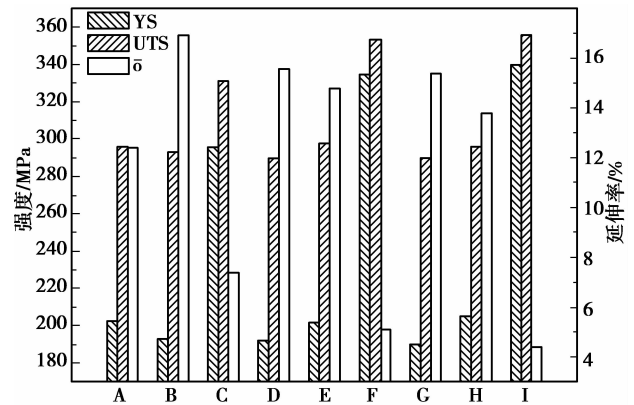


图3 不同状态 ZM61 镁合金的力学性能

A: 挤压态;B: 固溶态;C: T6-12 h;
D: T6I6-1(第一级);E: T6I6-1(第二级);
F: T6I6-1(第三级 12 h);G: T6I6-2(第一级);
H: T6I6-2(第二级);I: T6I6-2(第三级 12 h)

后,合金中已经出现了直径为 20 μm 左右的晶粒, T6I6-1 第一级和第二级处理后,直径小于 5 μm 的细小晶粒减少,第三级处理 12 h 后,出现了直径为 40 μm 的晶粒,比 T6 处理 12 h 后晶粒的平均尺寸略大。T6I6-2 第三级处理 12 h 后,也出现了更多此种大晶粒,如图(e)所示,而 T6I6 工艺比 T6 工艺更能提高合金强度。为此,通过 SEM 进一步研究 T6I6 工艺对合金显微组织的影响以及强化的微观机理,图 5 是 T6I6 处理各阶段的 SEM 组织以及 EDS 能谱分析。

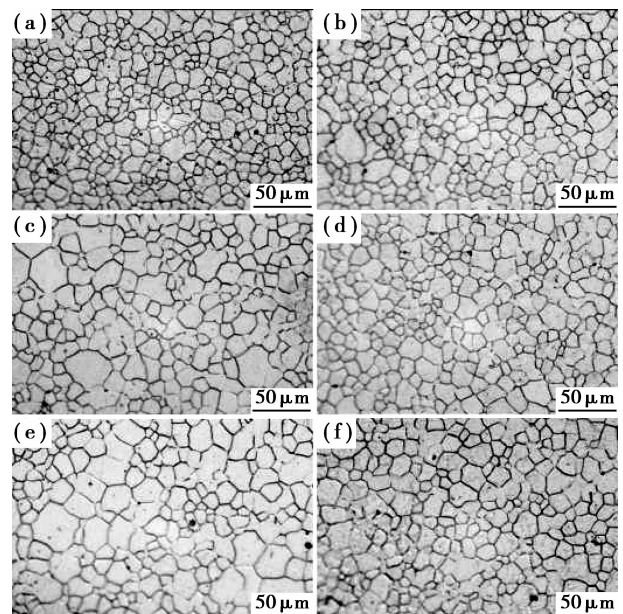


图4 ZM61 镁合金的金相组织

(a)T6I6-1 第一级;(b)T6I6-1 第二级;
(c)T6I6-1 第三级 12 h;(d)T6I6-2 第二级;
(e)T6I6-2 第三级 12 h;(f)T6-12 h

SEM 图也显示出经 T6I6 时效处理后,合金晶间变得干净,无第二相化合物等杂质。在 T6I6 的第一阶段,已经有 Mn 元素以 α -Mn 形式析出形成富 Mn 区微粒。实际上,高温固溶处理就可以当作 Mn 元素的时效析出阶段,而随着 T6I6 多级断续时效处理的进行, α -Mn 颗粒继续析出,且弥散地分布在晶界和晶内,为 β' 迅速地析出和弥散度的增加作准备。在 T6I6 第三级处理 12 h 后,弥散的 α -Mn 颗粒依旧存在,同时,SEM 图中出现了弥散的细条状灰斑,推测其为长大长粗的 β' 相。

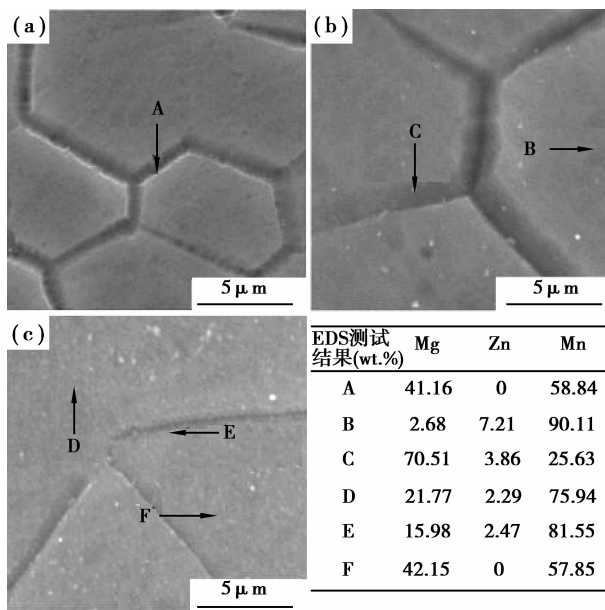


图 5 T6I6 处理后 ZM61 的 SEM 及 EDS 结果(wt.%)
(a) 第一级; (b) 第二级; (c) 第三级 12 h

2.4 时效各阶段的物相和 TEM 组织分析

图 6 是 ZM61 合金在不同热处理状态下的 XRD 物相测试结果。T6 态有明显的 β 和 α -Mn 的物相峰,表示此时有这两种相析出。T6I6 的第一级和二级均出现了比 T6 态强度略高的 α -Mn 物相峰,但没有明显的 β 物相峰出现,说明此阶段 α -Mn 继续析出, β 相几乎没有。T6I6 第三级处理 12 h 时, α -Mn 的峰增多,也出现大量的 β 物相峰且峰的强度明显升高,比 T6 态数目增多、强度变强,而 β 相是 ZM61 镁合金主要的时效强化相,因此合金强度得到明显提升,其强化效应高于 T6 处理,这与所测力学性能的结果相吻合。

图 7 是 ZM61 合金 T6 态和 T6I6 处理各阶段的 TEM 明场像,图中显示了 T6 态和 T6I6 各级都有 α -Mn 析出,且作为 β' 的异质核心。T6I6 第一级只有 α -Mn 颗粒的析出长大,第二级出现密集的 G. P.

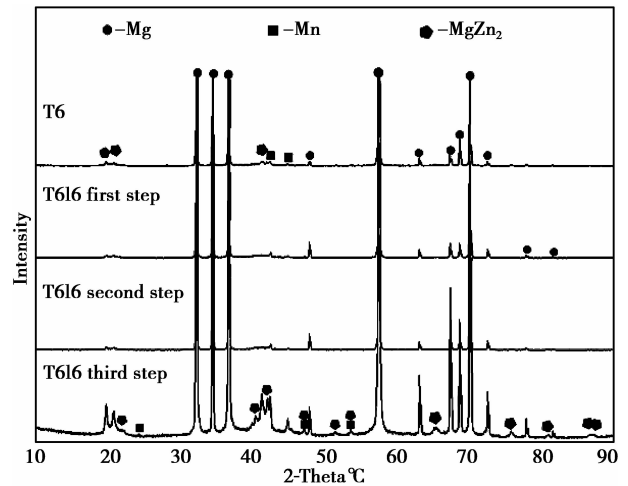


图 6 不同热处理状态下 ZM61 的 XRD 物相测试结果

区和极少量的 β'_1 , 终级时效过程合金中析出相的密度明显增加,图(d)中,杆状的 β'_1 和盘状的 β'_2 都明显增多,前两个阶段形成的 G. P. 区和 α -Mn 颗粒作为异质核心加快了 β 相的弥散析出,其强化作用是合金强度得到显著提升的根本原因。T6 处理后, β'_1 相杆间间距太大,因此时效强化效应并不十分明显,T6I6 处理使 β'_1 相弥散地析出,减小了杆间距离,强度得到明显提升。

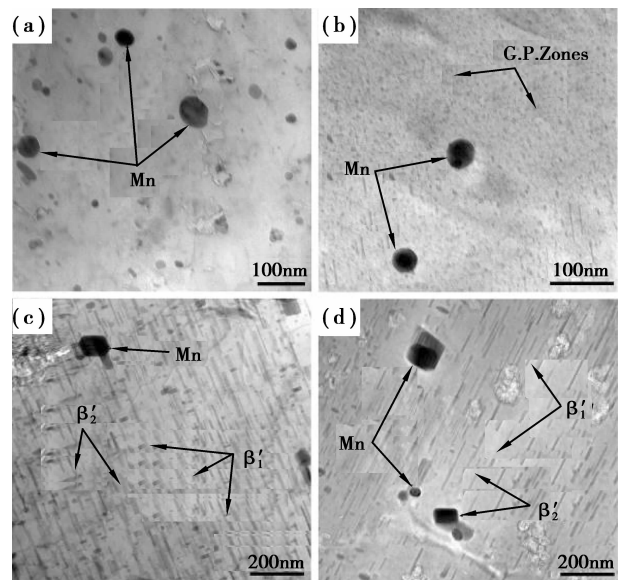


图 7 ZM61 镁合金的 TEM 组织
(a) T6I6 第一级; (b) T6I6 第二级;
(c) T6I6 第三级 12h; (d) T6-12 h

3 结 论

1) 与挤压态和固溶态相比,多级断续时效

(T6I6)处理能显著提高 ZM61 变形镁合金的强度,且强化效应优于 T6 工艺,峰时效时合金显微硬度达到 90 HV,YS 为 340 MPa,UTS 达到 356 MPa,强度增幅分别为 13%和 8%。

2) T6I6 处理前两个阶段并无明显的 β 相析出痕迹,却使合金晶间干净且析出了更多的 α -Mn 颗粒和弥散的 G. P. 区,为终级时效阶段 β 相的析出做好了准备。

3) T6I6 处理终级时效阶段 β' 相快速析出且弥散分布,大大提高合金强度,特别是 β'_1 相弥散度的明显增加,使时效强化效应得到充分发挥。

参考文献:

- [1] 张丁非,齐福刚,赵霞兵,等. Mg-Zn 系高强度镁合金的研究进展[J]. 重庆大学学报, 2010, 33(11): 53-61. ZHANG Dingfei, QI Fugang, ZHAO Xiabing, et al. Research progresses of high strength Mg-Zn series alloys[J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(11): 53-61.
- [2] Kojima Y. Project of platform science and technology for advanced magnesium alloys [J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1154-1159.
- [3] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [4] Gao X, Nie J F. Characterization of strengthening precipitate phases in a Mg-Zn alloy [J]. Scripta Materialia, 2007, 56(8): 645-648.
- [5] 张丁非,赵霞兵,石国梁,等. Zn 含量及热处理对 Mg-Zn-Mn 变形镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(3): 418-423. ZHANG Dingfei, ZHAO Xiabing, SHI Guoliang, et al. Effects of Zn content and heat treatment on microstructures and mechanical properties of Mg-Zn-Mn wrought magnesium alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(3): 418-423.
- [6] 张丁非,齐福刚,石国梁,等. Mn 含量对 Mg-Zn-Mn 变形镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(12): 2205-2210. ZHANG Dingfei, QI fugang, SHI Guoliang, et al. Effects of Mn content on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Mn wrought alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(12): 2205-2210.
- [7] Zhang D F, Shi G L, Zhao X B, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-x% Zn-1% Mn (x=4, 5, 6, 7, 8, 9) wrought magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 15-25.
- [8] Buha J. Reduced temperature (22-100 °C) ageing of an Mg-Zn alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 492(1/2): 11-19.
- [9] 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.
- [10] Yin D S, Zhang E L, Zeng S Y. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 763-768.
- [11] 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(Sup1): 59-63.
- [12] 张丁非,石国梁,赵霞兵,等. Mn 元素在 Mg-Zn-Mn 合金中演变形式和作用的研究[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 1-5. ZHANG Dingfei, SHI Guoliang, ZHAO Xiabing, et al. The evolution and effect of Mn element in Mg-Zn-Mn alloy[J]. Materials Review, 2011, 25(9): 1-5.
- [13] Li Y, Liu Z Y, Bai S, et al. Enhanced mechanical properties in an Al-Cu-Mg-Ag alloy by duplex aging[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 528(28): 8060-8064.
- [14] 于利军,郑子樵,李世晨,等. 热处理工艺 T6I6 对 2195 合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 79-83. YU Lijun, ZHANG Ziqiao, LI Shichen, et al. Effects of T6I6 temper on microstructure and mechanical properties of 2195 Al-Li alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(5): 79-83.
- [15] Risanti D D, Yin M, Rivera P E J, et al. A systematic study of the effect of interrupted ageing conditions on the strength and toughness development of AA6061 [J]. Materials Science and Engineering, 2009, 523 (1/2): 99-111.
- [16] Li J F, Peng Z W, Li C X, et al. Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18 (4): 755-762.
- [17] 李朝兴,徐静,李劲风,等. 不同时效制度 7075 铝合金力学性能及腐蚀性能综合比较研究[J]. 铝加工, 2009(5): 10-16. LI Chaoxing, XU Jing, LI Jinfeng, et al. Comparison of mechanical properties and corrosion behaviors of 7075 Aluminum alloy at various aging systems[J]. Aluminium Fabrication, 2009(5): 10-16.
- [18] 辛光善,朴舜赞. 高强度镁合金及其制备方法. 中国, 008199914 [P]. 2000-09-26.