文章编号: 1004-0609(2008)10-1831-08

# 稀土 Y 对 ZK60 合金板材退火组织与性能的影响

王 斌,易丹青,吴春萍,罗文海,方西亚,刘会群

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要**:将ZK60 合金及ZK60(0.9Y)合金热轧板材在 300~400 ℃下进行了不同时间退火,观察其组织及性能演变 规律。结果表明:经 30 min退火后,合金均出现再结晶组织,稀土Y的添加导致ZK60 合金再结晶晶粒尺寸细小, 300~400 ℃退火后晶粒长大幅度较小,400 ℃退火 120 min后晶粒尺寸为 20 μm,σ<sub>b</sub>为 226.9 MPa,经计算,Y元 素的加入提高了ZK60 合金再结晶晶界迁移激活能,其激活能由 42.66 kJ/mol增加至 56.34 kJ/mol,并建立了合金 的再结晶晶粒长大模型。

# Effect of yttrium on microstructure and properties of ZK60 sheet in annealing states

WANG Bin, YI Dan-qing, WU Chun-ping, LUO Wen-hai, FANG Xi-ya, LIU Hui-qun

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** ZK60 and ZK60(0.9Y)alloys were hot rolled and then annealed for various times. The evolution of microstructure and properties of the alloy were investigated. The results show that all alloys after annealing for 30 min have recrystallized structure. But the grain of ZK60(0.9Y)alloy is more fine and the growth amplitude of annealed grain is less than that of ZK60 alloys after annealing at 300–400 °C. The grain size is 20 µm and  $\sigma_b$  is 226.9 MPa when ZK60(0.9Y) alloy after annealing for 120 min at 400 °C. The calculation result shows that the activation energy of grain boundary migration of ZK60 alloy recrystallization is increased from 42.66 kJ/mol to 56.34 kJ/mol because of the addition of yttrium element. In addition, the growth model of recrystallized grain was established.

Key words: ZK60 alloy; yttrium; annealing; grain grow

ZK60(名义成分Mg-4.9Zn-0.7Zr)镁合金属于高强 变形镁合金,由于其具有较高的强度、良好的工艺塑 性及可热处理强化等优点使其成为高强韧变形镁合金 的研究热点之一<sup>[1-2]</sup>。

变形镁合金板材在退火过程可能发生再结晶,再 结晶温度取决于合金成分、压下量、始轧温度和终轧 温度等<sup>[3]</sup>。如果要获得最佳的常温综合力学性能,则 需严格的控制退火工艺,退火温度过高或时间过长, 都容易导致镁合金晶粒长大,从而降低镁合金的力学 性能。余琨等<sup>[4]</sup>研究了Mg-Al-Zn系合金板材轧后退火 工艺对材料再结晶行为和显微组织的影响,发现热轧 合金板材在 573 K温度退火 1 h后发生完全再结晶,生 成细小均匀的等轴晶,板材强度略有下降,但伸长率 大幅提高。詹美燕等<sup>[5]</sup>研究了AZ31 镁合金轧制薄板经 200~400 ℃退火 5~240 min后的组织性能演变。结果 表明,合金轧制板材在 250 ℃退火 10 min组织出现明 显的静态再结晶组织。文献[6-7]对Mg-Al-Zn系镁合金 挤 压 过 程 中 的 动态 再 结 晶 行 为 进 行 了 分 析 。

收稿日期: 2008-02-18; 修订日期: 2008-06-10

基金项目:湖南省科技攻关计划资助项目(04GK1008-2);教育部有色金属重点实验室基金资助项目

通讯作者: 易丹青, 教授, 博士; 电话: 0731-8830263; E-mail: danqing@mail.csu.edu.cn

以上研究主要涉及Mg-Al-Zn系镁合金的在高温下的 再结晶规律,对低塑性的Mg-Zn-Zr系镁合金板材的退 火过程中的组织及性能变化涉及较少。张继东等<sup>[8]</sup>研 究了Y对Mg-Zn-Zr系镁合金组织及强度的影响,结果 发现添加 0.9%(质量分数)的Y对Mg-Zn-Zr系合金铸态 组织有明显的晶粒细化作用。马庆波等<sup>[9]</sup>研究了锑和 混合稀土对AZ31 镁合金在不同温度下的热压缩流变 应力和动态再结晶的影响,结果表明: AZ31 镁合金 分别加入 1%RE和Sb后,有效促进了热变形过程中的 动态再结晶。本文作者前期研究发现,Mg-Zn-Zr系镁 合金添加稀土Y和Nd后,板材热轧后出现大量细小弥 散的再结晶晶粒<sup>[10]</sup>。

因此,本文作者在 ZK60 镁合金中添加微量稀土 元素 Y,制备出热轧板材,研究稀土元素 Y、退火温 度及时间等对合金退火后组织与性能的影响,目的在 于优化退火工艺,使合金产生大量细小的等轴晶,以 进一步提高合金的塑性,这对于变形镁合金板材的后 续加工成型有着特别重要的意义。

# 1 实验

选用纯 Mg、纯 Zn、Mg-27.5Zr 和 Mg-37Y 中间 合金为原料。合金熔炼在井式坩埚炉中进行,熔炼温 度 720 ℃,采用熔剂保护,铸锭尺寸为 300 mm×250 mm×33 mm。合金成分分别为 Mg-4.9Zn-0.7Zr(合金 1)和 Mg-4.9Zn-0.9Y-0.7Zr(合金 2)。试样在 400 ℃保 温 18h 进行均匀化处理, 热轧温度 400 ℃, 平均道次 压下量 12%, 最终压下量 95%。采用 CSS-44100 电子 万能实验机上进行力学性能测试,采用 PolyvarmetH2-UMA 金相显微镜上进行组织观察, 侵 蚀剂为4%的硝酸+酒精溶液。采用HBS-3000布氏硬 度计进行硬度测量,实验条件为:圆形钢压头,直径 为 2.5 mm, 负荷 2 450 N, 加载时间为 30 s, 每个样 品测量3个数据,取平均值。采用用 Sirion200 场发射 扫描电镜观察第二相颗粒形貌。室温拉伸实验在 INSTRON8032 万能材料实验机上进行, 拉伸速率为 2 mm/min。板材经机加工制成标准片状式样,式样标距 尺寸为 50 mm×10 mm×2 mm。

# 2 实验结果

## 2.1 退火温度对合金组织的影响

图 1 所示为合金轧制态及 300、350 和 400 ℃温

度下分别退火 30 min 后的金相显微组织照片。由图可 见,合金1和2经30 min 退火后均已基本完成了再结 晶组织转变,晶粒呈等轴状。合金1经300 ℃退火后 晶粒较为细小,但晶粒大小不均匀。随着退火温度升 高至350和400 ℃时,再结晶组织较粗大,晶粒尺寸 不均匀现象较严重,晶界较平直(见图1(b)、(c)、(d))。 添加了稀土Y的合金2经300 ℃下退火退火后,再结 晶晶粒尺寸较合金1细小,沿轧制方向仍存在少量变 形组织痕迹,再结晶晶粒尺寸较均匀,晶界弯曲。随 着退火温度的升高至350和400 ℃时,合金2再结晶 晶粒尺寸长大不明显(见图1(b')、(c')、(d'))。

### 2.2 退火工艺参数对合金硬度与组织的影响

图 2 所示为合金 1 和 2 板材分别在 300、350 和 400 ℃下硬度值随时间变化的规律。由图可见,合金 1 在退火前期硬度值下降很快,随后硬度下降趋势逐 渐变缓;合金 2 在 300 ℃退火时,硬度值呈现平稳下 降趋势,在 350 ℃退火时,前期硬度值下降趋势增快, 在 400 ℃退火时,硬度值下降趋势与合金 1 相似。

表1所列为合金1和2在不同退火状态下平均再结晶晶粒尺寸。该数据表明随着退火时间的延长,合金晶粒均有不同程度的长大。合金1经300、350和400℃退火120min后,再结晶晶粒尺寸约为19、23和30µm;在400℃退火时晶粒长大相当明显,且尺寸不均匀(见图3(a)~(d))。合金2经300、350和400℃ 退火120min后,平均晶粒尺寸约为11、14和20µm,晶粒长大幅度较小;在300和350℃退火时,晶粒长大幅度较大;在300和350℃退火时,晶粒长大幅度都在30%左右;在400℃退火时,晶粒快速长大,但总体仍保持了细小均匀的组织,晶界也保持弯曲状(见图3(a')~(d'))。

#### 2.3 合金退火后的力学性能

表 2 所列为合金 1 和 2 板材退火后的力学性能 (试样均沿轧制方向取样)。合金 1 和 2 经退火处理后 抗拉强度、屈服强度相对热轧态有所下降,伸长率提 高;随着退火时间的延长,合金强度、伸长率均下降, 其中合金 1 下降幅度较为显著,这主要跟再结晶晶粒 尺寸的迅速长大有关<sup>[11]</sup>。合金 2 在 300 ℃温度下退火 30 min后抗拉强度仍保持在 300 MPa左右; 350 ℃温 度退火 60 min后,抗拉强度在 280 MPa左右,伸长率 均超过了 20%,400 ℃温度退火 120 min后,合金 2 力学性能明显下降,抗拉强度在 220 MPa左右。

### 2.4 合金再结晶晶粒的长大模型

文献[3-12]将再结晶晶粒长大的动力学过程用下



图1 合金1和2轧制后在不同退火温度下退火30 min的显微组织

Fig.1 Microstructures of alloys 1 and 2 after annealing for 30 min at various temperatures

Alloy 1: (a) As-rolled; (b) Annealed at 300  $^\circ\!\mathrm{C}$ ; (c) Annealed at 350  $^\circ\!\mathrm{C}$ ; (d) Annealed at 400  $^\circ\!\mathrm{C}$ 

Alloy 2: (a') As-rolled; (b') Annealed at 300  $^\circ\!\mathbb{C}$ ; (c') Annealed at 350  $^\circ\!\mathbb{C}$ ; (d') Annealed at 400  $^\circ\!\mathbb{C}$ 

式描述:  $D^2 - D_0^2 = K_0 t \exp(-Q/(RT))$  (1) 式中 D为平均晶粒直径,  $D_0$ 为t=0时的平均晶粒尺

寸,即再结晶恰好完成时的平均晶粒尺寸,*t*为等温退 火时间,*K*<sub>0</sub>为热激活过程常数,*Q*为晶粒长大过程中 的热激活能,*T*为等温退火温度,*R*为摩尔气体常数,



**表 1** 合金 1 和 2 不同退火制度下的平均晶粒尺寸 **Table 1** Average grain size of alloys 1 and 2 after annealing



**图2** 合金1和2板材在不同温度下硬度与时间的关系

**Fig.2** Relationships between hardness and time at various temperatures of alloys 1 and 2: (a) At 300  $^{\circ}$ C; (b) At 350  $^{\circ}$ C; (c) At 400  $^{\circ}$ C

Allow	Townsrature/°C	Average grain size/µm					
Alloy	Temperature/ C	30 min	60 min	90 min	120 min		
	300	13.0	14.8	16.0	18.9		
1	350	15.0	18.3	20.3	23.3		
	400	17.5	21.0	25.0	29.4		
	300	8.1	8.9	9.5	10.8		
2	350	11.4	12.2	13.3	14.0		
	400	13.8	16.1	17.8	20.0		

# 表2 合金1和2板材退火后的力学性能

Table 2	Mechanical	properties	of alloys 1	and 2 after	annealing
---------	------------	------------	-------------	-------------	-----------

Alloy	Time/min -	300 °C		350 ℃			400 °C			
		$\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$	$\sigma_{0.2}/\mathrm{MPa}$	$\delta$ /%	$\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%	$\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%
1	30	250.5	188.1	17.6	240.6	169.3	16.1	220.1	150.2	14.9
	60	243.9	176.0	15.3	231.2	150.2	14.0	209.3	141.2	12.6
	90	230.9	145.5	14.0	215.3	141.6	12.1	194.0	129.6	10.0
	120	221.6	136.8	12.3	200.6	129.4	10.3	187.6	110.9	8.7
2	30	303.7	250.6	27.8	291.6	233.4	26.9	274.1	209.3	23.6
	60	299.8	245.3	27.2	287.9	229.8	24.1	260.9	180.7	20.6
	90	290.6	238.6	23.1	281.3	208.9	19.6	240.6	177.2	16.9
	120	287.9	229.1	20.1	274.0	201.2	17.8	226.9	171.1	14.0



图3 合金1和2 在400 ℃退火时的组织演变

**Fig.3** Microstructure evolutions of alloys 1 and 2 after annealing at 400 °C: (a), (b), (c), (d) Alloy 1 for 30, 60, 90 and 120 min; (a'), (b'), (c'), (d') Alloy 2 for 30, 60, 90 and 120 min

8.314 J/(mol·K)。由式(1)两边取对数得:

$$\ln\!\left(\frac{D^2 - D_0^2}{t}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln K_0$$
(2)

将表1中合金1和2的D与t的数值代入式(2),得

 $D^2$ 与t的关系如图 4(a)和(b)所示。由图可见,两合金的  $D^2$ 与t均符合线性关系,得不同退火温度下 $D^2$ —t直线 的斜率 $m=(D^2-D_0^2)/t$ 。将m代如入式(2)得:

 $\ln m = \ln K_0 - Q/(RT)$ 





Fig.4 Relationship between grain size and annealing time of alloys after recrystallization annealing: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c)  $\ln m - 1/T$  curves of alloys 1 and 2

经线性回归,计算得出不同直线的斜率为合金lnm 与 1/T关系图如图 4(c)所示,其斜率为Q/R,对斜率值 进行线性回归,计算热激活能 $Q_1 = 42.66 \text{ kJ/mol}, Q_2 =$ 56.34 kJ/mol.

将Q值代入式(3)中,计算出常数 $K_0$ 值。合金1的 K<sub>0</sub>值为 206 901.89, 合金 2 的K<sub>0</sub>值为 790 167.32, 将O、 K<sub>0</sub>及各退火状态下的数据代入式(1)得D<sub>0</sub>值,则合金1 和2 再结晶晶粒长大动力学模型可分别表 示为: 对于合金1

$$D^{2} = 121.156 + 206\,901.89t \exp\left(-\frac{5132}{T}\right) \tag{4}$$

对于合金2

#### $\left(\frac{776}{T}\right)$ $D^2 = 55.25 + 790167.32t \exp($ (5)

#### 分析与讨论 3

### 3.1 Y 元素对再结晶晶粒尺寸的影响

大变形量轧制+再结晶退火是变形镁合金获得细 晶组织的一条重要途径。文献[12-13]指出: 再结晶 尺寸 D 与晶粒长大速率 G 和再结晶晶核形核率 N 用 如下关系表示:  $D = K \times \left[\frac{G}{N}\right]^{1/4}$ 所有能使 G/N 值发生 变化的因素(如变形程度、退火温度、退火时间等)都 可能引起再结晶晶粒尺寸的变化。本实验中,添加Y 元素的合金2中存在大量Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y相<sup>[14]</sup>,该相在轧制 过程中破碎成细小颗粒,在基体中弥散分布(如图 5(b)),其能谱分析如图 5(e),从其原子比及相关文献 推测其应为Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y相。该相与镁基体结合较好<sup>[15]</sup>, 因此轧制过程中位错难以穿过,在变形量较大时, Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y相粒子周围的基体产生不均匀变形,周围出 现大量的位错环和胞状组织, 胞壁附近位错密度高, 单胞内部位错密度较低(图 5(d))。该相粒子能有效阻 碍位错运动,导致位错增殖,这对提高合金强度有着 重要的作用。同时,弥散分布的Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y相粒子可提 供了更多可形核位置,从而导致再结晶晶粒的细化。

# 3.2 Y元素对再结晶晶粒长大的影响

再结晶晶粒的长大是一个晶界迁移的过程。大 量第二相颗粒的存在,无疑会阻碍晶界的运动。第 二相颗粒对晶界的阻碍运动可表现为齐纳(Zener)阻 力 $p_z^{[16]}$ :  $p_z = \frac{3\varphi\gamma}{2r}$ ,其中 $\varphi$ 为第二相体积分数, $\gamma$ 为

单位面积晶界能,r为圆球状第二相颗粒半径,齐纳 阻力的大小与第二相颗粒的体积分数成正比, 与粒 子直径成反比。合金2经过轧制后, Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y相被 破碎成细小颗粒,并在基体中弥散分布,它对晶



界起钉扎作用,其不仅阻碍了再结晶晶粒的长大,而 且该相颗粒良好的热稳定性,在高温下不发生粗化现 象,因此在退火过程中,能有效阻止合金2再结晶晶 粒尺寸的长大。

# 3.3 Y元素对合金退火后力学性能的影响

对比两种合金退火后的力学性能可知,添加Y的 合金2力学性能总体优于合金1,Y元素对合金退火后 力学性能的影响主要体现在两个方面:1)Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Y颗 粒由于其较高的硬度、良好的热稳定性以及与基体较 低的界面结合能,即使在较高温度下也不发生粗化, 能成为有效的增强颗粒,保持良好的钉扎作用<sup>[17]</sup>;2)Y 元素的加入使得合金退火再结晶组织显著细化,根据 Hall-Petch关系<sup>[13]</sup>,使合金退火后能保持较高强度;同时细小的再结晶组织能使各个微观局部的变形以及应力的分布更为均匀,从而有效地降低应力集中的程度,使合金2获得较高的塑性。

# 4 结论

 1) ZK60 和 ZK60(0.9Y)合金在 300~400 ℃温度退 火后,硬度和强度性能均缓慢下降,400 ℃温度退火
 120 min 后,ZK60(0.9Y)合金抗拉强度为 226.9 MPa。

2) ZK60(0.9Y)合金退火板材的再结晶晶粒尺寸 比ZK60 合金的细小,且在 300~400 ℃退火不同时间 后晶粒长大幅度也较小。在 400 ℃退火 120 min后其 晶粒尺寸为 20 μm左右, σ<sub>b</sub>为 226.9 MPa。

3) Y元素的加入提高了合金再结晶晶粒长大热激 活能,ZK60 和ZK60(0.9Y)合金激活能分别为 $Q_1$  = 42.66 kJ/mol, $Q_2$  = 56.34 kJ/mol。建立了合金再结晶 晶粒长大模型。

#### REFERENCES

- DECKER R F. The renaissance in magnesium[J]. Advanced Mater & Proc, 1998, 157(9): 31–35.
- [2] FROES F H, AGHION E, ELIEZER D. The science technology and applications of magnesium[J]. Advanced Performance Materials, 1998, 5 (3): 201–212.
- [3] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 23-30.
  CHEN Zhen-hua. Wrought magnesium alloys[M]. Beijing:

Chemical Industry Press, 2005: 23–30.

- [4] 余 琨,黎文献,王日初,马正青.变形镁合金的研究开发及应用[J].中国有色金属学报,2003,13(2):277-288.
  YU Kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu, MA Zhen-qin. Research development and application of wrought magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2):277-288.
- [5] 詹美燕,李元元,陈维平,陈宛德.AZ31 镁合金轧制板材在退 火处理中的组织性能演变[J]. 金属热处理,2007,32(7):8-11. ZHAN Mei-yan, LI Yuan-yuan, CHEN Wei-ping, CHEN Wan-de. Evolution of microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy rolled sheets during annealing[J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(7): 8-11.
- [6] 曲家惠,李四军,张正贵,王 福,左 良. 挤出和退火工艺 对 AZ31 镁合金组织和织构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 13(7): 434-440.
  QU Jia-hui, LI Si-jun, ZhANG Zheng-gui, WANG Fu, ZUO Liang. Effect of extrusion and annealing technology on microstructure and texture of AZ31 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 13(7): 434-440.
- [7] KIM W J, CHUNG S W, CHUNG C S, KUM D. Superplasticity in thin magnesium alloy sheets and deformation mechanism maps for magnesium alloys at elevated temperatures[J]. Acta Mater, 2001, 49(16): 3337–3341.
- [8] 张继东,李亚国,张少卿,刘海林. 钇对MB25镁合金组织及 强度的影响[J]. 中国稀土学报, 1989, 15(7): 89-94.
  ZHANG Ji- dong, LI Ya-guo, ZHANG Shao-qin, LI Hai-ling. Y on microstructure and properties of MB25 magnesium alloys[J].
  Journal of the Chinese Rare Earth Society 1989, 15(7): 89-94.

[9] 马庆波,刘胜新,李庆奎,刘 俊,李双喜. 锑和混合稀土对 AZ31 镁合金高温变形行为的影响[J]. 机械工程材料, 2007, 21(4): 23-25.

MA Qing-bo, LIU Sheng-xin, LI Qing-kui, LIU Jun, LI Shuang-xi. Effect of antimony and rare earth on hot deformation behavior of AZ31 magnesium alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 21(4): 23–25.

[10] 王 斌,易丹青,方西亚,周玲伶,罗文海.稀土元素Y和Nd 对 Mg-Zn-Zr 系合金组织和性能的影响[J].金属热处理,2005, 47(7):9-11.

WANG Bin, YI Dan-qing, FANG Xi-ya, ZHOU Ling-ling, LUO Wen-hai. Influence of Y and Nd on microstructure and properties of Mg-Zn-Zr alloys[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 47(7): 9–11.

- [11] BAE D H, KIM S H, KIM D H, KIM W T. Deformation behavior of Mg-Zn-Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles[J]. Acta Materialia, 2002, 50(9): 2343–2356.
- [12] 唐仁正. 物理冶金基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 79-88.

TANG Ren-zheng. Physical metallurgy foundation[M]. Beijing: Metallurgy Industry Publishing Company, 1997: 79–88.

- [13] 郭 强, 严红革, 陈振华, 张 辉. AZ31 镁合金高温热压缩变 形特性[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15 (6): 900-904.
  GUO Qiang, YAN Hong-ge, CHENG Zhen-hua, ZHANG Hui.
  Hot compression deformation behavior of AZ31 magnesium alloy at elevated temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(6): 900-904.
- [14] 罗文海. Y 元素对 Mg-Zn-Zr 合金微观组织与力学性能的影响
  [D]. 长沙:中南大学, 2006: 55-64.
  LUO Wen-hai. The effects of Y element addition on microstructure and mechanical properties in Mg-4.9Zn-0.7Zr alloy[D]. Changsha: Central South University, 2006: 55-64.
- [15] BAE D H, KIM D H, KIM W T, KIM, D H. High strength Mg-Zn-Y alloy containing quasicrystalline particles[J]. Materials Transactions, 2001, 42(10): 2144–2147.
- [16] 毛为民,赵新兵.金属的再结晶与晶粒长大[M].北京:冶金 工业出版社,1994:2-95.
  MAO Wei-ming, ZAO Xin-bin. The recrystallization and grain growth of metal[M]. Beijing: Metallurgy Industry Publishing Company, 1994: 2-95.
- [17] BAE D H, LEE M H, KIM K T, KIM W T. Application of quasicrystalline particles as a strengthening phase in Mg-Zn-Y alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 342: 445–450.

(编辑 何学锋)