

文章编号: 1004-0609(2003)06-1514-05

Al5TiB 对 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金时效过程的影响^①

王迎新, 王建强, 关绍康

(郑州大学 材料工程学院, 郑州 450002)

摘 要: 研究了 Al5TiB 加入量对 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 铸造镁合金时效过程的影响。结果表明, 未加 Al5TiB 的 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金的时效析出过程为: 过饱和固溶体→细小弥散析出相→再结晶软化和析出相的聚集长大; 添加 Al5TiB 的 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金的时效析出过程为: 过饱和固溶体→细小弥散析出相→析出相的聚集长大。固溶处理后, 与未加 Al5TiB 的合金 1[#] 相比, 合金 2[#]、3[#]、4[#] 显微硬度值分别提高了 2.8%、6.8%、9.1%; 人工时效后, 与未加 Al5TiB 的合金 1[#] 相比, 合金 2[#]、3[#]、4[#] 显微硬度峰值分别提高了 9%、11.2%、5.2%。随着 Ti 元素在合金中含量的增加, 合金的析出相形成激活能呈先增大而后减小的变化规律。

关键词: Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金; Al5TiB; 固溶处理; 时效过程

中图分类号: TG 146.22

文献标识码: A

镁合金是目前最轻的金属结构材料, 加工能量仅为铝合金的 70%^[1], 减振性能、磁屏蔽性能远优于铝合金。AZ91 合金具有较高的室温强度、优良的铸造工艺性能以及低成本等优点, 成为目前应用最广的铸造镁合金, 但这种合金的高温力学性能差, 长期使用温度不能超过 120℃。国内的研究主要是通过向 AZ91 合金中加入微量元素, 如 Ca、Si、Sb、Sn、Bi、RE^[2-5] 等来提高其抗高温性能。ZAC8506 合金^[6] 具有成本低、高温强度好和蠕变抗力大等特点, 属于热处理可强化的新型合金, 其成分是 Mg-8Zn-5Al-0.6Ca。由于 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金与 ZAC8506 合金在主成分上相差不大, 因此本文作者研究在 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金中添加微量的 Al5TiB 对合金时效过程的影响。

1 实验

选用高纯 Mg、纯 Al、纯 Zn、Al-10% Mn 和 Al5TiB 中间合金为原材料, 在井式坩埚炉中用 JDRJ 覆盖保护熔炼。合金于 730℃熔化后, 升温至 780℃加入 Al5TiB 变质、精炼, 于 760℃静置 20 min, 浇铸到金属型模具中, 试样尺寸为 $d25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 。共制备了 4 种不同 Al5TiB 含量的镁合金样品。

试样于 345℃进行固溶处理 12 h, 水淬后于

175℃进行不同时间的人工时效处理。

4 种镁合金样品的成分见表 1。

表 1 合金的成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of alloys(mass fraction, %)

Alloy	Zn	Al	Mn	Al5TiB	Mg
1 [#]	7.81	4.01	0.29	—	Bal.
2 [#]	8.05	3.94	0.30	0.5	Bal.
3 [#]	7.90	3.89	0.32	1.0	Bal.
4 [#]	8.12	4.06	0.28	1.5	Bal.

试样采用 acetic-picral 作为铸态和时效态组织的腐蚀剂, phospho-picral 作为固溶态组织的腐蚀剂^[7], 显微结构观察采用 Olympus 型光学显微镜和 JSM-5801LV 型扫描电镜(SEM), 微区成分分析采用 Oxford 型能量色散谱仪(EDS)。显微硬度在 HV-1000 型显微硬度仪上测试, 载荷为 100 g, 加载持续时间为 20 s, 取 3 个试样的平均值。DSC (Differential Scanning Calorimeter, 示差扫描量热法) 采用日本 2920 MDSC, 纯铝坩埚, 纯铝参比, 高纯氮气保护, 升温速率为 20 K/min。

2 结果与讨论

2.1 合金的铸态组织

图 1 所示为不同 Al5TiB 含量合金的显微组织。

① 基金项目: 河南省杰出人才创新基金资助项目(2003-8); 河南省杰出青年基金资助项目(2000-5)

收稿日期: 2002-12-11; 修订日期: 2003-03-12

作者简介: 王迎新(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 关绍康, 教授, 博士; 电话: 0371-3887508; E-mail: skguan@zzu.edu.cn

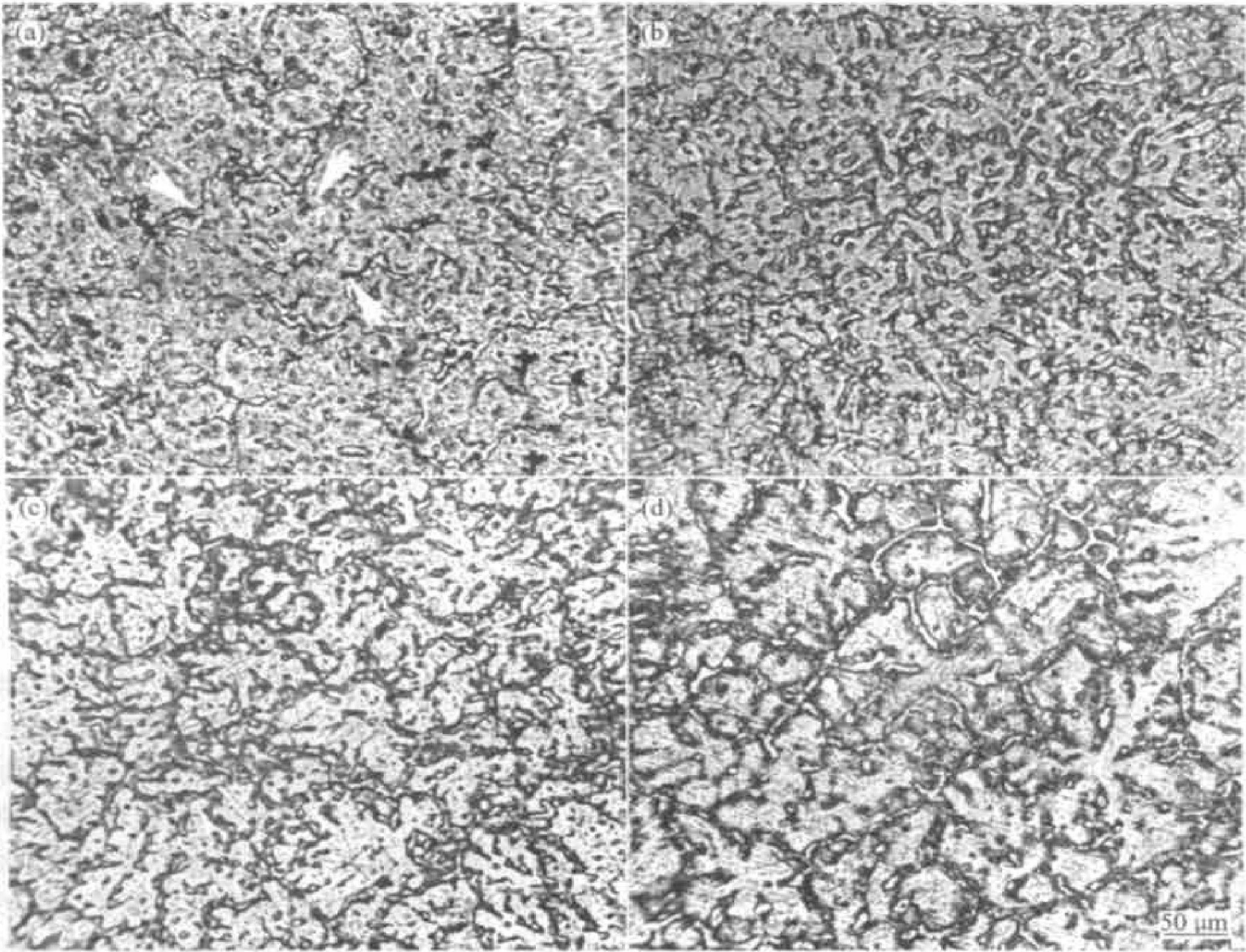


图 1 不同 Al5TiB 含量的合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of magnesium alloys with different Al5TiB additions
(a) —Alloy 1[#]; (b) —Alloy 2[#]; (c) —Alloy 3[#]; (d) —Alloy 4[#]

由图 1(a) 可见, 未加 Al5TiB 的合金 1[#] 的晶粒粗大, 晶界上的三元相(φ (Al₂Mg₅Zn₂) 相、 τ (Mg₃₂(Al, Zn)₄₉) 相)^[8] 呈半连续网状分布且其共晶 α (Mg) 相的数量较少(图 1(a) 中箭头所指)。由图 1(b)~(d) 可见, 加入不同量的 Al5TiB 后, 合金晶界上的三元相均呈断续状分布, 并且随着 Al5TiB 含量的增加, 共晶 α (Mg) 相(图 1(b)~(d) 中所示的晶界上的黑灰色相)的数量不断增多。Ti 元素为镁合金的表面活性元素, 在凝固过程中 Ti 富集于 α (Mg) 的结晶前沿, 从而阻止了三元相的生长, 使半连续网状的三元相改变为断续状分布。

3.2 合金的固溶态组织

图 2 所示为合金 2[#] 的固溶态组织。晶界上三元相(φ 相、 τ 相) 周围的共晶 α (Mg) 相均溶入基体中。固溶处理并没有使晶界上的三元相都溶入基体中, 是因为这些相的熔点(φ 相熔点为 393 °C, τ 相熔点为 535 °C^[9]) 都在固溶温度之上, 但是固溶态

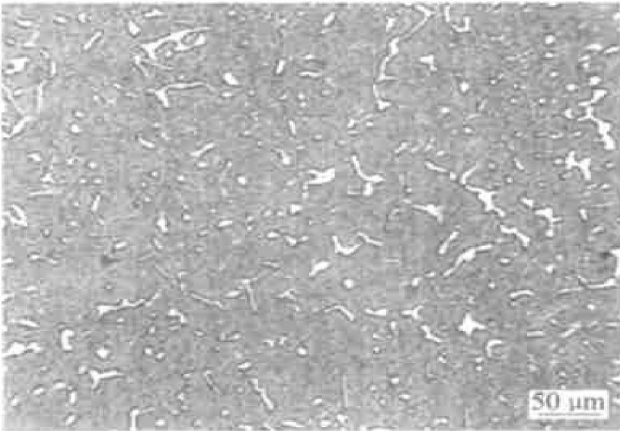


图 2 合金 2 的固溶态组织

Fig. 2 Solid solution microstructure of alloy 2[#]

组织的晶粒与铸态组织的晶粒相比有一定程度的粗化, 说明也有一部分的三元相溶入到了基体中。经固溶处理后各合金基体的显微硬度值均随着 Al5TiB 含量的增加而增加, 合金 2[#]、3[#]、4[#] 的显微硬度值与合金 1[#] 的 HV59.1 相比提高分别达

2.8%、6.8%、9.1%。这是因为随 Al₅TiB 含量的增加,合金 2[#]、3[#]、4[#] 中的共晶 α (Mg) 相的数量增加,固溶处理后这些共晶 α (Mg) 相溶入到基体中,从而使基体中的 Al、Zn 原子的数量也增多;而且 Ti 元素的加入促进了 Al、Zn 原子向基体中扩散(如表 2 所示,溶入基体的 Al、Zn 原子的数量随着合金中 Ti 元素含量的增加而增加)。

表 2 各合金基体的能谱成分分析结果

Table 2 EDAX results of matrixes of different alloys

Alloy	$x(\text{Mg})/\%$	$x(\text{Al})/\%$	$x(\text{Zn})/\%$
1 [#]	96.80	1.71	1.49
2 [#]	95.58	2.47	1.95
3 [#]	94.33	3.64	2.03
4 [#]	93.06	4.09	2.85

3.3 合金的时效态组织及力学性能

图 3 所示为各合金经不同时间人工时效后的显微硬度曲线。从图中可以看出,加入不同含量的 Al₅TiB 不同程度地推迟合金达到显微硬度峰值的时间,合金 1[#] 在 2 h 时达到其硬度峰值,合金 2[#]、3[#]、4[#] 在 8 h 左右达到它们的硬度峰值。与未加 Al₅TiB 的合金 1[#] 相比,它们的显微硬度峰值均有不同程度的提高,合金 2[#]、3[#]、4[#] 显微硬度峰值分别提高了 9%、11.2%、5.2%。表 3 所列为各合金在 T6 态的力学性能(合金 1 时效 2 h,合金 2[#]、3[#]、4[#] 时效 8 h),也可以反映出与显微硬度一致的规律。经固溶处理后,镁合金组织为 α (Mg) 过饱和固溶体以及晶界上分布的三元相,如图 2 所示。在

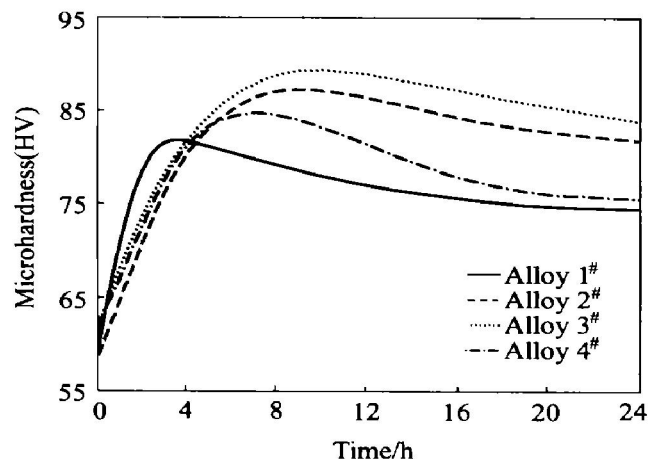


图 3 人工时效显微硬度—
时效时间关系曲线

Fig. 3 Curves of microhardness vs aging time after artificial aging

表 3 各合金在 T6 态的力学性能

Table 3 Mechanical properties of different alloys at T6 temper

Alloy	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%
1 [#]	144	133	2.3
2 [#]	169	146	3.3
3 [#]	180	161	2.9
4 [#]	160	139	3.1

随后的人工时效过程中的三元相(φ 相、 τ 相)不经“GP”区和过渡相阶段直接析出。对于合金 1[#],随着时效时间的延长,析出的三元相的数量持续增加,形态为细小的颗粒状,当时效时间达 2 h,析出相的数量达最大,并且弥散分布于基体之上,如图 4(a)所示。时效时间进一步延长至 4 h,镁合金发生析出相的聚集长大和再结晶软化,如图 4(b)所示。当时效时间延长到 24 h,合金的再结晶结束,析出相的聚集长大加剧,如图 4(c)所示。Mg-8Zr-4Al-0.3Mn 合金的时效析出过程与 AZ91 合金的时效析出过程^[10]不同,它没有非连续析出相。加入 Al₅TiB 后,合金在 8 h 时析出的细小的三元相的数量更多,并且在这个过程中没有发生合金的再结晶现象。加热的过饱和固溶体包括两个相反的过程^[11]: 1) 由于回复和再结晶结构中变形畸变的消除及由此而引起的软化; 2) 由于过饱和固溶体分解使组织弥散并引起的硬化。在大多数情况下,固溶体的分解和再结晶实际上同时发生,但固溶体的分解前导于再结晶。对于合金 1[#],时效一开始,过饱和的基体迅速析出大量的弥散三元相,使得弥散相粒子形成边缘的基体晶格区域是极小的,每一个小区域都转变成一个再结晶形核核心,由于弥散相粒子的阻碍作用,这些再结晶形核核心不可能生长。弥散相溶解一开始,再结晶晶核可能立即生长,从而发生再结晶现象。随后再结晶软化和弥散相的聚集长大同时进行,直至再结晶结束。对于合金 2[#]、3[#]、4[#],由于析出的弥散相数量更多,即使发生了弥散相的溶解,弥散相粒子也足以抑制再结晶形核核心的生长,从而使合金的时效过程中没有发生再结晶现象。

图 5 所示为各合金固溶处理后的 DSC 曲线。镁合金的时效析出过程可以用 $J-M-A$ ^[12] 公式表示:

$$f = 1 - \exp(-\beta^n) \quad (1)$$

利用 DSC 来分析其析出动力学,当升温速率固定(20 K/min)时,式(1)可变为

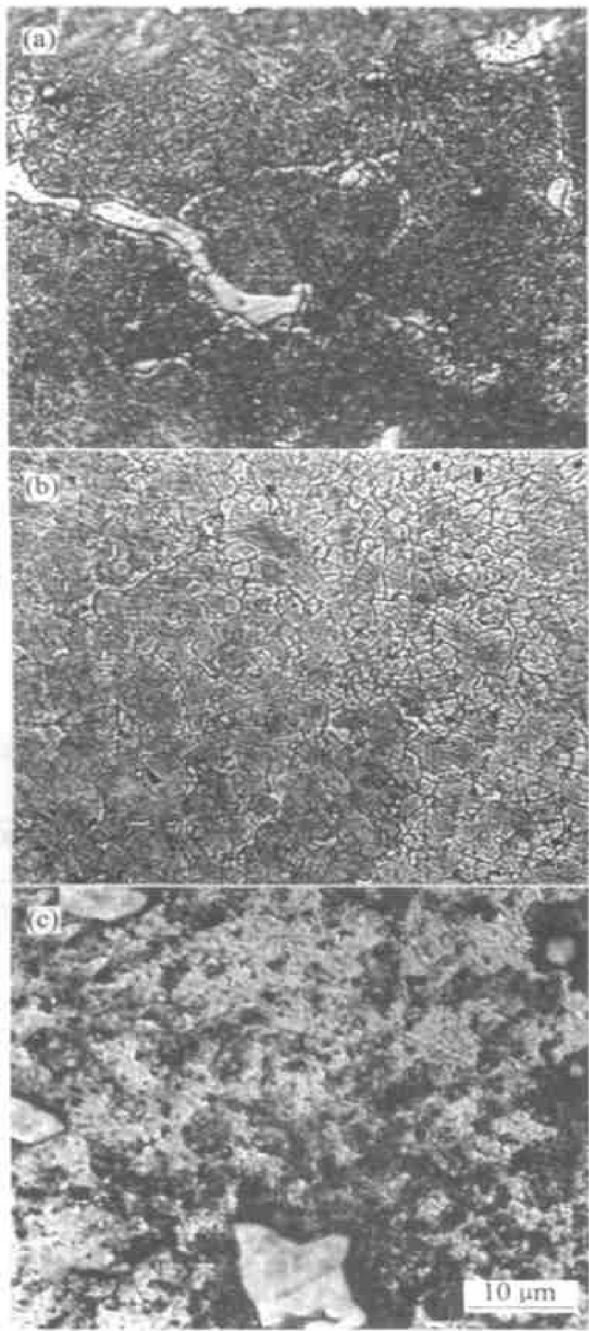


图 4 合金 1[#] 在不同时效时间下的组织
Fig. 4 Microstructures of alloy 1[#]

after different aging time
(a) -175 °C, 2 h; (b) -175 °C, 8 h; (c) -175 °C, 24 h

$$\ln \left[\left| \frac{df}{dT} \right| \left| \frac{dT}{dt} \right| \frac{1}{F(f)} \right] = \ln K_0 - \left[\frac{Q^*}{RT} \right] \quad (2)$$
$$F(f) = n(1-f)[n(1-f)^{-1}J^{(n-1)/n}] \quad (3)$$

式中 f 为析出相的体积分数, Q^* 为激活能, K_0 为参数(取决于温度及原始成分), R 为气体常数, T 为绝对温度。从中找出 $\ln \left[\left| \frac{df}{dT} \right| \left| \frac{dT}{dt} \right| / F(f) \right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 的对应关系, 并用逼近函数得到斜率, 即为析出相的形成激活能, 如表 4 所示。

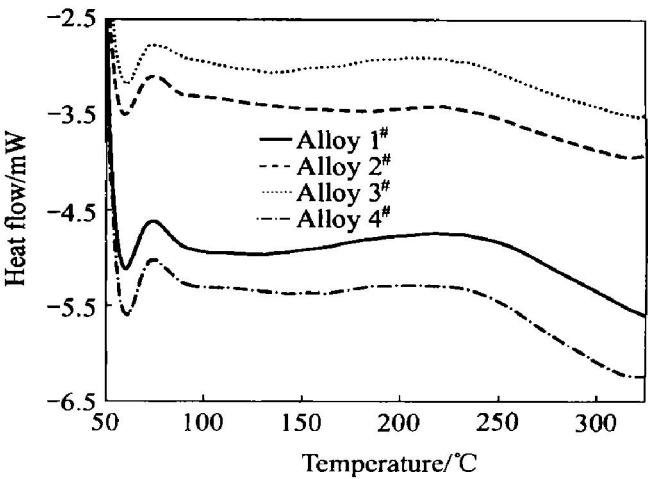


图 5 各合金固溶处理后的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of different alloys after solid solution treatment

表 4 各合金析出相的形成激活能
Table 4 Activation energy of deposition phases of different alloys

Alloy	Activation energy/(kJ·mol ⁻¹)
1 [#]	8.081
2 [#]	9.380
3 [#]	9.713
4 [#]	8.355

合金 2[#]、3[#]、4[#] 的析出相的形成激活能均有不同程度的提高并且随着 Al5TiB 在合金中含量的增加, 合金的析出相形成激活能呈先增大而后减小的变化规律。析出相的形成激活能的升高使得合金需要更多的能量才能沉淀出析出相, 因此合金 2[#]、3[#]、4[#] 达到显微硬度峰值的时间均有不同程度的提高。对于合金 1[#], 由于其形成激活能最低、达到显微硬度峰值的时间最短(2 h), 而且其基体固溶的 Al、Zn 摩尔分数(见表 2)和共晶 α(Mg) 相的数量较少(见图 1(a)), 因而其显微硬度峰值和力学性能最低。合金 2[#] 与合金 3[#] 相比, 其析出相形成激活能小于合金 3[#] 的, 因而其达到显微硬度峰值的时间比合金 3[#] 的要短(见图 5)。合金 3[#] 基体中固溶的 Al、Zn 原子和共晶 α(Mg) 相的数量要比合金 2[#] 的多(见表 2, 图 1(b)、(c)), 因此合金 3[#] 的显微硬度峰值和力学性能均高于合金 2[#] 的。合金 4[#] 与合金 2[#]、3[#] 相比, 其析出相形成激活能均小于合金 2[#]、3[#] 的, 虽然固溶入其基体的 Al、Zn 原子和共晶 α(Mg) 相的数量要比合金 2[#]、3[#] 的多(见表 2, 图 1), 但是由于其析出相的聚集长大速度较快, 因而其显微硬度峰值和力学性能均低于合金 2[#]、3[#] 的。

REFERENCES

- [1] 张 鹏, 曾大本. 异军突起的镁合金压铸[J]. 特种铸造及有色合金, 2000(6): 55 - 57.
ZHANG Peng, ZENG Da-ben. Progressing of die cast magnesium alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2000(6): 55 - 57.
- [2] 闵学刚, 孙扬善, 袁广银, 等. Bi, Sb, Ca 和 Si 对 AZ91 合金的组织 and 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S2): 166 - 171.
MIN Xue-gang, SUN Yang-shan, YUAN Guang-yin, et al. Effects of Bi, Sb, Ca and Si on microstructures and properties of AZ91 based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S2): 166 - 171.
- [3] 孙扬善, 翁坤忠, 袁广银, 等. Sn 对镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 55 - 60.
SUN Yang-shan, WENG Kun-zhong, YUAN Guang-yin, et al. Effects of Sn addition on microstructures and mechanical properties of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 55 - 60.
- [4] WANG Qiu-dong, CHEN Wen-zhou, ZENG Xiao-qin, et al. Effect of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3035 - 3040.
- [5] LI Yi-zhen, WANG Qiu-dong, ZENG Xiao-qin, et al. Effects of rare earth on the microstructure properties and fracture behavior of Mg-Al alloys[J]. Mat Sci & Eng A, 2000, A278: 66 - 76.
- [6] Lou A, Shinoda T. Development of a creep-resistant magnesium alloy for die casting applications[A]. Magnesium Alloys and Their Applications [M]. Wolfsburg, Germany: Werkstoff Informationsgesellschaft, 1998. 151 - 156.
- [7] Avedisian M M, Baker H. Magnesium and magnesium alloys[A]. ASM Specialty Handbook [M]. Materials Park, OH: ASM International, 1999.
- [8] Zhang Z, Tremblay R, Dube D. Microstructure and creep resistance of Mg-10Zn-4Al-0.15Ca permanent moulding alloy[J]. Materials Science and Technology, 2002, 18: 433 - 437.
- [9] Zhang Z, Tremblay R, Dube D, et al. Solidification microstructure of ZA102, ZA104 and ZA106 magnesium alloys and its effect on creep deformation [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2000, 39(4): 503 - 512.
- [10] 陆树荪. 有色金属及其熔炼[M]. 北京: 国防工业出版社, 1983. 5.
LU Shu-sun. Nonferrous Alloys and its Melting[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1983. 5.
- [11] 葛列里克 S S. 金属和合金的再结晶[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985.
Gorelik S S. Recrystallization in Metals and Alloys[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1985.
- [12] 徐祖耀. 相变原理[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
XU Zu-yao. Theory of Phase Transformation[M]. Beijing: Science Press, 1988.

Effects of Al5TiB on aging process of Mg-8Zn-4Al-0.3Mn alloys

WANG Ying-xin, WANG Jian-qiang, GUAN Shao-kang

(School of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The effects of Al5TiB addition on aging process of Mg-8Zn-4Al-0.3Mn alloys have been studied. The results show that the aging precipitation process of Mg-8Zn-4Al-0.3Mn alloy without Al5TiB addition is: supersaturated magnesium solid solution $\rightarrow$ small and dispersed precipitation phases $\rightarrow$ recrystallization soften and aggregation growth of precipitation phases, and that of magnesium alloys with Al5TiB addition is: supersaturated magnesium solid solution $\rightarrow$ small and dispersed precipitation phases $\rightarrow$ aggregation growth of precipitation phases. After solid solution treatment, comparison with 1[#] alloy without Al5TiB addition, microhardness values of alloy 2[#], 3[#] and 4[#] increase by 2.8%, 6.8% and 9.1%, respectively and after artificial aging, those of alloy 2[#], 3[#] and 4[#] increase by 9%, 11.2% and 5.2%, respectively. Precipitation formation activation energy of alloy increases firstly and then decreases with increasing content of Ti element.

Key words: Mg-8Zn-4Al-0.3Mn alloy; Al5TiB; solid solution treatment; aging process

(编辑 何学锋)