

Cu 含量对铸造 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金 时效析出行为的影响

李爱文¹, 刘江文¹, 伍翠兰², 罗承萍¹, 焦东玲¹, 朱红梅¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 研究铜含量对铸造 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金时效行为的影响, 利用金相显微镜、扫描电镜、透射电镜、显微硬度计和 X 射线衍射仪确定 T6 时效处理后 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金中主要析出相的形态、数量和种类。结果表明: 含 Cu 的 Mg-3Zn-0.6Zr 合金经 180 °C 时效后, 主要析出强化相是与其轴线垂直于基面(0001)_{Mg} 的板条状 β'_2 -MgZn₂, 其次是以其轴线平行于基面(0001)_{Mg} 的短棒状 β -MgZn; 晶界共晶组 Mg+(Mg₂Cu, CuMgZn) 基本保持不变; Cu 含量越大($w(\text{Cu}) < 2.0\%$), 析出相的数量越多、分布越弥散, 平均晶粒尺寸越小; Cu 的加入一方面提高合金的固溶温度, 提高固溶处理后合金中的空位浓度, 因而显著促进析出相的空位形核和析出密度; 另一方面, Cu 的加入还能有效促进 Zn 在镁基体中的扩散, 随 Cu 含量的增加, β'_2 -MgZn₂ 数量随之增多, Zn 的消耗随之增加, β -MgZn 相却减少。

关键词: Mg-Zn-Cu 镁合金; β'_2 -MgZn₂; β -MgZn; TEM; 时效行为

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Effects of Cu addition on aging precipitation behavior of cast Mg-3Zn-xCu-0.6Zr magnesium alloys

LI Ai-wei¹, LIU Jiang-wen¹, WU Cui-lan², LUO Cheng-ping¹, JIAO Dong-ling¹, ZHU Hong-mei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The effects of Cu addition on the aging behavior of cast Mg-3Zn-xCu-0.6Zr alloys were investigated. The morphology, number and type of the precipitates formed in T6 aging Mg-3Zn-xCu-0.6Zr alloys were determined by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), Vickers-hardness and X-ray diffractometry (XRD). The results show that the primary strengthening precipitate formed in the Cu-containing Mg-3Zn-0.6Zr alloys aged at 180 °C is the lath-shaped β'_2 -MgZn₂ with its axis perpendicular to the base plane (0001)_{Mg}, and the second one is the shot-rod shaped β -MgZn with its axis parallel to the base plane (0001)_{Mg}. The grain boundary eutectic Mg+(Mg₂Cu, CuMgZn) does change during the aging course. With increasing Cu content to 2% (mass fraction), the precipitates increase and distribute dispersively, and the average sizes decrease. The addition of Cu can enhance the solution temperature for the alloys, thus increasing the density of the vacancy which is supposed to play a crucial role in the precipitate nucleation and hence in increasing the precipitation density. In addition, Cu can promote the diffusivity of Zn in the Mg matrix, therefore facilitating the nucleation and growth of the precipitates. With increasing Cu content the amount of β'_2 -MgZn₂ increases, on the other hand, the amount of β -MgZn decreases with the increasing consumption of Zn.

Key words: Mg-Zn-Cu magnesium alloy; β'_2 -MgZn₂; β -MgZn; aging behavior

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2009CB623704, 2008CB617608); 广东省自然科学基金资助项目(07006483)

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2009-11-22

通信作者: 罗承萍, 教授, 博士; 电话: 020-87114234; E-mail: mecpluo@scut.edu.cn

Zn 在 Mg 中的最大固溶度为 6.2%, 且随温度的降低其固溶度显著下降, 所以 Mg-Zn 系合金像 Mg-Al 合金一样可以通过固溶时效处理来提高合金的强度^[1]。在 Mg-Zn 合金中添加 Cu 不仅可以改善合金的铸造性能(增强流动性), 而且在随后的时效过程中可以显著增强合金的时效硬化效应^[2-3]; 此外, Cu 可以提高 Mg-Zn 合金的共晶温度, 允许合金使用更高的固溶温度^[4]。对其它镁合金而言, Cu 是降低耐腐蚀性的有害元素, 但对 Mg-Zn-Cu 合金却不是这种情况, 这与大多数 Cu 以共晶相 CuMgZn 的形式存在有关^[4]。Mg-Zn 系合金的析出强化过程较为复杂, 研究表明^[3-8], 在高于 150 °C 的人工时效过程中, Mg-Zn-Cu 合金的时效析出过程与 Mg-Zn 二元合金的相同, 即过饱和固溶体 → 固溶原子聚集 → GP 区/ β_1 → 垂直于 (0001)_{Mg} 棒状或块状的 β'_1 (可能为 Mg₄Zn₇) → 平行于 (0001)_{Mg} 的盘状或垂直于 (0001)_{Mg} 板条状的 β'_2 -MgZn₂ → 平衡稳定相 β (MgZn 或 Mg₂Zn₃)。

目前, 有关 Mg-Zn-Cu 镁合金的研究主要集中于高锌系, 对低锌的 Mg-Zn-Cu 合金时效过程中析出相种类和显微组织演变的研究较少。本文作者对经时效热处理(T6)的 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金的时效硬化及合金相进行研究, 确定 Cu 对时效 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金中主要合金相形态、数量和种类的影响以及合金的主要时效硬化相。

1 实验

实验用镁合金在容量为 5.5 kg 的钢制坩埚中熔炼, 铜和锆都是采用中间合金的方式加入, 分别为 Mg-28.78Cu 和 Mg-31.63Zr, 熔铸时采用 SF₆ 气体保护, 砂模铸造成标准拉伸试棒。采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)分析镁合金实际成分(质量分数), 其结果如表 1 所列。根据相关相图、文献并结合实验测定并制定本研究的热处理工艺为 440 °C 固溶 24 h, 水淬, 然后在 180 °C 时效 0~72 h。为了避免镁合金氧化, 在固溶时用 MgO 粉末包覆保护, 时效加热介质为甲基硅油。

采用 HV-1000 型显微硬度计测量试样的显微硬度, 载荷为 0.98 N, 保持时间 15 s, 每个试样硬度测量 10 次取平均值。测试前, 先将试样在水磨砂纸上逐级打磨, 最后使用 1500# 砂纸, 打磨后用 3% 硝酸酒精溶液腐蚀。显微硬度测试仪压头打在试样的基体晶粒内部。金相及扫描电镜样品均使用 3% HNO₃ 酒精进行腐蚀。金相观察在 Leica DMIRM/DFC320 金相显微镜

上进行。在附有能谱仪的 LEO1530vp 型扫描电子显微镜(SEM)上进行高倍显微组织观察和微区成分分析(EDS), 采用背散射电子(BSE)成像。X 射线衍射分析(XRD)在 Philips X-pert Pro 衍射仪上进行, 管压 40 kV, Cu K α , 波长 $\lambda=1.5406\text{Å}$ 。用电解双喷法制备透射电子显微分析(TEM)用薄膜样品, 电解液成分如下: 氯化锂 5.3 g, 高氯酸镁 11.16 g, 甲醇 500 mL, 2-丁氧基乙醇 100 mL, 硝酸 30 mL, 工作电流为 30 mA, 温度为 -30 °C。TEM 分析在 JEOL100CX II 型透射电镜上进行, 加速电压为 120 kV。

表 1 实验用镁合金的合金成分

Table 1 Chemical compositions of Mg-Zn-Cu-Zr alloys used

Alloy	Zn	Cu	Zr	Mg
Mg-3Zn-0.5Cu-0.6Zr(A)	2.94	0.47	0.56	Bal.
Mg-3Zn-1.0Cu-0.6Zr(B)	2.89	0.95	0.48	Bal.
Mg-3Zn-1.5Cu-0.6Zr(C)	2.91	1.51	0.58	Bal.
Mg-3Zn-2.0Cu-0.6Zr(D)	3.05	2.06	0.53	Bal.

2 实验结果

2.1 时效硬化曲线

实验镁合金的 T6 时效显微硬度变化曲线如图 1 所示, 测量得到的显微硬度数据如表 2 所列。由图 1 可看出, 时效初期, 合金的硬度随时效时间的延长增加较快, 随后增加趋势逐渐平缓, 在 180 °C 时效 40 h 后均进入过时效阶段。合金 A 经 180 °C 时效 20 h 后达到时效峰值硬度 63.63 HV_{0.1}, 与固溶态相比提高 10.42 HV_{0.1}; 合金 B 经 180 °C 时效 12 h 后达到时效峰

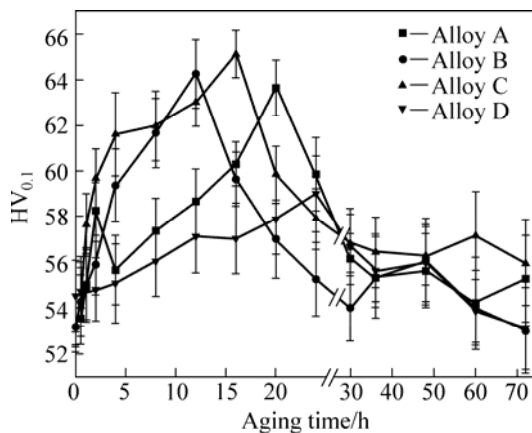


图 1 T6 时效处理后实验镁合金的时效硬化曲线

Fig.1 Curves of Vickers hardness vs aging time for alloys A, B, C and D by T6 heat treatment

表 2 不同时效状态镁合金的硬度

Table 2 Hardness HV_{0.1} of magnesium alloys at different aging states

Alloy	HV _{0.1}			
	As-cast	As-solution treated	Peak hardness at 180 °C	Hardness Increment, as-solution treated
A	52.18	53.21	63.63	10.42
B	51.68	53.23	64.26	11.03
C	52.36	53.44	65.12	11.68
D	55.66	54.53	59.01	4.48

值硬度 64.26HV_{0.1}, 合金 C 经 180 °C 时效 16 h 后达到时效峰值硬度 65.12HV_{0.1}, 与合金固溶态相比均增加大约 11HV_{0.1}; 合金 D 的时效硬化效果则不明显, 在 180 °C 时效 24 h 后才达到 59.01HV_{0.1}, 与合金固溶态相比只增加 4.48HV_{0.1}。这是由于在合金 D 中绝大多数的 Zn 和 Cu 聚集在晶界上形成共晶组织, 致使晶内可利用的 Zn 和 Cu 大大减少, 导致其时效硬化效果减弱。

2.2 X 射线衍射分析

图 2 所示为实验镁合金时效峰值硬度状态的 XRD 谱。由图 2 可知, 4 种实验镁合金在时效峰值状态时均由三元合金相 CuMgZn, 二元合金相 Mg₂Cu、β₂'-MgZn₂ 和 β-MgZn 组成。其中 CuMgZn 属于四方晶系, Mg₂Cu 属于正交晶系, β₂'-MgZn₂ 属于六方晶系, β-MgZn 属于单斜晶系^[9]。

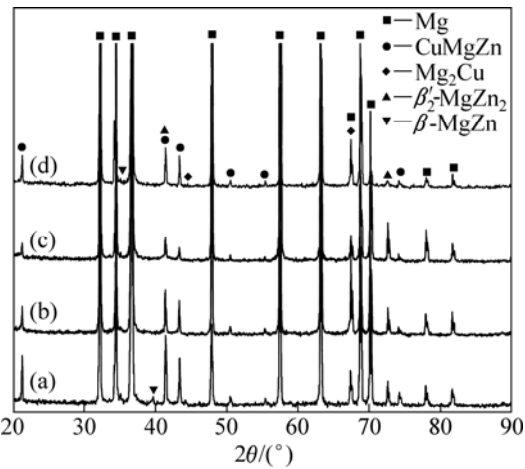


图 2 实验镁合金时效硬度峰值状态的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Mg-3Zn-xCu-0.6Zr alloy after peak-aging: (a) Alloy A, aged at 180 °C for 20 h; (b) Alloy B, aged at 180 °C for 12 h; (c) Alloy C, aged at 180 °C for 16 h; (d) Alloy D, aged at 180 °C for 24 h

观察各状态的 XRD 谱还可以发现, 虽然实验镁合金物相组成上没有发生变化, 但从衍射峰的强度来看, 各相的相对含量发生变化。合金 A 中 β-MgZn 的衍射峰的相对强度要明显高于其它 3 种镁合金的; 而除在合金 D 中 β₂'-MgZn₂ 的衍射峰相对强度最低外, 其它 3 种镁合金中 β₂'-MgZn₂ 的衍射峰相对强度随 Cu 含量的增加而增强。

2.3 合金的金相组织

图 3 所示为实验铸态镁合金的光学组织。表 3 所列根据国标 GB/T 6394—2002 计算得到铸态下合金的晶粒度级别(G)及每平方毫米所包含的平均晶粒数(n_a)。结果表明, 随着 Cu 含量的增加, 合金的平均晶粒尺寸减小。铸态合金的显微组织主要由基体 Mg 和沿晶界的共晶组织组成, 呈连续网状分布, 晶粒内部有少量的第二相粒子。结合 XRD、SEM 及 EDS 分析结果可知, 晶界网状共晶组织主要由 Mg+Mg₂Cu+CuMgZn 相组成。这可能与成分过冷和非平衡冷却有关^[10], 由于 Zn 和 Cu 的合金分配系数(K)小于 1, 所以在凝固过程中, 随着枝晶干的长大, 在凝固前沿不断有 Zn 和 Cu 原子被排出, 富集在晶界或枝晶的边界, 最终在晶界或枝晶边界形成大量共晶组织 Mg+Mg₂Cu+CuMgZn 相, 它们在合金的铸造过程中起抑制晶粒长大的作用。因此, 随 Cu 含量的增加, 晶界上形成的共晶组织随之增加, 晶粒也相应细化。

表 3 铸态镁合金的晶粒度级别和每平方毫米所包含的平均晶粒数(n_a)

Table 3 Grain size level (G) and average grain number per square millimeter (n_a) of cast Mg alloys

Alloy	G	n _a /mm ⁻²
A	3.4	84
B	3.8	107
C	4.3	157
D	4.7	195

2.4 扫描电镜及能谱分析

为了进一步确定合金晶界组织精细特征和相成分, 用 SEM 背散射电子像和 EDS 微区成分分析研究合金固溶态晶界组织形态和相成分。对比发现, 随着 Cu 含量的增加, 固溶后合金晶界上残留的共晶组织也也之增加(见图 4)。EDS 分析表明, 晶界上较暗区域(见图 4(e))几乎只有 Mg 和 Cu, Zn 含量极少, 较亮区域(见图 4(f))中 Zn 和 Cu 的摩尔比接近 1:1, 因此, 合金晶界较暗的共晶组织主要为 Mg+Mg₂Cu(含少量 MgZn

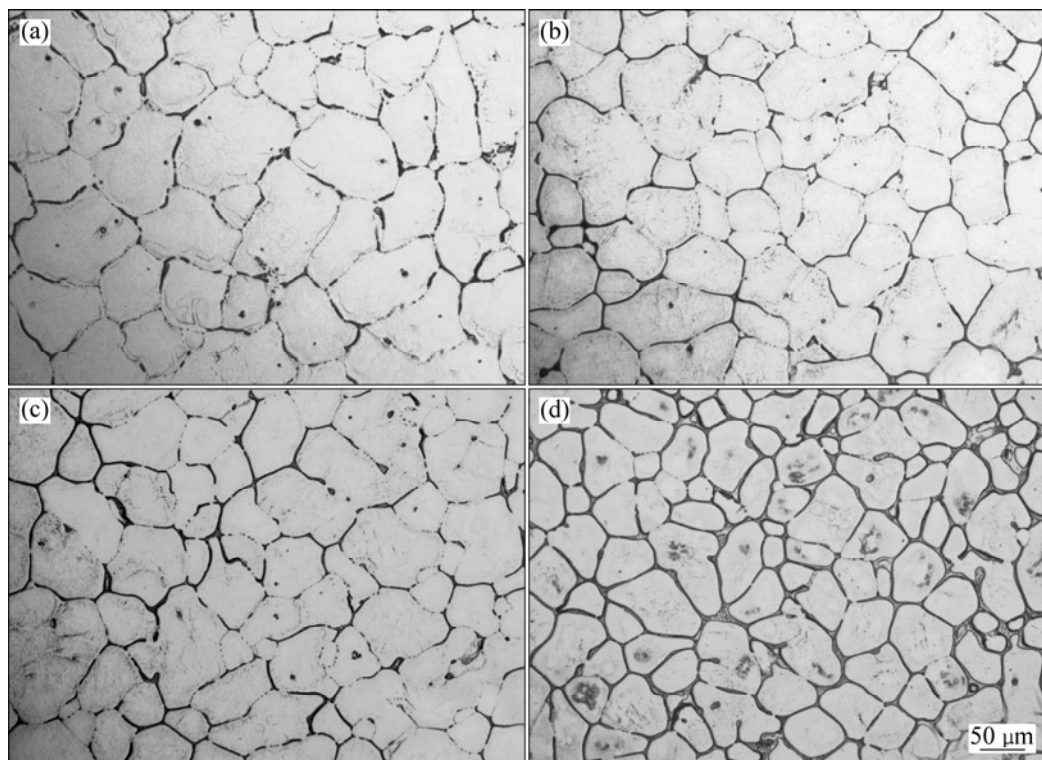


图 3 实验镁合金的铸态光学金相组织

Fig.3 Optical micrographs of cast Mg alloys: (a) Alloy A; (b) Alloy B; (c) Alloy C; (d) Alloy D

二元相), 较亮的共晶组织为 CuMgZn 。结合前述的 XRD 分析, 可以确定合金晶界组织主要由 $\text{Mg}+(\text{Mg}_2\text{Cu}, \text{CuMgZn})$ 相组成, 这些共晶相的存在有助于合金晶粒的细化; 但与此同时, 晶界上形成的共晶组织越多, 溶解进入晶内的 Zn 和 Cu 就越少, 因此将减弱随后的析出强化效果。从图 4(d) 可以看到, 合金 D 固溶后晶界上仍存留大量的共晶组织, 致使晶内可利用的 Zn 和 Cu 大大减少, 因此其时效硬化效果最差(见图 1)。

2.5 镁合金的微观组织

分别沿晶带轴 $[01\bar{1}0]_{\text{Mg}}$ 和 $[0001]_{\text{Mg}}$ 观察了 4 类镁合金 T6 时效峰值硬度状态晶内析出相的 TEM 像(见图 5)。沿 $B=[01\bar{1}0]_{\text{Mg}}$ (见图 5(a)、(c)、(e)和(g))观察发现, 4 类镁合金晶内均析出大量相互平行的板条状析出相 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 。在不同的 $B=[01\bar{1}0]_{\text{Mg}}$ 晶带轴位向下观察试样时, 均可得到如图 5(b)所示的平行析出相, 因此可以肯定, 这些析出相的轴线垂直于基面 $(0001)_{\text{Mg}}$, 并且可在图 5(a)、(c)、(e)和(g)的位向下直接测量其长度, 为 50~200 nm。此外, 在合金 A 中还析出许多同样是彼此平行, 但其轴线平行于 $(0001)_{\text{Mg}}$ 、

与 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 垂直的杆状析出相 $\beta\text{-MgZn}$ (见图 5(a)中箭头所指)。这类析出相在合金 B 中也有少量析出(见图 5(c)中箭头所指), 但在合金 C、D 中则几乎未发现。已有的研究^[3-7]认为, 在 Mg-Zn 系合金中这类轴线垂直于 $(0001)_{\text{Mg}}$ 的析出相为板条状的 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 相, 是镁合金的主要强化相。沿 $B=[0001]_{\text{Mg}}$ (图 5(b), (d), (f), (h))晶带轴能清楚地观察到这类析出相的横截面。从这些横截面像可以看出, $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 相的横截面呈平行四边形。但是, 仔细观察发现, 在图 5(a)(合金 A)中, 除了这些平行四边形截面(四棱柱状)的 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 之外, 还有 2 种其他形貌的析出相, 一种是较粗大的、六边形截面(六棱柱状)的 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ (见图 5(b)中标为 $\beta'_2\text{-plate}$), 它应是文献[5-6]所称的“盘状”相, 仍属于 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$; 另一种相是短棒状的(见图 5(b)中箭头所指), 应是图 5(a)中与基面平行的 $\beta\text{-MgZn}$ 相。这种以其轴线平行于基面的条状析出相, 其轴线方向(生长方向)一般要受密排晶向 $(11\bar{2}0)_{\text{Mg}}$ 的控制, 因此, 在 $[0001]_{\text{Mg}}$ 晶带轴位向下观察时, 会显示出多个(6 个)轴线方向^[11](见图 5(b))。

此外, 如图 5(d)和(h)所示, 一些 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 横截面会优先沿 $\langle 0\bar{1}10 \rangle_{\text{Mg}}$ 晶向分布, 形成特征的 $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{\text{Mg}}$

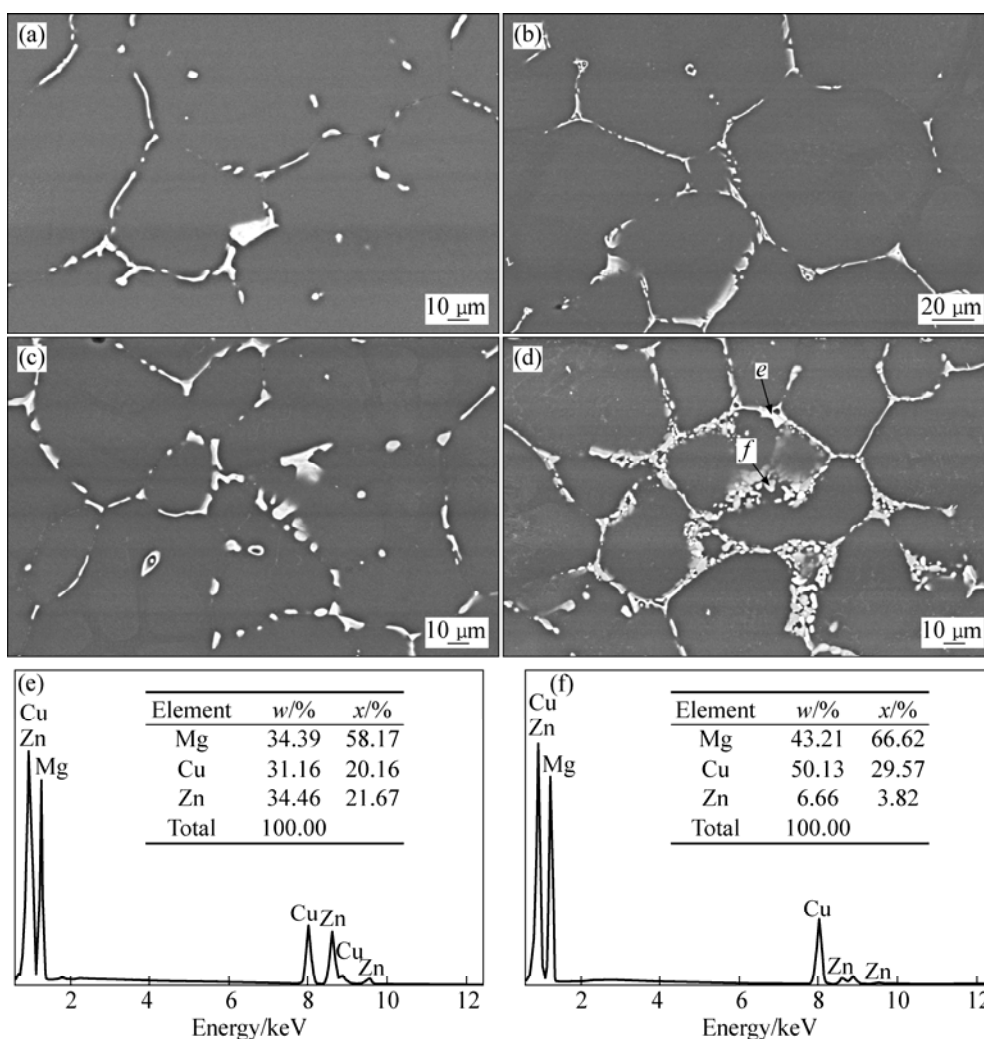


图 4 实验镁合金固溶态的 SEM 背散射电子像与 EDS 谱

Fig.4 SEM back-scattered electron images and EDS spectra of solution-treated Mg alloys: (a) Alloy A; (b) Alloy B; (c) Alloy C; (d) Alloy D; (e) and (f) EDS spectra corresponding to boundary eutectic phases *e* and *f* in Fig.4(d)

“析出线”。由于在 $[0001]_{\text{Mg}}$ 晶带轴位向下, $\{\bar{2}110\}_{\text{Mg}}$ 晶面的投影迹线与 $\langle 0\bar{1}10 \rangle_{\text{Mg}}$ 的平行, 因此可知, 板条状 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 在与基面 $(0001)_{\text{Mg}}$ 保持垂直的同时, 优先在 $\{\bar{2}110\}_{\text{Mg}}$ 柱面上生长。研究表明^[3, 6, 12], 当析出相的密度逐渐增大时, 它们之间的应力场会影响析出相的生长, 造成析出相沿某个方向析出或聚集在某个晶面上, 这与本实验的观察结果一致。由图 5 还可以看出, 析出相的种类和数量与镁合金成分有密切的关系。随 Cu 含量的增加, 板条状或棱柱状的 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 的析出密度增加, 这与此前的研究^[3]一致, 而短条状的 $\beta\text{-MgZn}$ 减少; 当 Cu 含量超过 1.0%(合金 C 和 D)时, 合金中几乎无 $\beta\text{-MgZn}$ 相析出。观察还发现, 虽然合金 D 中的 Cu 含量最高(2.0%), 但其晶内析出密度却最低(见图 5(g)和(h))。由以上分析可知, 这是由于铸

态合金 D(见图 3(d))在晶界上形成比其它 3 类合金更发达的共晶组织($\text{Mg}+\text{Mg}_2\text{Cu}$, CuMgZn), 固溶后(见图 4(d)), 在晶界上仍残留着大量这种共晶组织, 因此, 在时效过程中, 晶内可利用的 Zn 和 Cu 大大减少, 导致其晶内析出相的减少及时效硬化效果的减弱。

根据以上 TEM 分析可以得出, 铸造 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金经 180 °C 时效后的析出相主要有以下 3 大类: 1) 大量弥散分布的、板条状和棱柱状的 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 相, 其轴线垂直于基面 $(0001)_{\text{Mg}}$; 2) Cu 含量小于 1.0% 时(合金 A), 合金晶内还析出许多短条状相 $\beta\text{-MgZn}$, 其轴线平行于 $(0001)_{\text{Mg}}$; 合金 B 中也有少量 $\beta\text{-MgZn}$ 相析出; 3) 在合金 A 中, 除 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 和 $\beta\text{-MgZn}$ 之外, 还生成相当数量较粗大的、轴线仍与基面垂直的六棱柱状 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 相。

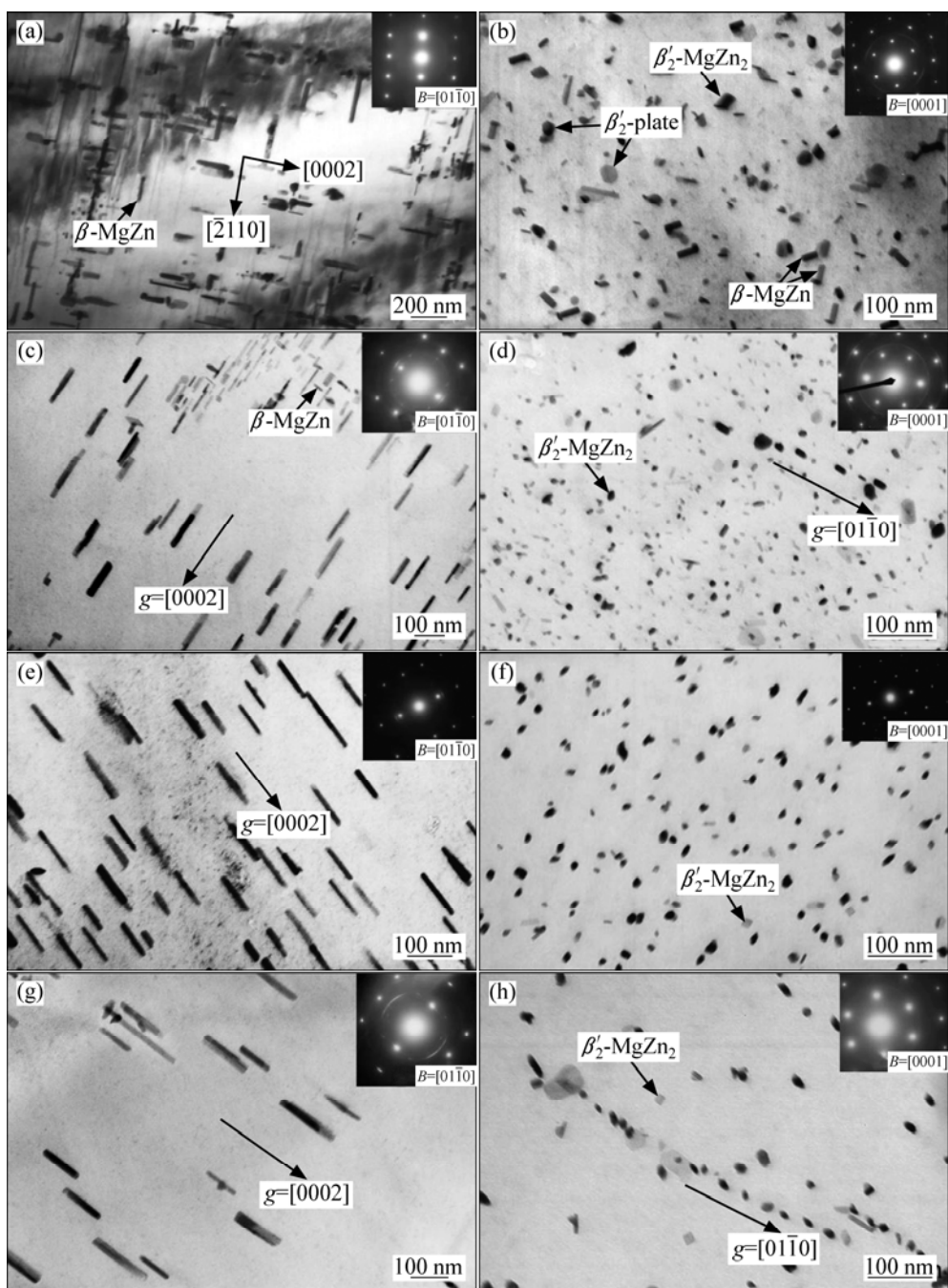


图 5 实验镁合金析出相的 TEM 像

Fig.5 TEM images of peak-aged T6 state alloys A ((a), (b)), B ((c), (d)), C ((e), (f)) and D ((g), (h)): $B=[01\bar{1}0]_{\text{Mg}}$ for (a), (c), (e) and (g); $B=[0001]_{\text{Mg}}$ for (b), (d), (f) and (h)

3 讨论

3.1 析出相的种类

对合金中生成的析出相, 尚未获得相应的完整衍射花样, 因此, 未能根据衍射花样鉴定析出相的本质。CLARK^[8]在研究 Mg-5%Zn(质量分数)合金时发现的

共格过渡相 MgZn' (HCP 结构)具有类似 MgZn_2 (Laves 相)的晶体结构, 呈细长的针状, 惯习面为 $\{1\bar{1}00\}_{\text{Mg}}$ 棱柱面, 轴线垂直于 $(0001)_{\text{Mg}}$ 。这种析出相有利于阻挡位错在基面内的滑移, 对合金起主要时效强化作用; 另外, 罗治平和张少卿^[13]以及 LUO 等^[14]研究得到的 MgZn_2 也有类似的位向关系, 并认为这类共格过渡相 MgZn 即为 MgZn_2 。这与本研究在图 5 中观察到的轴线垂直于 $(0001)_{\text{Mg}}$ 的板条状和棱柱状析出相

β'_2 -MgZn₂ 在形态和位向上极为相似。结合 XRD 分析(见图 2),认为该类析出相为 β'_2 -MgZn₂ 相,是所研究镁合金的主要时效强化相。

根据文献[3, 5, 7, 9]利用高分辨和微衍射的最新研究, Mg-Zn 系合金固溶时效后,析出盘状的 β'_2 相(β'_2 -plate)是一种近似于 MgZn₂ 的六方结构,晶格常数 $a=0.523$ nm, $c=0.858$ nm,与基体的位向关系为 $(0001) \parallel (0001)_{\text{Mg}}$, $[11\bar{2}0] \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Mg}}$ 。这与图 5(b)中观察到的六边形(盘状)析出相在形态和位向上非常相似。结合 XRD 分析可知,该盘状 β'_2 相为 β'_2 -MgZn₂,并且根据图 5(b)的位向判断,这种盘状相的实际形状是以其轴线垂于基面的六棱柱体。

关于图 5(a)和(b)中那些与基面平行的短条状相,目前还未见文献报道。但根据 XRD 与 TEM 分析认为,析出相中的确存在 MgZn;同时相关文献[15]报道过的 MgZn,也与本研究中观察到的 MgZn 形态上相似。因此将这类相判定为 β -MgZn。

根据本研究的观察结果, Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金中,随着 Cu 含量的增加,板条状和六棱柱状的 β'_2 -MgZn₂ 析出密度增加,同时短条状 β -MgZn 析出相减少,当 Cu 含量超过 1.0%(合金 C 和 D)时,几乎没有 β -MgZn 相析出。

3.2 Cu 在固溶时效(T6)过程中的作用

Mg-Zn 系合金在时效过程中,Cu 的添加提高了第二相的析出密度,并细化了合金晶粒,改变了晶界共晶组织的种类和形貌(Mg+Mg₂Cu 和 CuMgZn),这类高熔点的共晶组织能有效阻碍晶界滑动,从而可增强合金的高温力学性能。研究表明^[3],与二元 Mg-Zn 合金相比,不论是 T6 处理还是 T4 处理,加入 Cu 都能大大提高 Mg-Zn 合金的时效峰值硬度,并显著缩短其达到峰值硬度所需的时间,这说明 Cu 在人工时效和自然时效中都能显著增强 Mg-Zn 合金的时效硬化效应。

与其他有色合金如铝合金一样,镁合金时效析出的形核过程在很大程度上依赖于合金中空位的分布^[12, 16]。空位以及空位/原子团簇起了形核中心的作用,Cu 的加入提高了 Mg-Zn 合金的共晶温度,因此其固溶温度的提高,这就大大增加了固溶淬火后合金中空位的浓度。这是由于 Cu 能增强 Mg-Zn 合金时效硬化效应的一个重要原因。但根据对铝合金的研究表明,除非在淬火或淬火后放置过程中,溶质原子和空位之间能彼此结合而使空位固定下来,否则空位将移动并消失在晶界、位错、孪晶界和亚晶界等处。在本研究中, Mg-Zn-Cu-Zr 合金的时效析出结果显示镁基

体中 Cu 或 Zn 原子与空位之间能产生相互结合作用,使淬火后空位能有效地保留下来。Cu 的存在增强了这种相互作用,而通过提高固溶温度来提高空位的浓度仅增加了这种相互作用的可能性。最近 BUHA^[7, 17]研究表明,合金的化学成分对时效硬化效应的影响要远远超过固溶温度。例如,与 Mg-Zn 二元合金一样的固溶温度(340 °C),添加 Ti 的 Mg-Zn 合金经更短的时间便能达到较高的时效峰值硬度^[7];而即使在 440 °C 固溶淬火, Mg-Zn-Ba 合金与 Mg-Zn 二元合金一样需要长时间时效才能达到时效峰值硬度。这表明,在 Mg-Zn 合金中,Ti 比 Ba 更能促进产生稳定的空位/原子团簇,后者起着促进时效析出的作用^[15]。此外,LOMER^[16]研究认为,在由多种元素组成的合金中,所有元素的扩散性都增加,这就意味着 Cu 的存在能增强 Zn 在镁基体中的扩散。在本研究中,随 Cu 含量的增加,合金内析出的 β'_2 -MgZn₂ 随之增加, β -MgZn 则随之减少;当 $w(\text{Cu}) > 1.0\%$ 时(合金 C 和合金 D), Mg-3Zn-xCu 镁合金晶内几乎没有 β -MgZn 相析出。这说明 Cu 的增加促进 Zn 在镁基体中的扩散,从而促进含 Zn 较多的 β'_2 -MgZn₂ 相的析出。由于 β'_2 -MgZn₂ 的析出消耗了较多的 Zn,导致 β -MgZn 的减少。

在 Mg-Zn-Cu 合金中,析出相的密度依赖于 Cu 含量,当 $w(\text{Cu}) < 2.0\%$ 时,随 Cu 含量的增加,析出相的密度增加,弥散度提高。这显然与下列过程有关: Cu 含量增加→可采用较高的固溶处理温度→空位浓度提高→作为形核中心的空位/原子团簇增加→形核率增加→析出相密度和弥散度增加。析出相的长大则主要取决于 Zn 在镁基体中的扩散能力。

4 结论

1) Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金晶界共晶组织主要由 Mg+(Mg₂Cu,CuMgZn)组成,它们在合金的铸造过程中起抑制晶粒长大的作用。随 Cu 含量的增加,合金晶界上形成的共晶组织随之增加,而平均晶粒尺寸随之减小。

2) Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金 180 °C 时效后的析出相主要有如下 3 大类:大量弥散分布的板条状 β'_2 -MgZn₂,其轴线垂直于 $(0001)_{\text{Mg}}$;合金 A 中还析出较多粗大的六棱柱状的 β'_2 -MgZn₂ 相,其轴线也与基面 $(0001)_{\text{Mg}}$ 垂直;Cu 含量小于 1.0% 时(合金 A),合金晶内还析出许多短棒状相 β -MgZn,其轴线平行于 $(0001)_{\text{Mg}}$,合金 B 中也有少量 β -MgZn 相析出。

3) 在 Mg-3Zn-xCu 合金中,随 Cu 的增加

($w(\text{Cu}) < 2.0\%$), 析出相越多, 分布也越弥散。Cu、Zn 和空位之间产生相互结合作用, 使淬火后空位能有效的保留下来, Cu 的存在增强了这种相互作用, 大大促进了析出相的形核。

4) Cu 的增加还能有效促进 Zn 在镁基体中的扩散, 因此, 随 Cu 含量的增加, 合金晶内析出的 $\beta'_2\text{-MgZn}_2$ 随之增加, $\beta\text{-MgZn}$ 则随之减少; $w(\text{Cu}) > 1.0\%$ 时(合金 C 和合金 D), 合金晶内几乎没有 $\beta\text{-MgZn}$ 相的析出。

REFERENCES

- [1] CLARK J B, ZABFYR L, MOSER Z. Binary alloy phase diagrams[M]. Ohio: American Society for Metals, 1986: 1563–1566.
- [2] 李爱文, 朱红梅, 焦东玲, 刘江文, 罗承萍. 合金化提高镁合金抗蠕变性能的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(11): 74–89.
LI Ai-wen, ZHU Hong-mei, JIAO Dong-ling, LIU Jiang-wen, LUO Cheng-ping. Research progress in improvement in creep resistance of magnesium alloys by alloying[J]. Materials Review, 2008, 22(11): 74–89.
- [3] BUHA J, OHKUBO T. Natural aging in Mg-Zn(-Cu) alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(9): 2259–2273.
- [4] 李 萧, 刘江文, 罗承萍. 铸态 ZC62 镁合金的时效行为[J]. 金属学报, 2006, 42(7): 733–738.
LI Xiao, LIU Jiang-wen, LUO Cheng-ping. Precipitation behavior of cast ZC62 magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(7): 733–738.
- [5] GAO X, NIE J F. Characterization of strengthening precipitate phases in a Mg-Zn alloy[J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 645–48.
- [6] BUHA J. Reduced temperature (22–100 °C) ageing of an Mg-Zn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492(9): 11–19.
- [7] BUHA J. Characterisation of precipitates in an aged Mg-Zn-Ti alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472: 171–177.
- [8] CLARK J B. Transmission electron microscopy study of age hardening in a Mg-5wt%Zn alloy[J]. Acta Metallurgica, 1965, 13: 1281–1289.
- [9] GAO X, NIE J F. Structure and thermal stability of primary intermetallic particles in an Mg-Zn casting alloy[J]. Scripta Materialia, 2007, 57: 655–658.
- [10] 麻彦龙, 左汝林, 汤爱涛, 张 静, 潘复生. ZK60 镁合金铸态显微组织分析[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(8): 52–56.
MA Yan-long, ZUO Ru-lin, TANG Ai-tao, ZHANG Jing, PAN Fu-sheng. Analysis of microstructure of as-cast ZK60 magnesium alloy[J]. Journal of Chongqing University, 2004, 27(8): 52–56.
- [11] 肖晓玲, 罗承萍. AZ91 Mg-Al 合金中 $\beta\text{-(Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 析出相的形态及其晶体学特征[J]. 金属学报, 2001, 37(1): 1–7.
XIAO Xiao-ling, LUO Cheng-ping. Morphology and crystallography of $\beta\text{-(Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ precipitate in an AZ91 magnesium-aluminum alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(1): 1–7.
- [12] KELLY A, NICHOLSON R B. Precipitation hardening[J]. Progr Mater Sci, 1963, 10(3): 151–170.
- [13] 罗治平, 张少卿. Mg-Zr, Mg-Zn 及 Mg-Zn-Zr 合金的显微组织[J]. 金属学报, 1993, 29(4): A176–A181.
LUO Zhi-ping, ZHANG Shao-qin. Microstructures of Mg-Zr, Mg-Zn and Mg-Zn-Zr alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1993, 29(4): A176–A181.
- [14] LUO C P, LIU J W, LIU H W. Effects of Al/Zn ratio on the microstructure and strengthening of Mg-Al-Zn alloys[J]. Mater Sci Forum, 2005, 488/489: 205–209.
- [15] ZENG X Q, ZHANG Y, LU C, DING W J, WANG Y X, ZHU Y P. Precipitation behavior and mechanical properties of a Mg-Zn-Y-Zr alloy processed by thermo-mechanical treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 395: 213–219.
- [16] LOMER W M. Vacancies and other point defects in metals and alloys[J]. Inst Met Monograph Rep Ser, 1958, 23: 79–97.
- [17] BUHA J. The effect of Ba on the microstructure and age hardening of an Mg-Zn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491: 70–79.

(编辑 龙怀中)