

文章编号:1671-6833(2003)02-0001-05

Mg-8Zn-4Al-0.3Mn-xRE 合金的时效析出过程及其动力学

关绍康¹, 曹文博¹, 王迎新¹, 胡保建²

(1. 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 天元铝业集团, 河南 三门峡 472000)

摘 要: 采用金相显微分析和 DSC 分析了 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn-xRE 合金时效析出过程及其动力学, 结果表明, 未添加 RE 元素的 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 RE 元素的 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. 人工时效后, 与未加 RE 的合金相比, 合金 2, 3, 4 显微硬度峰值提高分别达 5.6%, 9%, 13.4%; 随着 RE 元素含量的增加, 合金的析出相形成激活能呈逐渐增大的变化规律.

关键词: Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金; RE; 时效过程; 动力学
中图分类号: TG 146.22 **文献标识码:** A

0 引言

镁合金密度一般小于 2 g/cm³, 是目前最轻的金属结构材料, 加工能量仅为铝合金的 70%^[1], 且减振性能、磁屏蔽性能远优于铝合金, 被人们誉为“21 世纪最具发展潜力和前途的绿色工程材料”. 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, 成为目前应用最广泛的铸造镁合金, 但这种合金的高温力学性能差, 长期使用温度不能超过 120 °C. 目前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、B、RE^[2~3] 等来提高其抗高温性能. ZAC8506^[4] 是具有低成本、良好的高温强度和蠕变抗力且可热处理强化的新型镁合金. 本工作在 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金的基础上, 研究 RE 元素对合金时效析出过程和析出动力学的影响规律.

1 试样制备及试验方法

4 种镁合金的成分见表 1.

表 1 合金的成分/质量分数
Tab. 1 Composition of alloys/%

合金编号	Zn	Al	Mn	RE	Mg
1 [#]	7.81	4.01	0.29	—	余量
2 [#]	8.05	3.94	0.30	0.5	余量
3 [#]	7.90	3.89	0.32	1.0	余量
4 [#]	8.12	4.06	0.28	1.5	余量

1.1 材料制备

选用高纯 Mg、纯 Al、纯 Zn、Al-10%Mn 中间合金为原材料, 在井式坩埚炉中用 JDR1 覆盖保护熔炼, 730 °C 熔化后, 升温至 780 °C 加入 RE 变质、精炼, 于 760 °C 静置 20 min, 浇铸到金属型模具中, 试样尺寸为 Φ25 mm×100 mm.

1.2 热处理工艺

试样于 345 °C 进行固溶处理 12 h, 水淬后于 175 °C 进行不同时间的人工时效处理.

1.3 测试方法

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^[5], 显微结构观察采用 Olympus 型光学显微镜和 JSM-580LV 型扫描电镜 (SEM), 微区成分分析采用 Oxford 型能量谱仪 (EDS). 显微硬度在 HV-1000 型显微硬度仪上进行测试, 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) 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 实验结果及分析讨论

2.1 合金的铸态组织

收稿日期: 2003-01-29; 修订日期: 2003-02-21

基金项目: 河南省杰出人才创新基金资助项目 (2003-8); 2000 年度河南省杰出青年科学基金资助项目

作者简介: 关绍康 (1962-), 男, 河南省开封市人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事轻合金及其制备方面的研究.

由图 1(a) 可见, 无变质合金的晶粒粗大, 晶界上的三元相^[9]呈半连续网状分布并且其共晶 α (Mg) 的量也较少(图中箭头所指). RE 的加入量发生变化时, 合金显微组织的形态及相分布也发生了明显的变化, 如图 1(b), (c), (d) 所示. 加入 0.5%RE 后, 合金晶界上的三元相呈断续状分布, 部分三元相已变为颗粒状, 但是没有出现针状或棒状相. 加入 1.0%RE 后, 合金晶界上的三元相基本上转变为颗粒状且分布比较均匀, 并伴有一小部分的针状或棒状相出现. 加入 1.5%RE 后, 其颗粒相分布弥散且

均匀, 针状或棒状相的数量较多, 可以认为 RE 的加入对 $Mg-8Zn-4Al-0.3Mn$ 合金起到了明显的变质作用, 并且在 $Mg-8Zn-4Al-0.3Mn$ 中加入 RE, 其产生的针状或棒状相并不像在 AZ91D 中加入 RE 而产生的针状或棒状 $Al_{11}RE_3$ 相^[9], 而是 RE 溶于三元相中形成的四元相 $Mg_{13}AlZnRE$, 其结构待以后讨论. RE 对 $Mg-8Zn-4Al-0.3Mn$ 合金晶粒尺寸的影响如表 2 所示. 从表 2 可以看出, 合金中加入 1.5%RE 时, 其晶粒尺寸最小.

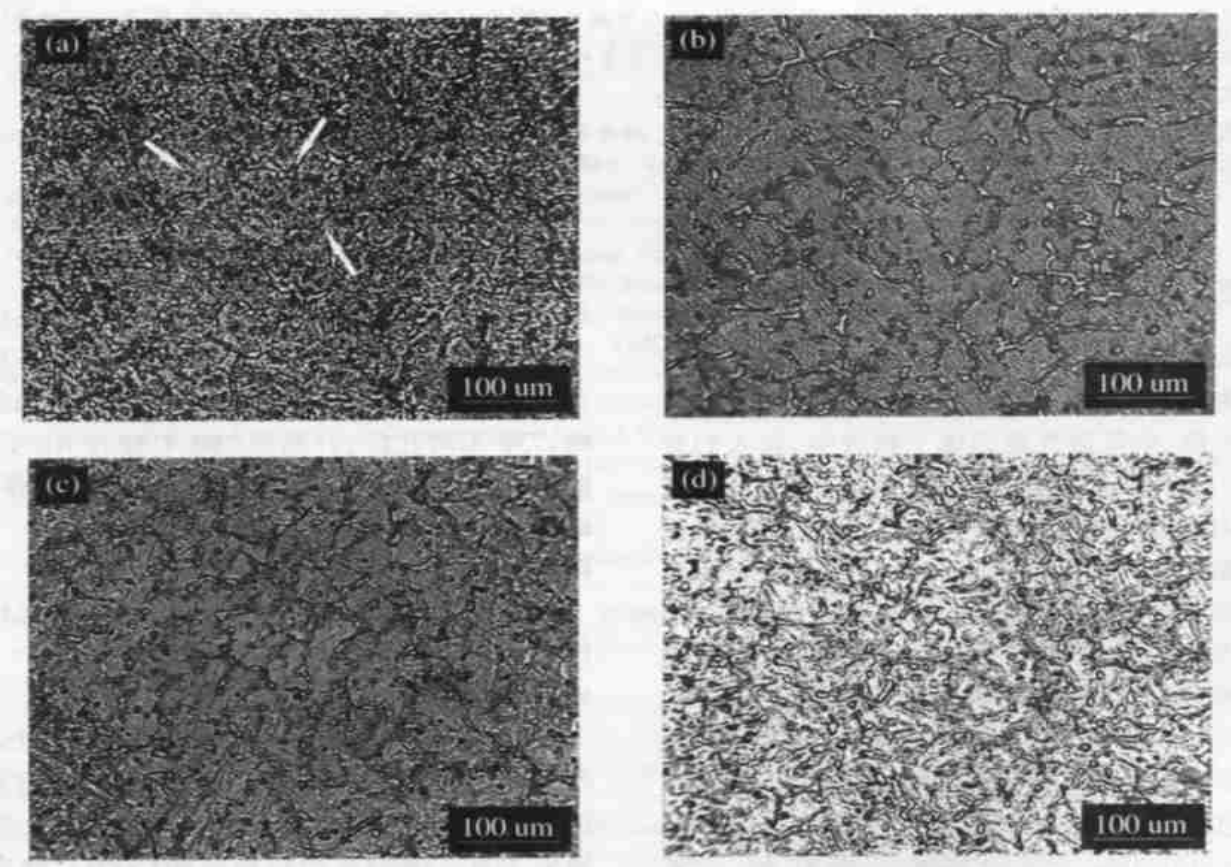


图 1 不同 RE 含量合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of magnesium alloys with different RE additions

表 2 不同 RE 含量合金的晶粒尺寸范围

Tab. 2 Grain size range of alloys with different RE additions

RE 加入量/%	0	0.5	1.0	1.5
晶粒尺寸范围/ μm	120~130	100~110	75~85	40~50

2.2 合金的时效态组织及显微硬度

图 2 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 RE 可以不同程度地推迟合金达到显微硬度峰值的时间, 合金 1 在 2h 达到其硬度峰值, 合金 2, 3, 4 在 8h 左右达到它们的硬度峰值; 与未加 RE 的合金相比, 它们的显微硬度峰值有不同程度的提高, 合金 2, 3, 4 显微硬度峰值提高分别达 5.6%, 9%, 13.4%.

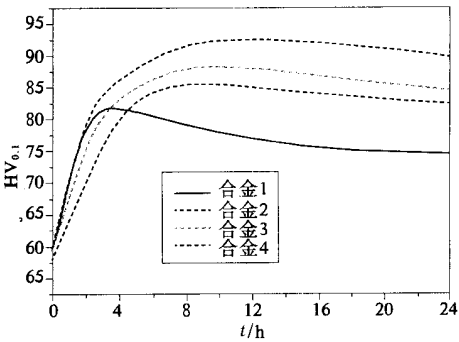


图 2 人工时效显微硬度—时效时间关系曲线

Fig. 2 Curves of microhardness vs aging time after artificial aging

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. 在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 时, 析出相的数量达最大, 并且弥散分布于基体之上, 如图 3(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 3(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 3(c) 所示.

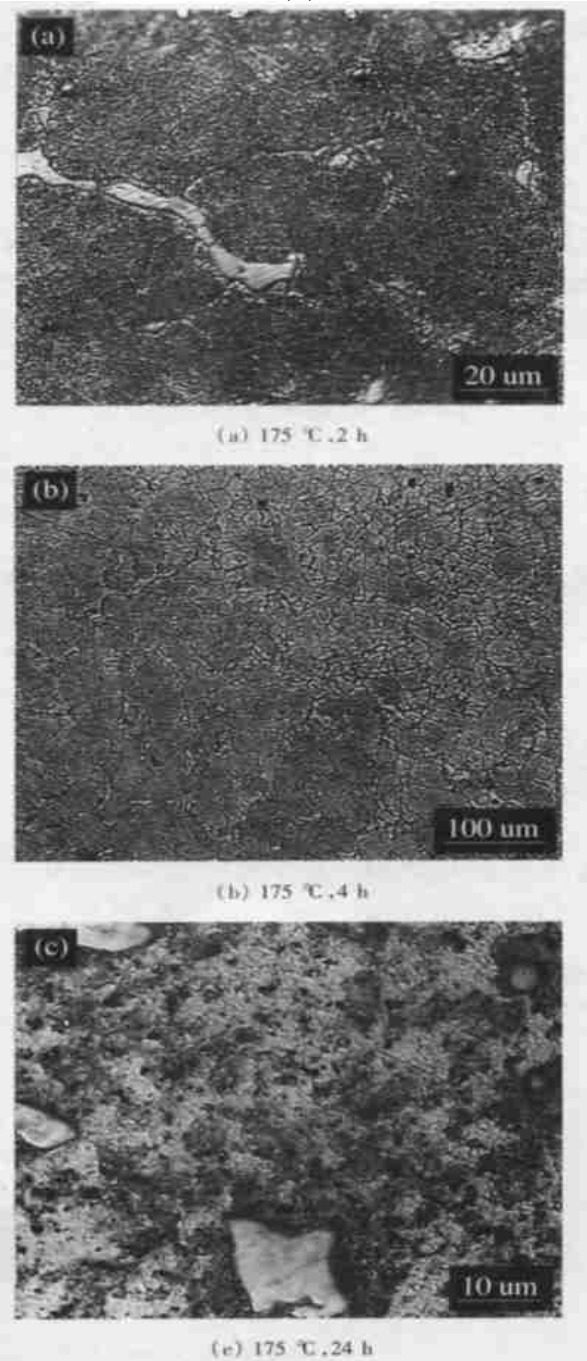


图 3 合金 1 的时效组织

Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金的时效析出过程与 AZ91 合金的时效析出过程^[9] 不同, 它没有非连续析出相. 加入 RE 后, 合金在 8 h 时析出的细小三元相的数量更多, 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^[10]: ①由于回复和再结晶结构中变形畸变的消除及因此而引起的软化; 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, 但固溶体的分解先于再结晶. 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不会发生再结晶现象.

2.3 合金的时效析出动力学

图 4 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^[11] 公式表示:

$$f = 1 - \exp(-\beta^3) \tag{1}$$

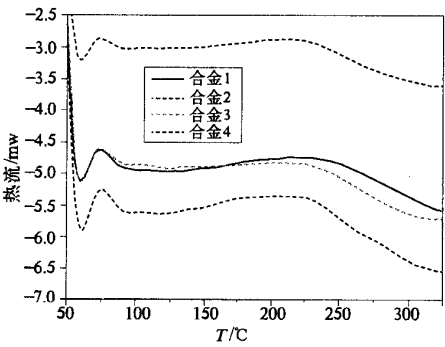


图 4 各合金固溶处理后的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of different alloys after solid solution treatment

利用 DSC 来分析其析出动力学过程, 当升温速率固定时, 式 (1) 可变为

$$\ln \left[\left(\frac{df}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \frac{1}{F(f)} \right] = \ln K_0 - \left(\frac{Q^*}{RT} \right),$$

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 3 所示.

表 3 各合金析出相的形成激活能

Tab. 3 Activation energy of deposition phases of different alloys

合金编号	1	2	3	4
激活能/(kJ·mol ⁻¹)	8.081	8.712	8.914	10.056

合金 2,3,4 的析出相形成激活能均有不同程度的提高,并且随着 RE 在合金中含量的增加,合金的析出相形成激活能呈逐渐增大的变化规律.析出相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,因此其达到显微硬度峰值的时间最短为 2h,并且由于其基体固溶的 Al-Zn 原子含量较少,而且其共晶 α(Mg) 的数量也不多,使其显微硬度峰值最低.对于合金 2,3,4,它们的析出相形成激活能依次增大,使得弥散相的析出越来越困难,从而推迟达到显微硬度峰值的时间(如图 2 所示),但是由于它们的基体固溶的 Al-Zn 原子含量依次增多和固溶 RE 元素的增多,使得它们经人工时效后的显微硬度峰值逐渐增大.

由各合金的析出相形成激活能数据,可推导出整个升温过程各合金的析出动力学特征.

对于合金 1,析出三元相体积分数 f 与温度 T 的关系:

$$f = \frac{A(T)}{A(T_f)} = 2.15 \times 10^{-8} T^3 - 1.51 \times 10^{-5} T^2 + 7.46 \times 10^{-3} T - 2.144;$$

析出三元相体积分数 f 随时间 t 的变化率:

$$df/dt = 2.15 \times 10^{-8} t^2 - 1.01 \times 10^{-5} t + 2.49 \times 10^{-3}.$$

对于合金 2,析出三元相体积分数 f 与温度 T 的关系:

$$f = \frac{A(T)}{A(T_f)} = 4.09 \times 10^{-8} T^3 - 2.52 \times 10^{-5} T^2 + 9.15 \times 10^{-3} T - 2.663;$$

析出三元相体积分数 f 随时间 t 的变化率:

$$df/dt = 4.09 \times 10^{-8} t^2 - 1.68 \times 10^{-5} t + 3.05 \times 10^{-3}.$$

对于合金 3,析出三元相体积分数 f 与温度 T 的关系:

$$f = \frac{A(T)}{A(T_f)} = 2.2 \times 10^{-8} T^3 - 1.32 \times 10^{-5} T^2 + 5.8 \times 10^{-3} T - 1.894;$$

析出三元相体积分数 f 随时间 t 的变化率:

$$df/dt = 2.2 \times 10^{-8} t^2 - 8.8 \times 10^{-5} t + 1.93 \times 10^{-3}.$$

对于合金 4,析出三元相体积分数 f 与温度 T 的关系:

$$f = \frac{A(T)}{A(T_f)} = 2.47 \times 10^{-8} T^3 - 1.49 \times 10^{-5} T^2 + 5.43 \times 10^{-3} T - 1.639;$$

析出三元相体积分数 f 随时间 t 的变化率:

$$df/dt = 2.47 \times 10^{-8} t^2 - 9.9 \times 10^{-5} t + 1.81 \times 10^{-3}.$$

3 结论

(1) 未加 RE 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 RE 的合金时效析出过程为:过饱和固溶体→细小弥散析出相→析出相的聚集长大.

(2) 随着 RE 在合金中含量的增加,合金的析出相形成激活能呈逐渐增大的变化规律.

(3) 人工时效后,与未加 RE 的合金相比,合金 2,3,4 显微硬度峰值提高分别达 5.6%,9%,13.4%.

(4) 合金 1 的最佳热处理制度为:345℃×12h+175℃×2h;合金 2,3,4 的最佳热处理制度为:345℃×12h+175℃×8h.

(5) 各合金析出三元相体积分数 f 与温度 T 的关系为 $f = 10^{-8} x_1 T^3 - 10^{-5} x_2 T^2 + 10^{-3} x_3 T - y$;析出三元相体积分数 f 随时间 t 的变化率为: $df/dt = 10^{-8} x^2 - 10^{-5} y t + 10^{-3} z$.

参考文献:

[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.
[2] 闵学刚,孙扬善,袁广银,等. Bi、Sb、Ca 和 Sn 对 AZ91 合金的组织 and 性能的影响[J].中国有色金属学报,2002,12:166~171.
[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.
[4] WANG Qudong, CHEN Wenzhou, ZENG Xiaoping, 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] LU Yi -zhen , WANG Qu -dong , ZENG Xiao -qin , et al . Effects of Rare Earth on the microstructure properties and fracture behavior of Mg -Al alloys [J] . *Mit Sci & Eng* , 2000,(278) : 66~76.

[6] LOU A , SHINODA T . Development of a creep -resistant magnesium alloy for die casting applications [A] . MORI KE B L , KAINER K U . Magnesium alloys and their applications [C] . Wolfsburg : Werkstoff -Informations -gesers -chaft , 1998. 151~156.

[7] AVEDUSIAN M , BAKER H . Magnesium and Magnesium Alloys [M] . New York : ASM International , 1999.

[8] ZHANG Z , TREMBLAY R , DUBE D , et al . Solidifica - tion microstructure of ZA102, ZA104 and ZA106 magne - sium alloys and its effect on creep deformation [J] . *Canadi - an Metallurgical Quarterly* , 2000, 39(4) : 503~512.

[9] 陆树荪 . 有色金属及其熔炼 [M] . 北京 : 国防工业出 版社, 1983.

[10] GORELIK S S . 金属和合金的再结晶 [M] . 全健民, 译. 北京 : 机械工业出版社, 1985.

[11] 徐祖耀 . 相变原理 [M] . 北京 : 科学出版社, 1988.

The Kinetics and Aging Process of Mg-8Zn-4Al-0.3Mn-xRE Alloys

GUAN Shao -kang¹, CAO Wen -bo¹, WANG Ying -xin¹, HU Bao -jian²

(¹College of Materials Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China ; ²Tianyuan Aluminum Industry Group , San - menxia 472000, China)

Abstract : The kinetics and aging process of Mg-8Zn-4Al-0.3Mn-xRE alloys have been studied by using op - tical microscopy and DSC measurement . The results show that aging precipitation process of Mg-8Zn-4Al-0.3Mn alloy without RE addition is : supersaturated magnesium solid solution → small and dispersed precipitation phases → recrystallization soften and aggregation growth of precipitation phases and that of magnesium alloys with RE addition is : supersaturated magnesium solid solution → small and dispersed precipitation phases → aggregation growth of precipitation phases . After artificial aging , the microhardness of alloy 2, 3 and 4 increases 5.6% , 9% and 13.4% . Precipitation formation activation energy of alloy increases with the increase of RE element .

Key words : Mg-8Zn-4Al-0.3Mn alloys ; RE ; aging process ; kinetics