

预孪生化镁合金时效微观组织研究

张宁¹, 林小婷^{1,2,3}, 叶杰^{1,2,3,4}, 杨惠雅¹, 权力伟^{1,2}, 阔洋¹, 张祝群¹

(1. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北秦皇岛 066004; 2. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 3. 东北大学秦皇岛分校秦皇岛市先进金属材料及成型技术重点实验室, 河北秦皇岛 066004; 4. 东北大学秦皇岛分校河北省电解质与电介质功能材料重点实验室, 河北秦皇岛 066004)

摘要: 对铸造Mg-8Zn-2Y-1Zr合金进行了固溶处理、预拉伸变形和时效处理, 采用金相显微镜及透射电子显微镜等研究了经3%预拉伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金时效微观组织。结果表明: 经3%预拉伸变形的固溶态合金试样晶粒内产生大量孪晶, 其硬度值比未变形的固溶态合金试样提高了HV6.9。经3%预拉伸变形的固溶态合金试样经160℃时效处理后, 时效进程中产生大量GP区。峰时效阶段合金中存在大量弥散分布的短杆状沉淀相和未完全脱溶的沉淀相, 此时合金硬度达HV86.2。过时效阶段部分沉淀相已长大为长杆状, 但基体中仍存在大量弥散分布且尺寸细小的短杆状沉淀相, 孪晶界上的短杆状沉淀相不仅析出密度高于基体, 且发生约86°的转动。

关键词: 孪晶; 镁合金; 时效强化; GP区; 棒状沉淀相

作者简介:

张宁(1997-), 男, 本科生, 研究方向为镁合金强韧化。E-mail: 965395003@qq.com

通讯作者:

林小婷, 女, 博士生导师, 教授。E-mail: lxpings3588@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)09-0992-05

基金项目:

国家自然科学基金(51675092; 51775099); 河北省自然科学基金(E2018501030; E2018501033; E201851032; E2018501088); 中央高校基本科研业务费(N172304047)。

收稿日期:

2019-03-07 收到初稿,
2019-06-20 收到修订稿。

镁合金是目前最轻的金属结构材料, 具有比强度高、压铸性好、切削性好、电磁屏蔽、减震降噪性能好、散热性好、易于再生循环等诸多优点, 被誉为“21世纪绿色工程金属”, 主要应用领域为航空、航天、汽车、便携工具、电子工业等, 而且镁合金的广泛应用有利于减缓能源短缺和环境污染两大世界危机^[1-5]。

Mg-Zn系合金具有良好的时效强化效应而受到广泛关注, 目前有关Mg-Zn合金强化的研究主要是围绕微合金化和时效制度展开的。研究表明, 在Mg-Zn-(Zr)系合金中添加Ca^[6]、Ba^[7]、Ti^[8]、Cr^[9]、Cu^[10]、Mn^[11]、Cd-Nd^[12]、Y-Nd^[13]等元素, 在一定程度上能增加 β_1' -MgZn₂强化相形核率并减小其尺寸, 但 β_1' -MgZn₂相尺寸依然粗大, 时效强化效应并不理想, 因此如何增强镁合金时效强化效应成为目前研究的热点。

在合金中预置孪晶, 不但可以利用孪晶分割晶粒产生的细晶强化、孪晶对位错阻碍作用产生的应变硬化以及孪晶织构所引起的织构硬化来提高镁合金强度^[14-15], 近来研究发现还可利用孪晶界作为镁合金时效过程中沉淀相的析出衬底, 激励 β_1' 相析出增加沉淀相析出密度。Nie等人^[16]对Mg-Zn、Mg-Gd-Zn合金进行预拉伸及时效处理, 之后通过HADDf观察溶质原子在孪晶界的偏聚情况, 指出溶质原子Zn和Gd呈周期性偏聚到孪晶界处, 这一结论为研究孪晶界激励时效相形核提供了理论基础。此外, CIZEK等^[17]研究预变形对Mg-15Gd(wt.%)合金时效硬化的影响时表明: 与未变形合金相比经29%形变的合金其峰时效硬度提高了HV17。Lin等人^[18-19]研究了预压缩变形对Mg-9.02Zn-1.68Y及Mg-8.14Zn-1.44Y-0.47Zr合金时效微观组织的影响, 研究表明经预压缩后合金时效硬度均得到大幅提高。

本研究在铸造Mg-8Zn-2Y-1Zr合金的基础上进行了固溶处理、预拉伸变形和时效处理, 进而对预拉伸变形的Mg-Zn-Y-Zr合金进行时效微观组织的分析与研究, 对丰富Mg-Zn-Y-Zr合金的研究成果及开发新型镁合金具有重要的理论和实际意义。

1 试样制备与方法

Mg-8Zn-2Y-1Zr合金采用高纯镁锭、锌锭、Mg-30Y、Mg-30Zr中间合金在

2RRL-M8真空电阻炉进行合金铸造。熔炼温度为750℃，待所有原料完全熔化后浇注到型腔为 $\Phi 25\text{ mm} \times 210\text{ mm}$ 的钢制金属模具中（预热500℃）。采用ICAP 6300等离子体发射光谱仪对铸造的合金试棒进行化学分析，所得到的实际成分（质量分数）为：Zn 7.92%，Y 1.70%，Zr 0.62%，Mg余量。

将铸造的合金试棒进行固溶处理，固溶处理工艺为350℃×10h（水淬），之后采用线切割方式从固溶处理试样的中心部位切割成如图1所示的拉伸试样。将部分拉伸试样在WDW3100万能试验机进行预拉伸变形处理：拉伸速率为0.01 mm/min，变形量为3%，另一部分拉伸试样作为未变形试样。将预拉伸变形试样和未变形试样进行时效处理，时效处理工艺为160℃×（0~120h）。采用HXD-1000维氏硬度计测试时效试样的硬度值，采用Tecnai 20U-TWIN透射电镜分析经预拉伸变形试样的时效显微组织。

2 试验结果及分析

2.1 固溶态合金显微组织

图2是Mg-8Zn-2Y-1Zr合金固溶态金相显微组织。由图2a、b可知未变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金固溶态组织主要由初生 α -Mg等轴晶以及呈网状并沿晶界分布的共晶相组成，其显微硬度为HV66.4；经3%预拉伸变形后，一些晶粒内部产生大量孪晶（如图2c、d所示），既有孪晶界平直的细长条状孪晶（如图2d中黑色箭头所示），也有孪晶界较为弯曲粗大孪晶（如图2d中白

色箭头所示）。孪晶间相互交错，交叉生长，其显微硬度为HV73.3，比未变形试样提高了HV6.9。这可能是由于预拉伸变形过程中位错不断增殖，并且在晶界、第二相等地方受阻塞积，产生加工硬化；其次孪生产生的孪晶界将原晶粒分割开来，产生细晶强化效果；再者晶界作为一种特殊晶界对位错也有一定的阻碍作用。此外，图2c、d显示孪晶并不是均匀分布在每个晶粒内部，一些晶粒内孪晶既多且密，而一些晶粒内孪晶较少甚至没有形成孪晶。研究表明基体的晶粒取向、晶粒尺寸及预变形过程中的应变速率等因素都会对孪晶的形成产生影响^[20]。

2.2 时效硬化曲线

图3为未变形和经3%预拉伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金时效硬化曲线。显示未变形Mg-8Zn-2Y-1Zr合金时效初期硬化速率较低，经12h时效后达到近峰值硬度HV80.3，之后随着时效时间的延长，硬度急剧下降后趋于平缓，经96h时效后硬度值为HV72.6；经3%预拉

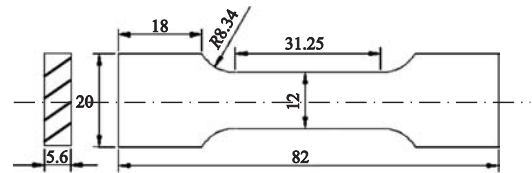
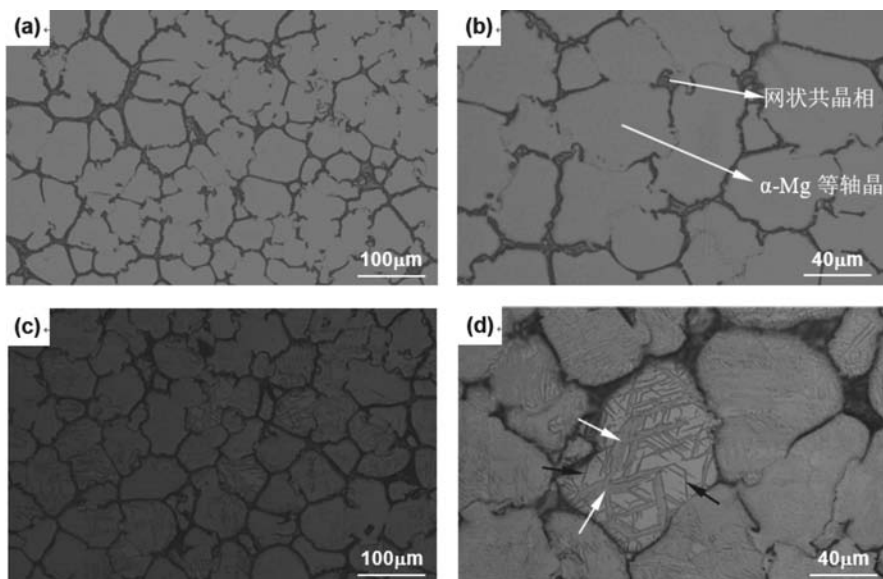


图1 拉伸试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tensile specimen



(a)、(b) 未变形；(c)、(d) 3%预拉伸变形

图2 Mg-8Zn-2Y-1Zr合金固溶态显微组织（OM）

Fig. 2 Microstructure of solid solution treated Mg-8Zn-2Y-1Zr alloy (OM)

伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金，时效初期硬化速率较高，仅6 h就达到峰值硬度的96.8%，经10 h时效后到达近峰值硬度HV86.2，过时效阶段硬度逐渐下降，但下降趋势较缓慢。

2.3 时效显微组织

图4是3%预拉伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金在160 °C经6 h时效的显微组织图像。图4a为相应的选区电子衍射(SAED)花样，对衍射花样的标定结果显示电子束方向平行于 $[2\bar{1}10]_{\text{Mg}}$ 。图4a显示合金显微组织中分布着许多长度为5.5~41.6 nm、厚度为1~2个原子层的片状沉淀物，并且这些片状沉淀物平行于镁合金 $(0001)_{\text{Mg}}$ 面，与时效进程中因溶质原子富集而形成的片状GP区十分相符(用白色箭头标识)。图4b为GP区的放大图片，经测量其长度约为11.5 nm，厚度约为0.6 nm，且溶质原子沿镁合金基面连续富集。值得注意的是在GP区的顶端还存在一个刃型位错，且位错核芯处存在严重的晶格畸变。位错的存在，有利于溶质原子进一步偏聚，使位错附近溶质原子浓度升高，为后续新相形成提供必要的成分条件，促进沉淀相形核。

图5是3%预拉伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金在160 °C经10 h时效的显微组织，其电子束入射方向平行于 $[2\bar{1}10]_{\text{Mg}}$ 。图5a显示合金中存在大量细小且弥散分布的沉淀相，此时合金硬度达到近峰值HV86.2。将这些细小沉淀相进一步放大(如图5b所示)，可以看到基体中存在两种形式的沉淀相：一是与基体具有明显

衬度和清晰边界的短杆状沉淀相(黑色箭头标识)，二是与基体衬度不明显且无清晰边界的未完全脱溶的沉淀相(圆圈标识)。短杆状沉淀相长度约为7.8~10.8 nm，宽度约为3.7~4.2 nm，长宽比约为2.1~2.6，其长轴方向均垂直于 $(0001)_{\text{Mg}}$ 。此外，图5b中还存在着许多莫尔条纹(用白色箭头标识)，莫尔条纹是由沉淀相与基体的双衍射造成的，当电子束连续通过两侧重叠的晶体时，由于析出相与晶体的晶面间距非常接近，晶体不匹配，从而形成了这种周期间距的波纹图。莫尔条纹的出现说明沉淀相与基体为共格或半共格状态，既与基体具有较好的界面兼容性，又能有效促进合金强度的提高。

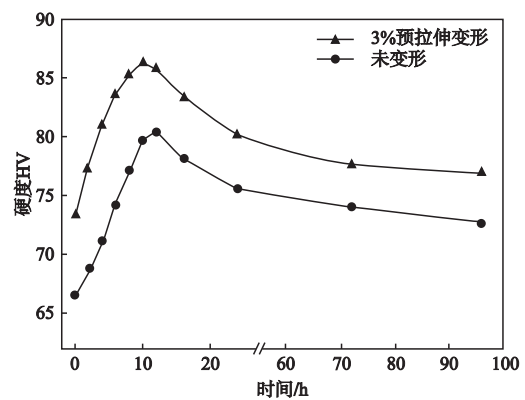


图3 Mg-8Zn-2Y-1Zr合金时效硬化曲线(160 °C时效)
Fig. 3 Age-hardening curve of Mg-8Zn-2Y-1Zr alloy aged at 160 °C

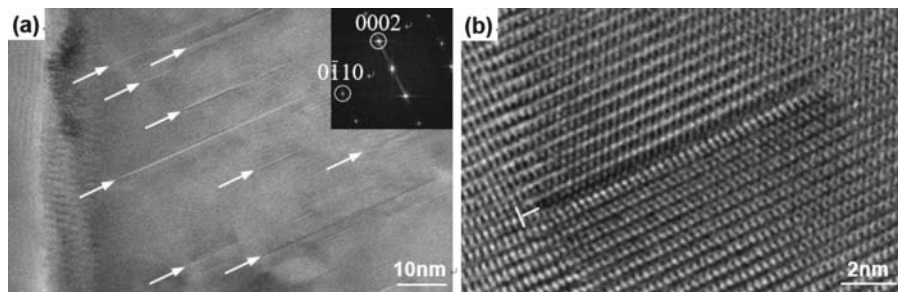


图4 Mg-8Zn-2Y-1Zr合金在160 °C经6 h时效的显微组织图像(3%预拉伸变形)
Fig. 4 TEM images of Mg-8Zn-2Y-1Zr alloy aged at 160 °C for 6 h (3% pretension deformation)

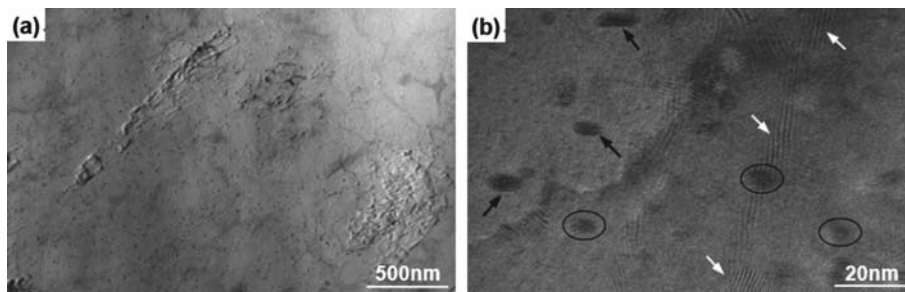


图5 Mg-8Zn-2Y-1Zr合金在160 °C经10 h时效(近峰值)的显微组织图像(3%预拉伸变形)
Fig. 5 TEM images of Mg-8Zn-2Y-1Zr alloy aged at 160 °C for 10 h (3% pretension deformation)

图6是3%预拉伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金在160℃经24 h时效(过时效)的显微组织图像。可以看到在孪晶界两侧分布着许多沿 $[0001]_{\text{Mg}}$ 生长的长杆状沉淀相,其长宽比约10~29,与峰时效的显微组织相比,过时效阶段沉淀相已明显长大。除长杆状沉淀相外,基体中同时存在大量弥散分布且尺寸较小的短杆状沉淀相。尽管大尺寸的长杆状沉淀相会在一定程度上导致合金硬度的降低,但细小弥散的短杆状沉淀相又可以进一步提高合金强度。对孪晶界上的杆状沉淀相分析可知,这些沉淀相并不是沿 $[0001]_{\text{Mg}}$ 生长,而是发生约 86° 的转动,说明该孪晶类型为 $\{10\bar{1}2\}$ 拉伸孪晶。值得注意的是,在孪晶界上形成的析出相密度要高于没有发生孪晶的基体部分,这可能是因为 $\{10\bar{1}2\}$ 孪生界面上存在局部错排、高密度位错和层错,这些晶格缺陷给析出相提供了形核位置,更加有利于析出相的形核。

3 结论

(1) Mg-8Zn-2Y-1Zr合金固溶态组织主要由初生 α -Mg等轴晶以及呈网状并沿晶界分布的共晶相组成;固溶态试样经3%预拉伸变形后晶粒内产生大量孪晶,其显微硬度为HV73.3,比未变形的固溶体试样提高了HV6.9。

(2) 经3%预拉伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金,经160℃时效处理,在时效初期硬化速率较高,仅6 h就

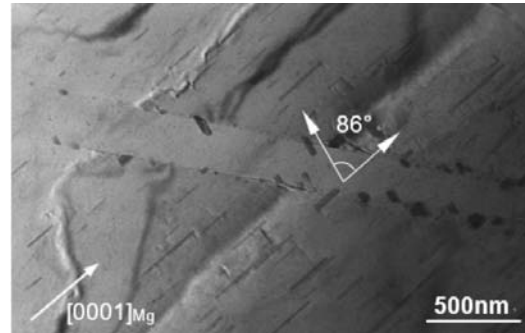


图6 Mg-8Zn-2Y-1Zr合金在160℃经24 h时效的显微组织图像(3%预拉伸变形)

Fig. 6 TEM images of Mg-8Zn-2Y-1Zr alloy aged at 160℃ for 24 h (3% pretension deformation)

达到峰值硬度的96.8%,经10 h时效后到达近峰值硬度HV86.2,过时效阶段硬度逐渐下降,但下降趋势较缓慢。

(3) 经3%预拉伸变形的Mg-8Zn-2Y-1Zr合金在时效过程中产生大量GP区,且GP区顶端的刃型位错有利于溶质原子进一步偏聚,促进沉淀相形核;峰时效阶段合金中存在大量弥散分布且垂直于镁合金基面的短杆状相和未完全脱溶的沉淀相;过时效阶段部分沉淀相已长大为长杆状,但基体中仍存在大量弥散分布且尺寸细小的短杆状沉淀相,而孪晶界上析出的短杆状沉淀相不仅密度高于基体,且发生约 86° 的转动。

参考文献:

- [1] 张国玉,李常金,孙晶,等. AZ91D镁合金的形变热处理[J]. 铸造, 2015, 64(10): 1001-1004.
- [2] 孙晶,李常金,刘云秋,等. Mg-8%Al-2%Ga镁合金的形变热处理[J]. 铸造, 2014, 63(4): 317-321.
- [3] 左艳辉,林霖,曲银辉. Mg-11Gd-3Y-0.6Zr合金的热处理工艺研究[J]. 铸造, 2018, 67(10): 926-928.
- [4] 严景龙,李全安,陈晓亚,等. Mg-10Gd-3Y-2Nd-0.5Zr合金显微组织和力学性能研究[J]. 铸造, 2017, 66(4): 398-402.
- [5] YE J, LIN X P, DONG Y, et al. Age hardening and microstructure of ZA84 magnesium alloy with the combined addition of Cr and Bi[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(1): 39-42.
- [6] GENG L, ZHANG B P, LI A B, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-4.0Zn-0.5Ca alloy[J]. Materials Letters, 2009, 63: 557-559.
- [7] 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.
- [8] BUHA J. Characterisation of precipitates in an aged Mg-Zn-Ti alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472: 171-177.
- [9] BUHA J. The effect of micro-alloying addition of Cr on age hardening of an Mg-Zn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492(1-2): 293-299.
- [10] ZHU H M, SHA G, LIU J W, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr (wt%) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 3526-3531.
- [11] BUHA J. Mechanical properties of naturally aged Mg-Zn-Cu-Mn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 489: 127-137.
- [12] 徐静,徐雷,戚文军. 时效对Mg-6Zn-0.7Zr-0.5Cd-1.5Nd镁合金组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(22): 213-215.
- [13] WANG J, LIU R D, DONG X G, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y-Nd-Zr alloys[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(6): 616-621.

- [14] AN B S, DONG X P, MA R, et al. Effects of heat treatment on microstructure, mechanical properties and damping capacity of Mg-Zn-Y-Zr alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 594: 168-177.
- [15] ZENG X Q, ZHANG Y, LU C, et al. 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] NIE J F, ZHU Y M, LIU J Z, et al. Periodic segregation of solute atoms in fully coherent twin boundaries [J]. *Science*, 2013, 340: 957-960.
- [17] CIZEK J, PROCHAZKA I, SMOLA B, et al. Influence of deformation on precipitation process in Mg-15wt.%Gd alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430: 92-96.
- [18] YE J, LIN X P, ZHAO T B, et al. Influence of pre-strain on the aging hardening effect of the Mg-9.02Zn-1.68Y alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 663: 49-55.
- [19] 林小婷, 唐琴, 叶杰, 等. 预压缩变形 Mg-Zn-Y-Zr合金的微观组织及时效硬化效应 [J]. *中国稀土学报*, 2019 (2): 217-223.
- [20] 郭长发. 镁合金中形变孪晶间的应变协调效应及其变体选择机制 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.

Aging Microstructure of Pretwin Biochemical Magnesium Alloys

ZHANG Ning¹, LIN Xiao-ping^{1,2,3}, YE Jie^{1,2,3,4}, YANG Hui-ya¹, QUAN Li-wei^{1,2}, KUO Yang¹, ZHANG Zhu-qun¹

(1. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 3. Key Laboratory of advanced metal materials and forming technology in Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 4. Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material Hebei Province, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract:

On the basis of Mg-8Zn-2Y-1Zr cast alloy, solid solution treatment, pretension deformation and aging treatment were carried out in this study. The aging microstructure of Mg-8Zn-2Y-1Zr alloy with 3% pretension deformation were studied by metallographic microscope and transmission electron microscope. The results show that a large amount of twin are produced in the grains of the solid solution treated alloy after 3% pretension deformation, and the hardness value is HV6.9 higher than that of the undeformed solid solution alloy. When the solid solution treated alloy after 3% pretension deformation was aged at 160 °C, there were a lot of GP zones in the aging process; in the peak aging stage, the alloy has a hardness value of HV86.2, and there are a large number of rod-like precipitates and incompletely dissolved precipitates in the microstructure; in the overaging stage, some rod-like precipitates have grown up, but there still are a large number of rod-like precipitates with dispersive distribution and smaller size in the Mg matrix. The density of the rod-like precipitates at the twin boundary is not only higher than that of the Mg matrix, but also have a rotation of about 86°.

Key words:

twin; magnesium alloy; aging strengthening; GP zone; rod-like precipitation
