

固溶-大应变-后续热处理态 AZ31 镁合金的组织 and 性能

程晓农, 汝金明, 莫纪平, 许晓静

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以 AZ31 镁合金为试验对象, 探索固溶-大应变-后续热处理工艺路线制备高强镁合金的可行性。研究表明: 固溶-大应变(强烈压缩)可以大幅度提高镁合金的强度(屈服强度约 330 MPa); 后续适当的时效可以进一步提高镁合金的强度(时效强化), 其屈服强度约为 370 MPa; 后续再结晶处理可以在保持固溶态合金强度的同时大幅度提高其塑性。大应变样品显微组织中存在着大量的孪晶(内有亚晶存在)和位错。研究结果发现固溶-大应变-后续热处理是制备高强高延性镁合金的有效途径。

关键词: 镁合金; 应变; 力学性能; 时效强化

中图分类号: TG146.2⁺2; TG113.25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1950-05

镁合金是结构材料中最轻的金属材料, 并且我国镁资源丰富, 具有很大的开发前景, 镁合金在汽车、空间工业和电子设备制造业有较大范围的应用。

然而, 镁合金强度很低, 如何提高镁合金的强度是一个很有意义的研究。M. Janeček^[1]等在 473 K 下通过 4 次等通道转角挤压(Equal Channel Angular Pressing ECAP)技术制备出屈服强度为 210 MPa 的 AZ31 镁合金。W. J. Kim^[2]等在 533 K 下通过 6 次 ECAP 以及随后的微量挤压技术制备出的 AZ31 镁合金齿轮的齿部屈服强度约为 380 MPa。W. J. Kim^[3]等在 423 K 下通过异步轧制法制备出屈服强度为 317 MPa 的 AZ31 镁合金样品。这些研究主要是通过剧烈变形细化微观组织而达到提高强度的目的, 尚未发挥时效沉淀强化提高强度的作用。文献[4]采用固溶-大应变-后续热处理技术路线, 将剧烈变形细化微观组织和时效沉淀强化有机结合制备出高强铝合金。本工作以 AZ31 镁合金为试验材料, 研究固溶-大应变-后续热处理工艺路线在制备高强高韧镁合金方面的可行性, 为制备高强高韧性镁合金提供依据。

1 实验

试验所用 AZ31 镁合金的名义成分(质量分数)为: 3%Al, 1%Zn, 0.2%Mn, 余量为 Mg。将 AZ31 合金棒线切割成 $\Phi 7 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的试样。采用长时间等温固溶方法进行处理, 其工艺为: 663 K 保温 13 h 后室

温水冷。固溶处理后在液压机上进行热压缩试验, 压缩温度为 473 K, 变形量为 66%左右。

将所得样品做差示扫描量热 (DSC)分析, 以拟定后续时效、再结晶热处理工艺温度, 升温速度为 5 K/min, 结果如图 1 所示。根据图 1, 可以得出再结晶的起始温度大约在 450 K。根据 DSC 曲线, 拟定后续的处理温度为 393, 433, 473 K。在热处理炉中对大应变之后的试样分别进行 1 h 的热处理, 然后空冷。5 种不同状态 AZ31 合金试样如表 1 所示。

用 LEICA DM 2500M 型正置透反射光学显微镜和 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察微观组织结构。金相试验所采用的腐蚀剂为硝酸 1 mL、乙酸 1 mL、草酸 1 g、水 150 mL 配制的溶液, 样品

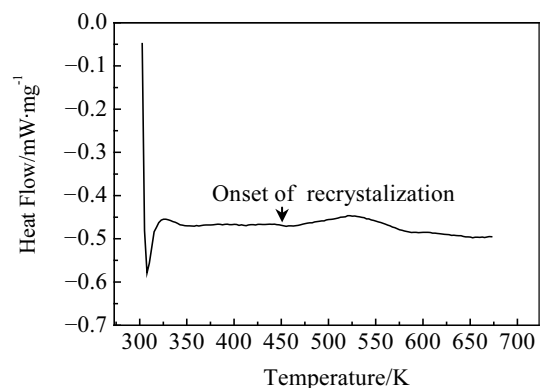


图 1 大应变样品的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of specimen after large strain deformation

收稿日期: 2008-10-25

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2007707); 留学出国人员启动基金(2006-331)和江苏大学优秀学术青年骨干培养对象基金资助
作者简介: 程晓农, 男, 1958 年生, 教授, 博士生导师, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 210103, E-mail: hxsj116@163.com

表 1 5 种状态的 AZ31 镁合金试样

Table 1 5 type samples of AZ31 magnesium alloy

Sample No.	Sample state
1#	Solid-solutized
2#	Large strain deformation
3#	Large strain deformation+393 K, 1 h
4#	Large strain deformation+433 K, 1 h
5#	Large strain deformation+473 K, 1 h

腐蚀 6~10 s, 用热水清洗, 烘干。用 HV-1000 型硬度计测量硬度, 加载时间为 20 s, 加载载荷为 0.98 N。拉伸试样沿着垂直于压缩方向取样, 标距长、宽、厚的尺寸分别为 26、8、2 mm。用 WDW-200 型微机控制式万能试验机测试室温拉伸性能, 初始应变速度为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

腐蚀各样品制得的金相照片如图 2, 图 3 所示。可以看出: 固溶处理态合金晶粒尺寸较大(图 2); 变形之后的镁合金几乎全是变形组织, 原始粗大晶粒的晶界仍可见, 其内部存在着大量的孪晶(3a); 与变形态相比, 经后续 393 K, 1 h 处理后, 金相组织形貌没有明显变化(3b); 后续 433 和 473 K 热处理后, 合金处于再结晶状态, 在 433 K 时晶粒较小(3c), 而在 473 K 时晶粒较大(3d), 晶粒尺寸在 1~3 μm 。通过平均晶粒尺寸法测试表明, 原始晶粒尺寸大约为 50 μm ; 变形组织宽度为 1~3 μm , 长度不一, 平均长度为 10 μm ; 如图 3b 所示, 393 K 热处理之后样品的金相图片中可以看到在变形组织周围有很多细小的畸变晶粒, 可以观察到这些晶粒只有约 1 μm , 甚至有些晶粒放大 1000 倍也无法观察到。而在随后的处理中, 随着温度的升高, 晶粒尺寸逐渐增大, 并且存在着明显的再结晶组织。DSC 曲线得出的再结晶温度比实际再结晶温度稍高, 这有可能是在升温过程中由于过热引起的。Kamadod^[5]等在 473 K 以上发现再结晶现象, 而作者在 433 K 时就发现部分晶粒已经开始再结晶, 如图 3c

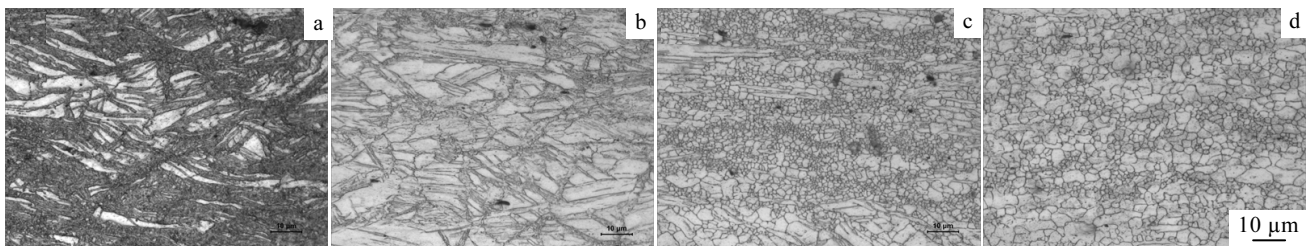


图 3 4 种状态的 AZ31 OM 合金显微组织

Fig.3 OM microstructure of AZ31 magnesium alloys: (a) 2#, (b) 3#, (c) 4#, and (d) 5# sample

所示, 这很可能是由于变形量大引起再结晶温度降低所致。T. Mukai^[6]等在 473 K 下通过 8 次 ECAP 得到的镁合金组织, 其平均晶粒尺寸为 1 μm ; Y. Uematsu^[7]等在 614 K 下进行挤压得到的 AZ31B 镁合金样品晶粒尺寸为 2.1 μm , 本实验大应变-433 K/473 K 热处理之后的晶粒尺寸为 1~3 μm , 这些结果证明动态再结晶和静态再结晶都可以获得细晶粒组织的镁合金。

为观察组织细节, 采用扫描电镜进行高倍观察, 如图 4 所示。从图 4a 中可以看出, 变形之后的组织中存在着大量的孪晶, 孪晶内部有亚晶, 孪晶之间有细小的碎晶粒(尺寸在 0.5~1 μm)。从图 4b、4c、4d 可以看出, 随着后续热处理温度的升高, 晶粒呈现出明显的长大趋势, 这和金相照片观察到的结果一致。即在 393 K 热处理时样品仅仅发生了回复, 在 433 和 473 K 热处理过程中样品发生了再结晶。此外, 在再结晶组织的大晶粒(孪晶)内部仍含有许多的亚晶粒, 这可能是大应变引入的能量尚不足以驱动亚晶粒长大或再结晶时间较短所致。

2.2 力学性能

AZ31 镁合金硬度如图 5 所示。大应变之后和后续 393 K 热处理之后试样相对于固溶处理试样, 其硬度分别提高了 27%和 34.5%。H. K. Kim^[8]等通过 4 次 ECAP 技术制得的 AZ31 镁合金平均晶粒尺寸为 2.5 μm , 显微硬度达到 641 MPa。Q. D. Wang^[9]等通过 4 次 C 型等通道角往复式挤压技术制备出的镁合金样品硬度为 746 MPa。本实验经过固溶-大应变-后续适当的时效制备出的镁合金显微硬度达到了 737.6 MPa。

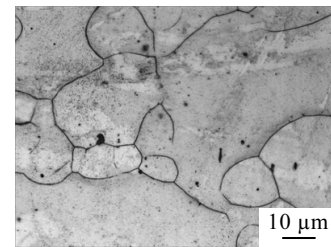


图 2 AZ31 合金的固溶处理态显微组织

Fig.2 Microstructure of 1# sample

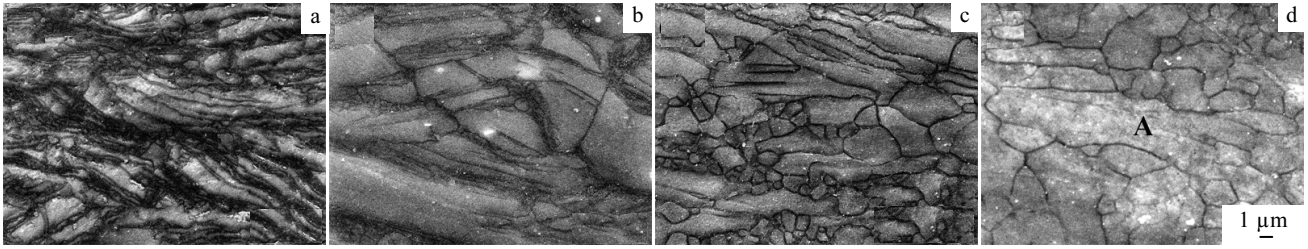


图 4 4 种状态的 AZ31 合金 SEM 显微组织

Fig.4 SEM images of AZ31 magnesium alloy: (a) 2#, (b) 3#, (c) 4#, and (d) 5# sample

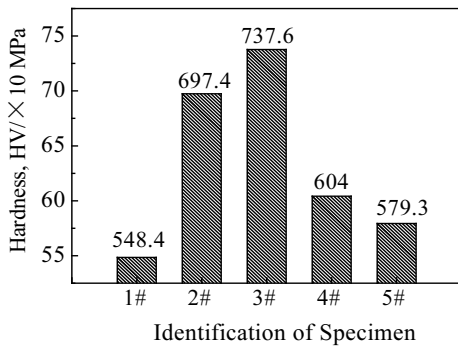


图 5 AZ31 镁合金的显微硬度

Fig.5 Hardness of AZ31 magnesium alloy

AZ31 合金的拉伸曲线如图 6 所示。可以看出，固溶之后样品的屈服强度约 260 MPa，大应变之后样品的屈服强度达到 330 MPa，在随后的处理中，以 393 K 热处理之后的样品屈服强度最高，达到 370 MPa，而 433 和 473 K 热处理之后样品的屈服强度则随处理温度的升高而下降，塑性却有所升高。这个结论和硬度的变化是相对应的。程永奇^[10]等在 693 K 下通过 1 次等径角轧制技术制备出的 AZ31 镁合金板材的抗拉强度达到 275 MPa，屈服强度达到 239 MPa，然而随着等径角道次的增加，板材的强度逐渐降低，至第 4 个道次其抗拉强度仅为 250 MPa，屈服强度为 207 MPa。Li Jin^[11]等通过 498 K 下 4 道次 ECAE 以及随后的 453 K 下 1 道次 ECAE 制备出的 AZ31 镁合金样

品的屈服强度为 231 MPa。本实验采用的工艺简单，强度也较高。

对于 AZ31 镁合金而言，室温下进行拉伸试验时，经过不同处理的试样在拉伸过程中均未发现明显颈缩现象。利用 SEM 对室温拉伸试样断口进行的形貌观察如图 7 所示。由图 7a 中可以看到大量细小的撕裂棱，图 7b 中存在着大量的撕裂棱，脆性断裂特征明显。图 7c 和图 7d 存在着韧窝，从拉伸曲线上可以看出塑性较固溶处理态样品有很大提高。

2.3 位错密度增加对强度贡献

XRD 相干衍射区尺寸(d)、晶格应变($\langle e \rangle$)与半高峰宽($\delta 2\theta$)、各衍射峰最高峰位置(θ_0)、Cu-K α 射线波长(λ)之间的关系一般用下面函数描述^[12]:

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta_0} = \frac{\lambda}{d} \left(\frac{\delta 2\theta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) + 25 \langle e \rangle^2 \quad (1)$$

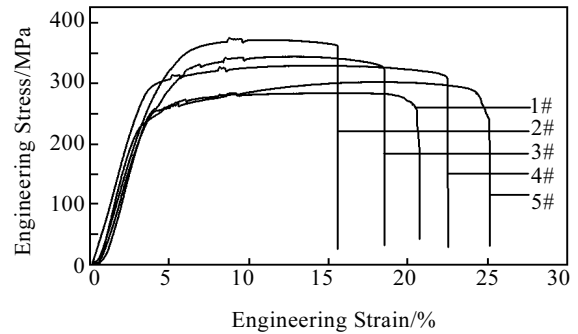


图 6 AZ31 镁合金的拉伸性能

Fig.6 Tensile properties of AZ31 magnesium alloy

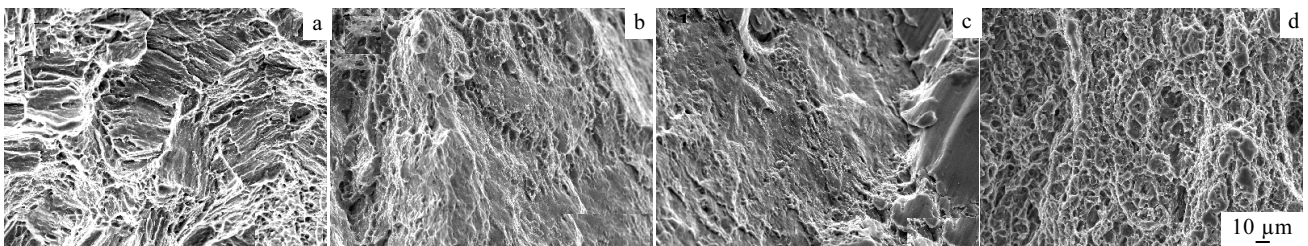


图 7 4 种状态试样的拉伸断口 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of fracture surface after tensile deformation : (a) 1#, (b) 2#, (c) 4#, and (d) 5# sample

图 8 为 AZ31 镁合金 $(\delta 2\theta)^2/\tan^2\theta_0$ 与 $\delta 2\theta/(\tan\theta_0\sin\theta_0)$ 之间的关系。通过线性回归, 计算出 XRD 相干衍射区尺寸和晶格应变, 其结果列于表 2。从表 2 可以看出, 大应变加工明显细化了合金的 XRD 相干衍射区尺寸、增加了晶格应变。

位错密度(ρ)与 XRD 相干衍射区尺寸(d)、平均晶格应变($\langle e^2 \rangle^{1/2}$)之间的关系一般可用如下函数关系描述^[13]:

$$\rho = 2\sqrt{3}\langle e^2 \rangle^{1/2} / (d \times b) \quad (2)$$

式中, b 为柏氏矢量, 对于 Mg, 值为 0.3 nm。通过上式可以计算出 AZ31 镁合金的位错密度。

位错对强度 (σ_p) 的贡献与位错密度(ρ)之间的关系一般可用函数关系描述^[14,15]为

$$\sigma_p = M\alpha G b \rho^{1/2} \quad (3)$$

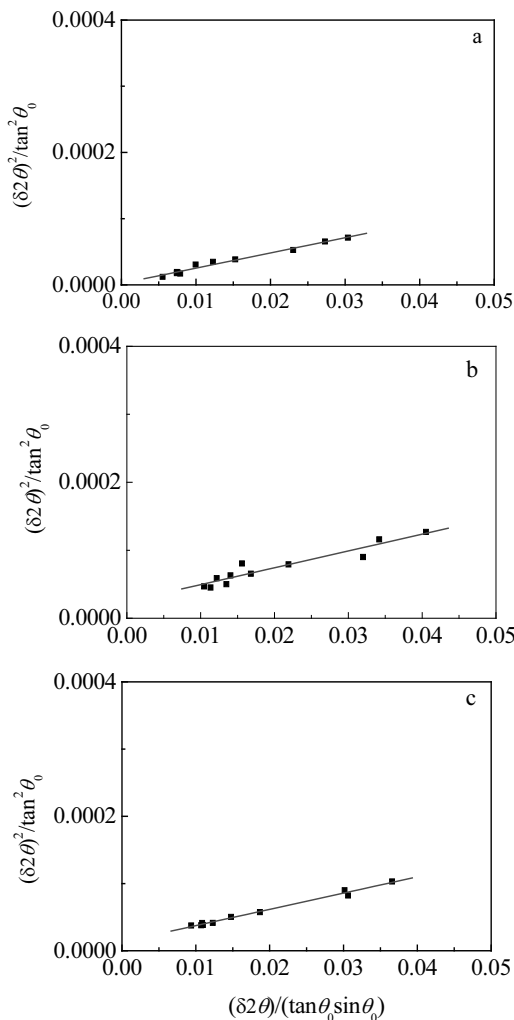


图 8 从 XRD 数据计算 XRD 相干衍射区尺寸和晶格应变
Fig.8 Integral breadth analysis to calculate average crystallite size and lattice strain from XRD data: (a) 1#, (b) 2#, and (c) 3# sample

表 2 从 XRD 数据计算出的一些微观结构与力学性能的特征参数

Table 2 Some micro structural and mechanical features calculated from XRD data

Sample No.	Average grain size, d/nm	Lattice distortion, $\langle e^2 \rangle^{1/2}/\%$	Dislocation density, $\rho/10^{14} \text{ m}^{-2}$	Dislocation distribution to strength, σ_p/MPa
1#	66.981	0.030	0.512	115.799
2#	62.371	0.1	1.843	219.713
3#	63.66	0.07	1.32	89.27

式中, M 、 α 、 G 、 b 分别为 Taylor 位向因子(不考虑织构时为 6.5)、数值因子(0.5)、剪切模量(16.6 GPa)、柏氏矢量(0.3 nm)。通过上式可以计算出位错强化 σ_p (见表 2)。

由于大应变加工使屈服强度从约 260 MPa 增加到约 370 MPa, 提高 110 MPa, 而从表 1 可以看出, 应变过程中所引入的位错对强度提升贡献为 219.713—115.799=103.914 MPa, 约占总提高强度的 94.47%。可见, 对于层错能高的密排六方金属, 塑性变形后的强度提高与位错密度的增加有很大关系。后续适当时效处理后的镁合金, 位错密度有所降低, 但是由于时效强化的作用, 使得屈服强度最高。

3 结 论

1) 选用合适的工艺参数使得固溶-大应变-后续热处理这一工艺路线成为提高 AZ31 镁合金强度和制备高强高延镁合金的一条十分有效的可行途径。

2) 大应变处理之后的 AZ31 镁合金在 393 K 下热处理时仅仅发生回复, 随着处理温度的升高, AZ31 镁合金在 433 K 温度下发生了再结晶。

3) 镁合金经过 473 K 后续热处理后, 在保持合金固溶态强度的同时, 极大地提高了合金的延伸率。合金拉伸断口也证明合金在经过 473 K 热处理后断裂的方式为塑性断裂。

参考文献 References

[1] Janeček M, Popov M, Krieger M G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 462: 117
 [2] Kim W J, Sa Y K. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54: 1395
 [3] Kim W J, Lee J B, Kim W Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 56: 310
 [4] Cheng Xiaonong(程晓农), Song Gang(宋 刚), Mo Jiping (莫纪平)*et al. Journal of Jiangsu University*(江苏大学学报)[J], 2007, 28(1): 33
 [5] Kamadod S, Ashie T, Yamada H *et al. Mater Sci Forum*[J],

- 2000, 350~351: 65
- [6] Mukai T, Yamanoi M, Watanabe H *et al. Scripta Mater*[J], 2001, 45: 89
- [7] Uematsu Y, Tokaji K, Kamakura M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 434: 132
- [8] Kim H K, Kim W J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 385: 302
- [9] Wang Q D, Chen Y J, Lin J B *et al. Materials Letters*[J], 2007, 61: 4601
- [10] Cheng Yongqi (程永奇), Chen Zhenhua(陈振华), Xia Weijun (夏伟军)*et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2005, 15(9): 1369
- [11] Li Jin, Dongliang Lin, Dali Mao *et al. Materials Letters*[J], 2005, 59: 2270
- [12] Youssef K M, Scattergood R O, Murty K L *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 54 (2): 251
- [13] Zhao Y H, Liao X Z, Jin Z *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52 (15): 4589
- [14] Lou X Y, Li M, Boger R K *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2007, 23: 46
- [15] Han B Q, Dunand D C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 277: 299

Microstructure and Properties of AZ31 Processed by Solid-Solution-Large Strain Deformation and Post Heat Treatment

Cheng Xiaonong, Ru Jinming, Mo Jiping, Xu Xiaojing
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: AZ31 magnesium alloy is used as a research object to explore whether the solid-solution, large strain deformation and post heat treatment can be used to prepare a high strength magnesium alloy. It is found that a yield strength of about 330 MPa can be got by the solid-solution and large strain deformation, and a yield strength of about 370 MPa can be got by the post appropriate aging due to aging strengthening. The plasticity can be enhanced by post recrystallization, keeping the strength of solid-solution state at the same time. Many twins and dislocations are found in the large strain deformation sample with a mean grain size of 1~3 μm . It can be concluded that the solid-solution, large strain deformation and post heat treatment technology is an effective method to enhance the strength and ductility for aluminum alloys and magnesium alloys.

Key words: magnesium alloy; strain; mechanical properties; aging strengthening

Biography: Cheng Xiaonong, Professor, Supervisor of Ph. D. Candidate, School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: hxsj116@163.com