

AZ 系镁合金复合热处理及其强韧化机制

张 举 胡小东 赵红阳 王振敏 张万顺
(辽宁科技大学材料与冶金学院)

摘 要 AZ 系镁合金薄板广泛应用在汽车和航空等行业中,其强化相 $Mg_{17}Al_{12}$ 的形貌及数量对板材的成形性能有重要影响。对轧制的 AZ31、AZ61 和 AZ91 镁合金板材分别进行 $300\text{ }^{\circ}\text{C}\times 5\text{ h}$ 退火、6 h 液氮深冷处理、 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 18\text{ h}$ 时效以及不同的复合热处理。结果发现,轧制态 AZ 系镁合金的主要强化机制为固溶强化和位错强化,材料的强度高、塑性差;经退火+深冷处理,合金中第二相析出较少,大晶粒或细长晶粒在深冷处理的温度应力作用下破碎,材料的屈服比降低,应变硬化指数增大,但塑性提高不明显;经退火+深冷+时效热处理后,应变硬化指数有所增大,晶界和晶内大量细小弥散析出的第二相有利于变形时不同滑移系的启动,提高了材料均匀变形能力,强度也随之增加,屈服比进一步降低,对镁合金板材的后续成形加工有利。

关键词 镁合金;深冷处理;第二相;力学性能;屈服比
中图分类号 TG166.4;TG146.22 **文献标志码** A
DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Compound Heat Treatment for AZ Magnesium Alloy and its Strengthening and Toughening Mechanisms

Zhang Ju, Hu Xiaodong, Zhao Hongyang, Wang Zhenmin, Zhang Wanshun
(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning)

Abstract: AZ series magnesium alloys sheet are widely used in automotive and aerospace industry, in which the morphology and quantity of main strengthening phase $Mg_{17}Al_{12}$ have important influence on the formability of the sheets. The rolled AZ31, AZ61 and AZ91 magnesium alloy sheets suffer annealing at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 h, liquid nitrogen cryogenic treatment for 6 h at $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, aging at $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 18 h and different combination heat treatments. The results indicate that the main strengthening mechanisms of rolled AZ series magnesium alloys are solid solution and dislocation strengthening, which increases the strength with decrease of the plasticity. After annealing and cryogenic treatments, the second phases are less precipitated, and some large and slender grains are broken under the thermal stress of cryogenic treatment. The yield and strength ratio is decreased, and the strain hardening index is increased with the stable plasticity. After annealing and cryogenic as well as aging compound heat treatments, the strain hardening index is increased, and a large number of fine second phases are precipitated and dispersed at the grain boundaries and within grains, which is conducive to activate different slip systems during deformation and improves the uniform deformation ability and strength. The yield and strength ratio is further reduced accordingly, which is beneficial to the subsequent forming process of magnesium alloy sheets.

Key Words: Magnesium Alloy, Cryogenic Treatment, Secondary Phase, Mechanical Properties, Yield and Strength Ratio

AZ 系列镁合金是目前应用最广泛的变形镁合金之一,具有高的比强度、比刚度、减震性等优良性能,在汽车、电子和医疗卫生方面得到广泛应用^[1~3]。但镁合金为密排六方结构,室温塑性变形能力差,通常需要加热至一定温度后对其塑性加工^[4~6]。如何提高镁合金

薄板塑性成形能力是目前镁合金研究的重点方向。一般来说,屈服比越小,镁合金薄板由屈服到破裂的均匀塑性变形过程越长,薄板的塑性成形能力越好;应变硬化指数 n 值越大,不仅失稳的极限应变越大,增强了薄板的局部抵抗应变能力,而且还能使薄板的应变

收稿日期:2021-06-10;修改稿收到日期:2021-06-30
基金项目:辽宁省教育厅科研资助项目(2018ZDYY-06)
第一作者简介:张举,男,1995 年出生,硕士研究生,辽宁鞍山(114000),E-mail:565955882@qq.com
通信作者:胡小东,男,1970 年出生,副教授,辽宁鞍山(114000),E-mail:mgfoil@163.com
引用格式:张举,胡小东,赵红阳,等. AZ 系镁合金复合热处理及其强韧化机制[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):64-68.
ZHANG J, HU X D, ZHAO H Y, et al. Compound heat treatment for AZ magnesium alloy and its strengthening and toughening mechanisms[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):64-68.

分布趋于均匀化,防止过早出现颈缩现象,进而大幅改善镁合金薄板的抗破裂性和薄板成形时的总体成形极限^[7]。

AZ 系镁合金晶体结构为密排六方结构,具有很强的各向异性^[8],并且主要的第二相为 bcc 结构的 $Mg_{17}Al_{12}$,其主要在晶界和晶内析出,形貌及数量对合金的力学性能有重要影响。冯义成等^[9]发现 Mg-6Nd-2Al 合金经固溶处理后,合金中第二相的数量明显减少。DULY D 等^[10]对这两种析出模式与时效温度的研究发现,较高和较低的温度都有利于 β 相的连续析出,中温条件有利于非连续析出。ROBSON J D^[11]发现,连续析出能够通过降低合金过饱和度从而有效抑制非连续析出,并且增加非连续析出相之间的间距,从而使晶内 α 相和 β 相的生长速率达到平衡。郭鹏杰等^[12]发现随着合金基体中第二相的不断析出,位错的运动受到第二相粒子的钉扎作用愈加强烈,位错运动需要消耗的内能增加,AZ80 镁合金抗拉强度不断增大,但是伸长率有所减小。曾小勤等^[13]发现晶内第二类和第三类的析出相垂直于镁合金基面,能很好地阻碍镁合金的基面滑移,起到较强的强化效果。

LI J P 等^[14]发现退火后镁合金热轧板晶粒内的第二相充分弥散并溶解到 Mg 基体中形成固溶体,偏聚的 Al 和 Zn 等元素得以弥散分布,从而使整个基体内的元素分布均匀化,再结晶晶粒趋向均匀,呈现非常清晰的细小等轴晶,晶粒平均直径为 $8\sim 13\ \mu\text{m}$,轧制镁板退火后塑性变形能力明显改善。刘光明等^[15]发现镁合金轧制板材在 $400\ ^\circ\text{C}$ 退火 1 h 后,平均晶粒尺寸细化至 $6.3\ \mu\text{m}$,板材的屈服强度与抗拉强度略微下降,伸长率明显提高,达到 27.3%,表明合理的退火工艺可以有效地提高镁合金板材的室温塑性。虽然对镁合金板材的热处理工艺已经有大量报道,但关于镁合金板材的复合热处理方法研究的报道较少。

前期以 AZ31、AZ61、AZ91D 镁合金作为研究对象,对其进行退火+深冷处理+时效处理,研究不同热

处理工艺对镁合金微观组织和力学性能的影响^[16]。在此基础上,本课题主要通过微观组织分析其对性能提高的影响机制,旨在为拓宽镁合金板材成形及应用提供参考。

1 试验材料与方法

试验材料为轧制态 AZ31(0.5 mm)、AZ61(0.5 mm)、AZ91D(0.55 mm)3 种镁合金板材,轧制温度为 $280\ ^\circ\text{C}$,其化学成分见表 1。使用热处理炉对 3 种材料进行 $300\ ^\circ\text{C}\times 5\ \text{h}$ 的退火处理,并将退火后的板材立即浸入液氮容器中,进行 6 h 的深冷处理,随后进行 $160\ ^\circ\text{C}\times 18\ \text{h}$ 时效处理。对热处理后的试样使用牙托粉镶嵌,砂纸打磨,机械抛光,并用苦味酸浸蚀,最后金相观察。采用 ZEISS- Σ IGMA HD 扫描电镜、JEM-2800F 透射电镜对析出相及微观结构进行分析并对其室温拉伸性能进行检测,拉伸试样尺寸见图 1。

表 1 镁合金的化学成分

合金	w_B			
	Al	Zn	Mn	Mg
AZ31	3.0	1.0	0.2	余量
AZ61	6.5	1.0	0.15	余量
AZ91D	9.0	0.68	0.13	余量

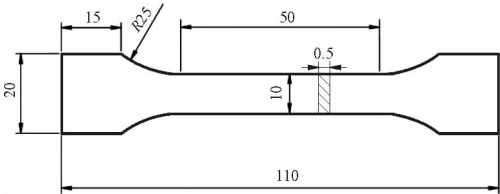


图 1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Dimension of tensile specimen

2 试验结果分析

2.1 光学金相分析

图 2 为 AZ61 镁合金轧制态和不同复合热处理条

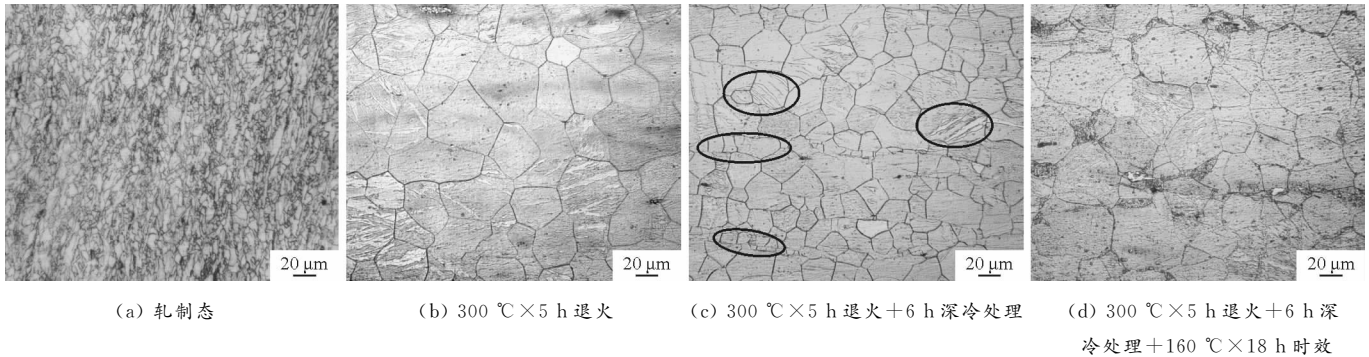


图 2 不同热处理条件下 AZ61 镁合金的金相组织

Fig.2 Microstructure of AZ61 magnesium alloy with different heat treatments

件下的金相显微组织。可以看出,轧制态晶粒破碎,沿轧制方向被拉长。经 300 ℃×5 h 退火处理,晶粒较为规则,经深冷处理后明显细化。从图 2c 可以明显看出,大尺寸晶粒破碎成小尺寸晶粒,组织细化程度较大,晶粒平均尺寸由未深冷处理前的 36 μm 变为 23 μm,退火+深冷处理+时效处理时有大量第二相析出。轧制后材料内部存在细长晶粒,由于深冷处理过程中的激冷作用,材料内部产生较大的热应力,且应力集中,细长晶粒容易破碎,出现具有平直连续晶界的小晶粒,并产生孪晶,但对小尺寸晶粒影响不大,这与陈金秋等^[17]和易定国等^[18]的研究结果一致。

Al 在 AZ61 镁合金中含量较高,深冷处理后,Al 在基体中的过饱和固溶体的溶解度降低,但低温也使 Al 扩散能力减弱,因此深冷处理并没有使第二相粒子更多析出。但时效处理后,第二相颗粒从晶内及晶界处大量

析出,可以看出,深冷处理产生的内应力和微结构变化为时效处理的第二相析出提供了条件和场所。

2.2 力学性能分析

对进行不同热处理的镁合金板材进行室温拉伸试验,时效处理后的应力-应变曲线见图 3,屈服比和应变指数变化见图 4。从图 3 可以看出,经复合热处理的 AZ31 镁合金试样抗拉强度为 279 MPa,伸长率为 13.4%;未处理试样的抗拉强度为 287 MPa,伸长率为 4.9%。可明显看出采取复合热处理的 AZ31 镁合金试样伸长率大幅提高,而抗拉强度变化不大。这是由于材料受到激冷作用,体积收缩,其内部产生很大的热应力,导致晶粒向利于变形的方向转动,改善了变形性能^[19]。另外,经过深冷处理,晶粒明显细化均匀,也是改善其性能的重要因素。

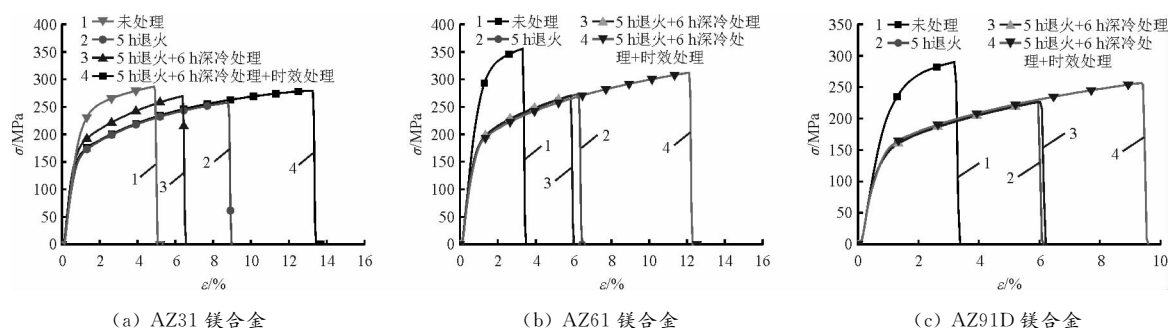


图 3 3 种镁合金不同热处理状态下的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of three kinds of magnesium alloys after different heat treatments

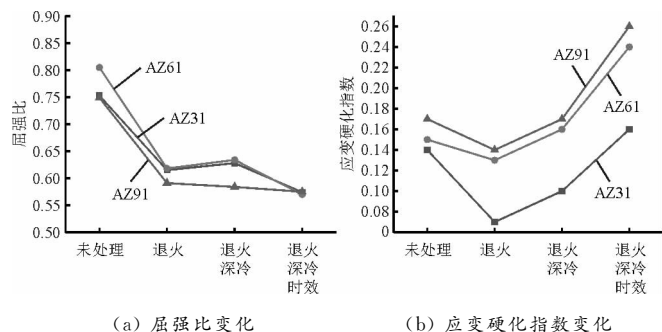


图 4 镁合金经不同热处理后屈服比和应变硬化指数变化

Fig.4 Variation of the yield strength ratio and strain hardening index of magnesium alloys after different heat treatment

经过退火和深冷处理的 AZ61 镁合金较未处理的屈服强度都有所下降,其屈服比降低,塑性变形稳定。仅退火、退火后深冷处理的试样与未处理的试样相比伸长率有所提升,抗拉强度略微下降。

采取复合热处理的 AZ61 镁合金伸长率由 3.3% 提升至 12.3%,且材料的抗拉强度下降不明显,由未处理的 355 MPa 下降到 312 MPa,屈服比降低。这是由于材料受到激冷作用产生内应力和弹性能,弹性能可作为第二相析出的驱动力,促使时效处理后大量第二相的析

出。第二相粒子阻碍位错运动,同时也会在塑性变形过程中使合金产生孪晶,促进位错滑移进行。同时有些晶粒在内应力的作用下破碎或向利于变形的方向转动,很大程度改善了镁合金的变形能力。

AZ91D 镁合金经复合热处理后抗拉强度较未处理试样下降不明显,其他处理方式均下降 50 MPa 左右,复合热处理时伸长率由 3.2% 提高到了 9.6%,提升最大,且强度保证稳定。这是由于 Al 在 AZ91 镁合金中含量很高,导致大量的第二相析出且弥散分布,阻碍位错运动,促进位错滑移的启动,改善材料的变形能力。

从图 4 可以看出,3 种镁合金在未作任何处理时(轧制态)主要强化机制为细晶强化和位错强化,应变硬化指数 n 较大,但屈服比也很大,导致材料伸长率很低;不同热处理后试样强化机制没有变化,主体机制是固溶强化。但随着析出相增多,析出相的作用效果逐步显现。应变硬化指数 n 逐渐增大,屈服比逐渐减小,材料伸长率大幅度提高,而抗拉强度略微提高。热处理后 3 种镁合金的屈服比都较未处理的大幅降低,其中经过退火+深冷处理+时效处理相结合的方法使屈服比降到 0.57 左右,材料的均匀变形能力明显提升。

2.3 SEM 和 TEM 分析

AZ 系镁合金第二相主要为 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, 由于 Al 含量不同, 热处理后析出相的数量也不同, 其中 AZ91 镁合金经过复合热处理后析出相明显增多。图 5 为

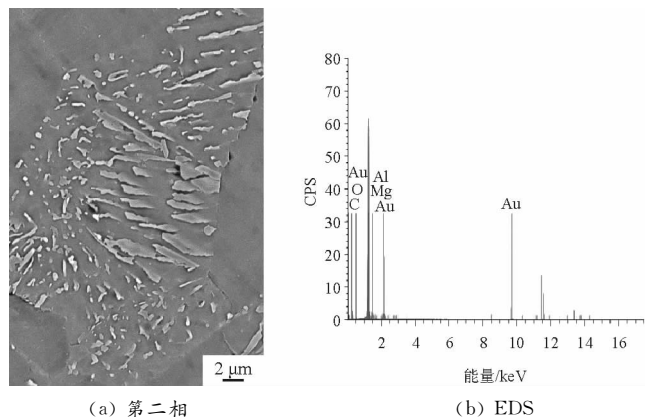


图 5 AZ91D 镁合金复合处理后第二相及 EDS 分析
Fig.5 The second phase of AZ91D magnesium alloy after compound treatment and EDS analysis

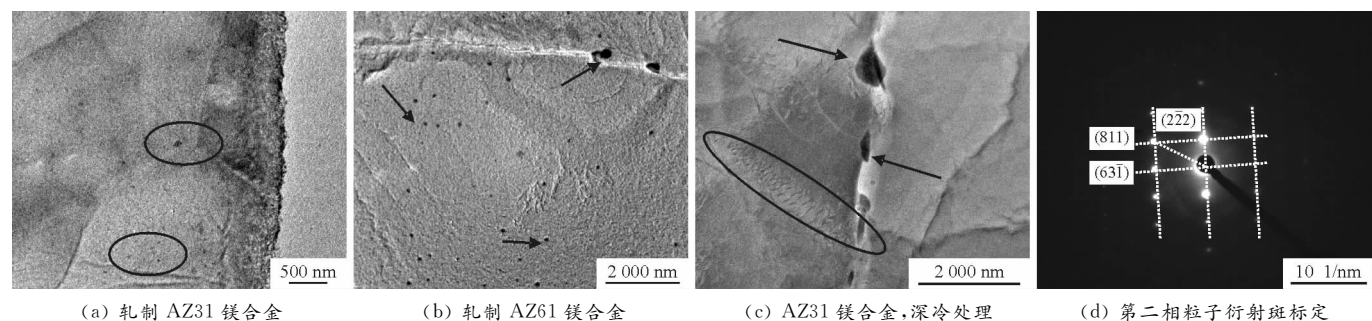


图 6 AZ31 和 AZ61 镁合金在不同状态下 TEM 图像及第二相粒子衍射斑标定

Fig.6 TEM images and diffraction spot calibration of second phase particle of AZ31 and AZ61 magnesium alloy at different treatment conditions

合金等, 更容易出现析出相, 但通过复合热处理方法, Al 含量低的 AZ31 镁合金也会在晶内及晶界析出少量第二相, 从而改善镁合金的性能。

3 结 论

(1) 经深冷处理后, 材料内部产生较大的热应力, 且应力集中, 导致晶粒变形或转动, 组织得到细化, 较大的晶粒破碎成细小的晶粒, 并产生孪晶。AZ31 镁合金晶粒细化了 47.8%; AZ61 镁合金晶粒细化了 36.1%; AZ91D 镁合金晶粒细化了 20.8%。

(2) 轧制态镁合金主要强化机制为细晶强化和位错强化, 应变硬化指数较大, 但屈强比也很大, 导致材料伸长率很低; 不同的热处理工艺之间强化机制均为固溶强化。随着析出相增多, 析出相的作用效果逐步显现。应变硬化指数逐渐增大, 屈强比逐渐减小, 材料伸长率大幅度提高, 抗拉强度也随之提高, 有效改善了镁合金的均匀变形能力。

(3) 镁合金采用复合热处理, 晶内大量细小弥散析

出的第二相粒子利于启动更多滑移系, 很大程度地改善了镁合金的成形性能。其中强度与未处理前差距不大, AZ31 镁合金与未处理前相比伸长率提高了 1.5 倍; AZ61 镁合金伸长率提高 3 倍; AZ91D 镁合金伸长率提高了 2 倍。

AZ91D 镁合金经复合热处理后的 SEM 图。可以看出, 在 AZ91 镁合金基体中分布 β 相, 主要以片状或球形分布, 厚度约为 250 nm。

图 6 为 AZ31 和 AZ61 镁合金 TEM 微观组织。根据 TEM 观察得出, 经退火+深冷处理+时效处理后, 第二相粒子以晶内析出和晶界析出两种形式析出, 其中晶内析出为主要析出方式。晶内析出相与基体相之间没有明显的界限, 均匀地分布在基体 Mg 内, 晶界析出相组织比较粗大, 且与基体之间存在明显界限。由图 6c 可以看出, 经过深冷处理后, 晶界附近产生位错塞积。图 6d 为其析出粒子衍射斑标定结果, 确定析出相为 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。晶内析出相可起到钉扎位错作用, 减慢材料变形时位错在晶界处积聚的速率, 提升材料内部位错的储存能力, 使得材料可能启动更多的滑移系。晶粒内部细小弥散的分布提高了材料变形的均匀性, 这是伸长率大幅提高的主要原因。

一般认为, Al 含量高的 AZ 系镁合金, 如 AZ61 镁

参 考 文 献

- [1] ZHANG J, QU H, YAN S, et al. Improved hydrogen desorption properties of MgH_2 by graphite and NiF_2 addition: Experimental and first-principles investigations[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(14): 8 681-8 689.
- [2] ZHANG W Q, XIAO W L, WANG F, et al. Development of heat resistant Mg-Zn-Al based magnesium alloys by addition of La and Ca: Microstructure and tensile properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684(1): 8-14.
- [3] FENG J, SUN H F, LI X W, et al. Microstructures and mechanical properties of the ultrafine-grained Mg-3Al-Zn alloys fabricated by powder metallurgy[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27: 550-556.
- [4] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [5] 陈振华. 耐热镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

热处理对含铌 Cr17 不锈钢组织与性能的影响

袁美怡 赵天天 龙际银 杨弋涛
(上海大学材料科学与工程学院)

摘 要 将铸态含铌 Cr17 不锈钢在 1 100 ℃保温 2 h,进行均匀化退火,然后分别在 1 000、1 050 和 1 100 ℃下保温 30 min 后水淬,进行固溶处理,最后部分试样进行 700 ℃×1 h 的时效处理,对试样显微组织、硬度、力学性能等进行测试与分析,并选择最优方案对其组织变化规律进行研究。结果发现,经 1 050 ℃固溶后时效的试样综合性能最佳。固溶处理后的含 NbCr17 钢组织为铁素体和少量 TiN,经时效处理后析出了 σ 相,使碳化物含量降低。

关键词 铁素体不锈钢;热处理工艺;显微组织;力学性能; σ 相

中图分类号 TG156;TG142.71 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.014 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Effects of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Cr17 Stainless Steel Containing Niobium

Yuan Meiyi, Zhao Tiantian, Long Jiyin, Yang Yitao
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University)

Abstract: As-cast Cr17 stainless steel containing niobium was homogenized and annealed at 1 100 ℃ for 2 h. After water quenching at 1 000, 1 050 and 1 100 ℃ for 30 min, solution treatment was carried out. Some specimens were aged at 700 ℃ for 1 h. The microstructure, hardness and mechanical properties of the as-cast Cr17 stainless steel were analyzed, and the optimal scheme was selected to investigate microstructure evolution. The results reveal that the comprehensive properties at 1 050 ℃ are desirable. The microstructure of solution treated steel containing niobium is composed of ferrite and trace TiN. After aging treatment, σ phase is precipitated and the content carbide is decreased.

Key Words: Ferritic Stainless Steel, Heat Treatment Process, Microstructure, Mechanical Properties, σ Phase

收稿日期:2021-04-21;修改稿收到日期:2021-05-17
基金项目:国家大学生创新创业资助项目(202010280009)
第一作者简介:袁美怡,女,2000 年出生,本科生,上海(200444),E-mail:1173180962@qq.com
通信作者:杨弋涛,男,1964 年出生,教授,上海(200444),E-mail:yangyitao@shu.edu.cn
引用格式:袁美怡,赵天天,龙际银,等. 热处理对含铌 Cr17 不锈钢组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):68-72.
YUAN M Y, ZHAO T T, LONG J Y, et al. Effects of heat treatment on microstructure and properties of Cr17 stainless steel containing niobium[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):68-72.

[6] ZHENG X B, DU W B, WANG Z H, et al. Remarkably enhanced mechanical properties of Mg-8Gd-1Er-0.5Zr alloy on the route of extrusion, rolling and aging[J]. Mater. Lett., 2018, 212: 155-158.

[7] SOMEKAWA H, KOHZU M, TANABE S, et al. The press formability in magnesium alloy AZ31[J]. Materials Science Forum, 2000, 350-351: 177-182.

[8] 尹晓明,冯凯旋,刘瑞,等. 镁合金时效析出行为的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(2): 155-160.

[9] 冯义成,张佳鹏,陈宏涛,等. 热处理对 Mg-6Nd-2Al 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(5): 42-50.

[10] DULY D, CHEYNET M C, BRECHET Y. Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys I: Irregular growth[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(11): 3 843-3 863.

[11] ROBSON J D. Modeling competitive continuous and discontinuous precipitation[J]. Acta Materialia, 2013, 61(20): 7 781-7 790.

[12] 郭鹏杰,张星,李保成,等. AZ80 镁合金第二相体积分数对其拉伸性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(3): 46-49.

[13] 曾小勤,朱庆春. 镁合金中的第二相颗粒强化[J]. 中国材料进展, 2019, 38(3): 193-204.

[14] LI J P, LI Z P, MAO D H, et al. Effect of annealing process on microstructure and properties of AZ31B magnesium alloy cast-rolling plate[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012, 43(10): 3 793-3 800.

[15] 刘光明,杨丽峡,黄庆学,等. 轧后热处理工艺对 AZ31 镁合金铸轧板组织性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(6): 26-32.

[16] 张举,胡小东,赵红阳,等. 热处理对镁合金第二相析出及性能的影响[J]. 辽宁科技大学学报, 2020, 43(5): 332-337.

[17] 陈金秋,吴志生,刘翠荣. 深冷处理时间对 AZ31 镁合金 CMT 接头耐蚀性的影响[J]. 中国科技论文, 2019, 14(4): 358-362.

[18] 易定国,王向杰. 不同深冷处理时间对 AZ31 镁合金组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(20): 211-213.

[19] 郭超凡. 深冷处理对 AZ31 镁合金组织及性能的影响研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.

(编辑:张正贺)

68