

热处理对压铸 Mg-Zn-Al-Mn 合金组织及性能的影响

孙金钊¹, 夏鹏², 李润霞², 张留艳¹

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东广州 510000; 2. 东莞理工学院材料科学与工程学院, 广东东莞 523000)

摘要: 采用压铸成形工艺制备Mg-Zn-Al-Mn合金, 研究不同热处理工艺对压铸Mg-Zn-Al-Mn合金力学性能和显微组织的影响。结果表明, 压铸态合金采用直接时效处理时, 在190 °C下直接时效5 h, 合金强度达到峰值, 其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为236 MPa, 149 MPa和7.3%。经过固溶处理后, 过饱和固溶度提升, 大部分第二相颗粒在固溶过程中溶解进镁基体中, 即有更大的第二相脱溶析出驱动力。335 °C × 4 h+190 °C × 5 h时合金力学性能达到最佳, 其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为243 MPa, 167 MPa和5.1%。浸泡试验表明, 经过T6处理后的合金具有最好的耐浸泡腐蚀性能, 电化学试验结果显示, T6处理合金具有最小的腐蚀电流密度和最大的高频阻抗弧半径, 表明其具有最优的耐腐蚀性能。

关键词: 压铸Mg-Zn-Al-Mn合金; 热处理; 力学性能; 显微组织; 腐蚀

随着全球资源危机和环境污染等问题日趋严重, 在工业生产应用中实现结构材料的轻量化、降低能源消耗成为需要解决的关键问题^[1-2]。随着生产技术进步以及成本降低, 近年来, 镁合金作为结构材料, 在航空航天^[3-4]、国防军事、轨道交通、电子通讯、生物医疗等重要领域展现出显著的应用优势和广阔的应用前景, 被称为“21世纪绿色工程材料”^[5-7]。而镁合金强度不如铝合金, 铸件需要经过热处理后方可达到性能要求。

在改善材料性能的众多办法中, 热处理是被普遍运用的一种^[8], 退火和固溶时效是镁合金热处理工艺中最常用的两大类。固溶处理, 是将合金在其高温单相区内的温度上恒温放置一段时间^[9], 在高温环境下, 合金元素会更易溶于基体内部, 从而使得组织中的大量第二相固溶进基体当中, 之后通过快速冷却形成过饱和固溶体的方法。合金元素固溶进入基体后, 会使基体产生点阵畸变, 从而在组织中产生较大的内应力, 阻碍位错的运动, 基体得到强化^[10-11], 表现为合金的强度提高。时效处理, 是指试样在经过固溶处理后, 将试样放在一定温度的容器中, 保温一定的时间, 然后逐渐恢复到室温的过程^[12], 使固溶处理后的过饱和固溶体发生分解, 第二相在此过程中析出, 使合金发生沉淀强化。

本文采用自主设计镁合金成分, 通过压铸成形工艺制备镁合金铸件, 主要研究热处理工艺对镁合金组织以及性能的影响, 以提高镁合金性能, 满足现代工业对镁合金材料的性能要求。

1 试验材料及方法

试验材料为Mg-Zn-Al-Mn合金, 采用纯镁锭(99.8%, 质量分数, 下同)、纯锌锭(99.8%)、纯铝锭(99.8%)和锰粉熔炼配制。首先将已经切割称量的纯Zn锭, 纯Al锭放入预热炉中, 保温0.5 h, 充分去除残存的水分。其次熔炼基体镁, 将镁加入到熔炉中熔化得到纯镁液。将预热的纯Mg锭放入井式电阻坩埚炉中, 在保护气体SF₆和N₂下完全熔化, 将熔体温度控制在700~720 °C。等到纯镁完全熔化后加入纯锌

作者简介:

孙金钊(1999-), 男, 硕士生, 主要从事压铸镁合金热处理方面的研究工作。电话: 15989215336, E-mail: 648484757@qq.com

通讯作者:

李润霞, 女, 教授。电话: 13724401717, E-mail: runxiali@163.com

中图分类号: TG166.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

05-0596-07

收稿日期:

2024-03-04 收到初稿,

2024-03-13 收到修订稿。

(1.6 kg), 纯Al (160 g), 以及锰粉 (100 g) (整体熔炼大约20 kg)。将预热的纯Zn锭、纯Al锭逐次加入熔体中, 保温25~35 min, 直至纯Zn锭、Al锭全部熔化; 每熔一种合金就捞一次渣。后将金属熔体温度升至750℃, 加入镁合金专用精炼剂进行精炼, 精炼剂加入量约为熔体总质量的0.5%, 将精炼勺浸入金属熔体2/3处, 有序的由上至下搅拌金属熔体10~15 min, 然后静置0.5 h, 等剩余少量渣沉底。接着舀出表面部分镁合金熔液, 倒入准备好的冲压容器内。最后给冲压模具喷涂脱模剂, 方便冲压后试样脱模。实际合金成分经SPECTROMAX光电直读光谱仪测定, 如表1所示。

表1 试验合金成分
Table 1 Chemical composition of the alloy $w_B / \%$

Zn	Al	Mn	Mg
8.47	0.87	0.51	余量

压铸试验采用280 t LK IMPRESS-III立式压铸机, 试验所选取的比压为200 MPa, 挤压速度为10 mm/s, 保压时间为30 s, 模具温度为350℃。

试验完成后, 采用HD-B615A-S电脑伺服双柱拉力试验机进行拉伸测试, 拉伸试样尺寸如图1所示。金相试样由拉伸试样尾部截取约20 mm段, 经过打磨抛光后使用5%硝酸酒精进行腐蚀, 用OLYMPUS GX-51型光学显微镜观察试样组织, 采用Verios G4 UC型扫描电镜对压铸件组织的第二相形貌、溶质元素分布等信息进行分析, 借助XRD分析合金的相组成。将试样表面磨抛至光洁, 采用FIRST FD-102涡流电导仪进行电导率测试。采用RST5200F电化学工作站进行开路电路测试、阻抗测试和极化曲线测试。

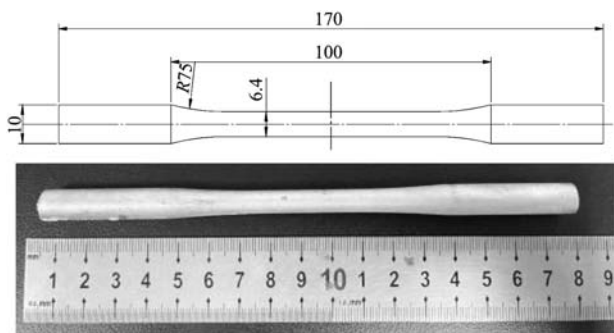


图1 拉伸试样尺寸
Fig. 1 Tensile specimen size

2 试验结果与分析

2.1 直接时效处理对合金力学性能的影响

表2显示了不同时间直接时效对Mg-8Zn-0.8Al-0.5Mn合金的力学性能影响。由试验结果可知, 经过

表2 Mg-Zn-Al-Mn合金不同时间直接时效的力学性能
Table 2 Mechanical properties of Mg-Zn-Al-Mn alloy aged directly at different time

项目	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
铸态	119	224	8.4
190℃×2 h	136	228	7.6
190℃×4 h	143	229	7.2
190℃×5 h	149	236	7.3
190℃×6 h	144	222	6.0
190℃×8 h	145	230	6.1

190℃直接时效后, 合金的屈服强度和抗拉强度明显有了提升。时效时间在5 h时, 力学性能达到了峰值。其抗拉强度、屈服强度、伸长率分别为236 MPa、149 MPa和7.3%。与未进行直接时效处理的铸态Mg-8Zn-0.8Al-0.5Mn合金相比, 其抗拉强度和屈服强度分别提高了12 MPa和30 MPa, 其伸长率降低了1.1%。表3显示了不同温度直接时效对Mg-8Zn-0.8Al-0.5Mn合金的力学性能影响。由试验结果可知, 经过不同温度直接时效后, 合金的屈服强度和抗拉强度没有明显区别。经过综合比较, 选择190℃×5 h作为最佳时效工艺。

表3 Mg-Zn-Al-Mn合金不同保温温度直接时效的力学性能
Table 3 Mechanical properties of Mg-Zn-Al-Mn alloy aged directly at different temperatures

项目	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
铸态	119	224	8.4
170℃×5 h	144	228	6.0
190℃×5 h	149	236	7.3
210℃×5 h	139	224	6.7
230℃×5 h	142	216	5

图2显示了不同时效时间直接时效的断口形貌, 可以看见大量的撕裂棱, 有少数韧窝出现, 随着时效过后, 韧窝数量明显减少, 撕裂棱变细小, 出现少量解理平台, 合金的抗拉强度提高, 而塑性降低; 从图2e、f中可以看出直接时效处理8 h后, 断口中出现更多的解理平台, 表现为脆性断裂, 合金的塑性下降。随着时效时间的增加, 断口的解理平台逐渐变得光滑平整。在拉伸变形过程中, 裂纹的产生大多是沿着晶界, 主要以沿晶断裂为主。

2.2 T6处理对合金力学性能的影响

表4显示了315℃不同固溶时间T6处理对Mg-8Zn-0.8Al-0.5Mn合金力学性能的影响。由试验结果可知, 经过T6处理后, 合金的屈服强度和抗拉强度比铸态合金明显有了提升, 但与直接时效后的合金性能相比,

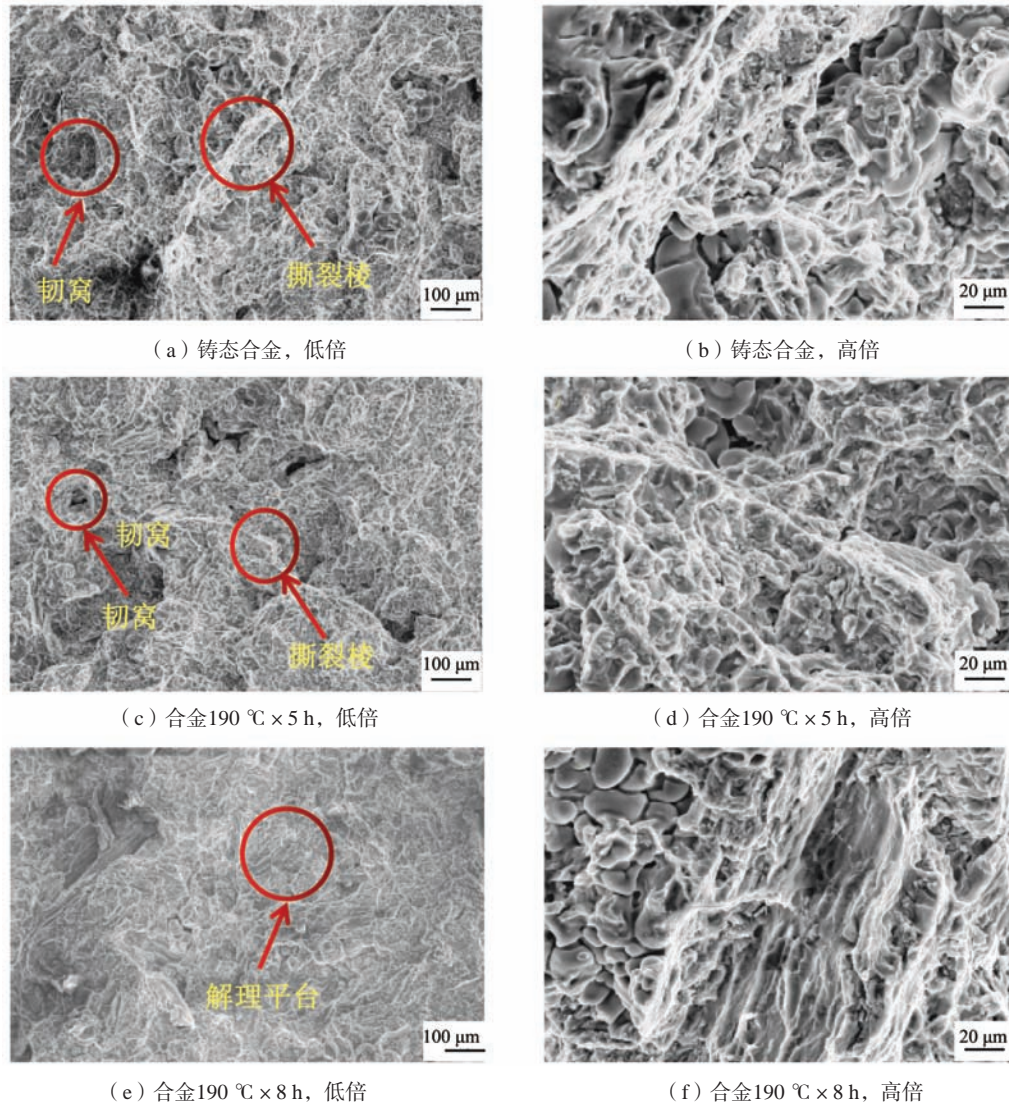


图2 Mg-Zn-Al-Mn合金190 °C不同时效时间的断口形貌

Fig. 2 Fracture morphology of Mg-Zn-Al-Mn alloys with different aging time at 190 °C

表4 Mg-Zn-Al-Mn合金315 °C不同固溶时间T6处理的力学性能

Table 4 Mechanical properties of Mg-Zn-Al-Mn alloy treated at 315 °C with different solid solution time T6

样品固溶时间	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
铸态	119	224	8.4
315 °C × 15 min	142	221	5.5
315 °C × 30 min	142	229	7.4
315 °C × 2 h	148	224	8.1
315 °C × 4 h	150	225	6.7
315 °C × 8 h	148	230	6.8
315 °C × 12 h	147	229	6.5

表5 Mg-Zn-Al-Mn合金335 °C不同固溶时间T6处理的力学性能

Table 5 Mechanical properties of Mg-Zn-Al-Mn alloy treated with T6 at 335 °C and different solution time

样品固溶时间	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
铸态	119	224	8.4
335 °C × 15 min	140	244	7.0
335 °C × 30 min	140	227	6.9
335 °C × 2 h	155	243	6.4
335 °C × 4 h	167	263	5.1
335 °C × 8 h	162	261	6.8
335 °C × 12 h	167	268	5.6

没有什么变化。于是将固溶温度提升20 °C再做一组T6处理。根据测试结果显示(表5), 经过335 °C-T6处理后, 合金的屈服强度和抗拉强度明显有了提升。固溶

时间在4 h时, 力学性能达到了峰值。其抗拉强度、屈服强度、伸长率分别为263 MPa、167 MPa和5.1%。与未进行T6处理的铸态Mg-8Zn-0.8Al-0.5Mn合金相比,

其抗拉强度和屈服强度分别提高了39 MPa和48 MPa, 其伸长率降低了3.3%。综上试验可知, 选择335 °C × 4 h+190 °C × 5 h是T6处理工艺的最佳参数。

图3显示了不同热处理工艺下Mg-8Zn-0.8Al-0.5Mn合金的断口形貌。固溶处理后, 晶界周围粗大的第二相形貌和数量会得到很大改善, 断口中会有较多的细小韧窝, 表现出了一定的撕裂特性, 合金的强度和塑性得到提高。固溶处理后再进行时效处理, 经过时效处理之后, 固溶处理过程中溶解进基体中的第二相会

重新在晶界上析出并且逐步向晶粒的内部蔓延, 容易产生应力集中, 导致合金的塑性下降。与315 °C × 4 h+190 °C × 5 h处理后的合金断口相比, 335 °C × 4 h+190 °C × 5 h处理后的合金断口解理平台、撕裂棱有所增加, 断口中存在较长的撕裂棱, 而断口中的韧窝数量有所减少; 相比于315 °C × 4 h+190 °C × 5 h处理后的合金, 335 °C × 4 h+190 °C × 5 h处理后的合金的抗拉强度和屈服强度有所提升, 而塑性下降。

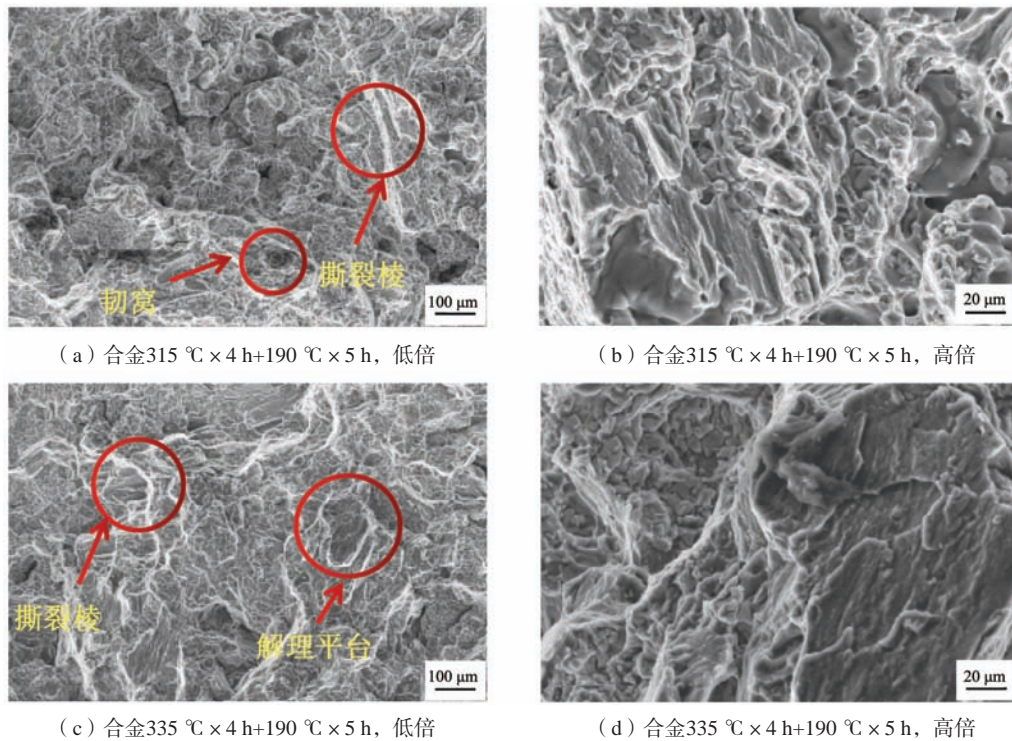


图3 Mg-Zn-Al-Mn合金335 °C不同固溶时间的T6处理的断口形貌

Fig. 3 Fracture morphology of T6 treatment of Mg-Zn-Al-Mn alloy at 335 °C with different solid solution time

2.3 固溶处理对合金组织的影响

图4为Mg-Zn-Al-Mn合金不同固溶处理的组织形貌图, 可以看出相比于315 °C × 4 h固溶处理, 335 °C × 4 h固溶处理后Mg-Zn-Al-Mn合金中的第二相得到大量溶解。图4a、b是铸态Mg-Zn-Al-Mn镁合金的扫描电镜显微组织, Mg₇Zn₃相以粗大的长条状和块状集中分布在晶界周围。在固溶处理后, 晶界周围的Mg₇Zn₃相大大减少, 剩余少量的Mg₇Zn₃相以点状和细条状存在, 说明在固溶处理后, 合金中Mg₇Zn₃相的形貌和数量得到显著改善。在合金的拉伸过程中, 晶界处的粗大合金相成为试样内部裂纹的起点, 从而导致合金的拉伸强度和伸长率较低。固溶处理后, 晶界处Mg₇Zn₃相的溶解降低了晶界处的应力集中和切削效应, 改善了合金的性能。此外, 镁合金中存在较多的缺陷, 如位错等, 合金在固溶处理时, 内部溶质原子较为活跃, 易

于扩散, 并会与位错等缺陷相互作用, 使合金中的杂质在位错附近偏聚, 从而形成“柯氏气团”。当合金受到拉伸变形时, “柯氏气团”对合金内部位错的运动具有阻力作用, 起到固溶强化的作用, 从而提高合金的强度。合金的成分主要以Mg、Al和Zn元素为主, 并含有少量Mn元素。由表6可知, 经过335 °C × 4 h固溶处理后, 基体中Al和Zn元素的含量增加, Al和Zn含量分别从0.65%和2.36%提高到1.5%和11.71%。从元素含量分析可知, 基体中Zn元素的含量明显提高, 说明了Mg₇Zn₃相固溶进了基体中。

2.4 热处理对耐腐蚀性能的影响

图5是铸态合金, 直接时效处理后和T6处理后同时浸泡在3.5% NaCl腐蚀液中1d、3 d、7 d和14 d的表面腐蚀宏观形貌图片。从宏观形貌发现合金试样呈现明

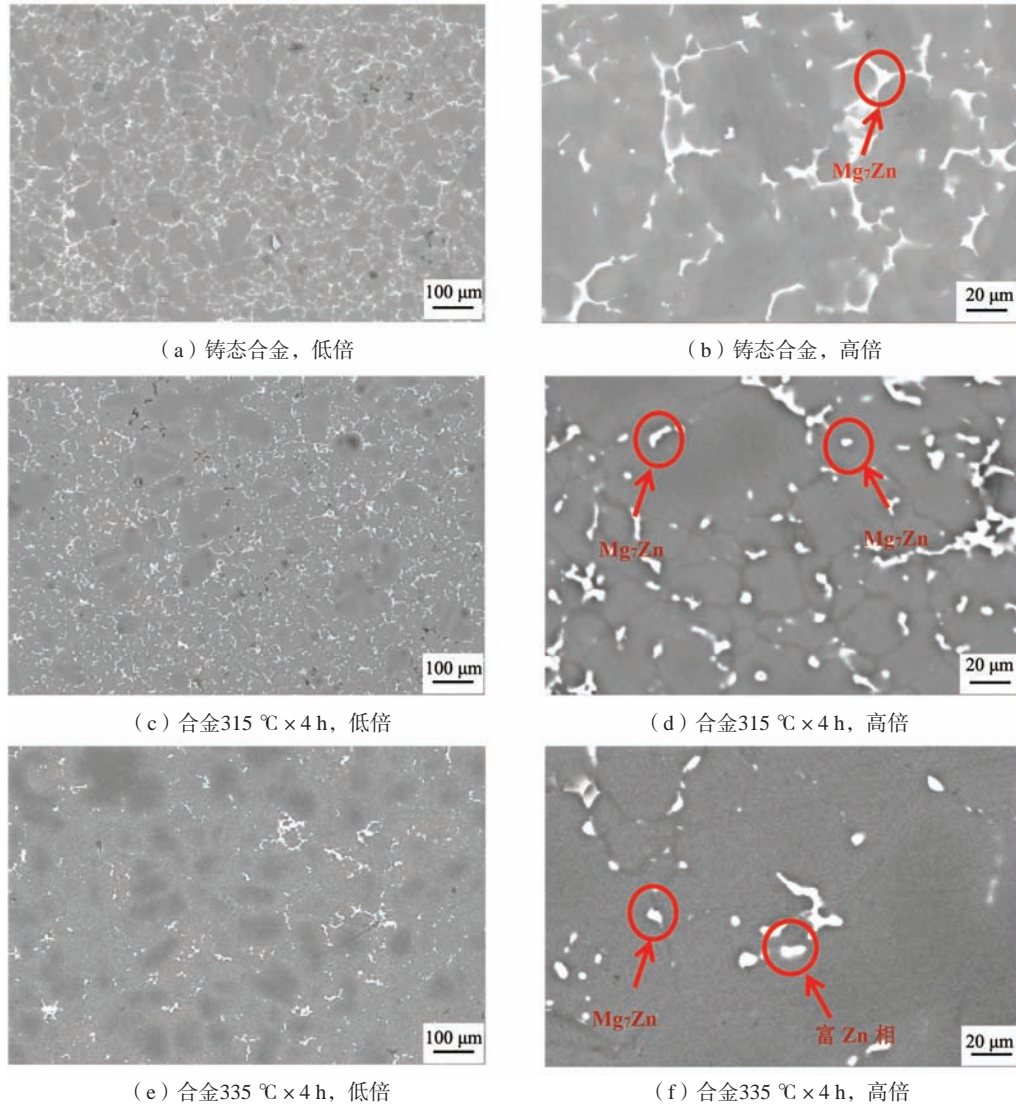


图4 Mg-Zn-Al-Mn合金不同固溶处理的组织形貌

Fig. 4 Organizational morphology of Mg-Zn-Al-Mn alloys with different solid solution treatments

表6 Mg-Zn-Al-Mn合金基体元素含量分析
Table 6 Element content analysis of Mg-Zn-Al-Mn alloy at%

合金状态	Mg	Zn	Al	Mn
铸态	96.89	2.36	0.65	0.10
315 °C × 4 h	93.60	5.65	0.60	0.13
335 °C × 4 h	86.62	11.71	1.50	0.17

显的点蚀坑，并随着时间的延长，合金的腐蚀程度加重。对比铸态合金和时效态合金试样腐蚀后的宏观照片，发现不论是1d、3 d、7 d还是14 d，T6处理后的合金腐蚀程度均较轻，即经过T6处理后的合金的耐蚀性能较好。

表7是通过开路电位测试极化曲线和EIS电化学阻抗，并根据Tafel规律拟合出合金的自腐蚀电位 (E_{corr})

表7 Mg-Zn-Al-Mn合金不同热处理下极化曲线电化学参数
Table 7 Electrochemical parameters of polarization curves of Mg-Zn-Al-Mn alloy under different heat treatments

样品	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
铸态	-1.603	4.560×10^{-4}
时效态	-1.579	4.008×10^{-4}
T6态	-1.604	2.924×10^{-4}

以及自腐蚀电流密度 (I_{corr})^[13-15]。从图6和表7中可以看出，经过T6处理后，自腐蚀电流密度下降，T6处理后合金的耐蚀性能最好，自腐蚀电位为-1.604 V，自腐蚀电流密度为 $2.924 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。因此，T6处理后的合金耐蚀性能最好，符合上述浸泡试验的结果。

图7为不同热处理下Mg-Zn-Al-Mn合金的Nyquist

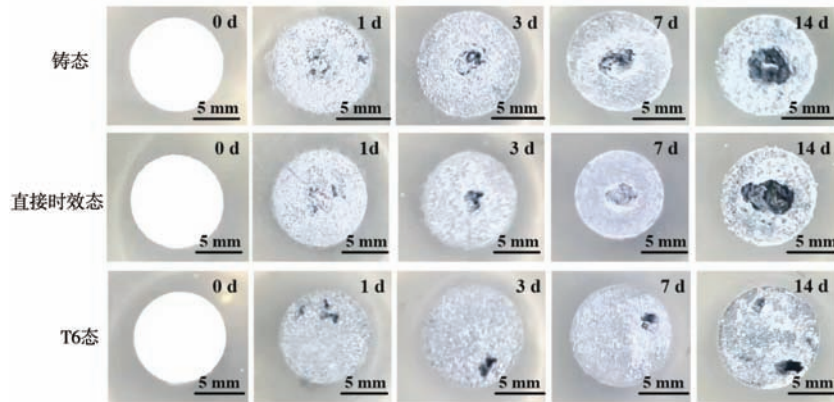


图5 Mg-Zn-Al-Mn合金不同热处理下浸泡腐蚀的表面宏观形貌

Fig. 5 Surface macroscopic morphology of Mg-Zn-Al-Mn alloys subjected to immersion corrosion under different heat treatments

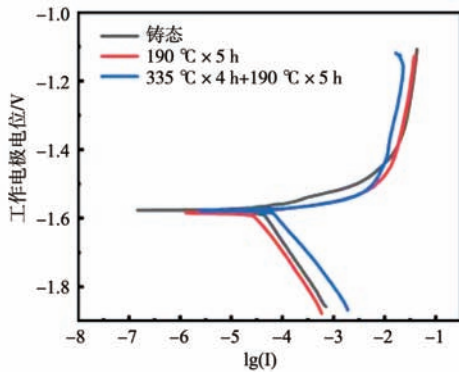


图6 Mg-Zn-Al-Mn合金不同热处理后的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of Mg-Zn-Al-Mn alloy after different heat treatments

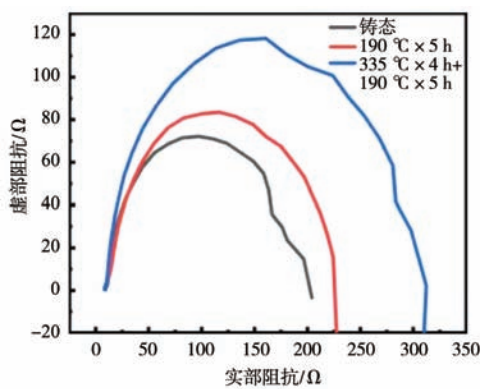


图7 Mg-Zn-Al-Mn合金不同热处理后的Nyquist图

Fig. 7 Nyquist plots of Mg-Zn-Al-Mn alloy after different heat treatments

图。高频容抗弧和低频感抗弧这两部分构成了阻抗图谱，通常用高频容抗弧半径大小来表示合金耐腐蚀性的强弱。若弧半径越大，则阻抗值越大，合金的耐腐蚀性也越好。图7可以看出，高频容抗弧半径由大到小分别是：T6处理>直接时效处理>铸态。T6处理后的合金表现出优于铸态和时效态更强的耐腐蚀性，符合浸泡腐蚀的试验结果。

3 结论

(1) 铸态合金的抗拉强度为224 MPa，屈服强度为119 MPa，伸长率为8.4%，在经过直接时效处理后，选择190 °C × 5 h为最佳时效工艺。直接时效后，其抗拉强度可以达到236 MPa，屈服强度可以达到149 MPa，伸长率降低为7.3%。

(2) 经过T6处理后，选择335 °C × 4 h + 190 °C × 5 h为最佳T6处理工艺，其抗拉强度提升至243 MPa，屈服强度提升至167 MPa，伸长率降低为5.1%。经过固溶处理后，过饱和固溶度提升，大部分第二相颗粒在固溶过程中溶解进镁基体中，即有更大的析出驱动力。合金元素固溶进入基体后，会使基体产生点阵畸变，从而在组织中产生较大的内应力，阻碍位错的运动，令基体得到强化，表现为合金的强度提高，塑性下降。

(3) 浸泡腐蚀后，T6处理后的合金耐腐蚀性明显强于未热处理的合金和直接时效的合金。电化学试验表明，T6处理后合金的耐腐蚀性能最好，自腐蚀电位为-1.604 V，自腐蚀电流密度为 $2.924 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，符合上述浸泡试验的结果。

参考文献:

- [1] 叶斌, 何柏林. 高强镁合金及其制备工艺的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2019, 18 (24): 5-10.
- [2] 丁文江, 曾小勤. 中国Mg材料研发与应用 [J]. 金属学报, 2010, 46 (11): 1450-1457.
- [3] 王目孔, 孙建新, 刘新超. 铸造镁合金研究与应用进展 [J]. 有色金属工程, 2012, 2 (2): 56-59.
- [4] 姚素娟, 张英, 褚丙武, 等. 镁及镁合金的应用与研究 [J]. 世界有色金属, 2005 (1): 26-30.
- [5] 曾荣昌, 柯伟, 徐永波, 等. Mg合金的最新发展及应用前景 [J]. 金属学报, 2001, 37 (7): 673-685.
- [6] 邢清源, 孟令刚, 杨守杰, 等. 新型稀土镁合金的研究进展 [J]. 铸造, 2018, 67 (4): 317-322, 326.
- [7] 李扬欣, 曾小勤. 高强塑积镁稀土合金的研究进展 [J]. 航空材料学报, 2018, 38 (4): 1-9.
- [8] 丁亚茹, 韩建民. 镁合金的强化处理方法研究 [J]. 内蒙古科技与经济, 2012 (1): 101-102.
- [9] 叶斌, 何柏林. 高强镁合金及其制备工艺的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2019, 18 (24): 5-10.
- [10] LI T, SONG J F, ZHANG A, et al. Progress and prospects in mg-alloy super-sized high pressure die casting for automotive structural components [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023, 11 (11): 4166-4180.
- [11] JIN Z L, XING B, TANG C L, et al. Rheo-diecasting of wrought magnesium AZ31 alloy and the effect of injection velocity on microstructure and tensile strength [J]. Metals, 2018 (8): 793.
- [12] LI P Q, YOU G Q, WEN H Y, et al. Friction stir welding between the high-pressure die casting of AZ91 magnesium alloy and A383 aluminum alloy [J]. Journal of Materials Processing Tech., 2018: 26455-63.
- [13] GANGULY S, CHAUBEY A K, GOPE R, et al. Enhanced corrosion performance of ultrasonically shot peened and graphene nanoparticles reinforced squeeze-cast AZ91 magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023: 966.
- [14] SHAO Z, NISHIMOTO M, MUTO I, et al. Real-time in situ observation of the corrosion process of die-cast AZ91D magnesium alloy in NaCl solutions under galvanostatic polarization [J]. Corrosion Science, 2021: 192.
- [15] MINAL S D, INDRAVADAN B D, BIJAL P. Corrosion behavior of die-cast and friction stir-processed AZ91 magnesium alloys in 5% NaCl [J]. Journal of the Institution of Engineers (India): Series D, 2019 (1): 21-27.

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Die Casting Mg-Zn-Al-Mn Alloy

SUN Jin-zhao¹, XIA Peng², LI Run-xia², ZHANG Liu-yan¹

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510000, Guangdong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523000, Guangdong, China)

Abstract:

Mg-Zn-Al-Mn alloy was prepared by die casting, and the effect of different heat treatment on mechanical properties and microstructure of Mg-Zn-Al-Mn alloy was studied. The results show that the tensile strength, yield strength and elongation of the die-cast alloy are 236 MPa, 149 MPa and 7.3%, respectively. After solid solution treatment, the supersaturated solid solubility increases, and most of the second phase particles dissolve into the magnesium matrix during the solid solution process. The mechanical properties of 335 °C × 4 h+190 °C × 5 h alloy were the best, the tensile strength, yield strength and elongation were 243 MPa, 167 MPa and 5.1%, respectively. The immersion test shows that the alloy treated with T6 has the best immersion corrosion resistance. The electrochemical test results show that the alloy treated with T6 has the minimum corrosion current density and the maximum high frequency impedance arc radius, the results which shown that it has the best corrosion resistance.

Key words:

die casting Mg-Zn-Al-Mn alloy; heat treatment; mechanical properties; microstructure; corrosion