

文章编号:1000-6281(2012)06-0455-06

固溶处理后镁铝合金时效峰值硬度时 微观结构的电子显微分析

陶红玉^{1,2}, 刘 玉^{1,2}, 聂 鑫^{1,2}, 赵东山^{1,2*}, 周嘉萍^{1,2}, 王建波^{1,2}, 桂嘉年^{1,2}

(武汉大学 1. 物理科学与技术学院人工微结构教育部重点实验室, 2. 电子显微镜中心, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 用显微维氏硬度计、金相显微镜(OM)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)研究分析了 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后的时效硬化规律。实验结果表明 AZ91 (Mg-9wt.% Al-1wt.% Zn-0.2wt.% Mn) 合金添加少量的 Al 后固溶强化和时效强化效果均有显著提高。实验的时效硬度曲线表明: 固溶处理后的 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金在 473K 时效 10 h 获得最佳时效强化效果。经过分析, 进一步证实 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后时效过程中单位体积内的连续析出相 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相颗粒的数目 (N_v) 越大, 样品的显微硬度值越高。

关键词: 镁合金; 显微硬度; 析出相

中图分类号: O713⁺.5; O741⁺.2; O766⁺.1; TN304.2⁺1; TG115.21⁺5.3 **文献标识码:** A

在轻型 Mg-Al 基合金中, 由于 Mg-9wt.% Al-1wt.% Zn-0.2wt.% Mn (AZ91) 合金集可铸性、机械强度和延展性于一身, 人们对它的兴趣日益增加, 尤其是在汽车工业中^[1-5]。在 AZ91 合金中, 加入微量 Zn 和 Mn, 会增加第二析出相的体积分数, 并改善抗腐蚀性能^[1]。按照 Mg-Al 二元合金相图, AZ91 中析出相是平衡相 γ -Mg₁₇Al₁₂。 γ -Mg₁₇Al₁₂ 具有复杂的体心立方 (BCC) 结构, 而基体 α -Mg 则是密排六方 (HCP) 结构^[6]。 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相的点阵参数是 1.05438nm (空间群 I43m)^[7]。根据 Vegard 定律^[8], 均匀化处理后的 AZ91 合金的基体 α -Mg 平均点阵参数是 $a_\alpha = 0.31694$ nm 和 $c_\alpha = 0.51582$ nm。在 Mg-Al 基合金的时效过程中, γ -Mg₁₇Al₁₂ 相以两种方式析出, 即不连续析出和连续析出。不连续析出发生在晶界, 为片状共晶 $\alpha//\gamma$ 结构, 具有 Burgers 取向关系 (OR), 即 $(0001)_\alpha // (110)_\gamma$, $[2\bar{1}10]_\alpha // [1\bar{1}1]_\gamma$, 且在析出过程的早期结束^[1,9,10]。连续析出发生在基体的内部, 连续析出 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相与基体的取向关系, 主要为三种: 第一类是层片状的与基体相 (α -Mg) 保持 Burgers OR; 第二类为 Crawley OR, 呈六棱柱状 (长轴与基面 $(0001)_\alpha$ 垂直); 第三类为 Porter OR, 呈短棱柱体, 轴线偏离基面 $(0001)_\alpha$ 法线约 15° ^[11-20]。

为进一步研究添加少量 Al 的 AZ91 镁铝合金在固溶后的时效硬化规律, 本文制备了一种铸态的镁铝锌合金 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn, 采用光学显微镜(OM)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM), 研究了经固溶处理后样品在 473 K 和 573 K 时效峰值硬度的显微组织。对比 Celotto S^[1] 测定的 AZ91 时效硬化曲线, 实验结果表明 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金铸锭样品固溶强化及时效强化效果均优于 AZ91 镁铝合金。

1 实验条件及方法

Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金铸锭经线切割制成尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm 的块状样品。实验中采用的固溶处理工艺为: 将样品缓慢加热至 693K, 在氩气保护下保温 48h, 然后立即淬水 (室温)。经固溶处理的样品在 473K 和 573K 分别进行不同时间的时效处理。样品的显微硬度测试在 HXD-1000TMC/LCD 显微硬度计上进行。XRD 测试在德国 Bruker AXS D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu-K α) 上进行。金相样品和 SEM 样品在机械抛光后用 5% (体积分数) 的硝酸酒精溶液腐蚀。金相样品用 Olympus PME3 型光学显微镜分析显微组

收稿日期: 2012-05-03; 修订日期: 2012-05-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51171130, 50771074 和 50571075); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (No. NCET-07-0640)。

作者简介: 陶红玉 (1987-), 女 (汉族), 硕士。E-mail: thy123happy@126.com

* 通讯作者: 赵东山, 男 (汉族), 教授, 博士研究生导师。E-mail: dszhao@whu.edu.cn

织。SEM 样品在 SIRION-200 (FEI) 场发射扫描电子显微镜 (带有 EDAX GENESIS 型 X 射线能谱附件) 上观察及进行成分分析。TEM 样品的制备过程为: 先机械预减薄到 80 μm , 再冲成直径 3 mm 的圆片, 然后电解双喷 (电压为 20 V) 减薄, 电解液选用体积比为 1:12 的硝酸-甲醇。电解减薄后的试样再利用 Gatan 691 型离子减薄仪进一步减薄和清洁样品表面。样品的透射电子显微分析在 JEM-2010 (HT) 透射电子显微镜上进行, 加速电压 200 kV。样品的高分辨透射电子显微分析和 X 射线能谱 (EDS) 分析在带有 EDAX 附件的 JEM-2010FEF (UHR) 透射电子显微镜 (FEF: 场发射和 Ω 型能量过滤器, UHR: 超高分辨极靴, 谢尔策 (Scherzer) 分辨率为 0.19 nm) 上进行, 加速电压为 200 kV。

2 实验结果

2.1 时效硬度曲线及 XRD 分析

图 1 是 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 473 K 和 573 K 的时效硬度曲线。图 1 表明, Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后时效前硬度为 75 HV, 而 Celotto S^[1] 报道的 AZ91 镁铝合金固溶后时效前的硬度值为 56 ~ 58 HV。Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 473 K 和 573 K 时效峰值硬度分别为 90 HV 和 110 HV, 而 Celotto S 报道^[1] 的 AZ91 镁铝合金固溶后时效的峰值硬度值分别为 64 HV 和 86 HV。图 1 表明, 固溶处理后的 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金样品时效前及时效后的硬度值均有显著提高。

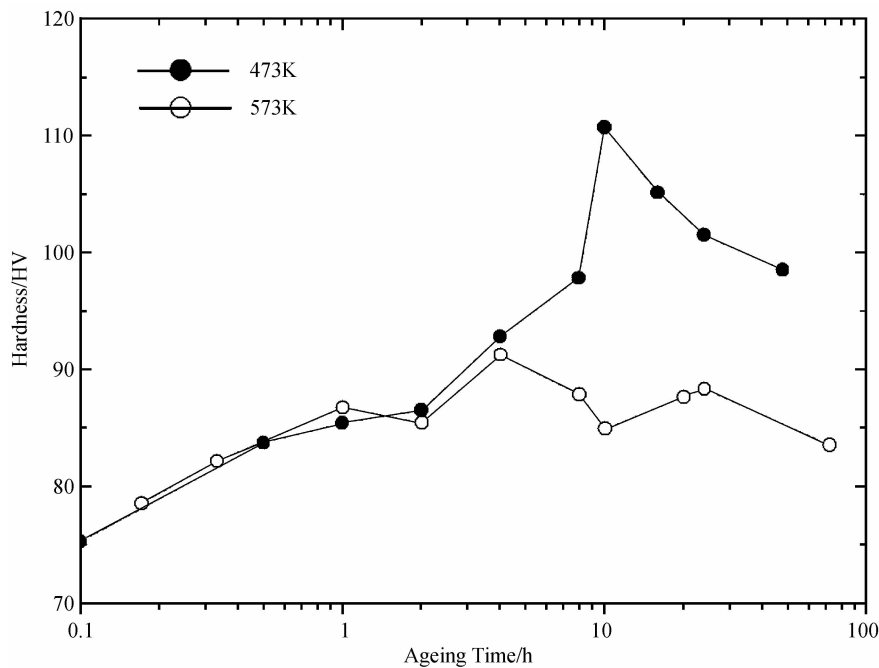


图 1 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金在 473 K 和 573 K 的时效硬度曲线。

Fig. 1 Age-hardening curves for Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn alloy aged at 473 K and 573 K.

图 2a 和图 2b 分别是 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 473 K 和 573 K 时效不同时间的 XRD 谱。由图可见, Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后时效前为单相 α -Mg, 时效过程中 γ -Mg₁₇Al₁₂ 强化相析出。

2.2 金相与 SEM 观察结果

图 3(a, b) 分别是 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 473 K 时效的峰值硬度显微组织金相照片和扫描电子显微 (SEM) 二次电子像。图 3b 中灰色区域对应图 3a 中晶界处的白色区域, 经

EDS 分析与选区电子衍射分析为 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相。图 3b 中标记 A 的区域呈片状共晶显微组织, 为晶界附近的 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相不连续析出区域。图 3c 和 3d 分别是 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 573 K 时效的峰值硬度显微组织金相照片和扫描电子显微 (SEM) 二次电子像。图 3d 中灰色区域对应图 3c 中晶界处的白色区域, 经 EDS 分析与选区电子衍射分析为 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相。图 3d 中标记 B 的区域呈片状共晶显微组织, 为晶界附近的 γ -Mg₁₇Al₁₂ 相不连续析出区域。

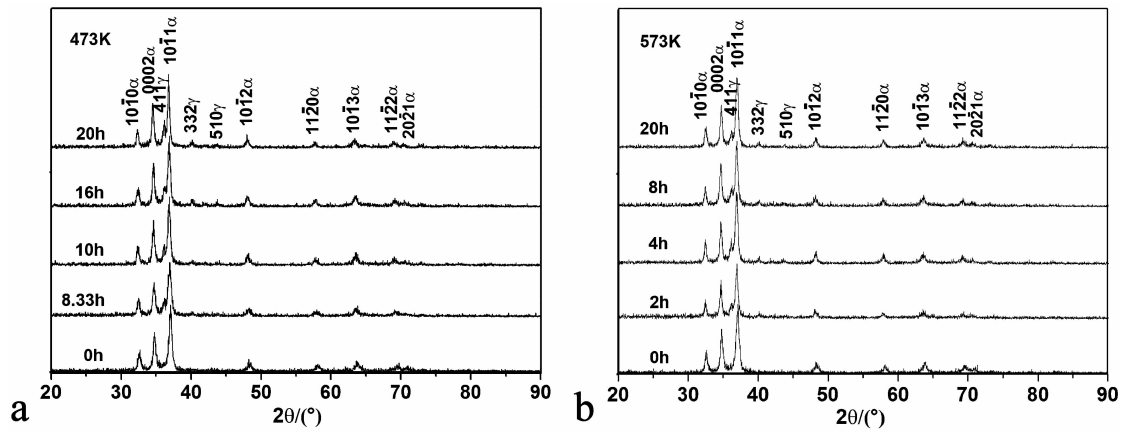


图 2 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后时效过程的 XRD 谱。a:473 K;b:573 K

Fig.2 XRD patterns for Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn alloy aged for different time. a: 473 K; b: 573 K

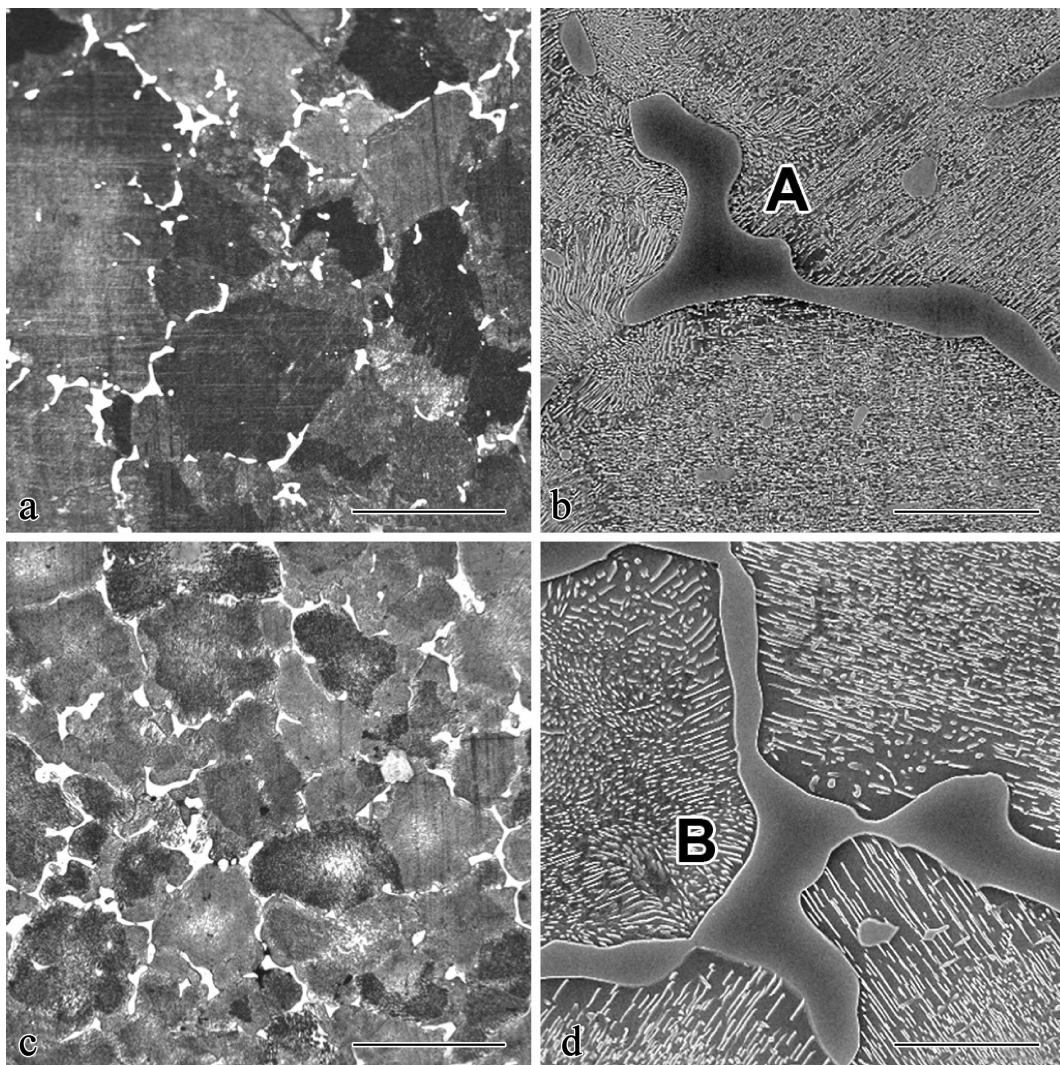


图 3 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金的显微组织。a:473 K 时效 10 h 样品的金相照片;b:473 K 时效 10 h 样品的扫描电子显微 (SEM) 二次电子像;c:573 K 时效 4 h 样品的金相照片;d:573 K 时效 4 h 样品的扫描电子显微 (SEM) 二次电子像。a ~ d; Bar = 100 μm, 20 μm, 100 μm, 20 μm

Fig.3 Microstructure of the Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn alloy. a: OM image of the sample aged at 473 K for 10 h; b: SEM micrograph of the sample aged at 473 K for 10 h; c: OM image of the sample aged at 573 K for 4 h; d: SEM micrograph of the sample aged at 573 K for 4 h.

2.3 TEM 和 HRTEM 观察结果

图 4a 与 4b 分别是 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后时效前某区域的 TEM 明场像和选区电子衍射 (SAED) 图, 表明 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后时效前该区域为单相 γ -Mg。图 4c 与 4d 分别是 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 473 K 时效的峰值硬度时 γ -Mg₁₇Al₁₂相连续析出区域的 TEM 明场像和选区电子衍射 (SAED) 图, 表明连续析出 γ -Mg₁₇Al₁₂相颗粒与基体 α -Mg 之间取向关系为 Burgers 取向关系 (OR), 即 $[\bar{1}\bar{1}1]_{\gamma} // [\bar{1}2\bar{1}0]_{\alpha}$ 。图 4e 与 4f 分别是

Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 573 K 时效的峰值硬度时 γ -Mg₁₇Al₁₂相连续析出区域的 TEM 明场像和选区电子衍射 (SAED) 图, 表明连续析出 γ -Mg₁₇Al₁₂相颗粒与基体 α -Mg 之间取向关系也是 Burgers 取向关系 (OR)。图 5a 是 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 573 K 时效的峰值硬度时具有 Burgers 取向关系 (OR) 的连续析出颗粒 (标记为 P) 沿 $[001]_{\gamma} // [\bar{1}2\bar{1}0]_{\alpha}$ 方向的 TEM 明场像。图 5b 是 P 颗粒与基体沿图 5a 方向的选区电子衍射 (SAED) 图。图 5c 是图 5a 中白色矩形框所标区域沿 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\alpha}$ 方向的高分辨像。

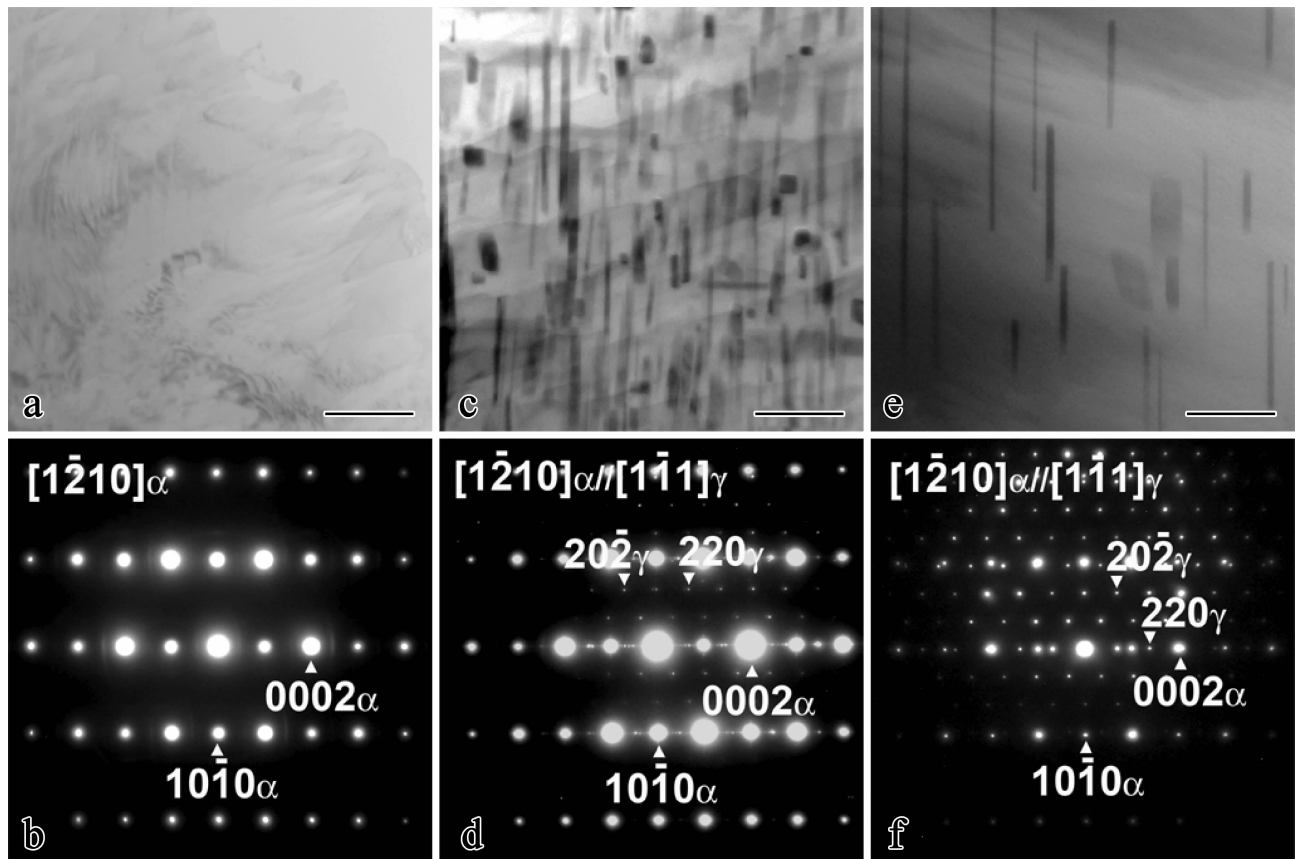


图 4 固溶处理后的 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金的透射电子显微 (TEM) 明场像及选区电子衍射 (SAED) 图。a: 未时效样品的 TEM 明场像; b: 未时效样品的选区电子衍射 (SAED) 图; c: 473 K 时效 10 h 样品的 TEM 明场像; d: 473 K 时效 10 h 样品的选区电子衍射 (SAED) 图; e: 573 K 时效 4 h 样品的 TEM 明场像; f: 573 K 时效 4 h 样品的选区电子衍射 (SAED) 图。a, c: Bar = 0.5 μm ; e: Bar = 1 μm

Fig. 4 TEM images of the Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn alloy after solution treatment. a: Bright field TEM micrograph of the sample before aging; b: SAED pattern (the area in a); c: Bright field TEM micrograph of the sample aged at 473 K for 10 h; d: SAED pattern (the area in c); e: Bright field TEM micrograph of the sample aged at 573 K for 4 h; f: SAED pattern (the area in e).

Celotto S^[1] 指出时效过程中单位体积内的连续析出相颗粒的数目 (N_v) 越多, 则镁铝合金时效强化效果越好。对于本文制备的 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金, 对比图 4c 与 4e, 合金固溶后在

473 K 时效的峰值硬度时 N_v 大于在 573 K 时效的峰值硬度时 N_v , 因而 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在 473 K 时效 10 h 是样品获得最佳时效强化效果的热处理条件。

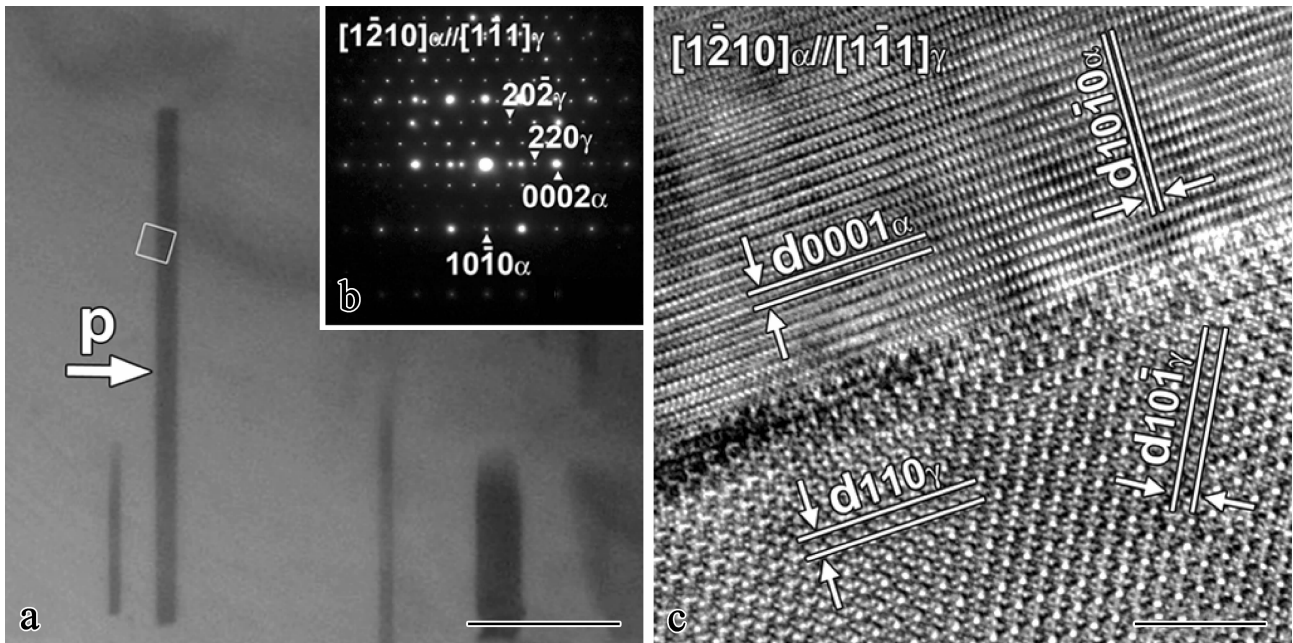


图5 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn合金固溶后在573 K时效的峰值硬度时具有Burgers取向关系(OR)的连续析出颗粒(标记为P)。a:TEM明场像;b:沿 $[\bar{1}\bar{1}1]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\alpha}$ 方向P颗粒和基体的选区电子衍射(SAED)图;c:a图白色方框标记区域的高分辨像。a,c: Bar = 500 nm, 5 nm

Fig. 5 A Burgers OR continuous precipitate particle (marked by P) in Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn alloy aged at 573 K for peak-hardness. a: TEM bright-field; b: The SAED pattern for the particle A and the matrix along the $[\bar{1}\bar{1}1]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\alpha}$ direction; c: HRTEM image for the area marked by a white square in a.

3 结论

(1) 本文制备的 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金显微硬度测试结果表明:固溶后的样品在 473 K 时效 10 h 达到硬度峰值 110 HV; 在 573 K 时效 4h 达到硬度峰值 90 HV, 均显著高于目前报道的 AZ91 合金的同样热处理条件下的显微硬度。实验结果表明 AZ91 (Mg-9wt.% Al-1wt.% Zn-0.2wt.% Mn) 合金添加少量 Al 后固溶强化和时效强化效果均有提高。

(2) 实验中采用金相显微镜(OM), X 射线衍射仪(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM) 研究分析了 Mg-10.33wt.% Al-1.26wt.% Zn 合金固溶后在时效过程中的微观组织, 确定相组成为基体 α -Mg 与析出相 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 。析出相 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 呈三种形态, 一是晶界微米尺度不规则块状分布; 二是晶界处呈片状共晶显微组织, 为不连续析出 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 相; 三是晶内连续析出 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 相颗粒。本实验进一步表明单位体积内的连续析出 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 相颗粒的数目 (N_v) 越大, 样品的显微硬度值越高。

参考文献:

- [1] Celotto S. TEM study of continuous precipitation in Mg-9 wt.% Al-1 wt.% Zn alloy [J]. Acta Mater, 2000, 48:1775 - 1787.
- [2] Clark J B. Age hardening in a Mg-9wt.% Al alloy [J]. Acta Metallurgica, 1968, 16: 141 - 152.
- [3] Cáceres C H, Davidson C J, Griffiths J R, et al. Effects of solidification rate and ageing on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 325: 344 - 355.
- [4] Wang R M, Eliezer A, Gutman E. Microstructures and dislocation in the stressed AZ91D magnesium alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 344: 279 - 287.
- [5] 刘玉, 赵东山, 聂鑫, 等. Mg-Al-Zn-Sn 合金时效析出的 γ 相颗粒数密度的测定 [J]. 电子显微学报, 2012, 31(2): 130 - 134.
- [6] Murray J L. In: Baker H, Okamoto H, eds. ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams [M]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1997:248.
- [7] Schobinger-Papamantellos P, Fischer P. Kurze originalmitteilungen [J]. Naturwissenschaften, 1970,

- 57: 128 – 129.
- [8] Duly D, Zhang W Z, Audier M. High-resolution electron microscopy observations of the interface structure of continuous precipitates in a Mg-Al alloy and interpretation with the O-lattice theory [J]. Philosophical Magazine A, 1995, 71: 187 – 204.
- [9] Duly D, Simon J P, Brechet Y. On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 43: 101 – 106.
- [10] Bradai D, Zieba P, Bischoff E, et al. Correlation between grain boundary misorientation and the discontinuous precipitation reaction in Mg-10wt. % Al alloy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78: 222 – 226.
- [11] Zhang M X, Kelly P M. Edge-to-edge matching and its applications part I. application to the simple HCP/BCC system [J]. Acta Materilia, 2005, 53: 1073 – 1084.
- [12] Zhang M X, Kelly P M. Edge-to-edge matching and its applications part II. application to Mg-Al, Mg-Y and Mg-Mn alloys [J]. Acta Materilia, 2005, 53: 1085 – 1096.
- [13] Crawley A F, Milliken K S. Precipitate morphology and orientation relationships in an aged Mg-9% Al-1% Zn-0.3% Mn alloy [J]. Acta Metallurgica, 1974, 22: 557 – 562.
- [14] Porter D A, Edington J W. Microanalysis and cell boundary velocity measurements for the cellular reaction in a Mg-9% Al alloy [J]. Proc R Soc A, 1977, 358: 335 – 350.
- [15] 肖晓玲, 罗承萍, 聂建锋, 等. AZ91 Mg-Al 合金中 β -(Mg₁₇Al₁₂) 析出相的形态及其晶体学特征 [J]. 金属学报, 2001, 37(1): 1 – 7.
- [16] Nie J F, Xiao X L, Luo C P, et al. Characterisation of precipitate phases in magnesium alloys using electron microdiffraction [J]. Micon, 2001, 32: 857 – 863.
- [17] 罗承萍, 肖晓玲, 刘江文, 等. AZ91 Mg-Al 合金中 γ -Mg₁₇Al₁₂ 析出相的多重位向关系及 $\{112\}_g$ 伪孪晶关系 [J]. 金属学报, 2002, 38(7): 709 – 714.
- [18] Zhang M X, Kelly P M. Crystallography of Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91D alloy [J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 647 – 652.
- [19] Zhang M, Zhang W Z, Ye F. Interpretation of precipitation crystallography of Mg₁₇Al₁₂ in a Mg-Al alloy in terms of singular interfacial structure [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36A (7): 1681 – 1688.
- [20] Zhou J P, Zhao D S, Wang R H, et al. In situ observation of ageing process and new morphologies of continuous precipitates in AZ91 magnesium alloy [J]. Materials Letters, 2007, 61: 4707 – 4710.

Electron microscopy study of microstructures at peak-hardness during aging process in a dissolution-treated Mg-Al based alloy

TAO Hong-yu^{1,2}, LIU Yu^{1,2}, NIE Xin^{1,2}, ZHAO Dong-shan^{1,2*},
ZHOU Jia-ping^{1,2}, WANG Jian-bo^{1,2}, GUI Jia-nian^{1,2}

(1. School of Physics and Technology and Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of Ministry of Education, Wuhan University, 2. Center for Electron Microscopy, Wuhan University, Wuhan Hubei 430072, China)

Abstract: Age-hardening behavior of the Mg-10.33wt. % Al-1.26wt. % Zn alloy after solution treatment was observed and analyzed by a micro-Vickers hardness tester, X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results show that solid solution strengthening and age-hardening of the Mg-10.33wt. % Al-1.26wt. % Zn alloy are both greatly improved, compared with AZ91 (Mg-9wt. % Al-1wt. % Zn-0.2wt. % Mn). The age-hardening curves show that aging at 473K for 10 h, the dissolution-treated Mg-10.33wt. % Al-1.26wt. % Zn alloy will reach its peak-hardness. The present results and analysis confirm that continuous precipitation plays an important role in improving age-hardening effects in Mg-Al based alloys.

Keywords: magnesium alloy; micro hardness; precipitated phase

* Corresponding author