相变温度附近热处理对 Mg97Zn1Y2 合金组织演化的影响

万迪庆，叶舒婷，胡莹琳，利助民，韩　明，李丽丽，陈朝霞

（华东交通大学，江西 南昌 330013）

摘　要：研究了相变温度附近不同热处理方法对含长周期结构 Mg97Zn1Y2 合金的组织影响，并对演变机理进行了探讨。主要研究结论如下：进行 500 ℃固溶处理时，随着时间的增加，晶界处的 LPSO 相部分固溶进基体中，同时部分 LPSO 相杆状化；采用等温热处理时 Mg97Zn1Y2 合金中的枝晶组织转变为球状晶，当合金保温温度从 540 ℃升到 600 ℃时，合金组织尺寸由大→小→大的顺序变化，即经过了粗化、分离及球化至最后粗化 3 个过程。在等温热处理温度为 575 ℃的组织大致演变趋势为：枝晶态→不规则球形+块状→球形状，当保温时间 15 min，其组织即可变为均匀、圆整的球状晶。

关键词：等温热处理；Mg97Zn1Y2 合金；长周期结构

中图法分类号：TG146.22　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2018)09-2869-06

镁合金具有良好的吸震性能，有利于减震和降噪，其抗撞击能力强，与其它物体相撞时，留下的痕迹比铝及铁小，且稳定性高，不易变形，可回收再利用，符合环保要求。同时镁合金的导热率高电磁屏蔽性能好，高于无电解电镀的塑料，被广泛应用于便携电器的外壳。镁合金无毒、无磁性，具有极佳的高精度切削加工性能与极高的锻压铸造生产率。这些特点都是镁合金作为轻质材料的突出优势[1-3]。因此，在工程应用中，通常使用镁合金作为结构材料。

在 Mg-Zn-Y 合金中，当 Zn/Y 比为 0.5 时，合金的组织中会出现一种特殊结构相-长周期堆垛结构相(LPSO 相)，Mg97Zn1Y2 合金是一种典型的含长周期结构(LPSO)相的镁合金。长周期结构相主要由堆垛层错以及 Zn，Y 原子团簇组成[4,5]。含长周期结构相改善 Mg-Y-Zn 合金的力学性能主要归结于两方面：一方面是由于 LPSO 相存在，LPSO 相可以有效阻止基面上的位错滑移，从而提高合金的性能，但 LPSO 相的强化效果与其相体积分数、形态、分布方式息息相关；另一方面，可以通过细化镁合金组织来改善合金的力学性能。因此本实验通过热处理技术控制 Mg-Zn-Y 合金中 LPSO 相的形态分布，着重讨论各热处理参数对其组织演化的影响，从而为制备高强度镁合金提供依据。

1　实　验

本实验采用纯镁（纯度大于 99.95%）、纯锌（纯度大于 99.95%）以及 Mg-Y（Y 质量分数为 25%）中间合金，制备实际化学成分中各元素原子分数为 Mg 97%，Zn 1%，Y 2%的合金。将配置好的合金放入提前预热到 350 ℃的坩埚内，加热到 630 ℃时切断电源保温 1~2 min 后将熔融状态下的合金倒入模具中空冷。

热处理工艺采用 SX2-4-10 电阻炉，工作电压 380 V，功率 8 kW，额定温度 1600 ℃，对铸态的 Mg97Zn1Y2 合金进行固溶处理时，室温时放样，温度逐渐升至 500℃，并在不同的时间下保温，最后采用 20 ℃左右的温水水淬处理。等温热处理时，将铸态试样放入箱式炉，进行保温处理，保温温度范围 540~640 ℃，保温时间区间 0~40 min。

2　结果与讨论

2.1　DTA（差热分析）结果

铸态 Mg97Zn1Y2 合金的各相变点通过差热进行探测，其 DTA 曲线呈现在图 1 中。从图中可以看出 Mg97Zn1Y2 合金有 2 个吸热峰，分别出现在 524 和 646 ℃，a，b 区间对应的吸热峰为第二相 Mg12ZnY 的溶解峰，c，d 区间包含的另 1 个吸热峰则为 α-Mg

收稿日期：2017-09-01
基金项目：国家自然科学基金 (51361010，51665012)；江西省教育厅科技项目（150536）
作者简介：万迪庆，男，1981 年生，博士，副教授，华东交通大学机电与车辆工程学院，江西 南昌 330013，电话：0791-87046136，E-mail: divadwan@tom.com

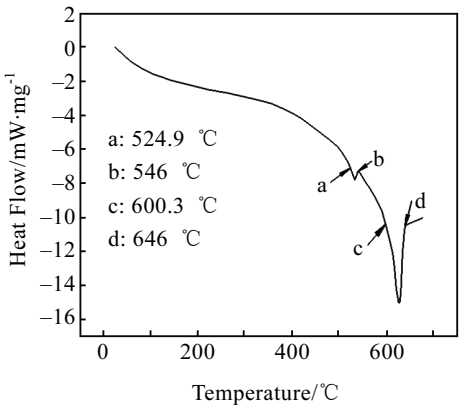

图 1　铸态 Mg97Zn1Y2 合金的 DTA 曲线

Fig.1　DTA curve of as-cast Mg97Zn1Y2 alloy

的熔化峰[6]，从差热分析曲线上得到试样保温温度范围是 524～646 ℃。因此在此范围前后选择了几个热处理温度 500，540，575，600 ℃，其中固溶时间选择 1.5~12 h，等温处理保温时间范围为 5~30 min，比较其组织。

2.2　不同固溶时间下合金的显微组织

Mg97Zn1Y2 合金固溶处理的上限温度是固相线温度，合金不能长时间处于温度过高情况下否则会出现过烧现象，合金显微组织粗大，其力学性能都会降低[7]。因此本实验选择第 1 吸热峰附近的 500 ℃进行固溶。图 2 所示为 Mg97Zn1Y2 合金经过不同固溶时间（1.5，3，6，9，12 h）的金相照片，从图中可以看出，铸态 Mg97Zn1Y2 合金的组织主要由两部分组成：枝晶状的 α-Mg 基体以及不规则分布于晶间的 LPSO 相；随着固溶时间的增加合金的组织发生显著的变化，α-Mg 枝晶发生溶解，晶界处的 LPSO 相逐渐固溶进基体中，形成过饱和固溶体，晶粒尺寸变大。如图 2e 所示，在基体中出现了层片状的 LPSO 结构[8]，由于固溶时间的继续增加，层片状的 LPSO 结构聚集起来最终形成如图 2f 所示的杆状的 LPSO 结构。

图 3 及表 1 所示为 Mg97Zn1Y2 合金 500 ℃下经过不同固溶时间（1.5，3，6，9，12 h）的 SEM 图片及其能谱分析结果。图 3a 为铸态 Mg97Zn1Y2 合金的形貌，该合金主要由枝晶 α-Mg 以及沿基体边缘分布的 LPSO 相组成，如“A”点所示，晶界处的第二相呈现不连续的网状分布。由于固溶过程使过渡区的 Y 和 Zn 原子在镁基体晶界处富集，如“C”点所示，从而引入了大量的层错缺陷，使 Y 原子富集的层错沿着基面逐渐向晶粒内部生长[9]，即形成图 3b~3f 中观察到的 LPSO 结构相由晶界向晶内增长，其组织演化示意图如图 4 所示。

2.3　等温温度对 Mg97Zn1Y2 合金组织影响

等温处理的温度选择第 1 吸热峰和第 2 吸热峰之间的 3 个温度进行保温，时间为 20 min。温度对等温热处理的微观组织变化趋势影响如图 5 所示，图 5a 为白色的初生相 α-Mg 以及晶界处灰色的 Mg12ZnY 相构成铸态合金，其中存在树枝晶。图 5b 为在 Mg12ZnY 相熔点附近且保温 20 min 的金相组织，其中枝晶状的

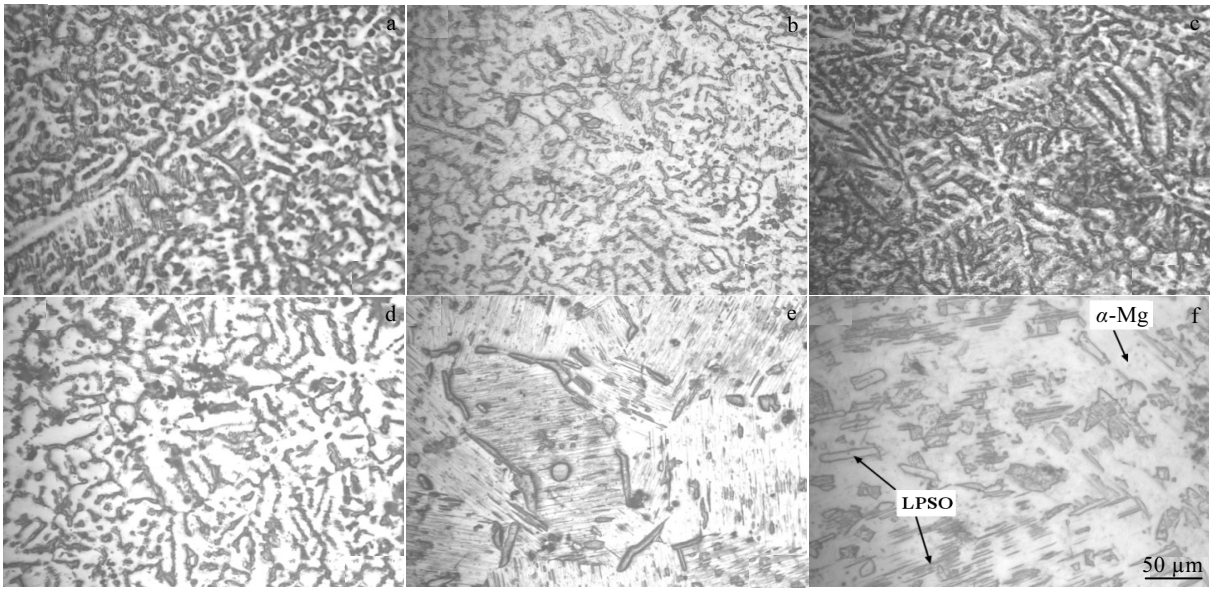

图 2　Mg97Zn1Y2 合金经过不同固溶时间的金相照片

Fig.2　Optical microstructures of Mg97Zn1Y2 alloys solid solution treated for different time: (a) 0 h, (b) 1.5 h, (c) 3 h, (d) 6 h, (e) 9 h, and (f) 12 h

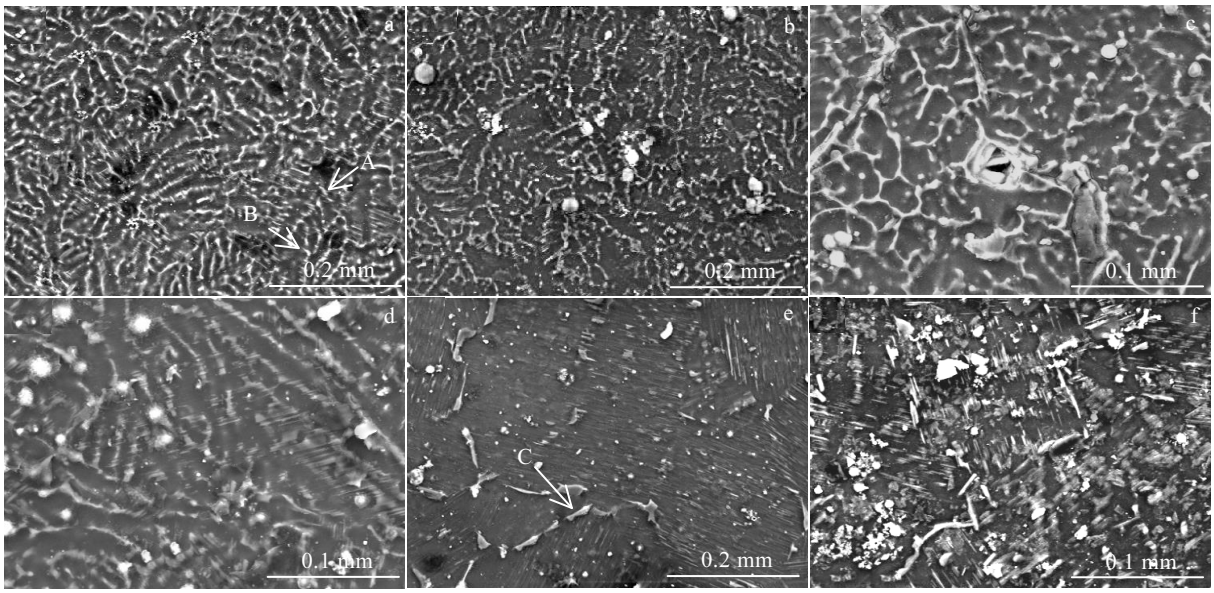

图 3　Mg97Zn1Y2 合金经不同固溶时间的 SEM 照片

Fig.3　SEM images of Mg97Zn1Y2 alloys solid solution treated for different time: (a) 0 h, (b) 1.5 h, (c) 3 h, (d) 6 h, (e) 9 h, and (f) 12 h

表 1　图 3 中不同区域 Mg97Zn1Y2 合金 EDS 分析结果

Table1　EDS analysis of different areas in Fig.3 for Mg97Zn1Y2 alloys (at%)

Area	Mg	Zn	Y
A	95.77	3.65	3.65
B	99.12	0.88	0
C	77.73	11.20	11.07

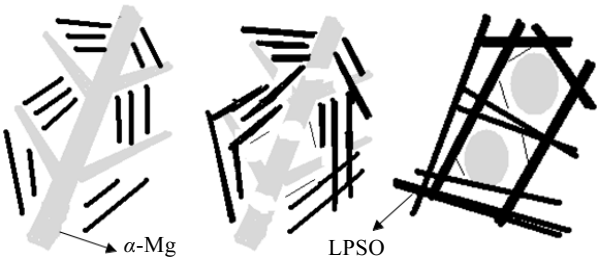

图 4　Mg97Zn1Y2 合金组织固溶变化示意图

Fig.4　Schematic diagram of microstructure evolution of as cast Mg97Zn1Y2 alloy

α-Mg 变成不规则的大块网状组织，晶界处灰色的 Mg12ZnY 固溶进 α-Mg 中，此外还可看到晶界重熔液相和晶内呈颗粒状的重熔液相。图 5c 保温温度为 575 ℃，此时热量增加，原子活动能力亦增强，大块不规则网状结构开始分离，使晶界和晶内液相相通，演变为细小规则椭圆状，晶内的颗粒状重熔液相基本消失。随着等温温度的继续上升，晶界处的重熔液相增加且呈连续分布，粗化机制对金相组织尺寸变化占据主导影响，使合并粗化更容易进行。颗粒尺寸变大从而导致固相颗粒中液池数量和尺寸发生变化，温度与原子的扩散系数关系如式(1) [10]所示：

$$D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \tag{1}$$

式中，Q 为原子扩散的激活能，D_0 为扩散常量，R 为气体常量，T 为绝对温度。

当温度升高时，合金原子扩散系数急剧增大，因此，随着温度的上升，合金原子扩散能力增强，枝晶的熔断和非枝晶组织的生长越快，合金形成的粒状非枝晶组织越细小，固态粒子熔化的速度增大，外层原子加快进入液相，从而使固相颗粒尺寸减小。在固相粒子的内部原子扩散系数增大，使尺寸较大的固相粒子加快分裂成更小的颗粒，进而使组织变得细小，渗透能力随着晶界处的液相增加而增强。在界面能驱动力下，液相沿晶粒的缺陷处挤入晶粒内部而形成新的细小晶粒，将原先大晶粒脱离出来，圆整度提高。然而由于能量继续升高，由于对流场强度增加的影响导致颗粒之间碰撞概率增大而汇集，组织合并长大粗化成大块。因此组织尺寸由大→小→大的顺序变化，经过了粗化、组织分离及球化至最后粗化 3 个过程。

2.4　等温时间对 Mg97Zn1Y2 合金组织球化影响

通过分析等温温度对合金组织的影响得出在 575 ℃进行保温 20 min，出现细小的组织，因此选取等温温度为 575 ℃时进行等温处理，研究在此温度不同保温时间对合金组织影响如图 6 所示。初期经过保

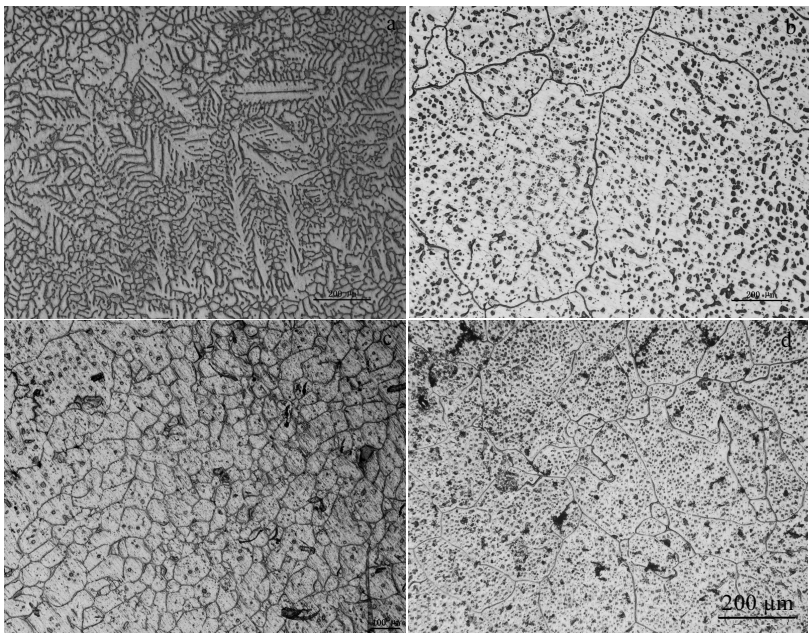

图 5　不同等温温度的 Mg97Zn1Y2 合金组织

Fig.5　Microstructures of Mg97Zn1Y2 alloy with different isothermal temperatures: (a) as-cast, (b) 540 ℃, (c) 575 ℃, and (d) 600 ℃

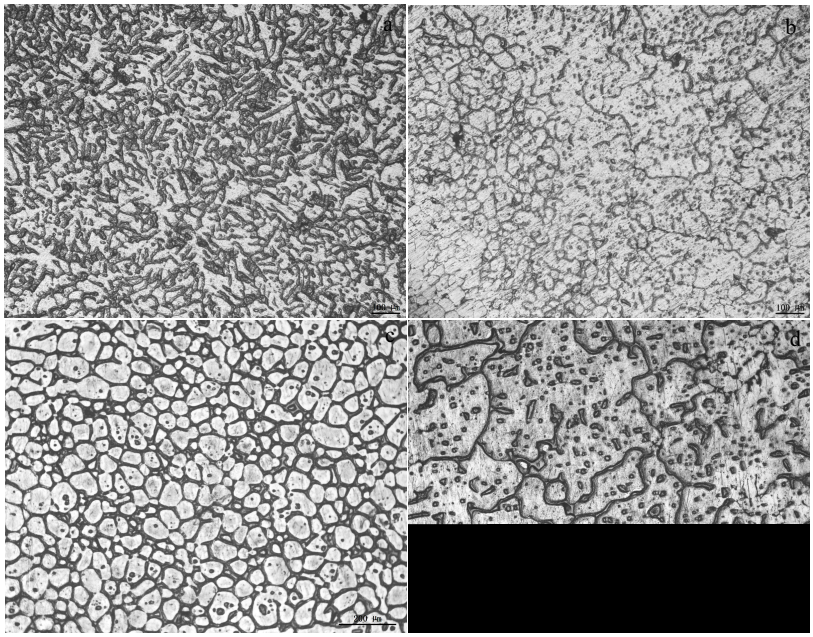

图 6　不同等温时间的合金组织

Fig.6　Microstructure of alloy with different isothermal time: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, and (d) 20 min

温时间为 5 min 时，合金组织从发达的树枝晶开始减少，晶粒平均尺寸达到 97 μm，二次枝晶臂熔断初步形成非枝晶组织。随着保温时间至 10 min，晶粒平均尺寸为 58 μm，组织开始出现球化，出现近似球状的团块状，晶内液池增多，出现少量的不规则组织，枝晶状的组织消失，形成团块状枝晶。由于低熔点相偏聚在团块状枝晶间隙内，合金会发生成分均匀化，因此当温度超过固相线温度后，偏聚在团块状枝晶间隙内的低熔点相转变为液相，出现团块状。当保温时间延长至 15 min，液相比例增多，已熔化的液相渗入晶

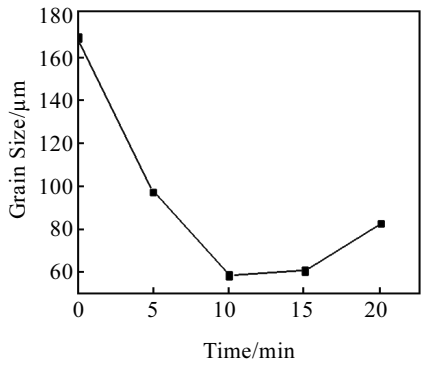

图 7　晶粒尺寸与保温时间的关系

Fig.7　Relationship between grain size and holding time

界内，使得小晶粒分离，并球化状[11]，组织变得均匀，晶粒大小约为 60 μm。当保温时间继续延长至 20 min 时，晶粒明显粗化，达到 82 μm。在保温时间在 15 min 之前时，晶粒平均尺寸下降，当保温时间达到 15 min 之后时，晶粒平均尺寸开始粗化，这是因为随着等温时间的增加，固相颗粒开始粗化长大，其粗化机制主要为合并粗化和 Ostwald 熟化[12]。

液相接触的团块状枝晶的凹凸边界存在着曲率上的差异，曲率与熔点关系如式（2）[13, 14]所示：

$$T_R=T_{er}-2\sigma_{SL}T_{er}\omega/(LR) \quad (2)$$

式中，T_R 是半径为 R 的曲面处的平衡熔点，T_{er} 是固液界面为平界面时的熔点，σ_{SL} 是固液界面处的表面能，L 是固液转变时的摩尔焓变，ω 是固相摩尔体积，R 是固液曲面率半径。曲率半径小的枝晶熔点要低于曲率半径大的，凹谷部位曲率半径小，其熔点低而首先熔化，继而使该凹谷部位曲率进一步增大而越熔越细，并最终熔断变成小颗粒组织。此外，在 Ostwald 熟化机制的作用下，块状晶凸起部位将不断长大，最终使得大晶粒变大而小颗粒晶体逐渐被熔化消失，凹凸部位会被逐渐抹平，形成近似球状的的粒状组织。因此，在等温温度为 575 ℃的组织大致演变趋势为：枝晶态→不规则球形+块状→近球形状。

3　结　论

1）Mg97Zn1Y2 合金的第二相 Mg12ZnY 的熔点为 524.9 ℃，646 ℃为 α-Mg 相的熔点，根据差热分析曲线上得到的合金固液温度区间为 524～646 ℃。

2）随着高温下固溶时间的增加，Mg97Zn1Y2 合金组织中的 α-Mg 相逐渐溶解，LPSO 相在此过程中有长大的迹象。

3）合金保温温度从 540~600 ℃，组织尺寸由大→小→大的顺序变化，经过了粗化、组织分离及球化至最后粗化 3 个过程。在等温温度为 575 ℃的组织大致演变趋势为：枝晶态→不规则球形+块状→近球形状，当保温时间 15 min，其组织为均匀、圆整的近球状晶，晶粒尺寸可达 58 μm。

参考文献　　References

[1] Huang Changqing(黄长青), Zou Minqiang(邹敏强). *Study on Microstructure and Properties of Directionally Solidified AZ31 Magnesium Alloy*(定向凝固 AZ31 镁合金的组织与性能研究)[D]. Changsha: Hunan University, 2006: 1

[2] Yasumasa C, Katsuya K. *Mater Trans*[J], 2008, 49(3): 393

[3] Tae Bum K, Shinsuke S, Hideo N. *Mater Trans*[J], 2010, 51(3): 496

[4] Ping C, Dong L L, Jian X Y *et al*. *J Am Ceram Soc*[J], 2009, 485: 672

[5] Hagihara K, Kinoshita A, Fukusumi Y *et al*. *Mater Sci Eng A*[J], 2013, 560: 71

[6] Xu Yang(徐 阳). *Study on Microstructure and Mechanical Properties of Si Doped Mg96Zn1Y3 Alloy*(Si 掺杂 Mg96Zn1Y3 合金的组织性能及变形行为研究)[D]. Changchun: Jilin University, 2007: 27

[7] You Zhiyong(游志勇). *Study on Microstructure and Properties of High Zinc Magnesium Alloy the Effect of Alloying*(合金化对高锌镁合金组织和性能影响的研究)[D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2012

[8] Huan L, Jing B. *Mater Des*[J], 2016, 93: 9

[9] Peng Peng(彭 鹏). *Microstructure and Properties of Magnesium Alloy Containing LPSO Phase Structure*(含 LPSO 结构相的镁合金组织与性能研究)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012: 34

[10] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Material Science Foundation*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2006: 150

[11] Li Dongyuan(李元东), Hao Yuan(郝 远), Chen Tijun(陈体军) *et al*. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(6): 1143

[12] Hu Yong(胡 勇), Rao Li(饶 丽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 493

[13] Wang J L, Su Y H, Tsao Y A. *Scripta Mater*[J], 1997, 37(12): 2003

[14] Hardy S C, Voorhees P W. *Metall Mater Trans A*[J], 1998, 19A(11): 271

Effect of the Isothermal Heat Treatment near the Phase Transition Temperature on Microstructure Evolution of Mg97Zn1Y2 Alloy

Wan Diqing, Ye Shuting, Hu Yinglin, Li Zhumin, Han Ming, Li Lili, Chen Zhaoxia

(East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Effects of isothermal heat treatment temperature near the phase transition temperature and holding time on the microstructures of Mg97Zn1Y2 alloys with LPSO structure were studied. Meanwhile, the evolution mechanism was discussed. The results show that the long-period structure has a tendency of growing with the increase of time, when the temperature of solid-solution treatment is 500 °C. It is found that the dendrite structure of Mg97Zn1Y2 alloy can be transformed into spherical crystal by isothermal heat treatment. When the insulation temperature range of the alloy is from 540 °C to 600 °C, the size of microstructures changes in the order of large-small-large, in other words, it is coarsened, separated and spheroidized, and finally coarsened. The trend of microstructure evolution is from dendritic to irregular spherical and massive, and finally to spherical at the isothermal heat treatment temperature of 575 °C. When the holding time is 15 min, its microstructures are rounded spherical crystal.

Key words: isothermal heat treatment; Mg97Zn1Y2 alloys; LPSO

Corresponding author: Wan Diqing, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Electrical Engineering and Vehicle Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, P. R. China, Tel: 0086-791-87046102, E-mail: divadwan@tom.com, divadwan@163.com