

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2018.03.012

## 挤压及 T5 处理对 Mg-Zn-Zr-Cu-Ca 镁合金组织性能的影响

林子钦,朱红梅\*,杨 堃

(南华大学 机械工程学院,湖南 衡阳 421001)

**摘要:**对新型 Mg-6Zn-0.6Zr-0.5Cu-0.5Ca 铸造镁合金进行挤压形变,研究了挤压及 T5 时效处理对合金组织性能的影响.采用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪、维氏显微硬度计、电化学工作站表征分析了合金的组织形貌、物相组成、显微硬度及腐蚀速率.结果表明:热挤压使铸态镁合金发生了动态再结晶,晶粒破碎,析出相明显细化并呈弥散分布,主要物相为  $\alpha$ -Mg、MgZn<sub>2</sub>、MgZnCu、以及 Mg<sub>2</sub>Ca 相.T5 时效处理使挤压态镁合金发生静态再结晶,随着时效时间的延长,析出相先细化后长大,当时效时间为 12 h 时组织最为致密均匀.铸态和原始挤压态试样的显微硬度值分别为 72.94 HV<sub>0.1</sub> 和 76.4 HV<sub>0.1</sub>,随着 T5 时效处理的进行,合金显微硬度值呈先增后减的趋势,当时效时间为 12 h 时达到峰值(80.53 HV<sub>0.1</sub>).电化学测试结果表明,T5 时效处理可有效降低镁合金的腐蚀速率,从而提高其耐蚀性.

**关键词:**时效处理;变形镁合金;微观组织;显微硬度;腐蚀

**中图分类号:**TG146.2<sup>+</sup>2 **文献标志码:**B **文章编号:**1673-0062(2018)03-0065-06

## Effects of Extrusion and T5 Treatment on Microstructure and Properties of Mg-Zn-Zr-Cu-Ca Magnesium Alloy

LIN Ziqin, ZHU Hongmei\*, YANG Kun

(School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The new Mg-6Zn-0.6Zr-0.5Cu-0.5Ca cast magnesium(Mg) alloy was subjected to extrusion deformation, and the effects of the extrusion process and T5 aging treatment on the microstructure and property of Mg alloy were also studied. The morphology, phase constitution, microhardness and corrosion rate of the alloy were characterized by SEM, EDS, XRD, Vickers microhardness tester and electrochemical workstation. The results show that the dynamic recrystallization of as-cast Mg alloy occurs during hot extrusion, the grains are

收稿日期:2018-02-27

基金项目:国家自然科学基金(51201088);湖南省自然科学基金(2015JJ3109)

作者简介:林子钦(1993-),男,硕士研究生,主要从事镁合金的研究.E-mail:1026960362@qq.com.\*通信作者:朱红梅(1982-),女,副教授,博士,主要从事镁合金的热处理及轻合金的加工成形的研究.E-mail:meizhong999@126.com

broken and the precipitated phases are obviously refined and dispersed. The main phases are  $\alpha$ -Mg,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgZnCu}$  and  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ . T5 aging treatment leads to the static recrystallization of the as-extruded Mg alloy. With the increase of the aging time, the precipitates are refined first and then become coarsen. The densest and uniform microstructure occur at the aging time of 12 h. The microhardness for the as-cast and as-extruded specimens were 72.94  $\text{HV}_{0.1}$  and 76.4  $\text{HV}_{0.1}$ , respectively. The microhardness increases first and then decreases after a T5 aging treatment, with the peak microhardness of 80.53  $\text{HV}_{0.1}$  when the aging time reaches 12 h. The electrochemical test results show that T5 aging treatment can effectively reduce the corrosion rate of Mg alloy, thereby improving its corrosion resistance.

**key words:** aging treatment; extruded Mg alloy; microstructure; microhardness; corrosion

## 0 引言

镁合金作为目前工业领域最轻的金属结构材料,具有密度小、比强度高、弹性模量小、抗冲击性能好、可降解性等优异性能,在医疗、电子、汽车、航空、军事领域具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>.大量研究表明,通过合金化、塑性变形、热处理以及表面处理等方法可提高镁合金的力学性能和耐腐蚀性能<sup>[3-4]</sup>.

采用合适的形变热处理可以调控镁合金的显微组织及分布,从而达到改性的目的.汪洋等<sup>[5]</sup>对均匀化退火后的 Mg-6Zn-Si-0.25Ca 进行热挤压及随后的时效处理.研究发现镁合金在热挤压时发生了动态再结晶,晶粒显著细化,力学性能大幅提高,晶粒内部出现了大量孪晶组织.胡光山等<sup>[6]</sup>研究了 Mg-6Zn-1Mn-4Sn-1.5Nd 合金铸锭经挤压和 T5 时效处理后的组织和力学性能.结果表明:铸态合金在挤压过程中发生了动态再结晶,平均晶粒尺寸细化至 7.2  $\mu\text{m}$ .经 T5 时效处理后,合金的屈服强度和极限抗拉强度分别提高了 94 MPa 和 34 MPa.

Mg-Zn 系合金因可产生明显的时效硬化效应而具有较优异的力学性能.前期工作表明<sup>[7-8]</sup>,铸态 Mg-6Zn-0.5Cu-0.6Zr 合金经固溶时效(T6 处理)后基体中析出弥散共格的强化相,力学性能显著提高,峰时效态合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别可达 266.3 MPa、185.6 MPa 和 16.7%.然而,该合金若作为医用植入材料,需要进一步提高合金在人体内的耐蚀性与生物相容性.Ca 元素作为人体内最主要的微量元素可诱导骨骼形成.此外,大量研究表明<sup>[9-12]</sup>,在 Mg-Zn 系合金中添加价格低廉的 Ca 元素可有效代替稀土元素以细化 Mg-Zn 合金的晶粒尺寸,且 Ca 与 Mg 形成具有六

方  $\text{MgZn}_2$  型结构的高熔点  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  相,显著提高蠕变抗力与耐蚀性能.因此,本文在前期 Mg-6Zn-0.5Cu-0.6Zr 铸造镁合金的基础上添加质量分数为 0.5% 的 Ca 元素,并对其进行形变热处理(热挤压+T5 时效)获得新型的 Mg-6Zn-0.6Zr-0.5Cu-0.5Ca 变形镁合金,研究挤压及 T5 时效处理对合金组织性能的影响,以期新型医用镁合金的开发提供参考.

## 1 实验材料及方法

将 Mg-30Cu 中间合金、Mg-25Ca 中间合金、Mg-30Zr 中间合金、镁锭、锌锭由配比进行计算,熔炼制备得到 Mg-6Zn-0.6Zr-0.5Cu-0.5Ca 镁合金铸锭.采用 MSH-638T 型材挤压机对镁合金铸锭进行热挤压加工,挤压前将坯料进行 420  $^{\circ}\text{C} \times 16 \text{ h}$  的均匀化处理.具体挤压工艺参数如下:挤压比  $\lambda$ -60:1;预热温度 380  $^{\circ}\text{C}$ ;挤压速度 2.0 m/min,得到  $\Phi 12 \text{ mm}$  的变形镁合金棒材.棒材整体粗细均匀,沿挤压方向的挤压条纹致密平直,无宏观裂纹、挤压缩孔、挤压件弯曲等缺陷.

采用金相切割机截取尺寸为  $\phi 12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  的圆片状试样,用金相砂纸打磨、抛光,并用无水乙醇和丙酮清洗.对试样进行不同时间的 T5 时效处理,时效温度为 180  $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间分别为 4、8、12、16、20 h,对铸态、挤压态及 T5 时效态试样进行 SEM 显微组织观察、XRD 物相分析、显微硬度和电化学腐蚀性能测试.SEM 和 XRD 分别在 Zeiss Merlin Compact 场发射扫描电镜和北京普析 XD-3 型 X 射线衍射仪上进行.采用 HMV-2T 维氏显微硬度计进行硬度试验,载荷为 100 g,加载时间为 20 s,每个试样测 10 个点取均值.在 CS300 电化学工作站上进行极化曲线测试.试样的工作面积为 0.8  $\text{cm}^2$ .试样为工作电极,Pt 电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,腐蚀环境为模拟

体液.测试电位的扫描范围为开路电位 $\pm 300$  mV,扫描速度为 0.5 mV/s.

## 2 结果与分析

### 2.1 铸态和挤压态合金的物相组成

图 1 为铸态和挤压态镁合金的 XRD 图谱.主要由  $\alpha$ -Mg 基、MgZnCu、MgZn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Ca 组成.其中, MgZnCu 相是一种具有 Mg(Zn, Cu)<sub>2</sub> 四方结构的金属间化合物相,具有较高的熔点和热稳定性<sup>[7]</sup>. MgZn<sub>2</sub> 相是一种硬质相,其 Laves 六方结构使其具有较高的强度和硬度<sup>[13]</sup>. Mg<sub>2</sub>Ca 相是一种硬脆性相,在合金变形过程中能够有效地阻止位错的运动和晶界的滑移,从而提高合金的强度和硬度,但耐蚀性较差<sup>[14]</sup>.对比二者的衍射峰强度及 SEM 图(图 2)可以推测,挤压形变使镁合金基体中 MgZn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Ca 相部分析出,含量稍有升高,而挤压后晶界的破裂使 MgZnCu 含量有所降低并溶入基体.

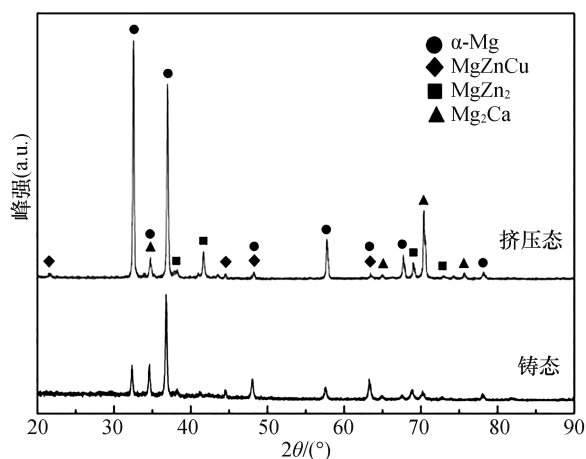


图 1 铸态和挤压态镁合金试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast and as-extruded Mg alloys

### 2.2 铸态和挤压态合金的显微组织

图 2 对比了铸态和挤压态 Mg-6Zn-0.6Zr-0.5Cu-0.5Ca 镁合金的 SEM 形貌,其特征组织的 EDS 分析结果列于表 1.从图 2(a)可见,铸态镁合金基体为  $\alpha$ -Mg,晶粒较为粗大( $\sim 100$   $\mu\text{m}$ ),沿晶界分布着的不规则连续网状拉长粒子相(颗粒 1),这种显微组织适合后续的挤压变形,避免了粗大的第二相在晶界处阻碍塑性变形<sup>[15]</sup>.在晶内分布着较多不规则的颗粒相(颗粒 2).结合表 1 EDS 结果与 XRD 图谱分析(图 1),可以判断颗粒 1 主要为 MgZnCu 相.颗粒 2 分析为 MgZn<sub>2</sub> 与部分

Mg<sub>2</sub>Ca, MgZn<sub>2</sub> 是 Mg-Zn 系合金中的主要析出相<sup>[7-8,16]</sup>,高含量的 Mg、Ca 分别来自于基体  $\alpha$ -Mg 和 Mg<sub>2</sub>Ca 相的影响.

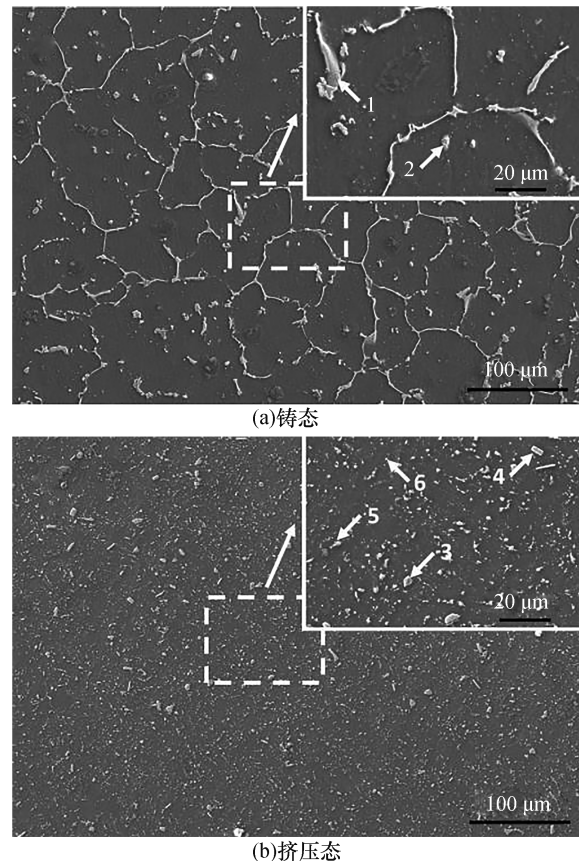


图 2 铸态和挤压态镁合金 SEM 图

Fig.2 SEM images of as-cast and as-extruded Mg alloys

由于镁合金为密排六方结构,层错能较低,所以在挤压过程中,镁合金组织内部容易发生动态再结晶使晶粒细化、等轴化<sup>[17]</sup>.与图 2(a)铸态组织相比,经挤压后合金中的第二相明显细化并呈弥散分布,不规则连续网状的共晶相破碎,动态再结晶较为充分(图 2(b)).这与 XRD 检测到的 MgZnCu 相对应的峰强降低是一致的.由表 1 可见,颗粒状析出相 3 与颗粒 2、5 的成分接近,因 EDS 的梨形作用区影响,可认为是基体上分布的 MgZn<sub>2</sub> 相、Mg<sub>2</sub>Ca 相共同作用的结果.矩形析出相(颗粒 4)的主要物相为 MgZn<sub>2</sub>.与其它颗粒相相比,颗粒相 6 极其细小, Ca 的粒子数分数达到 16.61%,证明了富 Ca 相的存在,主要为 Mg<sub>2</sub>Ca 相.

### 2.3 T5 时效态镁合金的显微组织

图 3 为挤压态镁合金经不同时间 T5 时效处理后的 SEM 图.经仔细对比原始挤压态(图 3

(a)),合金经 T5 时效处理明显发生了静态再结晶,随着时效时间的延长,析出相的数目逐渐增多且先细化后长大,大多在晶界处以非连续的方式析出并且大部分在  $\beta$  相附近.这主要是由于其附近晶格畸变能较大,能够提供足够的能量供原子扩散,部分晶粒聚集长大<sup>[18]</sup>.当时效时间为 4 h 时(图 3(b)),合金中存在大量的矩形析出相,结合 EDS 能谱分析结果可认为是  $MgZn_2$ (图中白色箭头),图中细小颗粒相和粗大颗粒相(黑色箭头处)的成分相似,与图 2(b)处颗粒相 6 元素含量相近,主要为  $Mg_2Ca$  相,而细长条状  $MgZnCu$  相的析出有所减少(图中灰色箭头).这是由于时效时间过短,畸变能较低,析出相大小与原始挤压态相比变化不大<sup>[19]</sup>.时效 8 h 后(图 3(c)),析出相的数量增多并细化.当时效 12 h 时析出相细化最为明显,呈弥散分布,如图 3(d)所示.时效 12 h 后合金进入过时效状态(图 3(d)~图 3(e)),合金组织中部分再结晶颗粒再继续长大,明显发生偏析.由此可知,当时效参数为 180 °C,12 h 时,合金中分布的第二相组织最为细小、均匀.

表 1 图 2 中特征组织的 EDS 结果  
Table1 EDS results of the characteristic microstructure in Fig.2 %

元素	$x(Mg)$	$x(Zn)$	$x(Zr)$	$x(Cu)$	$x(Ca)$
颗粒 1	44.93	31.07	0	23.99	0
颗粒 2	58.08	29.07	0.42	2.81	9.62
颗粒 3	54.31	26.88	1.37	7.24	10.19
颗粒 4	29.26	63.26	7.48	0	0
颗粒 5	47.64	31.92	3.7	4.05	12.69
颗粒 6	63.6	16.98	0	2.81	16.61

#### 2.4 不同状态合金的显微硬度

铸态、挤压态及 T5 时效态镁合金试样的显微硬度测试结果如图 4 所示.铸态与原始挤压态试样的显微硬度值分别为 72.94  $HV_{0.1}$  和 76.4  $HV_{0.1}$ ,当时效时间为 12 h 时,T5 时效态合金达到硬度峰值 80.53  $HV_{0.1}$ .

可见,铸态镁合金经挤压后显微硬度提高,这主要是由于挤压过程中发生动态再结晶使组织细化并呈弥散分布而引起的.经过 T5 处理后,合金的硬度值进一步增大,且呈先升高后降低的趋势.主要是由于弥散强化的作用所致,T5 处理后析出强化相更加密集和细小,这些析出相能够阻碍位错的运动,提高了合金的硬度和强度.其中,经 12 h 的 T5 处理态合金硬度值最高,这是由于随着

时效的进行,再结晶程度更加充分,原子扩散程度增大,在晶界处的不连续析出相以及在晶内的连续析出相数量增多<sup>[20]</sup>,这些析出硬质相( $MgZn_2$ 、 $MgCa_2$ )可有效阻碍位错运动产生弥散强化,所以随着这些二次析出相的增多导致合金的硬度升高.当时效时间较长时(16 h、20 h),合金进入过时效,硬度下降,但仍比原始挤压态高.这是由于时效析出相的尺寸变大且数量减少所致.因此,综合图 3 显微组织的分布及图 4 显微硬度值,可认为在本实验条件下,T5 时效处理 12 h 可获得理想的显微组织和力学性能.

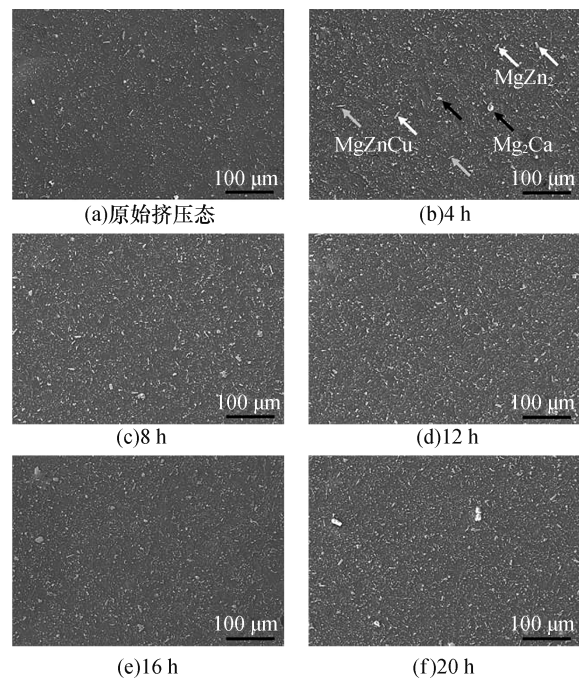


图 3 不同 T5 时效态镁合金的 SEM 图

Fig.3 SEM images of different T5 aged Mg alloys

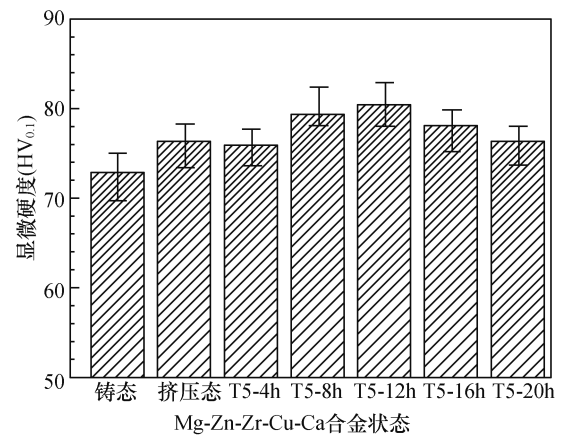


图 4 不同处理态试样的显微硬度

Fig.4 Microhardness of Mg alloys at different treatment states

## 2.5 不同状态合金的电化学腐蚀性能

对铸态、原始挤压态和 T5 时效态 (180 °C, 12 h) 镁合金试样在模拟体液中进行电化学腐蚀实验,得到图 5 所示的 Tafel 极化曲线.一般情况下,自腐蚀电位越高,自腐蚀电流密度越低,合金的耐腐蚀性越好.从腐蚀热力学来看,自腐蚀电位表征腐蚀的难易程度,但其与腐蚀速率无直接关系,腐蚀速率主要由自腐蚀电流密度决定<sup>[21]</sup>.由表 2 的电化学数据可以看出,经 T5 时效处理后的试样耐蚀性最佳,耐蚀性从高到低依次为:T5 时效态>原始挤压态>铸态.

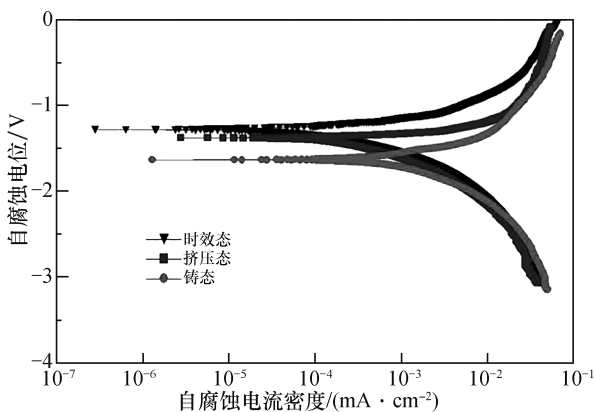


图 5 铸态、挤压态及 T5 时效态试样的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Mg alloys at different treatment states

表 2 极化曲线的拟合结果

Table 2 Fitting results of polarization curves

	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/(mA · cm <sup>-2</sup> )
铸态	-1.624	8.42×10 <sup>-5</sup>
挤压态	-1.386	1.67×10 <sup>-5</sup>
时效态	-1.303	7.91×10 <sup>-6</sup>

众所周知,合金的晶粒尺寸、二次析出相的种类及分布等直接影响镁合金的耐蚀性能.铸态合金经挤压后,发生动态再结晶使得晶粒破碎,部分 MgZnCu 重新溶入基体, MgZn<sub>2</sub> 相增多.经 T5 时效处理后,微观组织发生静态再结晶, MgZn<sub>2</sub> 相析出密度增大及弥散分布是耐蚀性提高的原因<sup>[22-23]</sup>.

## 3 结论

1) 铸态与挤压态 Mg-6Zn-0.6Zr-0.5Cu-0.5Ca 镁合金主要由 α-Mg、MgZnCu、MgZn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Ca 组成. Ca 元素的添加可细化晶粒并生成六方结构的

硬质相 Mg<sub>2</sub>Ca. 挤压形变使铸态镁合金发生动态再结晶,晶粒破碎,组织中硬质相 (MgZn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Ca) 含量升高, MgZnCu 含量有所降低.晶粒细化与硬质相的生成使合金的显微硬度相较于铸态显著提高.

2) T5 时效处理后,挤压态镁合金发生了静态再结晶,随着时效时间的延长,析出相逐渐增多且先细化后长大.时效参数为 180 °C, 12 h 时,试样中的第二相析出最为均匀致密.

3) 铸态及原始挤压态试样的显微硬度值分别为 72.94 HV<sub>0.1</sub> 和 76.4 HV<sub>0.1</sub>, T5 时效处理试样的硬度随着时效时间的延长呈现先增后减的趋势,这是由于弥散强化和析出强化共同作用的结果.当时效时间为 12 h 时达到硬度峰值 80.53 HV<sub>0.1</sub>.

4) 形变热处理可提高镁合金的耐蚀性,腐蚀速率 T5 时效态<挤压态<铸态. MgZn<sub>2</sub> 相析出密度增大及弥散分布是耐蚀性提高的原因.

## 参考文献:

- [1] 丁文江. 镁合金科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 高性能镁合金研究及应用的新进展 [J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 37-45.
- [3] 陆国桢, 王强, 张治民, 等. 镁合金挤压成形技术的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2012, 41(15): 86-89.
- [4] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展 [J]. 表面技术, 2011, 40(2): 86-91.
- [5] 汪洋, 张修庆, 陈舸, 等. 热挤压及时效对 Mg-Zn-Si-Ca 镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2013, 42(8): 163-166; 170.
- [6] 胡光山, 张丁非, 董于凤, 等. 挤压态和热处理态 Mg-6Zn-1Mn-4Sn-1.5Nd 镁合金的显微组织和力学性能 [J]. 中国有色金属学报 (英文版), 2015, 25(5): 1439-1445.
- [7] ZHU H M, SHA G, LIU J W, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-xCu-0.6Zr (wt.%) alloys [J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509(8): 3526-3531.
- [8] 朱红梅, 罗承萍, 刘江文, 等. Cu 元素对 ZK60 铸造镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. Transactions of non-ferrous metals society of China, 2014, 24(3): 605-610.
- [9] PARK S J, JUNG H C, SHIN K S. Deformation behaviors of twin roll cast Mg-Zn-XCa alloys for enhanced room-temperature formability [J]. Materials science and engineering, 2017, 679: 329-339.
- [10] DU Y Z, QIAO X G, ZHENG M Y, et al. Effect of micro-

- alloying with Ca on the microstructure and mechanical properties of Mg-6 mass%Zn alloys[J]. *Materials & design*, 2016, 98: 285-293.
- [11] JIANG M G, XU C, NAKATA T, et al. Development of dilute Mg-Zn-Ca-Mn alloy with high performance via extrusion[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 668: 13-21.
- [12] 马斌, 王建利, 郭永春, 等. Ca含量对Mg-Ca合金组织与力学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(6): 4-8.
- [13] 邝亚飞, 王泽辉, 房大庆, 等. 时效处理对热挤压Mg-xZn(x=1,3,5)-Y合金组织与力学性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(5): 600-605.
- [14] SUN Y, KONG M X, JIAO X H. In-vitro evaluation of Mg-4.0Zn-0.2Ca alloy for biomedical application[J]. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 2011, 21(增刊2): 252-257.
- [15] 张丁非, 朱曾涛, 吴颖, 等. 热处理对Mg-Zn-Mn镁合金组织和性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(2): 90-95.
- [16] HUANG X, CHINO Y, YUASA M, et al. Microstructure and mechanical properties of AZX912 magnesium alloy extruded at different temperatures[J]. *Materials science and engineering*, 2017, 679: 162-171.
- [17] 李艳辉, 李保成, 尹丛娟. 时效处理对AZ80镁合金组织与性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2009, 38(10): 172-174; 178.
- [18] 张丁非, 赵霞兵, 石国梁, 等. 挤压和热处理对ZM61镁合金组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 53-61.
- [19] 魏淑桐, 崔君军, 于丽君, 等. 固溶处理对挤压态WE43镁合金显微组织和晶粒度的影响[J]. *金属热处理*, 2016, 41(6): 121-125.
- [20] UEMATSUA Y, TOKAJI K, MATSUMOTO M. Effect of aging treatment on fatigue behaviour in extruded AZ61 and AZ80 magnesium alloys[J]. *Materials science and engineering*, 2009, 517(1/2): 138-145.
- [21] 章晓波, 殷俏, 马青龙, 等. 时效处理对挤压态Mg-Gd-Nd-Sr-Zn-Zr合金力学与腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(3): 526-534.
- [22] CHEN J X, TAN L L, YANG K. Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy[J]. *Bioactive materials*, 2016, 2(1): 19-26.
- [23] 吴志林, 吴多祥, 袁人枢, 等. 热处理对静液挤压AZ80镁合金管材腐蚀行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(2): 301-307.

(责任编辑: 扶文静)