

ZK60 镁合金铸坯均匀化退火研究

Homogenizing Research on ZK60 Magnesium Alloy Ingot

彭建, 张丁非, 杨椿楣, 丁培道 (重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

PENG Jian, ZHANG Ding-fei, YANG Chun-mei, DING Pei-dao

(College of Materials Science and Engineering,

Chongqing University, Chongqing 400044, China)

摘要: 通过金相组织分析和显微硬度测试, 研究了不同退火温度和时间条件下 ZK60 镁合金铸坯的显微组织和显微硬度, 分析了退火温度和时间对铸坯组织转变和成分均匀化的影响。结果表明退火温度对均匀化起主要作用。提出了 ZK60 镁合金铸锭的优化退火工艺为 $470^{\circ}\text{C} \times 14\text{h}$ 。

关键词: 镁合金; ZK60; 均匀化; 显微组织

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 08-0032-04

Abstract: By means of metallography analysis and micro-hardness measurement, the microstructures and micro-hardness values of ZK60 magnesium alloy, annealed at different temperatures for different times, were compared. The effect of annealing temperature and time on structure transformation and composition homogenization was analyzed. The results shown that the annealing temperature played a main role in homogenizing of ZK60 alloy. The optimized annealing process of ZK60 magnesium alloy, that is $470^{\circ}\text{C} \times 14\text{h}$, was suggested.

Key words: magnesium alloy; ZK60; homogenizing; microstructure

ZK60 变形镁合金挤压型材目前多采用半连续铸造生产的铸棒坯, 在铸造过程中, 由于非平衡结晶所带来的各种偏析和存在于晶界及枝晶网络上的金属间化合物, 使得铸坯的化学成分和组织很不均匀, 造成热塑性的降低和加工性能的削弱。为改善铸锭化学成分和组织的不均匀性, 提高其成型性, 需要在铸造后对铸坯进行均匀化退火处理^[1,2]。

通过前期的研究, 发现 ZK60 的原始铸态组织 (见图 1) 中存在着分布于晶间的 $\text{Mg}_3\text{Zn}_2 + \alpha\text{-Mg}$ 伪共析组织和其它非平衡合金相。同时, 由于非平衡条件下 Zn 和 Zr 在固相中不能充分扩散, 在基体组织中存在明显的枝晶偏析^[3]。当 ZK60 用于挤压一些大断面尺寸的特种大型中空薄壁型材时, 对金属流动的均匀

性要求很高, 必须通过适当的均匀化退火提高组织和成分的均匀性, 改善合金的塑性加工成型性。为此, 对 ZK60 镁合金均匀化退火后的组织性能及其最佳工艺进行了研究。

1 实验材料及方法

试验采用直径 480mm 的 ZK60 铸棒坯, 成分如表 1 所示。选用三种温度进行均匀化退火: 350°C , 410°C , 470°C 。从大多数均匀化工艺已经成熟的合金来看, 均匀化在退火的前期进行得最为强烈, 过分延长保温时间意义不大^[5]。本实验旨在比较不同的均匀化温度 and 时间的组合效果, 因此选择了 4 个时间: 4h, 8h, 14h 和 24h。

在距铸锭中心约四分之三半径处用线切割切取 12 个试样, 尺寸均为 $18\text{mm} \times 18\text{mm} \times 15\text{mm}$ 。采用箱式实验电阻炉加热, 炉中放入适量硫磺粉, 形成 SO_2 保护气氛。采用浓硝酸 5mL + 乙醇 95mL 浸蚀, 稀酸洗清腐蚀产物。用 OLYMPUS 显微镜进行显微组织观察。对退火试样进行了维氏硬度测定。

2 实验结果及讨论

2.1 均匀化退火后的显微组织及硬度

经历过各种均匀化退火制度处理后的 ZK60 组织

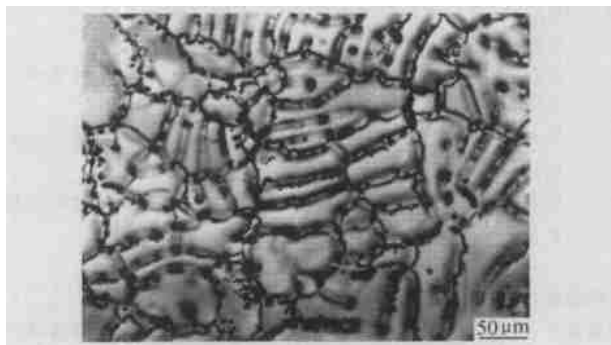


图 1 原始铸态组织

Fig. 1 Microstructure of original casting ingot

表 1 ZK60 化学成分 (质量分数/%)^[4]

Table 1 Composition of ZK60 (mass fraction/%)

Element	Zn	Zr	Al	Mn	Cu	Ni	Si	Fe	Others	Mg
Content	5.0~6.0	0.3~0.9	0.05	0.10	0.05	0.005	0.05	0.05	0.30	Bal

如图 2 所示。

从均匀化实验后试样的金相照片来看, 试样的晶粒形态并没明显变化, 晶粒尺寸随温度升高和时间延长有增大的趋势, 但变化不大, 最明显的差异在于组织中的合金相数量和形态不同。在铸态组织和 350 均匀化处理后的组织中, 晶界和枝晶间有许多黑点存

在, 有些区域甚至富集成团。在铸态组织中, 黑点主要是连续分布, 而 350 均匀化处理后的组织中, 黑点含量减少, 呈断续分布。410 下仅保温 4h 的试样, 黑点的含量就已经明显下降, 比 350 均匀化 24h 都少, 且主要集中于晶界上, 在晶内只有少量分布。与 410 × 4h 退火试样相比, 经过更长时间和更高的退火温度

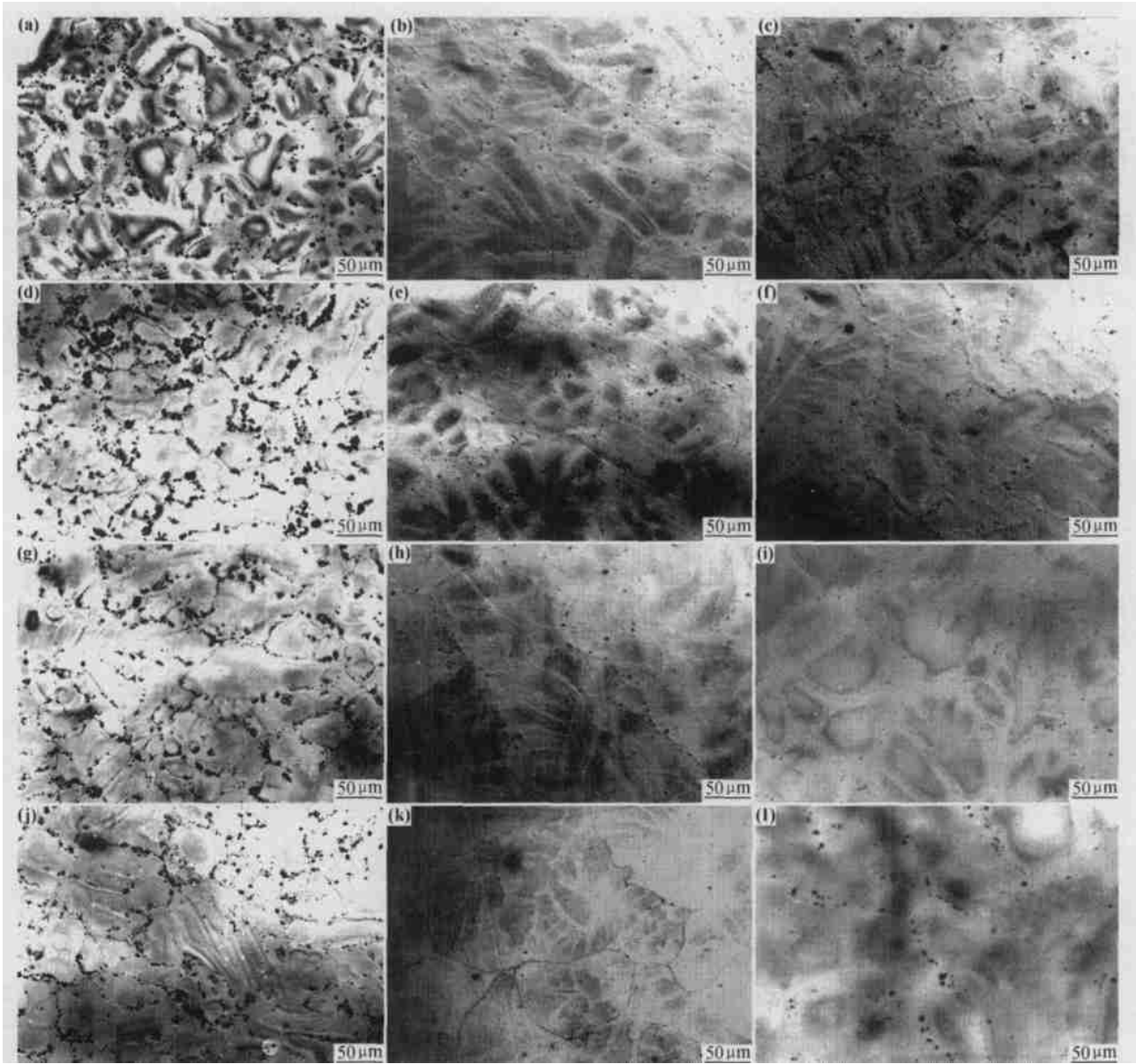


图 2 均匀化后的组织

Fig. 2 Microstructures after homogenizing

(a) 350 × 4h; (b) 410 × 4h; (c) 470 × 4h; (d) 350 × 8h; (e) 410 × 8h; (f) 470 × 8h;
(g) 350 × 14h; (h) 410 × 14h; (i) 470 × 14h; (j) 350 × 24h; (k) 410 × 24h; (l) 470 × 24h

的其他试样在黑点的数量和分布上没有明显的差异。

金相显微镜下看到的黑点,表明该处有不同于周围基体组织的合金相,均匀化后黑点减少,表明在均匀化过程中,合金相发生了溶解析出反应。ZK60的铸态组织主要为: α -Mg, 晶间伪共析组织 (α -Mg + Mg₃Zn₂), 分布于晶间及晶内的 γ -MgZn 及少量沿晶形成 ϵ -MgZn₂^[3]。在均匀化退火过程中,伪共析组织会转变为 γ 相和 α -Mg 固溶体,而 γ 相(不排除还有其它合金相)会进一步溶解到基体组织中去,使得合金相含量逐渐降低。这一过程可以解释 350 系列试样与铸态组织相比黑点含量减少,且由连续分布转变为断续分布的现象。

与 350 系列试样相比,410 和 470 高温试样中沿晶分布的黑点是很少的,随着均匀化温度和时间变化,黑点的分布和含量变化不大。可见经过高温均匀化的试样中的黑点处是一些比较稳定的在高温下难溶的合金相。

ZK60 合金均匀化退火的目的还在于减少乃至消除晶内偏析。从实验的结果来看(见图2),350 均匀化处理后的组织中,偏析程度变化不大,因为还有较多的伪共析组织 (α -Mg + Mg₃Zn₂) 和 γ 相(主要是位于枝晶的)没有溶解,在一定程度上阻碍了原子扩散。410 均匀化处理后的组织中,偏析有一定程度的减轻,但即便是退火时间延长到 24h,偏析仍然减轻的

不充分,枝叶状花纹仍然明显(见 410 \times 24h 试样),因为该温度下原子的扩散速度仍然不够高。470 均匀化处理后的组织中,随着时间的延长,偏析程度的减轻比较明显,14h 后许多原来存在偏析的局部区域已看不到明显的偏析,枝叶状花纹只剩下轮廓线(见 470 \times 14h 试样),超过 14h 后花样轮廓线也变得模糊,表明偏析的程度进一步降低。因此可以认为高温均匀化能够更好消除 ZK60 合金晶内偏析,在不出现过烧的前提下,在更高的温度下进行均匀化退火,并在较低温度延长均匀化时间更能有效消除晶内偏析。同时,与 470 \times 14h 试样相比,470 \times 24h 试样晶界上的难溶化合物合金相尺寸增大,数量减少。虽然二者的维氏硬度值几乎相等,但 470 \times 14h 试样晶界上化合物更细小而弥散,对塑性的不利影响小于 470 \times 24h 试样。

维氏硬度值能够在一定程度上印证组织变化,实验选用最大的实验力 9.8N,加载时间定为 20s,这样打出的压痕较大,能够覆盖多个晶粒,测得的数据就能反映更大范围内组织的变化,使每个试样多次测定的数值更均匀。每个试样测定了 5 次,各次测定值和平均值(测定结果)的相对误差平均值除了 470 \times 24h 试样为 2.1%,其他试样均在 0.3% 到 1% 之间,说明压痕足够大,测定值具有宏观代表性。结果见表 2、图 3 和图 4。

表 2 维氏硬度测定结果

Table 2 Result of diamond penetrator hardness (HV) test

	I	II	III	IV	V	Average	Mean of relative error/ %	Sum of squares
350 \times 4h	68.30	69.52	68.91	69.95	70.72	69.48	1.0	3.4774
350 \times 8h	63.21	64.72	64.40	64.53	64.64	64.30	0.7	1.5430
350 \times 14h	59.59	58.24	58.52	58.92	58.28	58.71	0.7	1.2604
350 \times 24h	57.20	56.13	55.53	56.01	56.03	56.18	0.7	1.5168
410 \times 4h	64.33	65.21	64.74	64.52	65.55	64.87	0.6	1.0090
410 \times 8h	57.51	58.31	58.06	58.53	58.29	58.14	0.5	0.6068
410 \times 14h	56.91	57.24	56.53	57.03	57.09	56.96	0.3	0.2876
410 \times 24h	53.77	53.41	53.97	54.12	54.03	53.86	0.4	0.3192
470 \times 4h	50.36	50.83	51.42	50.56	51.43	50.92	0.8	0.9614
470 \times 8h	48.10	48.83	47.91	48.93	48.98	48.55	0.9	1.0198
470 \times 14h	43.03	43.91	43.32	44.06	43.53	43.57	0.8	0.7114
470 \times 24h	43.02	44.13	42.97	43.53	46.1	43.95	2.1	6.6566

不同温度下的硬度-时间规律大致相近,硬度值都随着保温时间的延长而单调下降,并且在超过一定的保温时间后下降趋于平缓(见图3)。具体地表现为:在 350 下保温 14h 和 410 下保温 8h 后硬度值的

下降趋势明显减缓;470 下进行均匀化,硬度值明显小于 350 和 410 ,但保温时间超过 14h 后,硬度值不再降低。可以认为,短时保温(350 和 470 取 14h,410 取 8h)可以显著地降低试样硬度,继续延

长退火时间对试样硬度已无多大影响。

图 4 中列出的四条折线均呈单调下降的趋势, 以 410 为界, 分为 I 和 II 两个区域。I 区中直线比较平缓, 即使保温时间较长的试样硬度下降也不明显。II 区中的直线特别陡峭, 可见在高温阶段硬度值随温度下降的趋势加快了, 硬度下降幅度较大。470 , 4h 试样的硬度值已经相当于 410 , 14h 试样对应的硬度值。这也说明了, 均匀化退火过程中, 温度对试样硬度的影响更为显著。

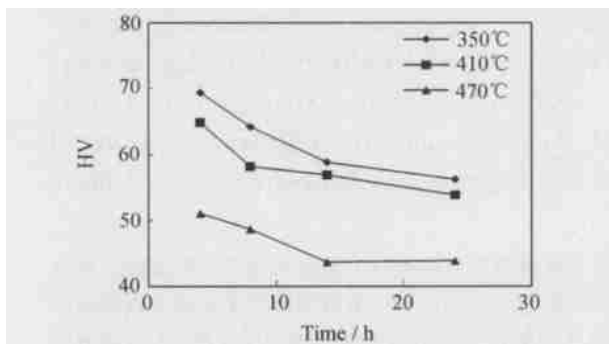


图 3 硬度-退火时间关系

Fig. 3 Relationship between hardness and annealing time

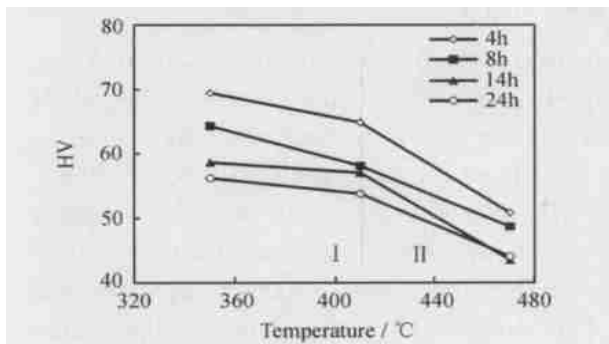


图 4 硬度-退火温度关系

Fig. 4 Relationship between hardness and annealing temperature

2.2 硬度与显微组织的关系

硬度值的变化归根结底还是因为组织的变化, 试验中不同均匀化工艺下硬度值的变化, 与合金相和偏析的变化规律是吻合的。图 4 中 II 区硬度值下降的趋势比 I 区中硬度值下降的趋势强烈, 可以从组织因素变化上找到解释。I 区的温度较低, 合金元素原子扩散速度低, 伪共析组织的转变和 γ 相的溶解进行得不够充分, 这在一定程度上阻碍了基体中 Zn 和 Zr 的原子扩散, 晶内偏析的减轻也就很不明显, 偏析痕迹仍然比较强烈; 而在 II 区中, 对应于不同保温时间的斜线的下降趋势都较为强烈。这主要是因为以下两个原因。组织中的合金相已基本得到了溶解, 基体中 Zn 和 Zr 的原子扩散阻力减少, 扩散加快, 基体组织趋向于成分均匀, 引起硬度值进一步下降; 温度升高提高了

原子的扩散速度, 从而加速了 Zn 和 Zr 溶解到基体组织中的速度, 同样有助于基体组织趋向于成分均匀, 促使硬度下降。

350 , 410 对应的折线硬度值下降到 56 ~ 59 附近, 原因主要是处于晶界及枝晶网络间的伪共析组织和 γ 相的溶解, 而这一过程在 350 的温度下就已经开始进行, 在 410 , 8h 就基本可以完成。此后硬度值的进一步下降就要靠削弱晶内偏析来实现。在 470 进行均匀化退火时, 原子的扩散比较快, 合金相得到很充分的溶解, 晶内偏析因而得到很大程度的减轻, 硬度值的降低非常显著, 尤其是在 14h 左右达到较好的效果。

470 均匀化试样在退火时间超过 14h 后, 会发生晶界合金相聚集的现象, 使得 470 × 24h 试样与 470 × 14h 试样相比, 在偏析进一步削弱的同时难溶化合物合金相尺寸增大, 数量减少, 导致组织在一定的尺度范围内均匀性反而下降, 因而 470 × 24h 试样 5 个测定值差异偏大, 与其平均值的相对误差平均数达到 2.7%, 远高于其他试样。表 2 中的偏差平方和更突出地显示了 470 × 14h 试样与其他试样的这种差异。

综合以上分析, 均匀化退火本质上在于通过原子的扩散来达到成分均匀, 伪共析组织和 γ 相的溶解与晶内偏析的削弱都要靠原子的扩散来实现, 而过程中起决定作用的还是受均匀化退火温度影响的原子扩散速度。而在同一温度下适度地延长退火时间, 是有助于充分扩散的。但从实验结果来看, 退火时间超过 14h 之后, 均匀化的效果不会有大的改变, 对组织和性能的改善作用不大。随着合金相的溶解与晶内偏析的消除, 维氏硬度值降低, ZK60 的组织成分均匀性提高, 在一定程度上可使塑性增强, 有利于改善材料的成形性能。

3 结论

(1) ZK60 变形镁合金均匀化退火处理可使得伪共析组织发生转变、 γ 等合金相溶解, 并使 Zn 和 Zr 等元素原子充分扩散, 达到消除晶内偏析的目的。

(2) 伪共析组织的转变、 γ 等合金相的溶解与晶内偏析的消除是同时进行, 但温度较低时, 合金相溶解不够充分, 晶内偏析消除不明显。

(3) 合金相的溶解与晶内偏析的消除使得试样维氏硬度降低, 利于改善加工成形性能。

(4) 均匀化退火中温度的影响占主导地位, 在同一温度下过度延长保温时间作用不大。

(5) 优化后的 ZK60 合金均匀化退火工艺制度为 470 × 14h。

(下转第 53 页)

有利于分子链沿着与拉伸方向平行的方向排列。

2.4 共聚酯薄膜的力学性能

薄膜的力学性能直接关系到薄膜质量的优劣。它既决定于制造薄膜的聚合物的内在化学因素（组成、结构等），也与薄膜的成型和后处理有关。所以对力学性能进行研究很有必要。所得结果见表 3。

表 3 共聚酯薄膜的力学性能
Table 3 Mechanical properties of PEN-PET film

Sample						
Third monomer / % (mol fraction)	0	DMN 10			NDA 10	DMN 20
Draw ratio	3.7	3.0	3.3	4.0	3.3	3.7
Elongation/ %	161.6	110.7	104.4	78.4	127.5	77.9
Strength/ MPa	177.5	99.3	167.5	179.9	162.6	179.5

从表 3 中可以看出，相同拉伸倍数的 PEN-PET (DMN 含量为 20% (摩尔分数)) 比 PET 断裂强度略有增大，但断裂伸长显著变小。这是由于引入的萘环有更大的共扼结构，使分子链刚性高，因此改性后的共聚酯并没有因为分子链的对称性和规整性被破坏而使强下降。但伸长却减小。同一组成的 PEN-PET 共聚酯却随拉伸倍数的增大，强度逐渐增大，伸长逐渐减小。这是因为聚合物的强度的各向异性随取向程度的增高而增大的结果。相同拉伸倍数的酯交换得到的 PEN-PET 共聚酯和酯化得到的 PEN-PET 共聚酯薄膜的强度和伸长不同，可能是因为两种工艺路线所加催化剂等添加组分的种类和量不同，两种单体的纯度可能不同，从而导致共聚物实际组成比不同，薄膜成型时的超分子结构不同而引起。

3 结论

- (1) 不同含量 SiO₂ 微粒的 PEN-PET 共聚酯 (BHEN 含量为 8% (摩尔分数)) 的样条断面，颗粒分散得比较均匀，颗粒直径都较小，无过大微粒存在，且 SiO₂ 含量增大时，也未团聚成过大的粒子。
- (2) 随着 PEN-PET 共聚酯中 2, 6-萘环单元的引入以及含量的增加，干热收缩率明显减小。
- (3) 在相同的拉伸倍数下，随着 PEN-PET 共聚酯中 2, 6-萘环单元的引入，声速模量明显增大，声速取向因子也明显增大。每一组成的共聚酯，随着拉伸倍数的增加，声速模量和声速取向因子增大。
- (4) 相同拉伸倍数的 PEN-PET 共聚酯 (DMN 含量为 20% (摩尔分数)) 比 PET 断裂强力略有增大但断裂伸长显著变小。同一组成的 PEN-PET 共聚酯随薄膜拉伸倍数的增大，断裂强度逐渐增大，断裂伸长逐渐减小。

参考文献

[1] YAMADA T. Effect of diantimony trioxide on direct esterification between terephthalic acid and ethylene glycol [J]. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 1821- 1835.

[2] RAFLER G, REINISCH G, BONATZE. Kinetics, mass transport and thoughts about the mechanism of the formation of polyethylene terephthalate by metal ion catalysis[J]. Acta Chem (Budapest), 1974, 81: 253- 267.

[3] JABARIN S A, LOFGRENE A. Thermal stability of polyethylene terephthalate [J]. Polym Eng Sci, 1984, 24: 1056- 1063.

[4] WANG C S, SUN Y M. Studies on the formation of PEN I kinetic aspects of catalyzed reaction in transesterification of dimethylnaphthalate with ethylene glycol[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32: 1295- 1304.

[5] WANG C S, SUN Y M. Studies on the formation of PEN II Polymerization of bis (hydroxyethyl) naphthalate by various metallic catalysts[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32: 1305- 1315.

[6] BUCHNER S, WISWED, ZACHMANN HG. Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly (ethylene naphthalene-2, 6-dicarboxylate) [J]. Polymer, 1989, 30: 480- 488.

收稿日期: 2004-04-22; 修订日期: 2004-06-23
作者简介: 黄关葆 (1962-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事高分子材料专业的教学与科研。已发表科研论文二十余篇, 曾获国家、北京市、纺织部科技进步奖多项, 联系地址: 北京朝阳区和平街北口, 北京服装学院 607 信箱 (100029)。

* * * * *

(上接第 35 页)

参考文献

[1] BUSSIBA A, ARTZY BEN, SHETCHMAN A, IFERGAN S, KUPIEC M. Grain refinement of AZ31 and ZK60 Mg alloys towards superplasticity studies [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 302A (1): 56- 62.

[2] ROMHANJI E, DUDUKOVSKA M. The effect of temperature on strain-rate sensitivity in high strength Al-Mg alloy sheet [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 125- 126 (9): 193- 198.

[3] 陈绪宏. 工业态 ϕ 480 ZK60 镁合金铸锭组织研究及凝固模拟 [DB/OL]. <http://lib.cqu.edu.cn/> 重庆大学博士学位论文库, 2003-05.

[4] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

[5] 余琨, 黎文献. Mg-Al-Zn 系变形镁合金轧制及热处理后的组织和性能 [J]. 金属热处理, 2002, 27 (5): 8- 11.

基金项目: 国家 863 高科技计划 (编号 2001AA 331050) 及重庆市科委重点攻关 (2002032- 7228)
收稿日期: 2003-11-05; 修订日期: 2004-05-30
作者简介: 彭建 (1969-), 男, 博士, 讲师, 主要从事轻合金材料及工艺研究, 联系地址: 重庆大学材料学院 (400044)。