

## 固溶和时效对压铸 AZ91HP 合金力学性能的影响 \*

刘 正 刘重阳 王中光

(中国科学院金属研究所材料疲劳与断裂国家重点实验室, 沈阳 110015)

王 越 韩行林

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

**摘 要** 与压铸 Mg 合金试样 AZ91HP-F 相比, 压铸后经固溶处理的 Mg 合金 AZ91HP-T4 的硬度和屈服强度降低, 延伸率、抗拉强度显著提高, 抗拉强度与屈服强度比 ( $\sigma_b/\sigma_{0.2}$ ) 由压铸态的 1.59 上升至 2.16. 固溶处理后再经时效处理的 Mg 合金 AZ91HP-T6 的延伸率稍微降低, 屈服强度和抗拉强度则显著提高, 平均硬度值由压铸态的 HB 74 上升至 HB 98. 三种状态 Mg 合金的扫描电镜、X 射线衍射和 X 射线能谱分析结果显示, AZ91HP 中的主要第二相是固溶 Zn 的  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 相, 这些相铸态时呈网状分布在  $\alpha$ -Mg 的固溶体晶界, 固溶处理后溶入基体, 时效过程中再次沿晶界析出, 并形成片层胞状组织.  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 的溶解、析出和形态转变是 Mg 合金 AZ91HP-T6 时效强化的主要原因.

**关键词** Mg 合金, 热处理, 力学性能

**中图分类号** TG146.2, TG113.25

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)08-0869-05

## INFLUENCE OF SOLUTION AND AGING ON MECHANICAL PROPERTIES OF AZ91HP DIE-CASTING ALLOY

LIU Zheng, LIU Chongyang, WANG Zhongguang

State Key Laboratory for Fatigue and Fracture of Materials, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

WANG Yue, HAN Xinglin

College of Material Science and Engineering, Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023

Correspondent: LIU Zheng, Tel: (024)25406124, Fax: (024)25413481,

E-mail: zhengyue@pub.ln.cinfo.net

Manuscript received 1999-02-12, in revised form 1999-04-30

**ABSTRACT** Comparing with the magnesium die-casting alloy AZ91HP-F, hardness and yield strength of magnesium alloy AZ91HP-T4 decrease through solution treatment after high pressure die-casting, and the elongation, tensile strength as well as tensile to yield ratio ( $\sigma_t/\sigma_{0.2}$ ) increase to 2.16 from 1.59 of as die-casting. After aging treatment, a little fall of elongation of alloy AZ91HP-T6 has happened, but its yield and tensile strength are obviously enhanced, even more the average value of hardness increases to HB 98 from HB 74 of as die-casting. By using scanning electron microscope, X-ray diffractometer and X-ray energy dispersive spectroscopy, it is shown that the main second phase in AZ91HP alloy is Zn containing  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>, which distributed along the grain boundaries as net microstructure, dissolved in substructure after solution treatment and precipitated along grain boundary again with aging, and formed the lamella shaped cells microstructure. The solution, precipitation and morphology variation of  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> can be used in explaining the rule of age-strengthening of Mg based alloy AZ91HP-T6.

**KEY WORDS** magnesium alloy, heat treatment, mechanical property

Mg 是地球上最富有的元素之一, 排名第六位, 含量大约为 2.5%, 我国的菱镁矿储量占世界的 60% 以上, 矿石品位超过 40%, Mg 的资源可谓取之不尽. 而 Mg 的密度只有

1.74 g/cm<sup>3</sup>, 以 Mg 为基的 Mg 合金比 Al 合金轻 36%, 比 Zn 合金轻 73%, 比钢轻 77%, 在目前所用工程金属中, Mg 合金堪称是最轻的金属材料, 并被汽车工业发达国家认为是 21 世纪的轻金属结构材料. 目前, 国际压铸 Mg 合金的用量 [1-8], 正以 15% 的年平均速度递增, 其中北美达到 30%, 欧洲则高达 60%.

\* 收到初稿日期: 1999-02-12, 收到修改稿日期: 1999-04-30

作者简介: 刘 正, 男, 1957 年生, 教授, 博士生

Mg 合金中, 美国牌号的 Mg-Al-Zn 系列的 AZ91

具有优良的铸造工艺性能和较高的室温抗拉强度,且价格便宜,因而应用最为广泛。但早期的牌号 AZ92A, AZ91B, AZ91C 以及我国的 ZM5 合金,由于含有比较多的 Fe, Ni, Cu 等杂质元素(见表 1),耐蚀性能比较低,曾极大地限制了它的发展。新牌号的 Mg 合金 AZ91HP(HP: high pure)及 AZ91D 与 AZ91E 等都对 Fe, Ni, Cu 等杂质元素作了进一步的限制,其耐蚀性能得到显著改善,甚至比 Al 合金 A380 还好<sup>[9]</sup>,因而被视为理想的汽车减重材料。Mg 合金室温变形比较难,但却具有较好的铸造性能,非常适合于高压铸造。据文献<sup>[10]</sup>报道,全世界工程结构件 Mg 合金需求的 98% 来自于压力铸造行业。在压铸工艺过程中,由于经历了在金属型腔内的激冷作用, Mg 合金压铸件表面晶粒较细,一般 Mg 合金往往都不再进行热处理,而是在压铸状态下直接使用。但在 Mg-Al 系合金中, AZ91HP 是含 Al 最多的合金,特别是 Al 在  $\alpha$ -Mg 中的固溶度在室温时大约只有 2%,升温至共晶温度 436 °C 时<sup>[11]</sup>则高达 12.1%,因此,压铸 AZ91HP 合金具备了时效强化潜力,其强度有可能通过固溶和时效的方法得到进一步的提高。

## 1 实验条件及方法

### 1.1 实验材料

实验用料为 AZ91HP 合金。表 1 中列出了 AZ91HP 合金的光谱分析和我国 GB964-82 规定的 ZM5 合金的化学成分<sup>[12]</sup>。所采用的试样取自用 GDK200 冷室压铸机压铸的 150 mm×100 mm×5 mm AZ91HP 合金板材,沿着金属液体充填方向纵向截取拉伸试样,其形状与尺寸如图 1 所示。

表 1 AZ91HP 和 ZM5 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of AZ91HP and ZM5 alloy

Mg alloy	(mass fraction,%)							
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Other
AZ91HP	8.97	0.714	0.265	0.0078	0.0019	0.001	0.0073	0.01
ZM5	7.5	0.2	0.15	0.25	0.1	0.01	0.08	<0.1
	-9.0	-0.8	-0.5					

### 1.2 实验方法

实验采用的主要压力铸造工艺参数: Mg 合金熔化温度为 670 °C,压铸型的温度为 220 °C;金属充型速度为 80 m/s,充型后及凝固时的静压力为  $7 \times 10^7$  Pa。实际压铸试样的密

度为 1.77 g/cm<sup>3</sup>, 低于理论值 (1.811 g/cm<sup>3</sup>), 经计算其中含有占总体积 2.26% 的缩松。

实验中采用的固溶工艺为: 将表面保护的试样缓慢加热至 415 °C, 保温 8 h, 然后在空气中冷却至室温。固溶处理后的时效工艺为: 将试样重新加热至 180 °C, 分别保温至 10, 15, 20, 24, 34, 42, 50 和 56 h, 然后在空气中冷却至室温。选取压铸、固溶和固溶-时效三种状态的试样进行硬度、静拉伸试验, 然后再对这些试样进行 X 射线衍射相分析、扫描电镜组织观察和电子探针能谱分析, 研究其性能变化的微观机制。

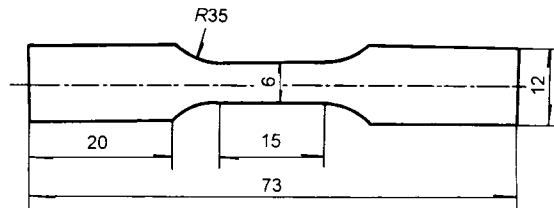


图 1 拉伸试样的形状与尺寸

Fig.1 Shape and dimensions of tensile specimen

## 2 实验结果

压铸及固溶处理后 AZ91HP 试样硬度 (HB) 随时效时间的变化如表 2 所示, 图 2 是表 2 中的平均硬度值随时效时间的变化曲线。由表 2 和图 2 可见, 固溶处理 (T4) 导致 AZ91HP 合金软化(见表 2 和图 2 中时效时间为 0 的硬度值), 但在随后的时效处理过程中硬度重新恢复, 180 °C 时, AZ91HP 合金的硬度经 24 h 达到峰值, 即为峰时效状态 (T6)。随着时效时间的进一步增加, 硬度开始重新降低, 其曲线形状完全类似于典型的时效硬化曲线。对压铸、固溶和时效状态的 AZ91HP 试样的拉伸试验结果的统计显示, AZ91HP-T6 的延伸率稍低, 但具有最高的硬度、屈服强度和抗拉强度; AZ91HP-T4 硬度和屈服强度最低, 但具有最高的延伸率和抗拉强度与屈服强度的比值; AZ91HP-F 的抗拉强度最低, 其它值则介于固溶和时效两者之间。塑性变形开始后, 三种状态试样的应力-应变曲线持续上扬, 直至断裂, 试样始终处于应变硬化阶段。图 3 是每种状态三个试样测试得到的 AZ91HP 合金的屈服强度  $\sigma_b$ 、抗拉强度  $\sigma_{0.2}$  和延伸率  $\delta_{10}$  的平均值。

表 2 各种工艺条件下 AZ91HP 合金试样的硬度值 (HB)

Table 2 Hardness (HB) of AZ91HP specimens in various states

Testing No.	Casting State(F)	Aging time, h								
		0(T4)	10	15	20	24	34	42	50	56
1	72	64.9	76.3	83	79.6	100	79.6	81.3	76.3	73.2
2	76	68.8	76.3	86.8	84.9	96	79.6	81.3	79.6	73.2
3	74	68.3	76.3	95	84.9	98.3	79.6	81.3	79.6	74.7
Average	74	68.3	76.3	88.3	83.1	98.1	79.6	81.3	78.5	73.7

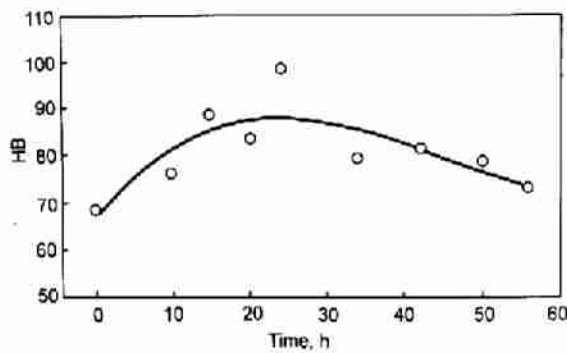


图 2 试样硬度随时效时间的变化

Fig.2 Variation of hardness of specimen with aging time

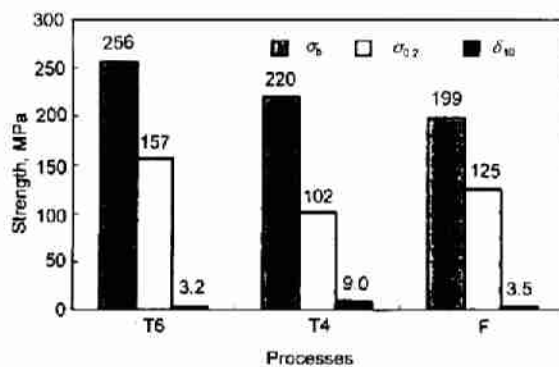


图 3 各种工艺状态试样的静态力学性能

Fig.3 Static mechanical properties of specimen in the states of various processes

图 4 是采用 Rikaku D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ , 石墨单色器) 得到的 AZ91HP-T4 和 AZ91HP-T6 的衍射谱。AZ91HP 合金的基体是密排六方  $\alpha$ -Mg 固溶体, 合金中的主要强化相是 A12 结构的金属间化合物  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  [12]。

由图 4 可见, 固溶处理后合金几乎处于  $\alpha$ -Mg 固溶体的单相状态, 峰时效后  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相重新析出。对铸态和过时效态 AZ91HP 合金衍射谱的观察显示, 二者与 AZ91HP-T6 的衍射谱相同, 这表明原铸态中的网状  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相经固溶处理后溶入  $\alpha$  基体, 至峰时效时又全部重新析出, 并且随着时效时间的延长, 其数量不再发生变化, 而且其形态的改变将有可能成为导致图 2 所示硬度降低的主要原因。

用 S-360 型扫描电子显微镜对各种工艺状态下 Mg 合金试样的显微组织进行了详细的观察。AZ91HP 合金铸态显微组织主要是由基体  $\alpha$ -Mg 的固溶体、晶界上的网状  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相、距试样表面三分之一处沿纵向排列的显微疏松以及微量的白色小球状含 Mn 相所组成。其中, 晶界上网状  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  在高倍显微镜下的形态如图 5 所示, 沿试样纵向排列的显微疏松的形态如图 6 所示。经  $420^\circ\text{C}$ ,

8 h 固溶处理后, 晶内白色小球状含 Mn 相未发生溶解, 由密度测量显示的显微疏松稍有变化, 但最明显的是晶界上的  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相几乎全部消失。固溶处理后在  $180^\circ\text{C}$  的人工时效过程中, 这些  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相又重新在晶界析出, 但开始是以短棒状沿晶界分布, 随后则向片层状转变, 且宽度向两侧不断增加 (见图 7)。在高倍显微镜下, 峰时效试样晶界上的  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  由短棒状和胞状两种形态组成, 如图 8 所示。胞状  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  的形状特征有些象原来铸态

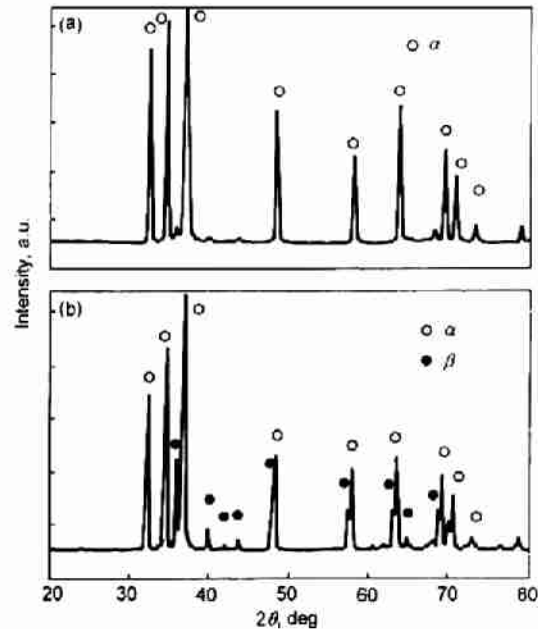
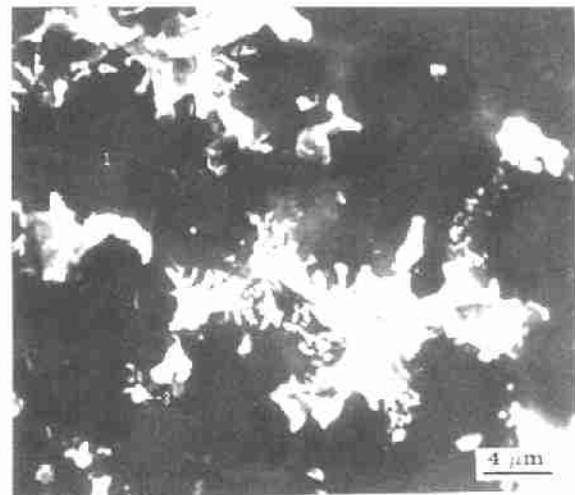


图 4 T4 和 T6 处理后 Mg 合金 X 射线衍射谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of AZ91HP treated with T4 (solution treatment) (a) and T6 (peak aging) (b)

图 5 压铸状态晶界上的  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相形态Fig.5 The morphology of  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  on the grain boundary in the as-die casting

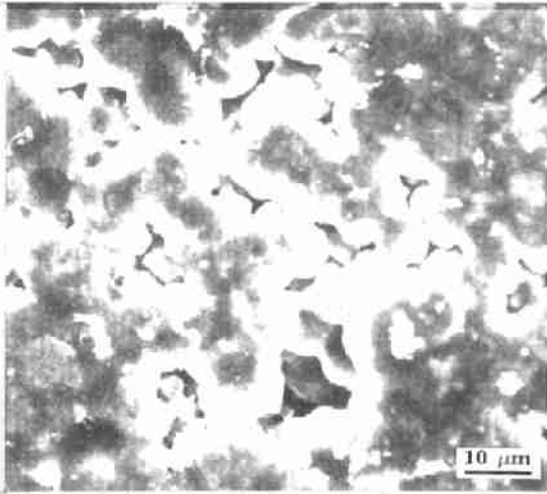


图 6 压铸组织中的显微疏松形态

Fig.6 The morphology of porosities in die-casting microstructure

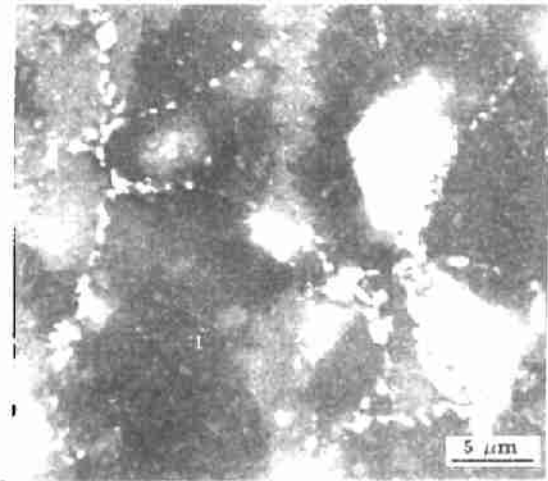


图 8 峰时效状态晶界上 β 相形态

Fig.8 The morphology of  $\beta$ - $Al_{12}Mg_{17}$  on the grain boundary in the state of peak aging

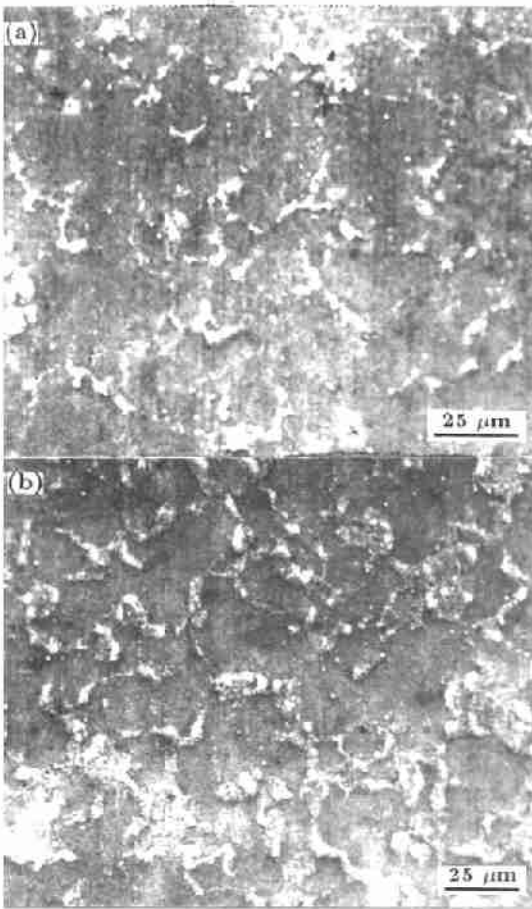


图 7 固溶 - 时效 10 h 和 42 h 后的显微组织

Fig.7 The microstructures of solution-aging for 10 h (a) and 42 h (b)

的  $\beta$ - $Al_{12}Mg_{17}$ , 胞中片状的  $\beta$ - $Al_{12}Mg_{17}$  相由晶界向晶内呈现放射性的花样, 如图 9 所示.

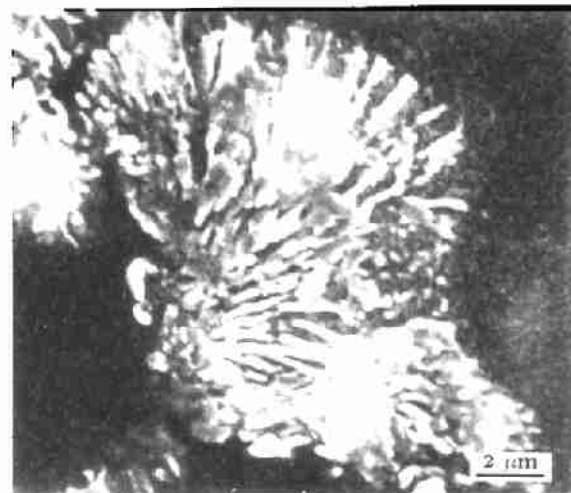


图 9 峰时效状态晶界高倍胞状 β 相组织

Fig.9 The cell microstructure on the grain boundary in high magnification

表 3 给出了对应于图 5,6 中铸态和峰时效状态 Mg 合金基体、晶界 β 相、晶内白色球状相和疏松内表面处的 ISIS300 X 射线能量散射谱仪的分析结果. 由表 3 可见, 晶界上  $\beta$ - $Al_{12}Mg_{17}$  相中含有比基体更多的 Zn 原子; 晶内球状相为含有 Al 和 Mn 的化合物; 在晶内疏松的内表面处则存在着 Al 原子的偏聚.

### 3 结果分析

图 2 和 3 的实验结果表明, 固溶和时效处理也可以改善压铸态 AZ91HP 合金的静态力学性能. 虽然 AZ91HP 硬度随时效时间的变化类似于典型的时效硬化曲线, 但其强化的机理却不象著名的 Al-Cu 合金那样复杂, 扫描电镜显微

表 3 相成分的 X 射线能量散射分析结果  
Table 3 X-ray energy dispersion analyzing results of the phase composition

Element	(mass fraction, %)								
	F				T6				T4
	$\alpha$	$\beta$	Glob. phase	Porosity *	$\alpha$	$\beta$	Glob. phase	Porosity *	$\alpha$
Mg	91.01	70.31	53.91	87.17	90.36	85.30	43.34	87.37	90.17
Al	8.42	26.60	27.13	11.61	8.64	12.72	32.18	11.29	8.53
Mn	0.12	0.06	18.32	0.06	0.09	0.17	23.69	0.21	0.18
Zn	0.45	3.03	0.64	1.16	0.91	1.81	0.30	1.13	1.12

\* The inner surface of porosity.

组织观察和 X 射线衍射相分析结果显示, AZ91HP 合金固溶处理得到的过饱和  $\alpha$  固溶体在时效过程中既没有发现 GP 区, 也没有观察到过渡中间相的存在, 与文献 [13] 的结果相似, 平衡相  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 直接在晶界析出。

导致 Mg 合金 AZ91HP 力学性能随固溶和时效处理发生变化的原因被认为主要是  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 的溶解、析出和形态转变。铸态中的  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 相经固溶处理后溶解入基体。过饱和  $\alpha$  固溶体由于失去了晶界上  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 对位错运动的阻碍作用, 屈服强度比铸态低, 但脆性  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 的溶解致使延伸率增加, 直至断裂的形变硬化导致抗拉强度也随着延伸率的增加而提高, 材料的抗拉强度与屈服强度比由压铸态的 1.59 上升至 2.16。时效过程中  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 再次析出, 先是呈短棒状, 并随时效时间的延长数量不断增加, 形态也逐渐由短棒状向胞状组织转变, 伴随着  $\beta$  相析出量的增加, 其强度与硬度也随之增加, 至峰时效时 (显微组织为短棒和胞状的混合形态) 达到最大值。随时效时间的继续延长,  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 的析出量达到饱和, 短棒状  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 逐渐被胞状组织代替, 犹如铸态时的  $\alpha$  与  $\beta$  的共晶体, AZ91HP 的硬度与强度开始逐渐降低。

#### 4 结论

(1) 固溶及固溶 - 时效工艺均是改善和提高压铸 AZ91HP 合金性能的有效方法。与压铸态的 AZ91HP-F 相比, 拉伸试验结果表明, 虽然固溶状态的 AZ91HP-T4 硬度和屈服强度较低, 但却具有高的延伸率和抗拉强度, 而且抗拉强度与屈服强度比高达 2.16; 虽然经固溶 - 时效处理, AZ91HP-T6 的延伸率稍微降低, 但硬度、屈服强度和抗拉强度得到显著提高。

(2) 固溶 Zn 的  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 相的溶解及其析出的量和形态转变是导致 AZ91HP 合金固溶及固溶 - 时效强化的主要因素。固溶时压铸状态的  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 相几乎全部

溶入  $\alpha$  固溶体中, 人工时效时这些相将在晶界重新析出, 开始时以短棒状沿晶界分布, 随后数量不断增加, 形态则向胞状转变。伴随着  $\beta$  相的析出和形态变化, 硬度 - 时效时间曲线呈现出典型的时效硬化峰。

#### 参考文献

- [1] Winandy C D. In: Smith S D, Winandy C D eds, *Automotive Sourcing Special Report*, London: Automotive Sourcing UK Ltd, 1998: 8
- [2] Qiu Q Y, Sun B D, Zhou Y H. *Foundry*, 1998; (1): 46 (邱庆荣, 孙宝德, 周尧和. 铸造, 1998; (1): 46)
- [3] Busk R S. *Magnesium Products Design*. USA: The International Magnesium Association, 1987: 373
- [4] Willekens Jo M A. In: European Magnesium Corporation ed, *6. Magnesium Abnehmerseminar*, Aalen: European Magnesium Corporation, 1998: 13
- [5] Hydro Magnesium. *Hydro Magnesium 24542*, 1998
- [6] Caton P D, Hobby R T. In: European Magnesium Corporation ed, *6. Magnesium Abnehmerseminar*, Aalen: European Magnesium Corporation, 1998: 14
- [7] Zhao Z Y. *Spec Cast Nonferrous Alloy*, 1990; (6): 37 (赵志远. 特种铸造及有色合金, 1990; (6): 37)
- [8] Wang Z Q. *Foundry*, 1997; (8): 48 (汪之清. 铸造, 1997; (8): 48)
- [9] Hydro Magnesium. *Grafisk Senter HPI 21042*, 1997
- [10] Cole G, Michigan D. In: Smith S D, Winandy C D eds. *Automotive Sourcing Special Report*, London: Automotive Sourcing UK Ltd, 1998: 18
- [11] Radtkes S, Werkstoffe(Chap 21) Gerday: Georg Westermann Verlag, 1967: 7
- [12] Beijing Aviation Material Institute. *Manual of Material Data for Aviation Engine Design*. Beijing, Industry ministry of Aviation and Space Flight, The 606 Institute, 1990: 1066 (北京航空材料研究所. 航空发动机设计用材料数据手册. 北京航空航天大学工业部六零六研究所, 1990: 1066)
- [13] Clark J B. *Acta Metall*, 1968; (16): 141