文章编号：1007 - 4252(2020)02 - 0002 - 137

均匀化退火对 ZM21 镁合金组织的影响

樊世波[1*]，彭建[2]，王彤[1]，刘青春[1]
(1.山西八达镁业有限公司，山西，运城 043800；2.重庆大学，重庆，重庆 401123；)

摘要：采用光学显微镜、扫描电镜、能谱分析等方法，研究了均匀化退火对 ZM21 镁合金组织的影响。结果表明：ZM21 合金铸态组织中存在偏析，Zn 等溶质元素富集到晶界处；ZM21 镁合金中的化合物随着退火温度的提高而减少，693K 保温 10 h 为 ZM21 较优的均匀化退火工艺；均匀化处理后，ZM21 镁合金中含有 MgZn 相、MnZn3 相和 Mn 单质相，其中 Mn 单质相是由过饱和 α-Mg 固溶体析出的，MnZn3 相是由 Zn 和 Mn 原子通过高温长时间扩散结合生成的。

关键词：ZM21 镁合金，均匀化，显微组织
中图分类号：TG146.2　　**文献标志码：**A

Effect of homogenizing annealing on microstructure of ZM21 magnesium alloy

FAN Shibo[1*]，PENG Jian[2]，WANG Tong[1]，LIU Qingchun[1]
(1.Shanxi BaDA Magnesium Co.，Ltd，Shanxi 043800，China；2. College of Materials Sci. and Eng.，Chongqing University，Chongqing 401123，China.)

Abstract: The effect of homogenization annealing on the microstructure of ZM21 magnesium alloy is investigated by means of optical microscope，SEM and EDS. The results indicate that there is segregation in the as-cast ZM21 alloy，and the solute elements such as Zn are concentrated at the grain boundary；the compounds in ZM21 magnesium alloy are decreased with the increase of annealing temperature，the better homogenization annealing process for ZM21 is at 693K for 10h. After the homogenization treatment，there are MgZn phase，$MnZn_3$ phase and Mn single phase in ZM21 magnesium alloy，in which Mn single phase is precipitated from supersaturated α - Mg solid solution，$MnZn_3$ phase is formed by the combination of Zn and Mn atoms through diffusion at a high temperature for long time.

Key words: ZM21 magnesium alloy，homogenizing，microstructure

0　引言

铸态镁合金内部存在微观偏析，导致化学成分和组织不均匀，降低了铸坯的热塑性，恶化了材料的加工性能。为消除铸锭在凝固过程中产生的枝晶偏

收稿日期：2020-03-29；　修订日期：2020-05-09
基金项目：国家重点研发计划(No. 2016YFB0400901)。
作者简介：樊世波(1984-)，男，硕士，工程师，从事镁合金的研发与应用工作(Email：249372440@qq.com)。

析及区域偏析，改善铸锭化学成分和组织的不均匀性，提高其成形性能，有必要对铸坯进行均匀化退火处理。

均匀化热处理是在较高温度下使第二相溶解和扩散以消除低熔点共晶组织，改善枝晶偏析程度，降低合金的变形抗力，提高合金的塑性变形能力。

Mg-Zn-Mn 系变形镁合金，具有密度低，较高的比强度和比刚度，耐蚀性好，价格低廉等优点，备受关注[1-7]。

ZM21 镁合金主要的合金元素是锌和锰，合金化的程度较低，具有较高的耐腐蚀性和热成形性，能够以很快的速度变形，可以加工成各种复杂形状的零件。ZM 21 逐渐成为近年来研究的热点之一[8-14]。本文以 ZM21 镁合金半连续铸棒为实验材料，研究了均匀化热处理对 ZM21 镁合金显微组织的影响。

1 实验材料与方法

采用纯 Mg、纯 Zn、Mg-3.9Mn 中间合金和 Mg-20Ce 中间合金为合金原料。实验合金的熔炼在 60KW 低碳钢坩埚电阻炉中进行，熔炼过程中，用 2# 熔剂作为覆盖剂进行灭火，5#熔剂作为精炼剂进行精炼；水冷半连续铸造成 Φ92mm 的铸棒，浇铸时通 CO2 和 SF6 的混合气进行保护。采用激光光谱仪对铸造的合金铸棒进行成分检测，实验合金的实际成分为 Mg-1.8Zn-0.95Mn。

选择 603K，633K，663K，693K 作为 ZM21 镁合金铸棒的均匀化退火温度，退火时间为 10 h，空冷，合金均匀化处理在带有风循环的 12KW 箱式电阻炉中进行。试样从半连续圆铸棒的 1/2 半径处选取，金相试样分别用体积分数 5%和 10%的硝酸酒精腐蚀后，用于观察枝晶间化合物和宏观低倍组织，并在 MDS 金相显微镜上用数码相机拍摄照片；SEM 及 EDS 在 TESCAN VEGA Ⅱ可变真空扫描电子显微镜上进行。

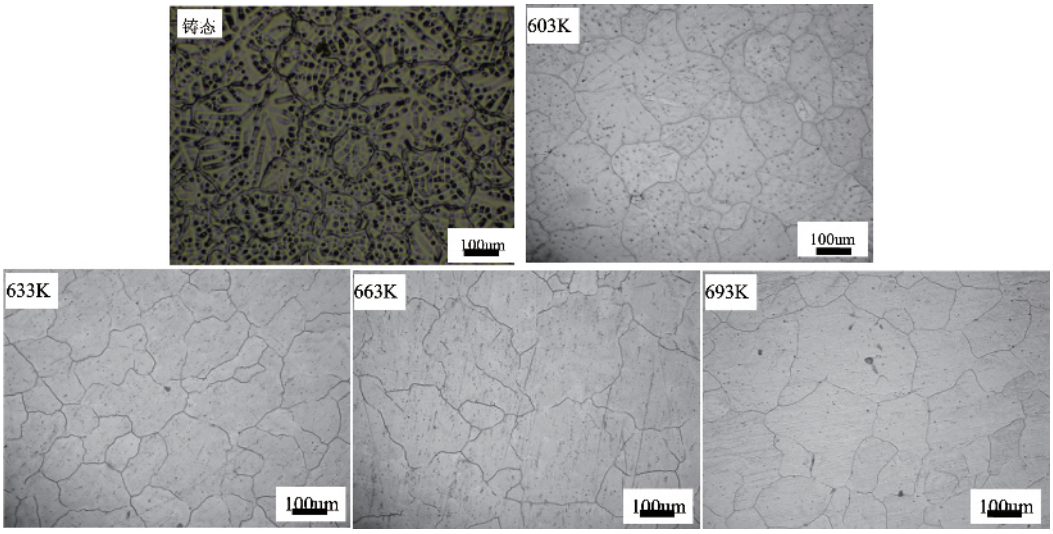

图 1 ZM21 合金不同温度均匀化退火金相

Fig. 1 Microstructure of ZM21 alloy with different homogenization temperature

2 实验结果

图 1 为 ZM21 镁合金不同温度下 10h 的均匀退火的显微组织。从中可以看到：铸态 ZM21 镁合金枝晶形态明显，有大量的点状第二相弥散分布在基体和晶界上，这主要是由于半连续铸棒凝固冷却速度快，造成了非平衡结晶，形成了偏聚于晶界及枝晶臂间的化合物相。随退火温度的增加，ZM21 镁合金中点状第二相逐渐减少，枝晶形态逐渐减弱直至消失。在 603K 和 633K 条件下，隐约还可见到没有被完全显示出的枝晶和点状第二相，说明在这个温度区间，第二相回溶不完全；而在 663K 和 693K 条

件下，枝晶消失，点状第二相进一步消减，晶界明显。这主要是因为: 根据菲克第一定律[15] $J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$，其中 $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$，单位时间内扩散通过单位面积的原子数量受此位置的浓度梯度和温度影响，当浓度梯度为定值时，扩散速率主要受温度影响，温度越高，扩散系数就越大，单位时间的扩散流量增加。所以在相同的时间条件下，温度越高，扩散流量越大，均匀化效果越好，因此随着温度的增高，ZM21 镁合金的均匀化效果越好。比较四个温度下的均匀化退火，可以发现在 693K 下，ZM21 镁合金的均匀化做的比较彻底。

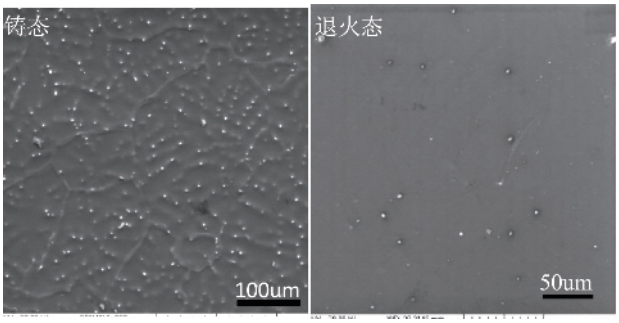

图 2　铸态和退火态合金形貌照片

Fig. 2 microstructure of As-cast and Annealed alloy

ZM21 镁合金铸态和均匀化退火态的扫描形貌照片如图 2 所示，铸态 ZM21 镁合金黑色的基体上分布着较粗大的亮色点状颗粒物，枝晶形态明显，这主要是因为在凝固过程中，合金非平衡结晶形成偏聚于晶界及枝晶臂间的化合物造成的。与铸态相比，均匀化退火后，ZM21 合金基体的枝晶形态消除，合金中的点状第二相比铸态合金中的第二相明显变小和减少，表明合金中枝晶偏析得到了消除，第二相发生了溶解。

表 1　ZM21 合金中各检测点的能谱分析结果(原子分数)

Tab.1 EDS results of ZM21 alloy(at/%)

位置	Mg	Mn	Zn	Si
A	99.14	0.40	0.46	
B	98.68	0.48	0.84	
C	94.93		5.07	
D	94.04	1.07	4.36	0.53

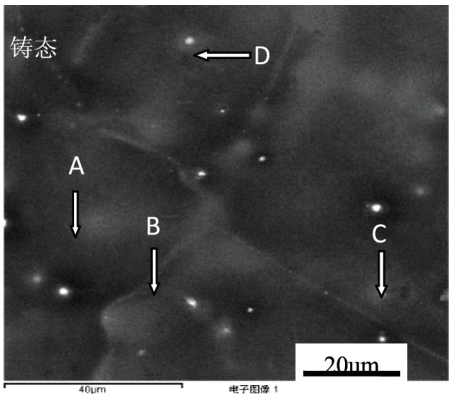

图 3　铸态 ZM21 合金能谱分析

Fig.3 EDS results of ZM21 alloy as-cast

铸态 ZM21 镁合金不同位置(基体、晶界处、第二相)的能谱分析结果如图 3 所示，各检测点元素的原子百分比列于表 1。EDS 分析结果表明: 铸态 ZM21 合金中，位于基体上的 A 点处 Mn 的原子百分比为 0.40%，而晶界处 B 点的 Mn 原子百分比为 0.48%; 基体上的 A 点处 Zn 元素的原子百分比分别为 0.46%，晶界处 Zn 元素的原子百分比分别为 0.84%，为基体的 1.8 倍。根据平衡凝固原理，当平衡分配系数 k0<1，随着凝固的进行，结晶的固相成分沿固相线逐渐增加，液相成分沿液相线逐渐增加。ZM21 镁合金在凝固过程中虽为非平衡凝固，但亦遵循结晶的固相成分沿固相线逐渐增加，液相成分沿液相线逐渐增加的规律，所以 ZM21 镁合金中后结晶部位比先结晶部位的溶质元素含量高，即溶质元素 Zn 在枝晶间的含量比基体中的含量高，铸态 ZM21 镁合金中存在严重的成分偏析。第二相 C 点处，仅含有 Mg 和 Zn 两种元素，且 Zn 的原子百分比高达 5.07%，推测 C 点为 Mg-Zn 相。第二相 D 点处的 Mn 元素原子比例较高，伴随 Mn 元素出现的还有 Si 元素和高原子百分比的 Zn 元素。ZM21 镁合金在 620K 时合金由 $Mg+\alpha(Mn)+Mg_{51}Zn_{20}$ 组成[16]，O. Sivakesavam 认为低温时形成 $Mn+MnZn_3$ 相[17]。但汪琴等[18]的研究结果表明: 合金中的杂质元素 Si 与 Mn 形成密度较大的含 Si、Mn 化合物，化合物在静置过程中沉降到合金底部，Mn 的添加可以有效地除去镁合金中的杂质元素 Si 和 Fe。彭建等[19]则认为铸态 ZM21 的物相主要为基体 α-Mg、MgZn 相和 $MgZn_2$ 相。笔者认为由于温度低、时间短，Zn 和 Mn 原子没有足够的时间和能量扩散并结合生成 $MnZn_3$

相。Mn、Zn 和 Si 元素的电负性分别为: 1.55、1.65 和 1.90,相对于 Mn 和 Zn 的电负性差,Mn 和 Si 的电负性差更大,Mn 和 Si 更容易形成化合物,所以结合汪琴和彭建的研究,合理推测 D 点处的第二相可能为 Mn-Si 化合物和 Mg-Zn 相(可能为 MgZn 相和 $MgZn_2$相) 。

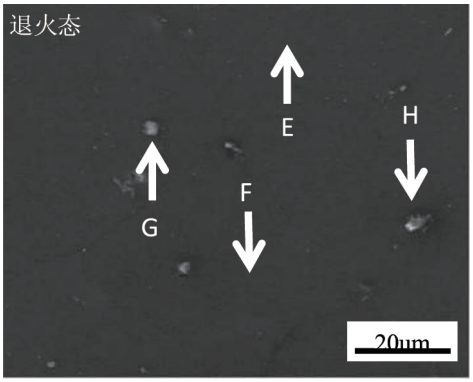

图 4 退火态 ZM21 合金能谱分析

Fig.4 EDS results of annealedZM21 alloy

表 2 退火态 ZM21 合金的能谱分析结果(原子分数)

Tab.2 EDS results of annealed ZM21 alloy(at/%)

位置	Mg	Mn	Zn
E	98.68	0.37	0.95
F	98.68	0.41	0.91
G	98.86		1.14
H	93.99	2.45	3.56

均匀化退火后,ZM21 镁合金枝晶偏析基本消除,只有少许的第二相分布在基体里。ZM21 镁合金退火后的能谱分析结果见图 4,各检测点元素的原子百分比见表 2。E、F 为基体上随机选取的两个点,E 和 F 处 Zn 元素的原子百分比为 0.95%和 0.91%,接近 1∶1,说明基体上基本消除了成分偏析,均匀化效果良好。浅灰色的 G 点处含有 Zn 和 Mg 两种元素,结合 Mg-Zn 二元相图判断为 MgZn 相。H 点呈现亮白色和浅灰色两种颜色,推测含有两种相。上文提到 ZM21 镁合金在 620K 时合金由 Mg+α(Mn) +$Mg_{51}Zn_{20}$组成,低温时形成 Mn+$MnZn_3$相。笔者认为 ZM21 镁合金在 693K 温度下保温 10h,Zn 和 Mn 原子有足够的能量和时间进行扩散,进而生成 $MnZn_3$相,H 点处,Mn/Zn = 2.45/3.56 = 2.06/3 = 1.06 +1/3,故而 H 点处除了含有 $MnZn_3$相外还含有 Mn 相。

3 分析讨论

ZM21 镁合金在非平衡凝固过程中,首先发生匀晶反应,从合金液中析出 α-Mg 固溶体,由于 Zn 在 ZM21 合金熔体中的分配系数 k0<1,造成在固相中,随着结晶的进行,α-Mg 固溶体中 Zn 的含量不断增加,导致固溶体中 Zn 产生成分偏析; 在液相中,Zn 原子被排挤到固-液界面前沿的液相中并不断富集,使得界面附近 Zn 的浓度增加,造成成分过冷,减小了实际过冷度,抑制了晶粒的生长,一定程度上细化了 ZM21 镁合金。当富集的 Zn 的含量达到一定量时便与 Mg 结合生成低熔点的 Mg_7Zn_3相,Mg_7Zn_3相为非稳定相,低温时分解为 MgZn 相。大部分 Mn 元素在凝固过程中,会固溶到 Mg 基体里形成过饱和固溶体,少部分 Mn 与杂质元素形成高密度的化合物,这些化合物在静置过程中会沉降到坩埚底部,从而除去杂质元素,Mn 元素在 ZM21 镁合金中具有除杂的作用。

镁合金中合金元素的扩散速率主要受温度影响,温度越高,扩散系数就越大,单位时间的扩散流量增加。所以在相同的时间条件下,温度越高,扩散流量越大,均匀化效果越好,因此随着温度的增高,ZM21 镁合金的均匀化效果越好。比较四个温度下的均匀化退火,可以发现在 693K 下,ZM21 镁合金的均匀化做的比较彻底。

ZM21 镁合金经过 693K,保温 10h 的均匀化退火处理后,MgZn 相回溶到基体中,Zn 原子通过扩散不断均匀化,从而消除了枝晶偏析。在 693K 时,Mn 在 Mg 中的固溶度为 0.3%左右,多余的 Mn 元素以 Mn 单质的形式从固溶体中析出。由于均匀化退火温度高,时间长,所以 Zn 和 Mn 原子有足够的能量和时间,通过扩散结合生成 $MnZn_3$相。

4 结论

1) ZM21 合金铸态组织中存在偏析,Zn 等溶质元素富集到晶界处。

2) ZM21 镁合金中的化合物随着退火温度的提高而减少,693K 保温 10 h 为 ZM21 较优的均匀化退火工艺。

3) 均匀化处理后,ZM21 镁合金中含有 MgZn

相、MnZn3 相和 Mn 单质相，其中 Mn 单质相是由过饱和 α-Mg 固溶体析出的，$MnZn_3$ 相是由 Zn 和 Mn 原子通过高温长时间扩散结合生成的。

参考文献:

[1] 彭　建，樊世波，张丁非，等. 均匀化退火工艺对 ZM21 镁合金热变形行为的影响 [J]. 金属热处理，2009，34(06)：72-76.

[2] 李　浩，宋言红，唐　馨. 变温等通道角挤压对 Mg-Zn-Mn 合金组织与性能的影响 [J]. 热加工工艺，2017，46(23)：69-72.

[3] 周波，李峻峰，周世杰. 均匀退火对 Mg-2Zn-0.4Ca-0.2Mn 镁合金组织和耐腐蚀性的影响 [J]. 热加工工艺，2017，46(22)：228-231+234.

[4] 张丁非，方　霖，段红玲，戴庆伟. Mg-6wt% Zn-1wt% Mn 镁合金均匀化处理研究 [J]. 材料热处理技术，2011，40(02)：148-152.

[5] 赖　林，张　奎，李兴刚，等. Zn 含量对 Mg-Mn-Zn 合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 稀有金属，2016，40(06)：552-558.

[6] 陈　潮，严红革，陈吉华，等. Mg-5Zn-1Mn 合金高应变速率热压缩过程中的组织演变和流变行为 [J]. 中国有色金属学报，2016，26(08)：1597-1606.

[7] 陈蓉，胥钧耀，张丁非，余大亮，冯靖凯. Y 含量对 ZM21 镁合金组织和力学性能的影响(英文) [J]. 稀有金属材料与工程，2019，48(07)：2084-2090.

[8] Hossein Fallahi，Mohammad Tabarroki，Chris Davies. Evolution of anelastic behaviour and twinning in cyclic loading of extruded magnesium alloy ZM21 [J]. Materials Science & Engineering A，2019.

[9] Ajinkya Shirurkar，Arshad Tamboli，Priyanka N. Jagtap，Sreekant Dondapati，J.D. Davidson. Mechanical Behavior of ZM21 Magnesium Alloy Locking Plates – An Experimental and Finite Element Study [J]. Materials Today: Proceedings，2017，4(6).

[10] Jiang Yang，Jian Peng，Min Li，Eric A. Nyberg，Fu-Sheng Pan. Effects of Ca Addition on the Mechanical Properties and Corrosion Behavior of ZM21 Wrought Alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters)，2017，30(01)：53-65.

[11] Quan Li. Effects of Ce on Extrusion Alloy Phase and Mechanical Properties of ZM21 Magnesium Alloy [A]. International Informatization and Engineering Associations、Atlantis Press. Proceedings of 2015 4th International Conference on Mechatronics，Materials，Chemistry and Computer Engineering (ICMMCCE 2015) [C]. International Informatization and Engineering Associations、Atlantis Press: 计算机科学与电子技术国际学会(Computer Science and Electronic Technology International Society)，2015: 4.

[12] 郭诗惠，赵亚忠，潘复生. 稀土钕对挤压态 ZM21 镁合金组织性能的影响 [J]. 热加工工艺，2012，41(16)：6-9.

[13] 童小山，彭建，石大伟，潘复生，彭毅. ZM21 及 ZM61 合金的热变形行为与动态再结晶临界条件的表征 [J]. 中国有色金属学报，2013，23(08)：2069-2076.

[14] 彭建，安笑琴，石大伟. 稀土元素 Ce 对 ZM21 镁合金组织和力学性能的影响 [J]. 热加工工艺，2014，43(11)：16-19.

[15] 李清斌，王晓春. 合金中的扩散性相变与合金热力学 [M]，沈阳: 辽宁科学技术出版社，1984.

[16] 刘楚明，朱秀容，周海涛. 镁合金相图集 [M]，长沙: 中南大学出版社，2006.

[17] O. Sivakesavam，Y.V.R.K. Prasad. Hot deformation behaviour of as-cast Mg – 2Zn – 1Mn alloy in compression: a study with processing map [J]. Materials Science & Engineering A，2003，362(1)：118-124.

[18] 汪琴，汤爱涛，徐婷熠，等. Mn 对镁合金中杂质元素 Si 分布的影响 [J]. 中国科技文献，2016，11(04)：404-408+417.

[19] 彭建，樊世波，余欢，潘复生. Ce 对 Mg-2Zn-Mn 合金组织和变形性能的影响 [J]. 材料工程，2010(8)：67-71