

等温热处理对 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金组织的影响

黄晓锋^{1,2} 杨凡¹ 尚文涛¹ 张展裕¹ 张胜¹

(1.兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室;

2.兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室)

摘要 设计了 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, 质量分数, %) 镁合金, 利用 OM、XRD 以及 SEM 等观察了不同 Nd 添加量时合金的铸态组织以及经过等温热处理后的半固态非枝晶组织演变, 探索了 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金的最佳等温热处理工艺。结果表明, Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金的铸态组织主要由 α -Mg、Mg₄Zn₇、NdCu₂ 和 CuMgZn 相组成, 加入 0.3% 的 Nd 对晶粒具有最好的细化效果, 共晶组织分布更加弥散; Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 下保温 30 min 后可获得最理想的半固态非枝晶组织, 其固相率、固相颗粒的形状因子和平均晶粒尺寸分别为 57.59%、1.38 和 44.56 μ m。非枝晶组织的演变由 4 个阶段构成, 分别为初始的粗化阶段、组织分离、球化以及最后的粗化。

关键词 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金; 等温热处理; 半固态; 演变过程

中图分类号 TG146.22; TG166.4

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.2022.06.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Isothermal Heat Treatment on Microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd Alloy

Huang Xiaofeng^{1,2}, Yang Fan¹, Shang Wentao¹, Zhang Zhanyu¹, Zhang Sheng¹

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology; 2.Key Laboratory of Nonferrous Metal Alloys and

Processing, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology)

Abstract: Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, %) magnesium alloys were designed. The as-cast microstructure of the alloys with different Nd contents and the evolution of semi-solid non-dendritic microstructure after isothermal heat treatment were observed by OM, XRD and SEM. The isothermal heat treatment process of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy was investigated and the evolution of semi-solid non-dendritic microstructure was analyzed. The results show that the as-cast microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd alloy is mainly composed of α -Mg, Mg₄Zn₇, NdCu₂ and CuMgZn phases. The desirable addition of Nd is 0.3%, where the satisfied grain refinement effect can be obtained, and the eutectic microstructure is more dispersed. The optimal semi-solid non-dendritic microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy can be obtained after holding at 595 °C for 30 min. The solid fraction, shape factor and average particle size reach 57.59%, 1.38 and 44.56 μ m, respectively. The evolution of non-dendritic microstructure consists of the initial coarsening, structure separation, spheroidization, and final coarsening.

Key Words: Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd Alloy, Isothermal Heat Treatment, Semi-solid, Evolution Mechanism

镁及镁合金具有较低的密度、较高的比强度和比刚度, 以及优良的导热性和机械加工性能, 是重要的轻质结构材料^[1,2]。除此之外, 镁合金还具有减震性和尺寸稳定性好以及可回收等特点。镁及镁合金在空气中易氧化, 尤其在高温环境中会剧烈燃烧, 一般的成形方法

难以克服这个问题, 而采用半固态成形, 液相占比小又能进行低温作业, 氧化和燃烧的风险明显降低^[3]。另外, 半固态成形过程中, 金属浆料以层流状态充型, 可大幅降低氧化和夹杂的出现几率^[4], 使铸件组织更加致密。半固态成形方式主要包括触变成形和流变成

收稿日期: 2021-10-22; **修改稿收到日期:** 2021-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51464032)

第一作者简介: 黄晓锋, 男, 1971 年出生, 副教授, 兰州(730050), E-mail: huangxf_lut@163.com

引用格式: 黄晓锋, 杨凡, 尚文涛, 等. 等温热处理对 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(6): 705-712.

HUANG X F, YANG F, SHANG W T, et al. Effects of isothermal heat treatment on microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6): 705-712.

形^[5,6]。目前,触变成形由于可控性较强、易实现自动化、便于大批量生产等特点得到广泛应用^[7]。本课题将 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金直接加热到其固-液两相区保温一段时间后,进行水淬获得半固态非枝晶组织,该方法(等温热处理法)工艺简单高效。等温热处理法最早应用于 ZA12、ZA27 等合金,现在已经广泛应用于镁合金、Al-Si 合金以及 SiC_p/ZA27 金属基复合材料的半固态成形中^[8]。近年来,国内外学者通过等温热处理法研究并发现了 ZA27、Mg-Al-Si 系等合金的半固态组织演化机理^[9]。

ZC 系镁合金高温稳定性良好,室温力学性能与 AZ91 合金相近^[10],因此得到广泛的应用。HAJO D 等^[11]研究表明,Mn 和 Nd 不仅能够提高合金的高温抗蠕变性能,还可以细化晶粒尺寸。张坤敏等^[12]研究了 Mn 对 Mg-4Zn 变形镁合金组织与性能的影响,发现随着 Mn 含量增加,Mg-Zn 合金再结晶组织不断细化;胡少峰等^[13]的研究表明,Nd 使 Mg-6Zn-3Cu 镁合金晶粒细化,强度提高。本课题设计了 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金,研究了该合金的半固态非枝晶组织演变规律并分析了其机理,以期获得一种适合于半固态成形的新型镁合金,并为其应用提供参考。

1 试验材料与方法

采用质量分数均大于 99.9% 的 Mg、Zn、Cu 锭以及 Mg-5Mn、Mg-30Nd 中间合金,在 SG2-7.5KW 井式电阻炉中进行合金熔炼,制备 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd ($x=0,0.1,0.3,0.5$,质量分数,%) 镁合金。加入 RJ-2 覆盖剂并通入氩气进行保护。当熔体温度达到 680 ℃ 时,加入预热好的 Zn、Cu 锭和 Mg-30Nd,于 700 ℃ 时加入 Mg-5Mn。在 750 ℃ 保温 30 min,降温至 730 ℃ 进行精炼,710 ℃ 进行浇注。将浇注好的棒材制备成 $\phi 18$ mm $\times$ 15 mm 的试样,利用 LSM800 激光共聚焦显微镜和 JSM-6700F 扫描电镜(SEM)观察合金铸态及半固态显微组织,利用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪和能谱仪(EDS)分析物相组成和试样特征区域的化学成分。

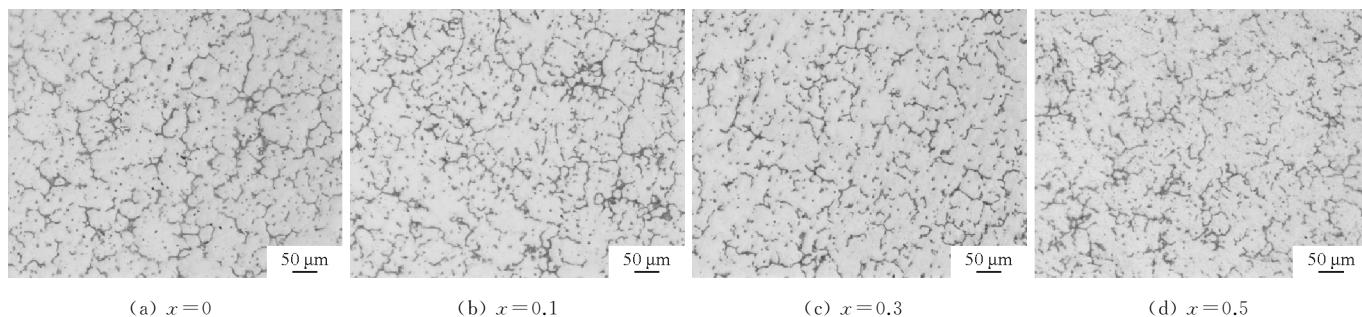


图 1 铸态 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金的显微组织

Fig.1 Microstructure of as-cast Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd alloy

采用 KSW-3 型箱式电阻炉进行等温热处理试验。利用 Image-Pro Plus 软件计算半固态非枝晶组织的固相率 S 、平均晶粒尺寸 D 和形状因子 F ^[14]:

$$S = NA_0/A_s \quad (1)$$

$$F = \sum [P_0^2/(4\pi A_0)]/N \quad (2)$$

$$D = \sum [(2A_0/\pi)^{1/2}]/N \quad (3)$$

式中, N 为固相颗粒的数量; A_0 为单个固相颗粒的面积; A_s 为固液相的面积之和; P_0 为单个固相颗粒的周长。 F 的取值范围是 $(1, \infty)$, F 值越趋近 1,固相颗粒越圆整。制备的 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金的化学成分见表 1。

表 1 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金的化学成分

Tab.1 The chemical compositions of Mg-7Zn-1Cu-

0.3Mn-xNd alloy						%
编号	w_B					
	Zn	Cu	Mn	Nd	Mg	
1	7	1	0.3	0	余量	
2	7	1	0.3	0.1	余量	
3	7	1	0.3	0.3	余量	
4	7	1	0.3	0.5	余量	

2 试验结果分析

2.1 铸态显微组织

图 1 和图 2 分别为 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金的显微组织和 XRD 图。其中白色相为 α -Mg 基体,黑色相为共晶组织,结合 X 射线衍射图谱(见图 2)分析其物相可知,合金铸态组织主要由 α -Mg、Mg₂Zn₇、NdCu₂ 和 CuMgZn 相组成。由图 1 可以看出,铸态组织比较粗大,为不规则块状组织,共晶组织呈连续或半连续网状结构,共晶组织枝晶发达。加入 0.1% 和 0.3% 的 Nd 后(见图 1b 和图 1c),铸态组织明显改善,晶粒尺寸减小,共晶组织得到细化且分布均匀,分布在 α -Mg 基体上的孤点状共晶组织明显增多,这种效果在图 1c 中表现得更为明显。当 Nd 的添加量达到 0.5% 时, α -Mg 基体和共晶组织均出现粗化现象,溶质原子及其化合物开始富集在晶界,见图 1d。综上所述,稀土 Nd 对 Mg-

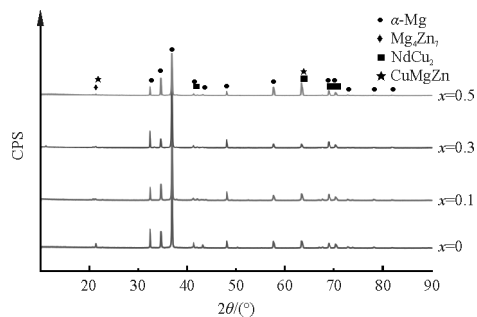


图 2 铸态 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-*x*Nd 合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of as-cast Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-*x*Nd alloy
7Zn-1Cu-0.3Mn 合金有明显的细化晶粒作用,且当 Nd 含量为 0.3% 时,细化效果最佳。

图 3 为铸态 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金的 SEM 形貌。可以看出,合金由黑色的 α -Mg 固溶体与呈灰白色的共晶组织构成。对图 3 中 A、B、C、D、E 处进行 EDS 分析,结果见表 2。可以看出,黑色区域中 A 点为 α -Mg 固溶体, B 点对应的是 α -Mg 相、部分 Mg_4Zn_7 和 NdCu_2 相以及较多的 CuMgZn 相。相较于 B 点, C、D、E 各点的 Mg 含量均增多,说明 C、D、E 各点的 α -Mg 相增多,其他各相减少。形成这种现象的主要原因是合金的凝固过程属于非平衡凝固,产生了成分偏析。

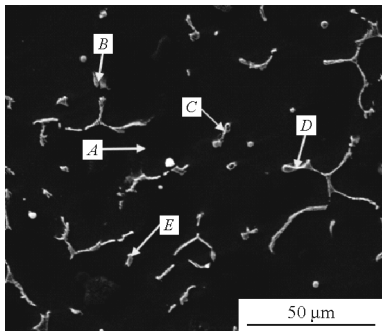


图 3 铸态 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金的 SEM 形貌
Fig.3 SEM images of as-cast Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy

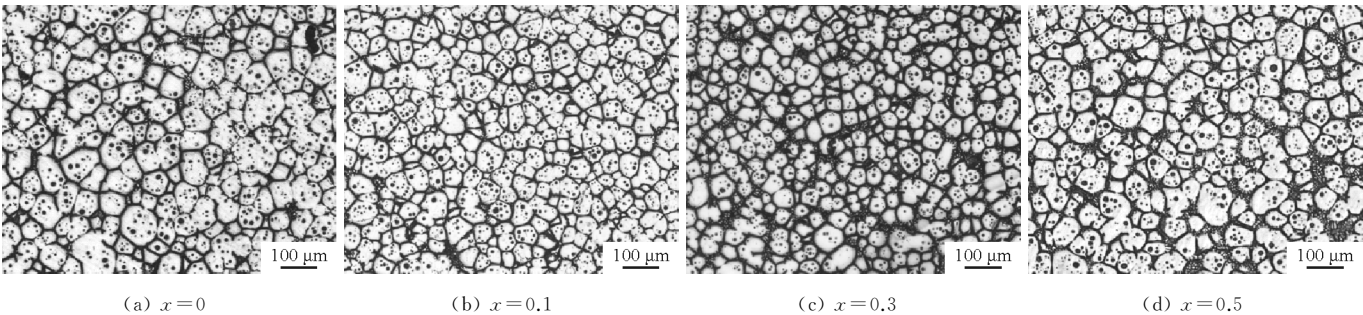


图 4 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-*x*Nd 合金在 595 °C 下保温 30 min 处理的半固态非枝晶组织

Fig.4 Semi-solid non-dendritic microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-*x*Nd alloy held at 595 °C for 30 min

成液池,液池会浸润固相颗粒促使其分离,而当溶质原子过量时,会使固相颗粒互相粘接,使组织粗化。

表 3 是 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-*x*Nd 合金铸态组织和

表 2 图 3 中各点的 EDS 分析结果

Tab.2 EDS analysis results of each point in Fig.3 %

位置	<i>x</i> B				
	Mg	Zn	Cu	Mn	Nd
A	98.5	1.5	0	0	0
B	58.9	29.4	11.4	0.2	0.1
C	77.2	16.9	5.7	0.2	0
D	75.1	18.1	6.5	0.1	0.2
E	75.9	16.7	7.3	0.1	0

2.2 非枝晶组织及其演变过程

2.2.1 Nd 含量对非枝晶组织的影响

将铸态合金利用等温热处理进行部分重熔,合金在等温热处理过程中,由于溶质原子的扩散和能量起伏会形成非枝晶组织。图 4 和图 5 分别为不同 Nd 添加量的合金在 595 °C 下保温 30 min 的半固态非枝晶组织及其形状因子、晶粒尺寸和固相率的变化。可以看出,白色区域为非枝晶组织的固相颗粒,即 α -Mg 颗粒,黑色为共晶组织熔化后的液相。不加 Nd 时(见图 4a),固相颗粒呈块状分布,尺寸较大,颗粒内部有液池出现,颗粒间出现少量液相。此时,固相率为 74.86%,形状因子和平均晶粒尺寸分别为 1.65 和 75.36 μm 。加入 0.1% 的 Nd 后,固相颗粒的尺寸和形状因子明显减小,分别为 60.94 μm 和 1.58,固相率为 70.60%。当 Nd 含量为 0.3% 时,固相颗粒最为圆整,其形状因子为 1.38,平均晶粒尺寸最小,为 44.56 μm 。当 Nd 添加量达到 0.5% 时,固相率减小,固相颗粒的形状因子和平均尺寸增大,见图 5。因此,当等温热处理工艺不变时,随着 Nd 含量增加,固相率逐渐减小,固相颗粒的平均尺寸和形状因子呈现先减小后增大的趋势。主要是因为,随着 Nd 含量增多,共晶组织也逐渐增多,在等温热处理过程中这些沿晶界分布的共晶组织首先熔化,导致液相增多,同时,溶质原子会在晶界处富集,使得扩散程度增大。溶质原子进入基体经过等温热处理后在固相颗粒内部形

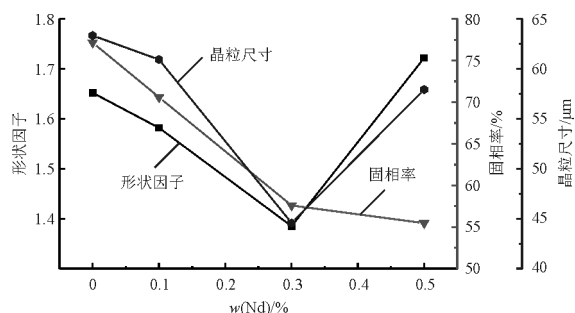


图 5 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd 合金经 595 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 30 min 的半固态初生颗粒形状因子、固相率和平均尺寸

Fig.5 Primary particle shape factor, solid fraction and average size of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn- x Nd alloy held at 595 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min

或者改善组织,一般是由于其他金属元素的加入充当了异质形核剂,从而促进形核,减小晶粒尺寸。Nd 细化镁合金铸造组织的机理并不属于异质形核,而是活性元素 Nd 在非平衡条件下存在正偏析,凝固过程中容易富集在固液界面前沿造成成分过冷,从而促进 α 晶粒均质形核的生成,细化了晶粒^[15]。但是当 Nd 含量进一步增加后,合金的共晶相也相应增加,最终造成枝晶偏聚,使得合金组织粗化。综上所述,当 Nd 含量为 0.3% 时,对铸态组织和非枝晶组织的细化均达到最佳效果,此时固相颗粒圆整度较高,因此将对以 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金进行研究,探索其最佳的等温热处理工艺。

表 3 铸态组织与半固态组织晶粒尺寸

Tab.3 Comparison of grain size between as-cast and

semi-solid microstructure			μm
编 号	晶 粒 尺 寸		
	铸 态	半 固 态	
1	86.43	75.36	
2	79.87	60.94	
3	64.86	44.56	
4	70.63	57.93	

2.2.2 保温温度对非枝晶组织的影响

图 6 和图 7 分别为 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在不同温度下保温 30 min 的半固态非枝晶组织及其形状因子、晶粒尺寸和固相率的变化曲线。从图 6a 可以看出,通过等温热处理,合金的显微组织由铸态发达的树枝晶逐渐演变为半固态的非枝晶组织。枝晶形貌已经完全消失,固相颗粒开始球化,并且在固相颗粒的中间出现液池。此时固相颗粒的形状因子、平均晶粒尺寸和固相率分别为 2.13、71.91 μm 和 83.72%。当保温温度为 575 $^{\circ}\text{C}$ 时,固相颗粒的平均尺寸显著降低,液池明显增多,见图 6b。这是由于温度的升高加剧了溶质原子的扩散和能量起伏,导致共晶组织更快速熔化。共晶组织在熔化的同时会“润湿”固相颗粒,因此固相颗粒也更容易分离。此外,固相颗粒内的液相与晶界处的液

相相通,进而使颗粒得到润湿发生分离,变得细小且圆整^[16]。当保温温度达到 595 $^{\circ}\text{C}$ 时,固相颗粒的形状因子、平均晶粒尺寸和固相率降到最低,分别为 1.38、44.56 μm 和 57.59%,见图 6d。当保温温度达到 605 $^{\circ}\text{C}$ 时,固相率减小到 54.85%,固相颗粒的形状因子和平均晶粒尺寸分别增大到 1.78 和 71.36 μm ,见图 6e。当保

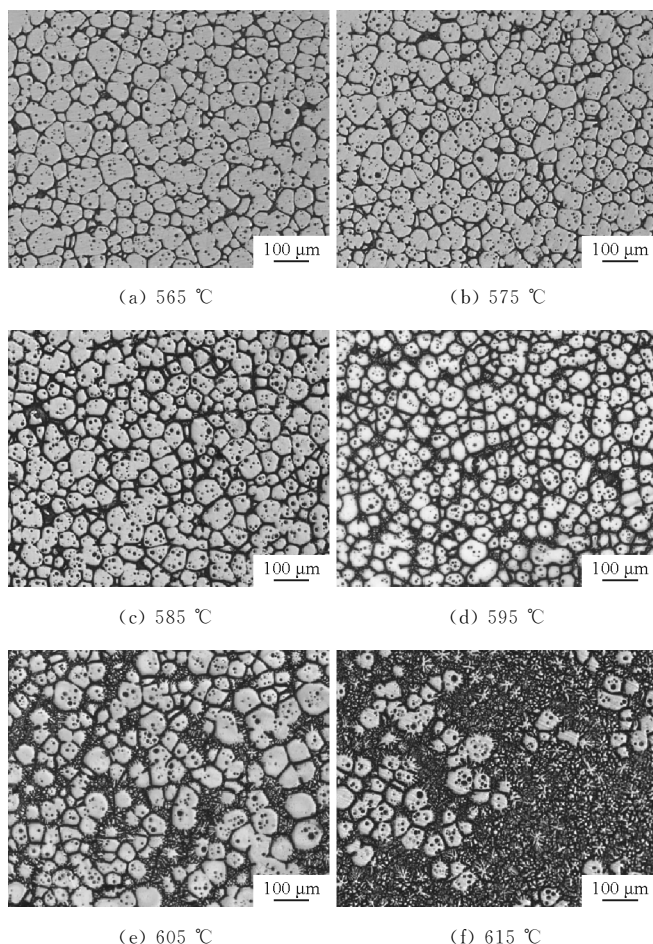


图 6 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在不同温度下保温 30 min 后的非枝晶组织形貌

Fig.6 Non-dendritic microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy held at different temperatures for 30 min

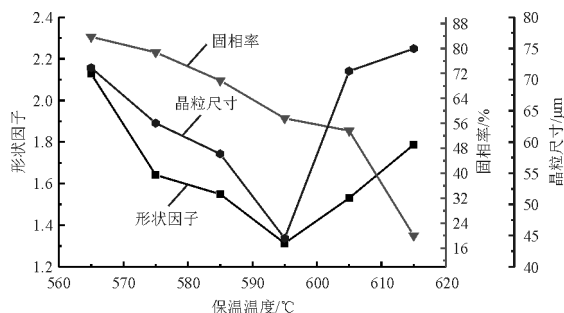


图 7 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在不同温度下保温 30 min 的初生颗粒形状因子、固相率和平均尺寸

Fig.7 Primary particle shape factor, solid fraction and average size of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy held at different temperatures for 30 min

温温度为 615 °C 时,固相率开始急剧下降,达到 20.67%,固相颗粒的形状因子和平均晶粒尺寸持续增大,分别达到 1.95 和 74.97 μm ,见图 6f。这是由于温度过高时,溶质原子迁移能力大大提升,部分原子会从固相中脱离出来进入液相,从而使得固相率减小。根据 Oswald 熟化理论^[17],系统为了减小温度升高而导致的系统能量升高,会使大颗粒吞并小颗粒,从而减小界面能以降低系统能量。在这个过程中,原来较为圆整的固相颗粒经过合并后变得不规则,所以固相颗粒的形状因子和平均晶粒尺寸均会增大。

2.2.3 保温时间对非枝晶组织的影响

有研究表明,等温热处理的温度主要影响半固态合金液相量的多少,而半固态非枝晶组织的形貌主要由保温时间决定^[18]。因此,在选择 595 °C 基础上,继续分析最佳保温时间。图 8 和图 9 分别为 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 下保温不同时间的半固态非枝晶组织及其形状因子、晶粒尺寸以及固相率的变化曲线。从图 8a 可以看出,保温 5 min 时,固相颗粒为不

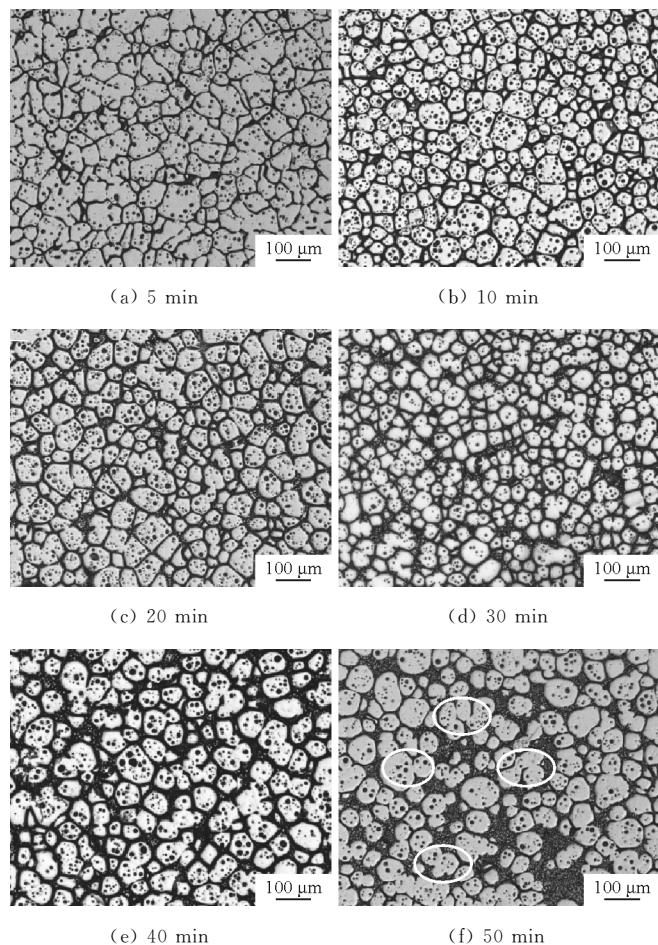


图 8 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 下保温不同时间的非枝晶组织形貌

Fig.8 Non-dendritic microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy held at 595 °C for different time

规则块状,颗粒与颗粒之间出现边界,液相不均匀地分布在边界上,部分固相颗粒中部出现液池。此时固相颗粒的形状因子为 1.99,平均晶粒尺寸为 76.65 μm ,固相率为 80.21%(见图 9)。延长保温时间到 10 min 时,固相颗粒开始分离,液相增多,固相颗粒由之前的不规则块状逐渐演变为球状,见图 8b。形状因子减小到 1.73,平均晶粒尺寸减小到 62.13 μm 。时间延长到 20 min 时,固相颗粒进一步分离,液相也继续增多,见图 8c。当时间延长到 30 min 时,见图 8d,固相颗粒基本完全分离,其形状因子和平均晶粒尺寸达到最小,分别为 1.38 和 44.56 μm (见图 9)。继续延长保温时间到 40 min 时,液相量持续增多,颗粒与颗粒之间出现合并长大现象,见图 8e。当保温时间延长到 50 min 时,固相颗粒继续长大,见图 8f,小颗粒逐渐被大颗粒吞并,此时固相颗粒的形状因子和平均晶粒尺寸分别增加到 1.58 和 76.18 μm ,符合 Oswald 熟化理论。

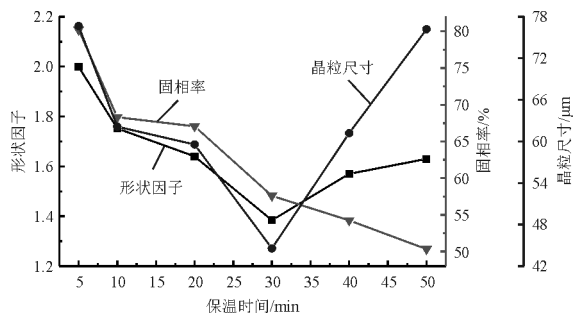


图 9 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 保温不同时间后初生颗粒形状因子、固相率和平均尺寸

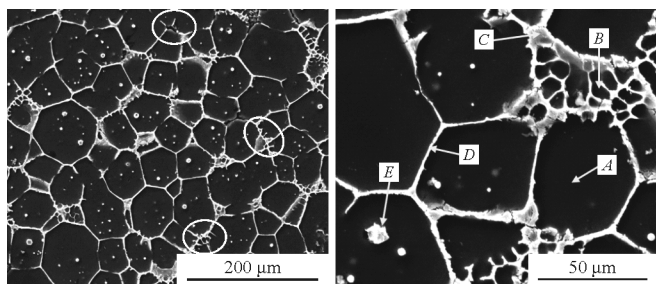
Fig.9 Primary particle shape factor, solid fraction and average size of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy after holding at 595 °C for different time

综上,Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 下保温 30 min 后可以获得细小、圆整且均匀的半固态非枝晶组织。

2.3 非枝晶组织的特征分析

Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 下保温 30 min 处理后的半固态非枝晶组织 SEM 形貌见图 10。EDS 分析结果见表 4,可以看出,图 10 中黑色区域主要为 α -Mg,白色区域为共晶组织。 α -Mg 分为 α_1 -Mg 和 α_2 -Mg,见图 10b 中 A 点。面积较大、较为圆整的近球状组织为 α_1 -Mg。 α_2 -Mg 主要呈现为两种形态,一种是由于等温热处理后水淬使得液相迅速凝固所形成的,被共晶包围呈“蜂巢”状组织(见图 10b 中 B 点),另一种是依靠液相中的 Mg 原子在 α_1 -Mg 表面形核长大所形成,呈“锯齿”状(见图 10a 中圆圈)^[19]。从表 4 可知,该合金的半固态非枝晶组织主要由共晶组织、 α_1 -Mg 和 α_2 -Mg 组成。其中 α_2 -Mg(见图 10b 中 B 点)中的 Zn、

Cu 含量远高于 α_1 -Mg(见图 10b 中 A 点)。这是由于等温热处理后的半固态试样经过迅速水淬,液相会快速凝固,使得 α_2 -Mg 中的溶质原子不能排出,导致 α_2 -Mg 中的 Zn、Cu 等含量高于 α_1 -Mg。



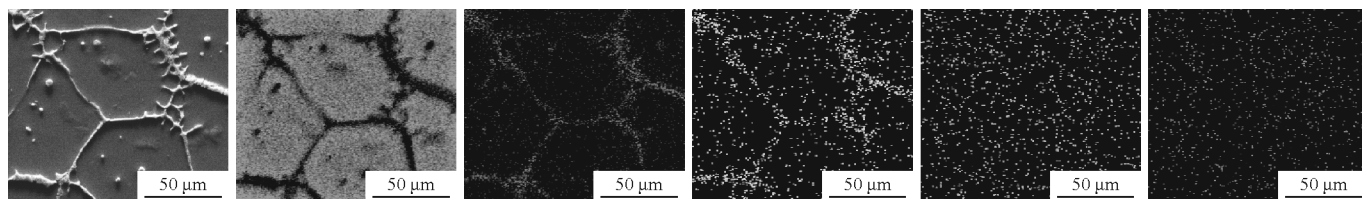
(a) 低倍

(b) 高倍

图 10 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金

经 595 °C 下保温 30 min 处理的半固态 SEM 形貌

Fig.10 SEM images of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy held at 595 °C for 30 min



(a) SEM

(b) Mg

(c) Zn

(d) Cu

(e) Mn

(f) Nd

图 11 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金经 595 °C 保温 30 min 处理的半固态 SEM 形貌及元素的面扫描分布

Fig.11 SEM images and surface scanning distribution of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy held at 595 °C for 30 min

分布于固相颗粒的周围和共晶组织中,部分扩散到晶粒内部。而 Mn 和 Nd 原子均匀地分布于整个平面,未与其他原子形成稳定的第二相组织。

3 等温热处理过程中非枝晶组织演变分析

等温热处理是将合金加热到固液两相区使合金部分重熔的过程,因此该过程中存在大量的溶质原子的迁移和固溶现象。Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在等温热处理过程中,半固态非枝晶组织会经历 4 个阶段,分别为粗化、分离、球化和合并熟化阶段。

3.1 初始粗化阶段

这个阶段由于保温温度较低,时间较短,初生 α_1 -Mg 之间只出现少量液相,溶质原子的扩散速度也比较缓慢。在此阶段共晶组织向颗粒内固溶扩散,溶质原子也向两侧枝晶臂扩散,使得枝晶互相搭接,枝晶臂粗化,枝晶组织逐渐转变为块状或近球状组织。同时,由于等温热处理过程中会出现成分起伏和能量起伏,因此在 α_1 -Mg 之间会存在较多亚晶界,见图 12。这些亚晶界与晶界在液相增多后容易被浸透,间接地促进了晶粒的分离和球化。

表 4 图 10b 中各点的 EDS 分析结果

Tab.4 EDS analysis results of each point in Fig.10b %

位置	x_B				
	Mg	Zn	Cu	Mn	Nd
A	98.9	0.9	0.1	0.1	0
B	87.4	11.2	1.3	0.1	0
C	78.6	17.1	4.2	0.1	0
D	85.4	11.0	3.2	0.3	0.1
E	65.0	28.0	6.8	0.1	0.1

由于合金在等温热处理过程处于熔化和凝固的动态平衡过程中^[20],因此共晶组织的熔化和凝固是同时发生的。当温度升高,首先熔化的是 α_1 -Mg 晶界边缘处 Zn、Cu 等溶质原子富集区和低熔点的共晶组织。这些共晶组织熔化后在晶界处形成浓度梯度,溶质原子从高浓度的晶界向低浓度的晶粒内部扩散。为了更清楚地研究该合金非枝晶组织中各元素的分布情况,进行 EDS 面扫描分析,见图 11。可以发现,Zn、Cu 原子主要

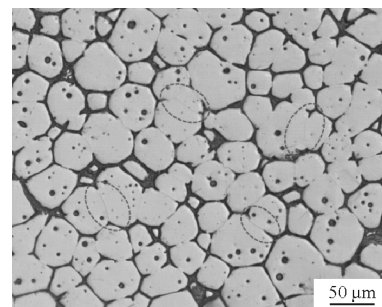


图 12 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金经 565 °C 下保温 30 min 处理的半固态非枝晶组织

Fig.12 Semi-solid non-dendritic microstructure of Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy held at 565 °C for 30 min

3.2 组织分离及球化阶段

升高保温温度或延长保温时间会使液相进一步增多,较多的液相使枝晶臂根部被浸润并在界面张力的作用下,固相颗粒开始分离和球化^[21]。刚刚分离出来的固相颗粒并不圆整,表面各位置曲率不同,不同曲率导致了不同位置平衡熔点不同。研究表明,固液界面曲率与平衡熔点之间呈反比关系^[22],即:曲率越大熔点越低,在等温热处理中越容易熔化,所以固相颗粒表面的凸起或凹陷处由于其曲率高而导致熔点较低,相较于固

相颗粒的其他位置而言,在等温热处理时更易熔化,对固相颗粒的球化过程产生了积极的影响,使得分离出的不规则的固相颗粒逐渐变成细小圆整的球状或类球状组织。

3.3 熟化阶段

当保温温度继续升高和保温时间继续延长,会发生固相颗粒合并长大现象。根据 Oswald 熟化理论,出现这种现象的原因主要是,保温温度升高或保温时间延长使系统能量升高,而当系统中固-液两相达到平衡时,系统需要通过晶粒之间的合并来降低能量^[23],见图 8f 中圆圈处。另外,固相颗粒之间的合并有两个晶粒合并成一个晶粒的,也有 3 个或更多团聚合并的,但这并不是随机发生的,合并在一起的晶粒一般具有相近的晶体学取向^[24]。

对 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 保温 30~50 min 的颗粒尺寸进行拟合:

$$D_t^3 - D_0^3 = K_t \quad (4)$$

式中, D_t 为 t 时刻的固相颗粒的平均尺寸; D_0 为颗粒原始尺寸; K_t 为粗化常数。结果表明,该合金固相颗粒的粗化机制完全符合 Oswald 熟化机制,见图 13。

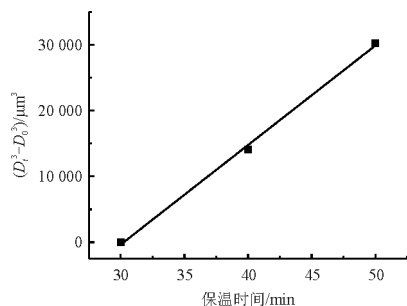


图 13 Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金($D_t^3 - D_0^3$)与保温时间的关系

Fig.13 Relationship between Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd alloy ($D_t^3 - D_0^3$) and holding time

4 结 论

(1)Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn 合金在添加稀土 Nd 后,晶粒明显细化,且当 Nd 含量为 0.3% 时,细化效果最好,共晶组织分布最为均匀。

(2) Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-xNd ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, \%$) 合金铸态组织主要由 α -Mg、 Mg_2Zn_7 、 NdCu_2 和 CuMgZn 相组成。

(3)Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金在 595 °C 保温 30 min 后可获得理想的半固态非枝晶组织,其固相率、固相颗粒的形状因子和平均晶粒尺寸分别为 57.59%、1.38 和 44.56 μm 。

(4)Mg-7Zn-1Cu-0.3Mn-0.3Nd 合金的半固态非枝

晶组织中,固相由初生 α_1 -Mg 和次生 α_2 -Mg 相组成,液相主要是熔化的共晶组织,分布在固相颗粒的周围,部分以“小液池”的形态分布在固相颗粒的内部。非枝晶组织的演变过程由初始的粗化阶段、组织分离、球化阶段以及最后的粗化 4 个阶段组成。

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] LIN J B, RENW J, WANG X Y. Research progress of crystal plasticity mechanics model in texture evolution of magnesium alloy[J]. Material Reports, 2016, 30(1): 102-105, 110.
- [3] 张红安,陈刚.铜/铝复合材料的固-液复合法制备及其界面结合机理[J].中国有色金属学报, 2008(3): 414-420.
- [4] CHEN Q, YUAN B G, ZHAO G Z, et al. Microstructural evolution during reheating and tensile mechanical properties of thixo-forged AZ91D-RE magnesium alloy prepared by squeeze casting-solid extrusion[J]. Materials Science & Engineering, 2012, A537: 25-38.
- [5] FIEMINGS M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state[J]. Metallurgical Transactions, 1991, B22(5): 957-981.
- [6] FAN Z, LIU G, WANG Y. Microstructure and mechanical properties of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(12): 3 631-3 644.
- [7] AGUILAR J, FEHLBIER M, GRIMMIG T, et al. Semi-solid processing of metal alloys[J]. Steel Research, 2004, 75(8): 492-505.
- [8] 谢水生,黄声宏.半固态金属加工技术及其应用[M].北京:冶金工业出版社, 1999.
- [9] 马国睿. Mg-Al-Si 合金半固态组织演变及其影响因素[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2011.
- [10] JAYALAKSHMI S, KAILAS S V, SESHAN S, et al. Properties of squeeze cast Mg-6Zn-3Cu alloy and its saffil alumina short fibre reinforced composites[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(12): 3 743-3 752.
- [11] HAJO D, NORBER T H, ULRICH K K. Creep-resistant magnesium alloy[J]. Materials Science & Engineering, 2020, A779: 139-152.
- [12] 张坤敏,敬学锐,何雄江川,等. Mn 对 Mg-4Zn 变形镁合金组织与性能的影响[J].精密成形工程, 2020, 12(5): 46-52.
- [13] 胡少峰,陈秋荣,沈钰,等.添加稀土元素 Nd 对 Mg-6Zn-3Cu 镁合金微观组织和力学性能的影响[J].材料导报, 2013, 27(S1): 326-328.
- [14] JI S, FAN Z, BEVIS M J. Semi-solid processing of engineering alloys by a twin-screw rheomoulding process[J]. Materials Science & Engineering, 2001, A299(1): 210-217.
- [15] 于云峰,吴泽宏.稀土元素对镁合金晶粒细化的研究综述[J].中国科技博览, 2014(40): 1-10
- [16] 张玉,李明,杨文龙,等.5% Al 合金化对 Mg-6Zn 镁合金非枝晶组织演变的影响[J].材料热处理学报, 2020, 41(6): 7-14.
- [17] MESSAOUD F, AIERSCH F. Rheological behaviour of AZ91D magnesium alloy in semisolid state[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2012, 51(2): 184-194.
- [18] 王顺成,李元元,陈维平,等.升温速率对半固态 2024 铝合金部分重熔组织的影响[J].金属学报, 2008(8): 905-910.

稀土 Pr、Sm、Y 对 Al-Cu 合金组织的影响

岳春雨 黄宏军 左晓姣 王宇翔 陶承闯 苏 明 袁晓光
(沈阳工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 选取 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金,分别添加(质量分数)0.1%的 Pr、0.1%的 Sm、0.1%的 Y,利用 SEM、EDS、XRD 等分析方法研究稀土元素对合金的作用机理。结果表明,分别添加 0.1%的 Sm、Pr、Y 后,与基体合金相比,合金组织得到不同程度的细化,二次枝晶间距减小,合金中孔洞等缺陷减少;稀土元素分别在晶界处,形成 Al_3Pr 、 $\text{Al}_{10}\text{Cu}_7\text{Sm}_2$ 、 $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ 相;添加 0.1%的 Pr,合金组织细化效果最佳,二次枝晶的间距最小,稀土化合物在晶界处分布最均匀。

关键词 Al-Cu 合金;稀土元素;组织形貌;细化作用

中图分类号 TG146.21;TG146.1⁺1;TG146.4⁺5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.06.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Rare Earth Pr, Sm and Y on Microstructure of Al-Cu Alloy

Yue Chunyu, Huang Hongjun, Zuo Xiaojiao, Wang Yuxiang, Tao Chengchuang, Su Ming, Yuan Xiaoguang
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology)

Abstract: Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloy was selected and added with 0.1% Pr, 0.1% Sm and 0.1% Y, respectively. The working mechanism of rare earth elements on the alloy was investigated by SEM, EDS and XRD. The results indicate that the microstructure of alloys with 0.1% Sm, Pr and Y are refined in different degrees compared with that of the matrix alloy, where the secondary dendrite spacing is decreased, and the defects such as holes in the alloy are reduced. The Al_3Pr , $\text{Al}_{10}\text{Cu}_7\text{Sm}_2$ and $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ phases are formed at grain boundaries, respectively. The alloy with 0.1% Pr addition has desirable refinement effect, where the secondary dendrite spacing is the least, and the rare earth compounds are most evenly distributed at grain boundaries.

Key Words: Al-Cu Alloy, Rare Earth Elements, Microstructure and Morphology, Refining Effect

资源匮乏、能源消耗和全球变暖等日益突出的问题使得世界各国均对汽车工业提出了更高要求:降低能耗、减少污染排放、提高能源利用率^[1]。铝合金在工业生产中的应用量居有色金属首位,凭借密度低、强度高、抗腐蚀性优异、塑性好等特点,已经作为首选的轻量化材料应用于航空、船舶制造、汽车及铁路、电力、建筑等领域中^[2,3]。其中,2XXX系(Al-Cu)合金是以 Cu 为主

合金元素的铝合金,包括 Al-Cu-Mg 合金、Al-Cu-Mn 合金和 Al-Cu-Mg-Fe-Ni 合金等,属于可热处理强化合金。Al-Cu 系合金由于强度高、韧性好、耐高温性能较好、抗疲劳性能优异、加工性能优良等特点,在汽车制造、轨道交通和航空等领域具有广泛的应用前景^[4,5]。但是,Al-Cu 类合金的铸造流动性很差,极易产生铸造缺陷,合金性能有待提升;富 Cu 相与 α -Al 间的电子电

收稿日期:2021-09-16;修改稿收到日期:2021-10-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51875365)

第一作者简介:岳春雨,女,1990 年出生,博士研究生,沈阳(110000),E-mail:yuechunyu0710@126.com

通信作者:袁晓光,男,1963 年出生,教授,沈阳(110000),E-mail:yuanxg@sut.edu.cn

引用格式:岳春雨,黄宏军,左晓姣,等. 稀土 Pr、Sm、Y 对 Al-Cu 合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(6):712-716.

YUE C Y, HUANG H J, ZUO X J, et al. Effects of rare earth Pr, Sm and Y on microstructure of Al-Cu alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2022, 42(6):712-716.

[19] 冯凯,黄晓锋,马颖,等.ZA74 镁合金非枝晶组织的演变过程及机理[J].中国有色金属学报,2013,23(3):635-644.

[20] 朱鸣芳,邢丽科,方辉,等.合金凝固枝晶粗化的研究进展[J].金属学报,2018,54(5):789-800.

[21] 张玉,黄晓锋,郭峰,等.微量 Mn 添加对 Mg-6Zn-3Al 镁合金非枝晶组织演变的影响[J].中国有色金属学报,2018,28(8):1532-1541.

[22] 乐启炽,张新建,崔建忠,等.AZ91D 镁合金近液相线铸造半固态

坯料的部分重熔[J].金属学报,2002(12):1266-1272.

[23] 杜磊,闫洪,等.等温热处理对 AZ61 稀土镁合金半固态组织的影响[J].材料研究学报,2012,26(2):169-174.

[24] KATTAMIS T Z, PICCONET J. Rheology of semisolid Al-4.5Cu-1.5Mg alloy[J]. Materials Science & Engineering, 1991, A131(2):265-272.

(编辑:张正贺)