

高强韧稀土镁合金大型复杂铸件制造技术研究现状及展望

肖 旅¹ 侯正全¹ 吴国华² 蒋 斌³ 庞 松¹ 彭立明² 宋江凤³ 龚政轩¹ 刘文才² 张 宇³
(1.上海航天精密机械研究所; 2.上海交通大学材料科学与工程学院; 3.重庆大学材料科学与工程学院)

摘 要 在介绍高强韧稀土镁合金(Mg-RE)大型复杂铸件研制技术瓶颈的基础上,指出了制造过程中熔体净化/细化孕育与熔体净化/成分均匀化之间的相互制约以及铸件本体强韧性不足的影响因素,综述了国内外稀土镁合金熔体净化、细化孕育、均匀化、凝固组织模拟与调控、缺陷抑制、热处理组织调控等技术的研究现状。明确了未来研究需要关注的两大科学问题:解决大熔量稀土镁合金熔体“均匀化-净化-细化孕育”冶金交互作用机理,稀土镁合金大型复杂铸件“溶质场-流动场-能量场”传输规律及其对组织和缺陷演变的影响机理。

关键词 稀土镁合金;大型复杂铸件;大熔炼量;高强韧;组织均匀性

中图分类号 TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.07.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Progress and Prospect in Manufacture of Large Complex Castings in Rare Earth Magnesium Alloy with High Strength and Toughness

Xiao Lü¹, Hou Zhengquan¹, Wu Guohua², Jiang Bin³, Pang Song¹, Peng Liming²,
Song Jiangfeng³, Gong Zhengxuan¹, Liu Wencai², Zhang Yu³

(1.Shanghai Aerospace Precision Machinery Institute; 2.School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University; 3.School of Materials Science and Engineering, Chongqing University)

Abstract: The technical bottleneck of the manufacture of large complex castings in rare earth magnesium alloy (Mg-RE) with high strength and toughness were introduced. On this basis, the mutual restriction between purification and refinement inoculation, purification and composition homogenization and influence factors of strength and toughness deficiency of casting ontology in the manufacturing process were discussed. Some factors of Mg-RE were reviewed such as melt purification, refinement inoculation, composition homogenization, solidification structure simulation and control, defect inhibition and heat treatment. Two key issues for future scientific research were expounded: one is the metallurgical interaction mechanisms of homogenization-purification-inoculation in large volume Mg-RE alloy melt, the other is the transition laws of dissolution-flow-energy fields for large complex Mg-RE alloy castings and influence mechanisms on the evolution of microstructure and defects.

Key Words: Rare Earth Magnesium Alloy, Large Complex Casting, Large Melting Capacity, High Strength and Toughness, Structural Uniformity

铸造镁合金已广泛应用于国内外交通工具、电子通讯、通用机械等领域,但主要是非稀土镁合金(AZ系、AM系)与中低稀土含量的镁合金(WE43、EZ21、ZM6等)。高性能镁-稀土系铸造镁合金以Mg-Gd-Y系稀土镁合金为代表,主要应用于生产航空航天装备所需的各类舱体。此类铸件减重需求极高,一般具有大型、复杂的结构特点,采用砂型铸造,对本体力学性能要求十分严格。

高性能稀土镁合金大型复杂铸件的制造需要高性能轻合金材料,也涉及到高端装备制造领域,因此国内外报道极少。国内的典型产品为舱体类稀土镁合金铸件,尺寸范围涵盖直径为200~1 400 mm、高度为400~2 000 mm。

然而,随着航空航天领域技术的跨越式发展,各领域对高性能、高品质的稀土铸造镁合金大型复杂铸件的需求也越来越多。为了推动我国先进镁合金材料技术

收稿日期:2021-05-10
基金项目:国家自然科学基金资助项目(U2037601)
第一作者简介:肖旅,男,1983年出生,研究员,上海(201600),E-mail:9075986@qq.com
引用格式:肖旅,侯正全,吴国华,等. 高强韧稀土镁合金大型复杂铸件制造技术研究现状及展望[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(7):793-801.
XIAO L, HOU Z Q, WU G H, et al. Progress and prospect in manufacture of large complex castings in rare earth magnesium alloy with high strength and toughness[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(7):793-801.

与应用的发展,总结了近年来在高性能镁-稀土系镁合金铸件研制过程中的成果,旨在为新一代高性能铸造镁合金材料研究、开发与应用提供思路,也为我国高性能稀土镁合金铸件制造水平的提升提供工艺借鉴。

1 大型稀土镁合金铸件研制技术瓶颈

稀土镁合金中小型、简单回转体类铸件的研制难度较低,铸件本体力学性能、缺陷控制以及组织均匀性等方面问题可以采用相对单一的措施解决。但关于稀土镁合金大型复杂铸件的报道相对较少,冯志军等^[1]在采用低压-熔模铸造技术研制 WE43 镁合金铸件的过程中,通过建立合适的凝固温度场,提高了铸件的内部品质。基于 Mg-Gd-Y 系合金热物性参数和铸造成形工艺性的准确测定,肖旅等^[2]、王旭阳等^[3]通过宏、微观数值模拟,实现了舱体铸件缺陷的准确预测和铸造缺陷的有效控制,直径为 300 mm 以内的中小型铸件本体抗拉强度达到 340~360 MPa,伸长率达 4% 以上。在稀土镁合金大型铸件研制过程中,本体强韧性、均匀性和可靠性会受到多方面的挑战,铸件在试验中常会出现低于设计载荷失效或低应力水平失效的现象。主要原因是:①本体强韧性不足,在应力集中处失效;②成分与组织不均匀,区域偏析导致铸件在低应力水平失效;③铸造缺陷如显微缩松降低可靠性。

1.1 熔体净化与细化孕育之间的相互制约

在常规熔剂精炼条件下,中、小型熔炼量稀土镁合金熔体净化所需时间短、作用空间范围窄,能够通过工艺试验有效实现净化和细化孕育的兼顾。图 1 为不同熔炼量稀土镁合金夹杂物体积分数、砂型试样晶粒尺寸随精炼静置时间的变化。可以看出,当熔炼量为 3 (浇注试样)、30 和 150 kg 时,随静置时间延长,稀土镁合金熔剂和夹杂迅速沉降,夹杂物含量在 20 min 之内达到 0.1% 以下,此时细化孕育的衰退并不明显,砂型试

样平均晶粒尺寸为 40~60 μm,与实验室金属型试样的 38 μm 较为接近^[4],其差异主要来源于凝固冷却速率。在大熔炼量条件下,熔体净化/细化孕育的矛盾非常突出:当熔炼量达到 500 kg 时,稀土镁合金熔体获得有效净化所需的静置时间已超过 45 min,细化孕育衰退显著,砂型试样晶粒粗化至 100 μm 以上。经过多次 500 kg 及以上熔炼量试验研究,发现无法通过简单调整熔剂精炼静置时间、温度、更换精炼剂等工艺参数来兼顾稀土镁合金的净化和细化孕育,严重限制了大型复杂铸件本体强韧性的提升。

1.2 熔体净化与成分均匀化之间的相互制约

熔体净化/成分均匀化的矛盾关系同样随熔炼量的增大而加剧。表 1 为不同熔炼量浇注的 Mg-6Gd-3Y-0.4Zr 铸件化学成分的均匀性。在确保熔体净化处理达到铸件要求的前提下,随熔炼量的增大,铸件沿高度方向化学成分的最大相对成分偏差从 5% 上升至近 30%,这也直接造成铸件组织和性能不均匀。

表 1 不同熔炼量浇注的 Mg-6Gd-3Y-0.4Zr(VW63Z) 铸件化学成分的均匀性

Tab.1 Chemical composition uniformity of Mg-6Gd-3Y-0.4Zr(VW63Z) castings poured with different melting quantities					
典型铸件	熔炼量/kg	取样部位	w(Gd)/%	w(Y)/%	最大相对成分偏差/%
某支架	30	上	6.10	2.88	5
		中	6.03	2.82	
		下	5.81	2.79	
某舱	150	上	6.43	2.96	12
		中	5.89	2.86	
		下	5.74	2.85	
某舱	500	上	7.11	3.16	28
		中	6.16	3.05	
		下	5.54	2.99	

1.3 大型铸件本体强韧性不足

在金属型快冷条件下,合金中第二相相对细小且体积分数较低,晶粒在固溶过程中长大程度很低^[4]。大型复杂 Mg-Gd-Y 系镁合金铸件通常采用砂型铸造成形,图 2 为不同稀土含量的 Mg-Gd-Y 系镁合金某舱本体组织。在慢速冷却、流场、溶质场的作用下,铸件本体组织的第二相形貌发生显著变化。第二相趋于形成粗大、连续的网状结构,且随合金化程度增加,粗化和连续程度上升,Mg-10Gd-3Y-0.4Zr(VW103Z)合金中的第二相形成了近连续的网络状结构,见图 2b,图 2c。常规热处理只能通过大幅提升固溶温度和时间来实现这种形态的第二相充分溶解,VW83Z 本体固溶态平均晶粒尺寸达 150 μm(见图 2d)。降低稀土含量可实现原始第二相的形态优化和数量减少(见图 2a),但稀土含量的降低又限制了时效强化效果。可见,高合金化强化/热处

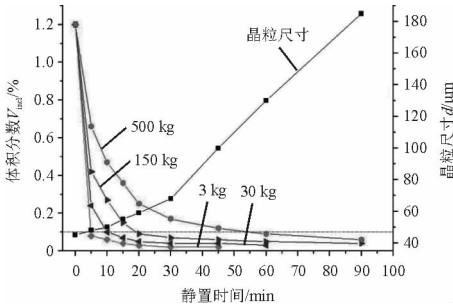


图 1 不同熔炼量稀土镁合金夹杂物体积分数、砂型试样晶粒尺寸随精炼静置时间的变化
Fig.1 The variation of the volume fraction of Mg-RE inclusions and the grain size of sand specimens with the refining holding time

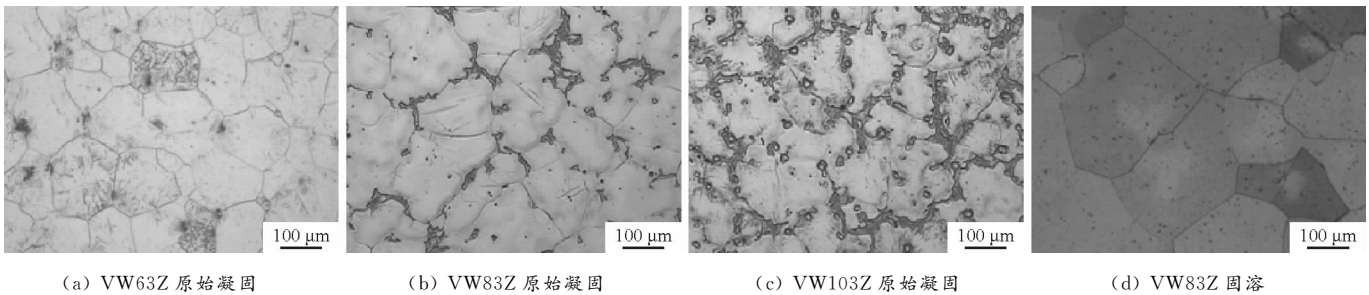


图 2 不同稀土含量 Mg-Gd-Y 系镁合金某舱本体组织

Fig.2 Microstructure of a chamber of Mg-Gd-Y magnesium alloy with different rare earth contents

理晶粒长大抑制之间的显著矛盾关系,也造成了稀土镁合金大型复杂铸件本体强韧性不足。大型复杂结构造成的复杂流场、能量场使区域偏析出现的概率大幅提高,加剧了成分偏差,使热处理态存在大量残余未溶相,见图 3。

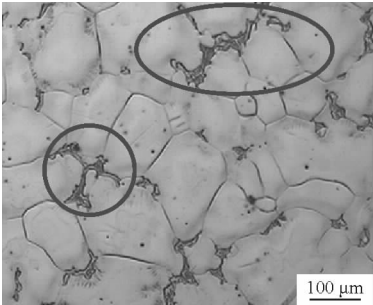


图 3 区域偏析导致 VW63Z 合金大型铸件热处理后残留大量未溶第二相

Fig.3 Large amounts of undissolved second phase remaining in VW63Z alloy castings after heat treatment resulting from regional segregation

除组织遗传的不均匀性外,凝固或热处理过程引发的组织不均匀性也较为显著,见图 4,不同区域晶粒尺寸从 80~140 μm,晶粒尺寸分布离散(见图 4d)。Mg-Gd-Y 镁合金的强韧性、时效硬化规律对成分与组织的敏感性高。因此,偏析与组织不均匀性都能极大降低铸件均匀强韧化水平,并造成本体力学性能的波动,见图 5。在稀土镁合金大型复杂铸件缺陷控制方面,以工艺试验优化为主,可实现对气孔、缩孔、二次氧化夹杂等常见缺陷的有效抑制,但缩松、热裂这些受流场、溶质场、能量场影响显著的缺陷不可控并达到 I 类铸件的成形品质要求。综上所述,在熔体纯净化/细化孕育、熔体纯净化/合金成分均匀化、高合金化强化/热处理晶粒长大抑制等多重矛盾关系的制约下,稀土镁合金大型复杂铸件的制造只能基于“多害相权取其轻”的原则进行工艺和材料优化,以确保熔体纯净化为前提进行细化孕育和合金化;以抑制固溶晶粒长大为前提,降低稀土元素含量,选择本体综合强韧性最优的配方。

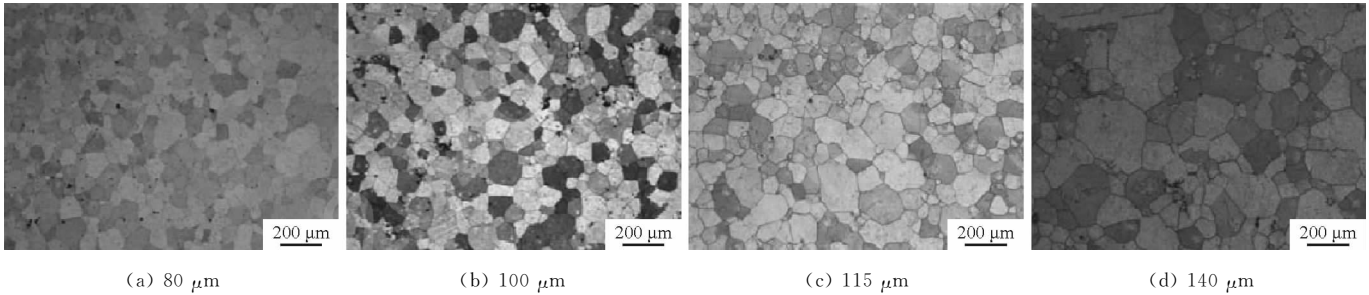


图 4 VW63Z 大型铸件不同区域的热处理态组织

Fig.4 The heat-treated structure of VW63Z castings in different region

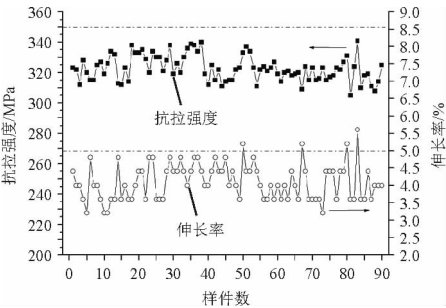


图 5 稀土镁合金 VW63Z 大型铸件力学性能统计值

Fig.5 Mechanical property statistics of Mg-RE VW63Z castings

不同于普通中小型或简单回转体类铸件的研制过程,稀土镁合金大型复杂铸件研制难度极高,铸件本体力学性能、缺陷控制以及组织均匀性等问题并不能采用相对单一的手段解决。这主要归结于其制造过程所具有的显著的“宽时空”属性:①大熔炼量,铸件轮廓尺寸大、结构复杂,浇注系统和工艺补贴复杂,熔体处理量大,熔体处理时间长;②慢速冷却,熔体总热量高,砂型铸造,铸件各部位凝固冷却慢;③复杂的溶质场、流场和能量场,大型复杂的结构使得铸件各部位在浇注、凝固

和热处理过程中经历均匀性较低的溶质场、流场和能量场。

2 熔体处理

目前,国内外研发的 Mg-Gd-Y(VW)系稀土铸造镁合金实验室金属型试样均能够稳定达到强韧性指标要求^[4~6],但是在大型复杂镁合金铸件上进行工程化应用,铸件与材料在性能方面差异显著,主要原因是大型复杂镁合金铸件熔炼量大,熔体处理时间长,熔体的品质难以保证。

2.1 熔体纯化

镁合金非常活泼,尤其是高温状态下,极易与空气中的 O₂、H₂O 发生反应,引发夹杂、气孔、缩松等各类铸造缺陷,极大地降低了力学性能。因此,需要在熔炼过程中对熔体进行纯化化处理。

熔剂精炼是镁合金常用的净化方法。英国 Magnesium Elektron 公司开发出 3 种含 Zr 镁合金熔剂(见表 2)^[7],但均不能用于稀土镁合金,原因是 MgCl₂ 与稀土反应(MgCl₂ + RE → RECl₃ + Mg)导致稀土大量损耗^[8]。采用 CaCl₂ 代替熔剂中的 MgCl₂ 能在一定程度上降低稀土损耗,但除杂效果并不理想^[9]。

表 2 Magnesium Elektron 公司针对含 Zr 镁合金开发的熔剂^[7]

熔剂 种类	w _B						
	MgCl ₂	KCl	NaCl	BaCl ₂	CaF ₂	MgF ₂	CaCl ₂
HE	35	8	—	44	13	—	—
TE	32	8	—	40	—	20	—
UE	34	3	27	—	15	—	21

因此,需要开发针对含稀土镁合金的专用熔剂,该熔剂需具有净化除杂与抑制稀土损耗的双重功效。WU G H 等^[10]研究了含(La/Ce)Cl₃复合熔剂对轻稀土(La,Ce 等)镁合金的净化效果,探讨了净化机制并初步建立了抑制稀土损耗模型,开发了覆盖剂 JDMF 和精炼剂 JDMJ,应用在 ZM6 等轻稀土含量的合金上具有较好的净化效果。但是对于高稀土含量的铸造镁合金,JDMJ 因为含有 40%~50%的 MgCl₂,会消耗稀土元素,而且 JDMJ 密度较小,在熔体中沉降缓慢,若要达到精炼效果,需要长时间的静置,导致熔体中的 Zr 沉降严重,急剧降低性能。所以当前对于高稀土含量的合金如 VW63,精炼剂还是采用 RJ-6。RJ-6 同样面临沉降速率较缓慢,影响静置时间,拖慢生产节拍的缺点,但可以通过其他熔炼工艺来适当调节,产品的性能稳定在 300 MPa 以上。

由于化学净化方法的局限性,部分研究者开始探索物理方法对稀土镁合金熔体的净化效果。WANG J

等^[11]在真空条件下用不锈钢网对 Mg-12Gd-3Y-0.4Zr 合金熔体进行过滤净化,将夹杂物平均尺寸从 12.7 μm 降低到 2.0 μm,铸态抗拉强度和伸长率分别从 200 MPa、3.4% 提升至 232 MPa、7%;张志强等^[12]在 650 ℃ 下采用 80 W 的超声处理 AZ80 镁合金熔体 60 s,可将 95.4% 的夹杂物聚集到铸锭底层,具有较好的净化效果;李英虹等^[13]采用电磁净化技术,去除了镁合金熔体中最小尺寸为 10 μm 的非金属夹杂物,同时使大部分夹杂物分布在坩埚的边缘部位。然而,在大容量熔体处理条件下,会面临超声、电磁场作用效果随熔体深度衰减严重,作用范围有限等难题。

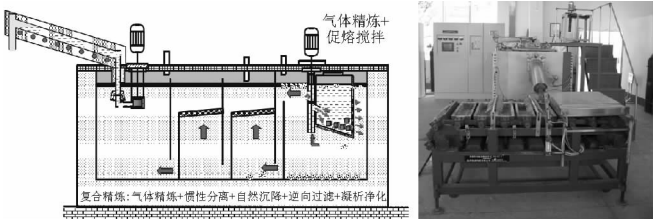
图 6 为国内开发的熔体处理旋转喷吹装置。该装置由带有叶片的喷头、熔剂给料器与保护气体输入管组成。转动手柄,给料器内的熔剂会均匀撒入镁合金熔体表面,随后开动喷头吹出高纯氩气,同时叶片的旋转具有搅拌镁液的作用,SF₆、CO₂ 与空气的混合保护气体吹入熔体。该装置集气体保护、熔剂净化、气体净化与晶粒细化于一体,可以有效净化合金熔体。



图 6 旋转喷吹装置^[10]

Fig.6 Rotation and injection device

图 7 为国内开发的熔体处理多重过滤设备。该设备集成气体精炼、惯性分离、自然沉降、逆向过滤、凝析净化 5 大模块,熔体在气体精炼、促熔搅拌添加下自设备入口经多个流槽流出,液流经隔板流动。流动方向发生变化时,部分夹杂由于与液体的密度差和惯性差产生分离;重质夹杂在自身重力的作用下逐渐自然沉降至容器底部实现分离;流槽间还装有滤网,被阻挡的夹杂会自然沉降,不会堵塞过滤孔,过滤介质具有自净化效果。



(a) 示意图

(b) 实物图

图 7 多重过滤设备^[14]

Fig.7 Multiple filter equipment

2.2 熔体细化孕育

在进行合金熔炼时,通常会在熔体中加入晶粒细化剂,提高形核效率并细化晶粒。对于高性能稀土镁合金,Zr 仍是最有效的细化孕育剂。工业应用最大的问题就在于 Zr 非常容易衰退,静置保温时间延长,Zr 晶粒细化的能力急剧减弱,主要原因为化学反应损耗与自身沉降^[15, 16]。Zr 化学活性高,不仅能与熔体中的 Fe、Ni、Si、Al、Mn 等形成稳定化合物^[8, 9, 17],特别是用钢坩埚将熔体加热到 750 °C 以上时,熔体中的 Fe 会加速消耗 Zr^[17],还能与炉气或熔剂分解产物中 H₂、O₂ 等气体反应而发生损耗^[18]。由于 Zr 与 Mg 之间存在较大的密度差(Zr 颗粒密度为 6.49 g·cm⁻³,镁熔体密度约为 1.58 g·cm⁻³),颗粒 Zr 在熔体中会发生显著沉降^[19]。

QIAN M 等^[20]研究表明,悬浮 Zr 的沉降速度主要受颗粒尺寸的影响。QIAN M 等^[21]采用轧制、VISWANATHAN S 等^[22]采用等径角挤压对 Mg-Zr 中间合金进行预处理,通过破碎 Zr 颗粒的团聚提升了 16% 的细化效率,细化效果显著。WANG C Q 等^[23]分别用普通 Mg-Zr 中间合金和经搅拌摩擦预处理的 Mg-Zr 中间合金细化 NZ30K 合金,发现搅拌摩擦预处理后,Mg-Zr 中间合金中的 Zr 颗粒直径细化至 1~5 μm,Zr 的细化孕育效果提升了 30%,收得率有所上升。此外,ZHANG Z 等^[24]在 Mg-2.5Zn-2.5Y-1Mn 中加入 0.007 5% 的 ZrB₂ 化合物,晶粒尺寸细化至 24.87 μm;刘峰等^[25]对 Mg-2Y-1Cu 进行 Zr+熔体超声处理,使晶粒直径从 380 μm 细化至 50 μm;SUN M 等^[26]在 VW103 合金中加入 K₂ZrF₆ 而非传统的 Mg-Zr 中间合金,抗拉强度为 162.4 MPa,但是衰退时间从传统的 30 min 延长至 120 min。以上手段都具有延缓 Zr 细化孕育效果衰退的作用。

2.3 熔体均匀化

组元间的密度差异会导致稀土元素与细化孕育质点发生沉降而产生密度偏析,造成坩埚底端稀土元素和 Zr 含量高于坩埚顶端,影响铸件不同位置的合金元素成分。此外,熔体中高化学活性的稀土元素与细化孕育质点极易与熔剂、夹杂物等产生交互作用,发生迁移与聚集等,进一步加剧熔体成分的不均匀程度。

薛寒松等^[27]在 VW63-0.2Zn 合金完成浇注的凝固过程中施加机械振动,结果表明,机械振动能显著改善稀土镁合金熔体的偏析,铸态力学性能从 150 MPa 提升至 176 MPa,伸长率从 2.8% 提升至 5.6%;郭连平等^[28]在 VZ21K 合金浇注完毕的凝固过程中施加脉冲磁场,发现脉冲磁场能在稀土镁合金熔体中产生强对流效应,降低熔体的温度梯度。

为促进熔体均匀化,目前多是通过振动、外加能量场等物理手段进行,但是对于大熔炼量熔体处理来说,铸件模具形状复杂,施加机械振动可能会破坏模具,而外部能量场作用范围有限,工程适应性较弱。最理想的手段,应是调控熔剂构成、熔炼工艺等手段,如开发快速吸附沉降的熔剂,缩短熔体静置时间,从而减少重力因素造成的密度偏析,实现熔体整体的均匀化。

熔体处理可简要概括为“纯净化-细化孕育-均匀化”。在纯净化方面,稀土镁合金以熔剂精炼净化为主,熔剂易与稀土反应,并降低精炼净化效果,且易引入夹杂,目前尚无稀土镁合金专用高效净化熔剂;在细化孕育方面,添加 Zr 仍是最有效的细化途径,但易损耗沉降,衰退效果严重;在均匀化方面,稀土等合金元素易在熔体中沉降产生密度偏析,可通过机械和外场方法强制对流改善,但会引入二次夹杂。目前国内外学者针对稀土镁合金熔体的纯净化、细化孕育和均匀化的研究已开展大量工作。然而,稀土镁合金熔体的纯净化、细化孕育和均匀化处理工艺存在相互影响,如熔体经熔剂净化后通常需要通过静置让熔剂沉降,以提高净化效果,但在静置过程中,熔体中有效细化孕育质点也会发生沉降,造成细化效果衰退,同时大量重稀土元素也将随熔体中随静置时间延长而产生严重的密度偏析,降低了熔体细化孕育处理效果和成分均匀化程度,在工艺上存在着难以协调的矛盾。

目前各熔体处理工艺和机理研究相互独立,研究对象单一,不能满足工程实际对熔体质量的多项指标要求。唯有进行熔体“三化”过程中冶金交互作用基础规律的分析,从科学层面阐明纯净化-细化孕育与纯净化-均匀化两对关系的交互作用机理,构建熔体质量高效调控方法,才有望获得高品质的稀土镁合金熔体。

3 Mg-Gd-Y 系合金组织与缺陷调控

高性能稀土镁合金在大型复杂铸件进行工程应用时,容易出现低于设计载荷失效、低应力水平失效的现象。因此,铸件制造过程中的组织控制与缺陷调控也至关重要。

3.1 凝固组织控制

控制凝固组织主要有两种手段:调节合金成分和控制合金凝固过程。前者通过调节合金的组成元素,后者通过调节凝固过程中的凝固顺序与凝固行为。此外,还可以通过模具和浇注系统设计,辅以冷却速度调控以期实现无缺陷的顺序凝固。

Gd、Y 是 Mg-Gd-Y 稀土镁合金中的主要元素,其添加量决定合金的凝固组织尺寸和第二相特征,并直接

影响铸态强化效果和后续热处理强化相调控。与常用 Mg-2Nd-0.5Zr(与 ZM6 相当)、EZ21、WE43 等中低合金化稀土镁合金相比,Mg-Gd-Y 稀土合金中的 Gd、Y 元素添加总量大多高于 10%,具有典型的高合金化特征,其凝固组织中也存在着更多的第二相。Gd 和 Y 复合添加可协同改善合金凝固组织并提高其性能:随着 Gd、Y 含量增加,晶粒逐渐细化,第二相尺寸逐渐增大且由颗粒状转化为岛状,并逐渐出现典型的离异共晶组织^[29],见图 2,随着 Gd 含量从 VW63 上升至 VW103,共晶相逐渐增多,过高的 Gd、Y 含量会导致晶界处 $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ 相更粗大且体积分数明显增加^[30]。肖阳等^[31]将 Mg-9Gd-4Y 合金调整至 Mg-7Gd-4Y 合金,发现能改善稀土元素的枝晶偏析与晶界偏析,挤压态伸长率从 4.8% 上升至 7.6%,但是抗拉强度下降了 5%。因此,良好的凝固组织控制不是稀土元素的简单增减,而是既要控制 Gd、Y 的添加总量,又要调节 Gd、Y 质量比。

凝固过程中的冷却与外场也会影响到合金凝固组织,提高整体的冷却速率能细化晶粒,减少粗大第二相的体积分数^[32]。对于容易热裂、壁厚差异大的部位,可以通过设置冷铁、局部加热等手段,调节冷却条件,改善熔体流动过程与溶质分布,抑制粗大第二相的形成,但其效果会随浇注和凝固过程的持续进行而衰退。施加超声场能改善合金的凝固组织^[33,34],对于合金的晶粒

尺寸、改善偏析等方面均具有一定作用,在简单结构镁/铝合金铸锭的研制与生产中得到了一定应用,但超声在高温熔体中衰减严重,熔体不同部位、不同深度受作用方式与作用范围的限制较大,难以在大型复杂铸件中进行工程化应用。施加电磁搅拌能对镁合金凝固过程进行非接触式调控,使凝固温度场和溶质场分布更均匀并有利于缩短凝固时间,在某些半连铸锭研制与生产中已得到应用^[35,36]。以上调节熔体凝固行为和在外场施加方式,若能与大型复杂铸件凝固特点相结合,协同调控凝固组织,有望实现铸件性能的提升。

3.2 凝固组织模拟和缺陷

进行大熔炼量试验成本投入较大,而且合金凝固组织的形成和演化是一个复杂动态过程,也是溶质场、流场、能量场综合作用的结果,既涉及宏观的传热、传质,也包含晶粒的形核与生长等,采用常规手段很难合理描述。相场法模拟^[37,38]能对界面进行离散描述,为合金凝固组织的预测与优化提供更便捷的手段和方法。X 射线同步辐射原位成像技术能直观观察合金凝固的动态过程,实时表征组织演化规律,还能验证相场法的模拟结果,从而为凝固条件的设计提供有力的支撑^[39,40]。WANG Y B 等^[41]采用同步辐射原位观察了不同冷速下 Mg-6Gd 稀土镁合金凝固过程中的柱状晶生长行为(见图 8 和图 9),为后续成分设计与缺陷控制提供了试验基础。

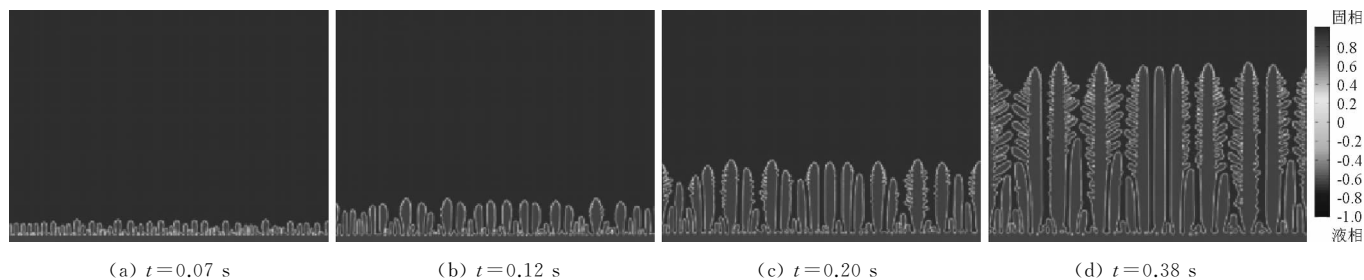


图 8 同步辐射下 Mg-6Gd 柱状晶随时间的演化^[41]

Fig.8 Evolution of Mg-6Gd columnar crystals with time under synchrotron radiation

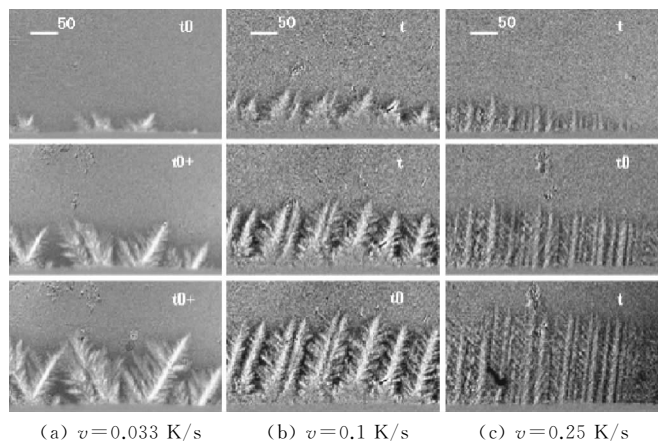


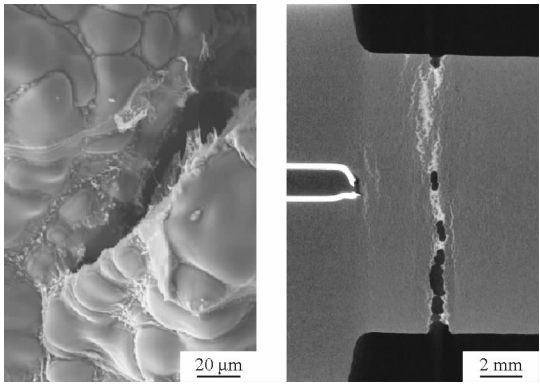
图 9 不同冷速下枝晶的定向生长

Fig.9 Directional growth of dendrites at different cooling rates

大型铸件在成形过程中会产生宏观偏析,主要原因 为铸件过厚、浇注温度过高、冷却速度过慢、温度和溶质场不均匀等^[42]。高合金化的稀土镁合金凝固温度范围宽,加剧了大型复杂铸件的宏观偏析趋势。研究表明,降低铸造速度能够减轻截面尺寸为 300 mm×800 mm 的 AZ31 镁合金板坯的宏观偏析^[43];施加电磁搅拌可以有效改善直径为 320 mm 的 AZ61 镁合金铸锭的宏观偏析^[44],但若电磁场过强,则会引起熔体过搅反而加剧偏析。目前,电磁场对抑制偏析与缩松具有显著的效果。

此外,大型铸件壁厚差异大、热节与厚大部位多,在成形过程中会出现热裂与缩松缺陷。镁合金线膨胀系

数高(比铝合金高约 20%),会提高铸件凝固收缩应变速率而加重上述两种缺陷倾向,典型断口见图 10^[45]。毛萍莉等^[46]发现高合金化 Mg-Gd-Y 稀土镁合金凝固区间狭窄,具有比低合金化镁合金更宽的脆弱凝固区间,其热裂倾向更大,调控难度也更高。研究表明,设置保温冒口保证顺序凝固能抑制镁合金薄壁铸件的热裂^[47],调节浇注温度与模具温度能够降低镁合金的热裂倾向^[48]。



(a) 高倍 (b) 低倍

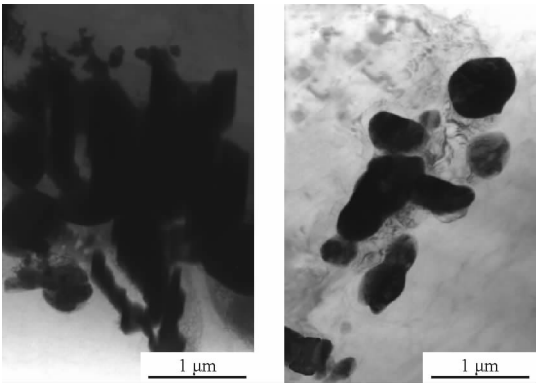
图 10 复杂铸件 Mg-Gd-Y 合金热裂断口分析^[46]
Fig.10 Thermal tear fracture analysis of complex Mg-Gd-Y alloy castings

3.3 热处理组织调控

Mg-Gd-Y 合金作为典型可热处理强化合金,热处理工艺对合金的组织与性能也会产生显著的影响。以 VW103 合金为例,铸态抗拉强度为 185 MPa,而经过 525 ℃×12 h+250 ℃×10 h 的热处理后,力学性能提升至 297 MPa。由于镁合金细晶强化效应显著^[49],理想的情况是在保证晶粒不长大的情况下,实现第二相的充分固溶。然而,砂型铸造合金第二相较粗大,为了脆性第二相能够充分固溶入基体,需要提高固溶温度、延长固溶时间,会使 T4 处理后晶粒显著长大。肖旅^[50]的研究表明,铸态 VW103K 晶粒尺寸为 47 μm,而在取得最佳性能的 T4 工艺处理后晶粒尺寸为 96 μm,限制了合金强度与塑形的提升。

为突破传统固溶工艺的局限性,研究者开始研究特种固溶技术,发现施加电场能抑制铝合金固溶处理过程 α-Al 晶粒的长大,促进溶质均匀分布并提高溶质元素的固溶度^[51~53]。本课题对砂型铸造 Mg-10Gd-3Y 合金进行电场辅助固溶处理,TEM 照片中显示在镁合金的固溶处理中,电场处理能提高溶质元素的固溶度,促进共晶相在 Mg 基体中的溶解,在更低的温度实现固溶,见图 11 和图 12。在相同的时效工艺处理后,电场固溶合金组织中的 β' 相尺寸更小、分布更均匀且体积分数更高。HU X Y 等^[54]在 Mg-16.7Gd-0.09Zr 合金的 T4

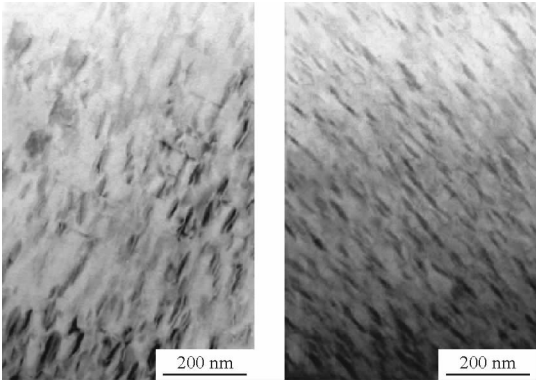
处理中施加中频磁场,发现频率为 2 200 Hz、磁感应强度为 0.02~0.05 T 的中频磁场能加速稀土镁合金共晶相固溶,提升 Gd 原子的扩散能力。



(a) 常规固溶 (b) 电场辅助固溶

图 11 515 ℃固溶 12 h 砂型铸造 Mg-10Gd-3Y 合金 TEM 照片

Fig.11 TEM images of sand-casting Mg-10Gd-3Y alloys after 515 ℃×12 h solid solution treatment



(a) 常规固溶 (b) 电场辅助固溶

图 12 515 ℃固溶 12 h 砂型铸造 Mg-10Gd-3Y 合金进行相同时效工艺的 TEM 照片

Fig.12 TEM images of sand-casting Mg-10Gd-3Y alloys with the same aging process after 515 ℃×12 h solid solution treatment

对于高性能稀土铸造镁合金而言,时效处理对性能的影响极其显著。通常低时效温度下,析出相细小、弥散,峰时效力学性能也较高,但是到达峰时效时间长于高时效温度,导致热处理时间过长,而且可能未到部分时效相的析出温度,导致潜在时效相无法析出。若选择较高时效温度,或许能够充分启动合金的时效强化潜力,但也会导致析出相过于粗大,反而影响时效强化的效果。所以,可以根据不同时效相的时效行为不同,采用多级时效工艺,析出多级组织,窄化传统时效过程中出现的晶界无析出带,提升时效组织的均匀性和性能^[55]。时效过程中也可以通过外场辅助,如利用电磁场辅助时效、缩短时效处理时间、细化析出物尺寸^[56],提升时效强化效应。

随着铸件尺寸增大、复杂程度增加以及性能需求的不断提高,复杂结构特点与高合金化稀土镁合金特性的交叉叠加,使铸件凝固组织和第二相种类变得更为复杂,偏析、热裂与缩松等缺陷形成倾向加剧,有效强化相调控更难。尽管外加电磁场能在一定程度上改善凝固组织、减少凝固缺陷、抑制固溶晶粒长大、调控强化相,但针对大型复杂铸件凝固和热处理过程的“溶质场-流场-能量场”的典型特征及其对组织和缺陷的作用规律与协同机制尚不明确,多场条件下稀土镁合金的凝固微观组织的形成规律,偏析、缩松和热裂等缺陷的判定依据与抑制方法,新型强韧化机制,以及合金成分-凝固组织-强化相-力学性能的映射关系等,都还需要进一步深入研究,从而更好地为稀土镁合金的设计和大型复杂铸件的研制提供理论支持与方法指导。

4 展 望

我国是镁资源大国,也是稀土大国,在稀土镁合金技术研究、推广应用与产品迭代方面,既有坚实的物质基础,又有持续的发展动力。提升稀土镁合金材料技术应用水平、扩大稀土镁合金行业规模,可推动我国镁合金产业由大国向强国的跨越式转变。坚定不移地推进稀土镁合金技术研究、应用与推广,符合我国的国家战略发展需求。

航天科技及产业对于已经成为或者渴望成为世界政治、经济、军事强国的国家具有重要的战略意义。当前,我国无论从国家科技进步、经济发展还是国家安全的角度看,航天科技及产业的重要性比历史上任何时期都更加突出。在新环境下,作为航天与军事领域核心装备的高性能飞行器,对轻量化制造的需求提出了更加苛刻而迫切的需求。开展稀土镁合金大熔量熔体处理、大型复杂铸件组织与缺陷控制的理论研究,实现熔体净化/细化孕育、熔体净化/成分均匀化、高合金化强化/热处理晶粒长大抑制等矛盾的协同调控,稳定控制铸造缺陷,提升铸件组织均匀性和可靠性,可突破我国飞行器轻量化设计与制造的技术瓶颈,为新型航天装备提供轻量化、高品质、高可靠的大型复杂主承力铸件,具有重大的战略价值与社会效益。

针对未来高强韧稀土镁合金铸件的研究与制造,需要关注以下两个方面:①大熔量稀土镁合金熔体“净化-细化孕育-均匀化”冶金交互作用机理;②稀土镁合金大型复杂铸件“溶质场-流场-能量场”传输规律及其对组织和缺陷演变的影响机理。在工程方面,可以考虑两点:①通过多渠道巩固自主可控能力,查漏补缺,夯实各环节的技术能力,实现大型复杂铸件集成制造的“精细化”;②以重大装备为背景,设立专项工程,基于技术

融合与协同创新思路,统筹国家资源,突破瓶颈技术,推动科研成果转化,加速产业化应用。

参 考 文 献

- [1] 冯志军,占亮,李宇飞,等.WE43 镁合金铸件低压-熔模铸造[J].特种铸造及有色合金,2012,32(3):259-261.
- [2] 肖旅,邹文兵,刘颖卓,等.高强耐热镁合金舱体铸造技术[J].航天制造技术,2015(1):18-22.
- [3] 王旭阳,赵雪婷,袁勇,等.Mg-Gd-Y-Zr 合金凝固组织特征参数模拟及在航天构件上的应用[J].上海航天,2019,36(2):58-63.
- [4] 何上明. Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) 合金的微观组织演变、性能和断裂行为研究[D].上海:上海交通大学,2007.
- [5] ZHANG J, LIU S, WU R, et al. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(3): 277-291.
- [6] YANG L, HUANG Y, FEYERABEND F, et al. Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-Dy-Gd-Zr alloys for medical applications[J]. Acta Biomater, 2013, 9(10): 8 499-8 508.
- [7] 辛仕伟,冯志军,苏鑫,等.镁合金熔体保护与净化的研究与进展[A].2019 中国铸造活动周论文集[C]. 武汉,2019.
- [8] EMLEY E F. Principles of Magnesium Technology[M]. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [9] NAIR K S, MITTAL M C. Rare earths in magnesium alloys[J]. Mater. Sci. Forum, 1988, 30: 89-104.
- [10] WU G H, GUO H T, ZENG X Q, et al. Effect of LaCl₃ on the structure and properties of magnesium alloys[J]. Mater. Sci. Forum, 2005, 488-489: 111-114.
- [11] WANG J, ZHOU J X, TONG W H, et al. Effect of purification treatment on properties of Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, 20(7): 949-954.
- [12] 张志强,乐启炽,崔建忠,等.超声场作用下镁合金熔体净化工艺[J].特种铸造及有色合金,2010,30(11):988-991.
- [13] 李英虹,许光明,崔建忠.电磁场对镁合金熔体的净化作用[J].轻合金加工技术,2008(7):24-27.
- [14] 查吉利. 镁熔体无熔剂连续精炼理论及关键技术研究[D].重庆:重庆大学,2018.
- [15] STJOHN D H, EASTON M A, QIAN M. Grain refinement of magnesium alloys: A review of recent research, theoretical developments, and their application[J]. Metal. Mater. Trans, 2013, A44(7): 2 935-2 949.
- [16] ALI Y, QIU D, JIANG B, et al. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article[J]. J. Alloys Comp., 2015, 619(10): 639-651.
- [17] CAO P, MA Q, STJOHN D H, et al. Uptake of iron and its effect on grain refinement of pure magnesium by zirconium[J]. Mater. Sci. Tech., 2004, 20(5): 585-592.
- [18] HORST E F, BARRY L M. Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [19] QIAN M, STJOHN D H, FROST M T. Zirconium alloying and grain refinement of magnesium alloys[A]. 2003 TMS: Annual meeting on magnesium technology[C]. San Diego, 2003.
- [20] QIAN M, ZHENG L, GRAHAM D, et al. Settling of undissolved

- zirconium particles in pure magnesium melts[J]. Journal of Light Metals, 2001, 1(3): 157-165.
- [21] QIAN M, STJOHN D H, FROST M, et al. Grain refinement of pure magnesium using rolled ZIRMAX (R) master alloy (Mg-33.3Zr)[J]. Mag. Tech., 2003: 215-220.
- [22] VISWANATHAN S, SAHA P, FOLEY D, et al. Engineering a more efficient zirconium grain refiner for magnesium[J]. Mag. Tech., 2011: 559-564.
- [23] WANG C Q, SUN M, ZHENG F Y, et al. Improvement in grain refinement efficiency of Mg-Zr master alloy for magnesium alloy by friction stir processing[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014(2): 239-244.
- [24] ZHANG Z, ZHANG Y T, ZHANG J S, et al. Effect of ZrB₂-modified on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y-Mn alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(3): 255-262.
- [25] 刘峰,周全,黄曼青,等.Zr 和超声对 Mg₉₇Y₂Cu₁ 合金凝固组织的影响[J].特种铸造及有色合金, 2016, 36(10): 1 107-1 111.
- [26] SUN M, WU G H, DAI J C, et al. Grain refinement behavior of potassium fluozirconate (K₂ZrF₆) salts mixture introduced into Mg-10Gd-3Y magnesium alloy[J]. J. Alloys Comp., 2010, 494(1-2): 426-433.
- [27] 薛寒松,吴招兵,彭开建,等.机械振动对 Mg-6Gd-3Y-0.4Zr-2Zn 镁合金组织和性能的影响[J].铸造,2013,62(5): 870-873.
- [28] 郭连平,尹健,陈乐平,等.脉冲磁场对 Mg-Gd-Zn-(Zr)合金组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2013,33(5): 480-483.
- [29] 任静,庞松,刘辰,等.Gd 含量对砂型铸造 Mg-Gd-Y 合金组织与性能的影响[J].特种铸造及有色合金, 2018, 38(8): 16-20.
- [30] WANG C L, WU G H, SUN M, et al. Formation of non-dendritic microstructures in preparation of semi-solid Mg-RE alloys slurries: Roles of RE content and cooling rate [J]. Mater. Proc. Tech., 2020, 279: 116 545-116 550.
- [31] 肖阳,张新明,蒋浩,等.Gd 和 Y 偏析对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金组织性能的影响[J].中南大学学报(自然科学版), 2007(1): 28-33.
- [32] 庞松.砂型铸造 Mg-Gd-Y 合金凝固行为与晶粒细化机制研究[D].上海:上海交通大学, 2015.
- [33] LI D, XUE H S, YANG G, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-0.5Y magnesium alloy prepared with ultrasonic treatment[J]. Rare Metals, 2017, 36(8): 622-626.
- [34] TONG X, YOU G Q, WANG Y C, et al. Effect of ultrasonic treatment on segregation and mechanical properties of as-cast Mg-Gd binary alloys[J]. Mater. Sci. Eng., 2018, A731: 44-53.
- [35] GUO S J, LE Q C, HAN Y, et al. The effect of the electromagnetic vibration on the microstructure, segregation, and mechanical properties of as-cast AZ80 magnesium alloy billet[J]. Metal. Mater. Trans., 2006, A37(12): 3 715-3 724.
- [36] 陈保龙.高稀土合金化镁合金半连续铸坯料制备及其挤压工艺研究[D].沈阳:东北大学,2013.
- [37] CHEN L Q. Phase-field models for microstructure evolution[J]. Annual Review of Materials Research, 2002, 32(32): 113-140.
- [38] MINAMOTO S, NOMOTO S, HAMAYA A, et al. Microstructure simulation for solidification of magnesium-zinc-yttrium alloy by multi-phase-field method coupled with CALPHAD database [J]. ISIJ International, 2010, 50(12): 1 914-1 919.
- [39] MATHIESEN R H, ARNBERG L, RAMSØSKAR K, et al. Time-resolved X-ray imaging of aluminum alloy solidification processes[J]. Metal. Mater. Trans., 2002, B33(4): 613-623.
- [40] 曹飞,王同敏.同步辐射成像技术在金属材料研究中的应用[J].中国材料进展,2017(3): 1-5.
- [41] WANG Y B, PENG L M, JI Y Z, et al. The effect of cooling rates on the dendritic morphology transition of Mg-6Gd alloy by In-situ X-ray radiography[J]. Mater. Sci. Tech., 2018, 34: 1 142-1 148.
- [42] 李庆春.铸件形成理论基础[M].北京:机械工业出版社,1982.
- [43] 胡文义,乐启炽,刘轩,等.电磁铸造镁合金大规格板坯的宏观偏析与宏观组织[J].稀有金属材料与工程, 2006, 45(9): 2 434-2 438.
- [44] 张成,徐世伟,唐伟能,等.电磁搅拌对镁合金铸锭宏观偏析的影响[J].上海金属,2017,39(5): 67-70.
- [45] 中国机械工程学会铸造分会.铸造手册(第 3 卷):铸造非铁合金(第 3 版)[M].北京:机械工业出版社, 2011.
- [46] 毛萍莉,秦佳明,刘正,等. EW75 镁合金的热裂行为[J].材料热处理学报, 2016, 37(6): 55-60.
- [47] SONG J F, PAN F S, JIANG B, et al. A review on hot tearing of magnesium alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2016, 4(3): 151-172.
- [48] HUANG H, FU P H, WANG Y X, et al. Effect of pouring and mold temperatures on hot tearing susceptibility of AZ91D and Mg-3Nd-0.2Zn-Zr Mg alloys[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2014, 24: 922-929.
- [49] KOIKE J, KOBAYASHI T, MUKAI T, et al. The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys[J]. Acta Mater., 2003, 51: 2 055-2 065.
- [50] 肖旅.高强度镁合金大型航天舱体铸件本体性能优化[A].2019 中国铸造活动周论文集[C]. 武汉, 2019.
- [51] CONRAD H. Influence of an or magnetic field on the liquid-solid transformation in materials and in the microstructure of the solid [J]. Mater. Sci. Eng., 2000, A287: 205-212.
- [52] LIU B, CHEN Z, WANG Y X, et al. The effect of an electric field on the mechanical properties and microstructure of Al-Li alloys containing Ce[J]. Mater. Sci. Eng., 2001, A313: 69-74.
- [53] BARANOV Y V. Effect of electrostatic fields on mechanical characteristics and structure of metals and alloys[J]. Mater. Sci. Eng., 2000, A287: 288-300.
- [54] HU X Y, PENG L M, QIAN S Q, et al. Effects of intermediate frequency magnetic field on the solution treatment of Mg-Gd alloy [J]. Mater. Lett., 2014, 123: 238-241.
- [55] XU Z. Effects of secondary ageing on precipitate distribution and mechanical properties of magnesium alloy WE54[D]. Melbourne: Monash University, 2014.
- [56] SHOU W B, YI D Q, YI R W, et al. Influence of electric field on microstructure and mechanical properties of an Al-Cu-Li alloy during ageing[J]. Mater. Des., 2016, 98: 79-87.

(编辑:彭瑾)