

深冷处理对非平衡凝固 Mg-6Al-1Y 合金组织的影响

刘 灵 杨 伟 刘 亮 张丽攀 余 欢 王振军
(南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室)

摘 要 采用铜模喷铸与深冷处理相结合,制备出 Mg-6Al-1Y 细晶合金,对比研究深冷处理对合金快冷组织及其时效析出的影响。结果表明,由于凝固过冷度及形核率增大,快冷 Mg-6Al-1Y 合金的组织主要为细小等轴枝晶,局部存在微米级粒状晶,同时形成高固溶组织及位错结构。深冷过程中引起的应力累积效应有利于快冷合金中细小枝晶发生碎断,并随深冷时间的增加而趋于球化,其中深冷 32 h 后的平均晶粒尺寸降至 10 μm,同时位错密度急剧升高。经 200 ℃×16 h 时效处理后,快冷与深冷协同作用下 Mg-6Al-1Y 合金的晶界不连续析出程度大幅增加,同时晶内连续析出相形貌及数量得到有效改善,合金显微硬度(HV)高达 71.3,相比原始快冷合金提高了 11.9%。

关键词 非平衡凝固;深冷处理;晶粒细化;时效析出
中图分类号 TG156.91;TG146.22 **文献标志码** A
DOI:10.15980/j.tzzz.2021.10.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Influences of Cryogenics Treatment on the Non-equilibrium Solidified
Mg-6Al-1Y Alloy

Liu Ling, Yang Wei, Liu Liang, Zhang Lipan, Yu Huan, Wang Zhenjun
(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,
Nanchang Hangkong University)

Abstract: Grain refinement of Mg-6Al-1Y alloy was achieved by the collaboration of copper mold injection casting and cryogenics treatment. The influences of cryogenics treatment on non-equilibrium solidified structure and subsequent precipitation behavior were investigated. The results reveal that with the increase of undercooling and corresponding nucleation rate, the formation of fine equiaxed dendrite grains with partial micron-size granular grains can be observed, accompanied by the formations of high supersaturated structure and considerable dislocation defect under the non-equilibrium solidification condition. Stress accumulation induced by cryogenic treatment is beneficial to the fragmentation of fine dendrites in rapidly cooled alloy and spheroidization of segments occurs subsequently. The average grain size is decreased to 10 μm and the amount of dislocation density is increased significantly after cryogenics for 32 h. As for the rapid cooled and cryogenic treated alloy, discontinuous precipitation at grain boundary is accelerated during the isothermal annealing at 200 ℃ for 16 h. Moreover, both the morphology and quantity of continuous precipitation within grain are improved effectively. The resultant hardness is increased to 71.3 HV, which is 11.9% higher than that of the original rapidly cooled alloy.

Key Words: Non-equilibrium Solidification, Cryogenic Treatment, Grain Refinement, Precipitation

收稿日期:2021-04-24;修改稿收到日期:2021-05-28
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52061032,51461032);江西省教育厅资助项目(GJJ180513)
第一作者简介:刘灵,男,1995 年出生,硕士研究生,南昌(330063),E-mail:deliuling@163.com
通信作者:杨伟,男,1983 年出生,副教授,南昌(330063),E-mail:nchkyw@163.com
引用格式:刘灵,杨伟,刘亮,等. 深冷处理对非平衡凝固 Mg-6Al-1Y 合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(10):1 250-1 254.
LIU L, YANG W, LIU L, et al. Influences of cryogenics treatment on the non-equilibrium solidified Mg-6Al-1Y alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(10):1 250-1 254.

[13] 郭兴,蒋日鹏,李晓谦,等.超声处理铝合金熔体对半连铸大铸锭组织与偏析的影响[J].热加工工艺,2016,45(7):25-29.

[14] 鞠增业.7050 合金大规格铸锭超声半连铸多场耦合建模与仿真及试验研究[D].长沙:中南大学,2013.

[15] 徐婷,张立华,李瑞卿,等.铝合金大铸锭超声半连铸多场耦合的数值模拟与试验研究[J].工程科学学报,2016,38(9):1 270-1 277.

[16] 张航,唐露华,何克准,等.大规格高性能 2219 铝合金圆锭铸造工艺研究[J].轻合金加工技术,2016,44(12):8-14.

[17] 李康,李晓谦,李瑞卿.铸造过程中超声处理对 2219 铝合金固溶后组织和性能的影响[J].热加工工艺,2018,47(13):18-22,26.

(编辑:刘晨辉)

镁合金以高比强度、良好的导热及电磁屏蔽性能,广泛应用于汽车交通、电力电子及航空航天领域^[1,2]。常规铸态条件下,镁合金晶粒组织粗大,且由于溶质再分配易引起严重的成分偏析,不仅影响铸件组织均匀性,还会在晶界处形成低熔点脆性相,严重危害材料的服役安全^[3,4]。随着激光熔覆、增材制造、喷射沉积和高能束加工等制造技术的发展,材料热加工过程中的非平衡效应显著增强,从而有效细化晶粒,抑制溶质偏析,抑制或消除有害相^[5,6]。

由于快速凝固条件下所形成的高固溶组织为亚稳结构,在后续热加工或服役过程中会发生沉淀相析出,其中沉淀相的种类、形貌、密度、尺寸及分布等对材料的性能产生重要影响^[7]。因此,如何有效调控快冷合金的时效析出就成为研究者关注的焦点。翁文凭等^[8]采用双辊铸轧技术,通过控制过饱和基体中的沉淀相析出,获得具有理想显微组织的 AZ31 镁合金。JIANG Y H 等^[9]采用熔融玻璃净化法,研究了不同过冷度条件下合金中过饱和度变化及其对析出相形核驱动力和生长速率的影响。

深冷处理能够显著增加合金内部的位错及空位缺陷,为析出提供大量的形核位置,有利于获得弥散分布的沉淀相,提高沉淀强化效果^[10]。该技术最早应用于钢铁材料,近年来逐步扩展到铝、镁、钛等有色合金及高熵合金和复合材料^[11]。姜磊等^[12]发现深冷处理有利于 AZ91 镁合金固溶组织中析出第二相粒子,有效提高材料的抗拉强度。SONAR T 等^[13]指出深冷处理形成的微应力效应会储存应变能,降低析出阻力,促进基体内部连续析出。

稀土合金化能有效提高镁合金的强度及高温热稳定性^[14]。快速凝固可以制备出高过饱和固溶体,为沉淀相析出提供热力学驱动力。深冷处理可以获得高密度位错及空位缺陷,降低形核能垒,有利于促进沉淀相析出。现有研究大多集中于单一角度研究沉淀相析出规律,没有综合利用上述相变过程的优点。本课题针对工程中广泛应用的 Mg-Al 系合金,综合采用添加稀土 Y 及快冷、深冷的复合处理工艺,对比研究不同制备条件下镁合金的非平衡组织形成及其沉淀相析出行为,期为镁合金性能强化提供参考。

1 试验材料与方法

试验原材料采用纯度为 99.99% (质量分数,下同) 的 Mg 和 Al, 稀土 Y 以 Mg-20Y 中间合金形式加入。采用 DHL-1250 型真空感应加热炉进行熔炼。首先将表面干净、无氧化皮的合金原料按质量分数精确配料,装入陶瓷坩埚后置于感应线圈中心以保证原料均匀受

热。经机械泵预抽真空、返充高纯氩气后,经高频感应加热熔炼后,原料全部熔化后,保温 5 min,确保均匀混合。向坩埚内充入高压氩气,合金液经底部小孔被快速喷射入下方紫铜模具内,获得 $\phi 8$ mm 的快冷合金试棒。

深冷处理在 -196 °C 的液氮罐内进行,分别保温 8 h 和 32 h 后迅速取出并恢复至室温。时效在 CHY-1200 型高精度电阻炉内进行,工艺为 200 °C $\times$ 16 h。时效结束后将试样快淬入水中,以保留原始热处理组织。

试棒经切割、镶嵌、抛光及腐蚀等标准金相制备步骤后,分别采用 VHX-600E 光学显微镜和 FEI-Nova Nano SEM450 场发射扫描电镜进行显微组织观察,并利用 INCA Energy250 能谱仪对微区成分进行分析。采用 FEI-Talos F200X 高分辨透射电镜对合金进行高倍组织观察,并对析出相的选区电子衍射斑点进行结构标定。利用 Image-Pro Plus6.0 图像分析软件进行平均晶粒尺寸测量。采用 Dura Scan 维氏显微硬度计对合金显微硬度进行测定,每个试样测试 5 次后取平均值,其中所加载荷为 1.96 N,作用时间为 15 s。

2 试验结果与讨论

2.1 快冷与深冷协同作用下 Mg-6Al-1Y 合金的显微组织

图 1 为深冷处理前后 Mg-6Al-1Y 合金的显微组织。由于铜模具有良好的激冷效果,熔体凝固过程中的冷速加快,过冷度的提高促进初生相大量形核,同时凝固时间的缩短又导致晶粒来不及充分生长,因此快冷 Mg-6Al-1Y 合金的组织主要表现为细小等轴枝晶,局部存在微米级的粒状晶,见图 1a。深冷处理 8 h 时,由于受急冷/急热引起的应力累积效应影响,快冷合金中初生 α -Mg 发生了部分碎断,但枝晶骨架仍清晰可见,平均晶粒尺寸由 $40\text{ }\mu\text{m}$ 细化至 $20\text{ }\mu\text{m}$ (见图 1b)。随深冷时间增加到 32 h,应力集中程度加剧,枝晶发生大面积碎断,相应的组织形貌基本转变为细小球状晶,平均尺寸进一步降至 $10\text{ }\mu\text{m}$ (见图 1c)。

图 2 为快冷和深冷协同处理后 Mg-6Al-1Y 合金的透射电镜明场组织。未经深冷处理的快冷合金中存在少量的位错组织 (见图 2a)。这是由于快冷条件下合金凝固冷速较高,初生枝晶的快速生长会在基体中积累较大的热应力。此外,非平衡相变所引起的液/固界面处原子重构及溶质扩散的不充分也会有利于位错结构的形成。深冷处理 8 h,由于热胀冷缩过程中产生很大内应力,因此快冷合金中出现高密度的位错组织 (见图 2b)。当晶粒内部位错密度足够高时,为降低位错群引

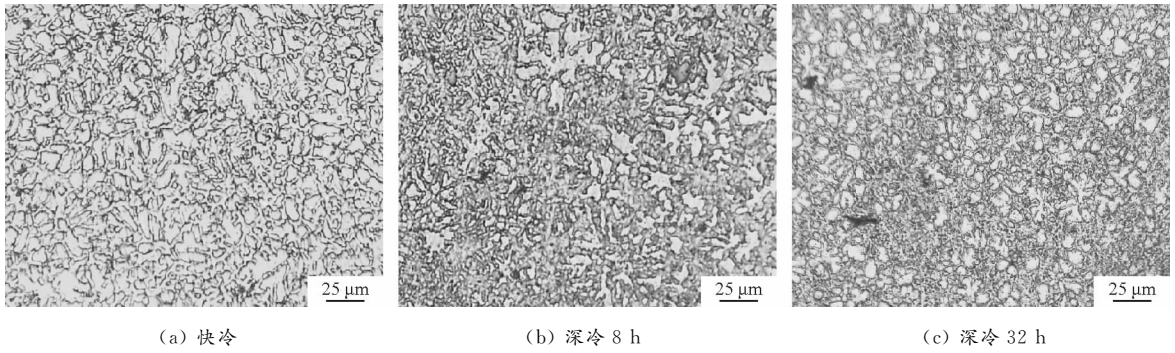


图 1 快冷与深冷协同处理后 Mg-6Al-1Y 合金的光学显微组织

Fig.1 Optical microstructures of injection casted and cryogenic treatment Mg-6Al-1Y alloy

起的畸变能,位错将自发重新排列,导致晶粒发生塑性变形。由于快冷合金中枝晶主干及枝晶臂较细小,一旦应力值超过其强度极限时就会发生枝晶碎断现象。随着深冷时间进一步延长至 32 h,快冷合金中的缺陷密

度继续增加,导致严重的位错塞积现象。应力累积的持续增加除加快枝晶碎断外,所形成的碎片组织为达到受力平衡还将趋于球化。此外,当位错密度非常大时,为缓解局部应力集中效应,会诱发孪晶形核,因此快冷合

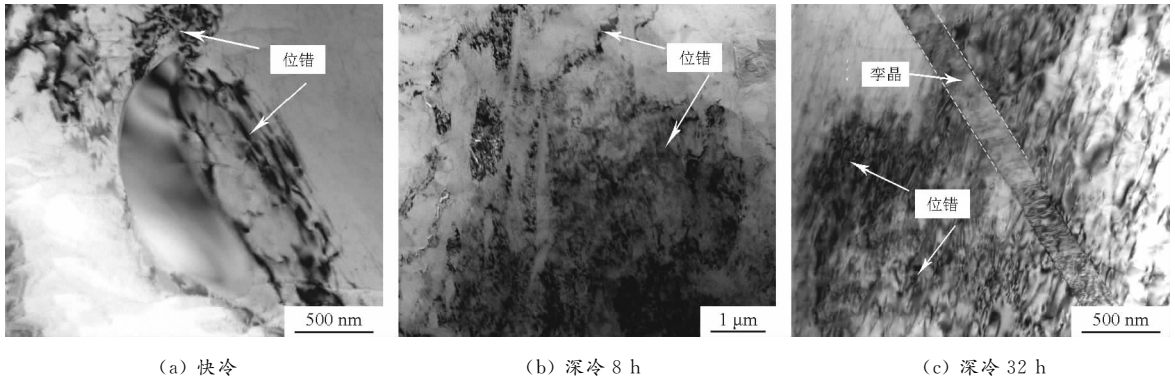


图 2 快冷与深冷协同处理后 Mg-6Al-1Y 合金透射电镜组织

Fig.2 TEM images of injection casted and cryogenic treatment Mg-6Al-1Y alloy

金中还会形成孪晶缺陷(见图 2c)。

2.2 快冷与深冷协同作用下 Mg-6Al-1Y 合金的时效析出

图 3 为 Mg-6Al-1Y 合金时效前后的扫描电镜组织。能谱测试结果见图 4。结合前期研究结果,快冷合金主要由黑色 α -Mg 基体相、白色颗粒状稀土相和灰色

β -Mg₁₇Al₁₂ 晶界相所组成(见图 3a)^[10]。经时效处理后,除上述组织形貌外,晶界附近还出现少量沉淀相(见图 3b)。通过对晶界进行局部放大,可观察到该区域主要呈现蜂窝状组织,同时内部存在明显的析出颗粒(见图 4)。结合能谱测试结果可知,该位置处主要包含 Mg、Al 元素,其中溶质 Al 含量高达 14.94%,明显高于合金的原始成分 6%,因此可推断为晶界处由于非连续析出的发生而形成的 β 沉淀相。

图 5 为快冷与深冷协同作用下时效前后的 Mg-6Al-1Y 合金的扫描电镜组织及能谱测试结果。对比图 3b 可知,相同时效工艺下,深冷 8 h 处理后的组织中可观察到清晰的沉淀析出相(见图 5a)。随深冷时间增加到 32 h,快冷合金的时效组织中晶界相显著增多,同时分布区域扩大,趋于形成连续网状(见图 5b)。结合图 6 高倍组织分析可知,该条件下晶界附近的析出相体积分数显著增大,其中所形成的非连续析出 β 相主要表现为厚度不均的层片状组织,甚至形成粗大块状组织。由于 β 相含量增加,能谱测试结果中该处 Al 含量进一步提高到 22.34%。沉淀相析出为受过饱和度驱动的形核和

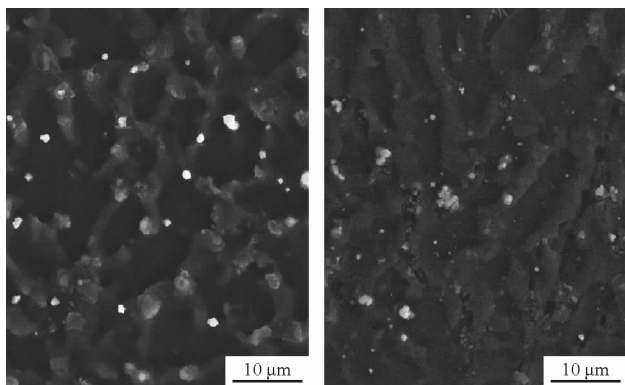


图 3 快冷 Mg-6Al-1Y 合金时效前后扫描电镜组织, 时效工艺为 200 °C×16 h

Fig.3 SEM images of injection casted Mg-6Al-1Y alloy with aging treatment at 200 °C for 16 h

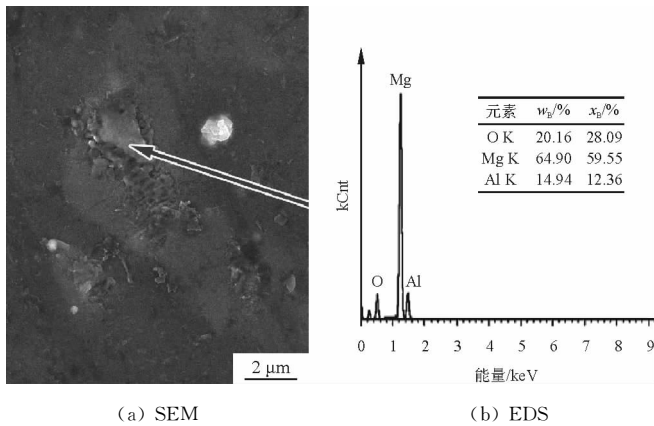


图 4 快冷 Mg-6Al-1Y 合金经 200 °C × 16 h 时效处理后的
高倍扫描电镜组织及能谱分析

Fig.4 SEM image and EDS result of injection casted Mg-6Al-1Y alloy with aging at 200 °C for 16 h

长程扩散共同控制的相界面迁移过程^[9]。铜模喷铸条件下,快冷合金由于高冷速易发生溶质截留效应,导致合金不经均匀化处理就可形成高固溶组织,从而为沉淀相析出提供热力学驱动力。深冷处理利用不同相之间热膨胀系数的差异,引起晶格畸变及应力叠加,有利于降低析出相的形核能垒^[15]。上述效应共同促进晶界处的非连续析出。

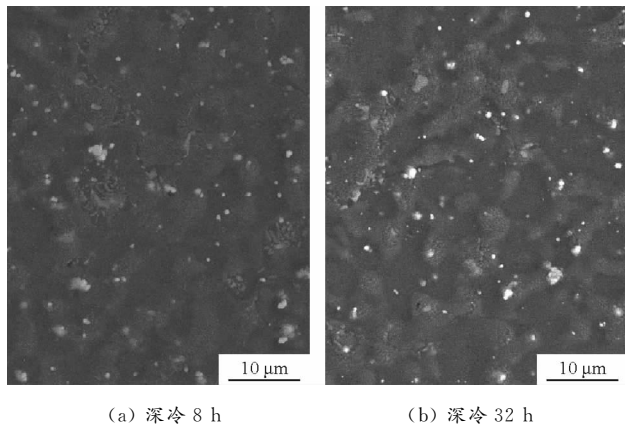


图 5 快冷与深冷协同处理下 Mg-6Al-1Y 合金
经 200 °C × 16 h 时效后的扫描电镜组织

Fig.5 SEM images of injection casted and cryogenic treatment Mg-6Al-1Y alloy with aging at 200 °C for 16 h

图 7 和图 8 分别为快冷及深冷 32 h 后快冷 Mg-6Al-1Y 合金经 200 °C × 16 h 时效后的透射电镜组织及选区电子衍射斑点。由图 7a 可知,快冷的合金晶粒内部弥散分布着杆状析出相,其平均长度约为 200 nm。成分分析表明,这些析出相中富含 Al 元素(见图 7b)。结合选区电子衍射斑点标定,可确定该晶内连续析出相为 β -Mg₁₇Al₁₂ 相。深冷处理 32 h 后,快冷合金的晶内连续析出相体积分数进一步增大,同时形貌由杆状转变为球状,衍射结果标定后可知该析出相结构未发生改变,仍为 β 相(见图 8a)。高倍组织中可测量出连续析

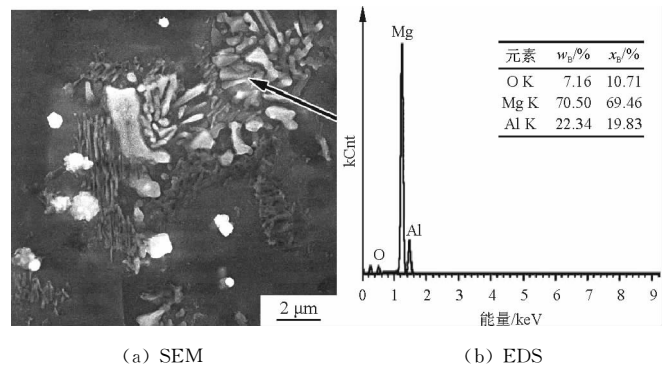
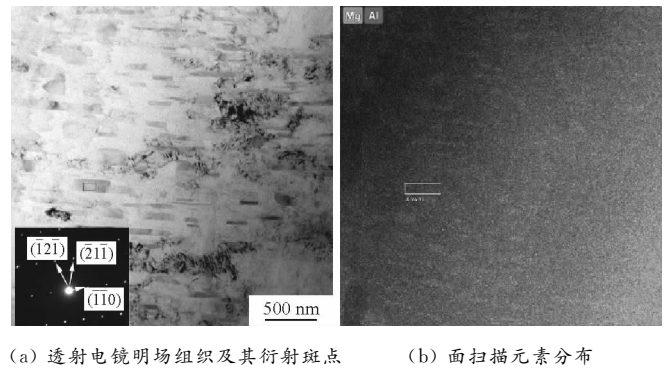


图 6 深冷 32 h 后 Mg-6Al-1Y 合金经 200 °C × 16 h
时效处理的扫描电镜组织及能谱分析

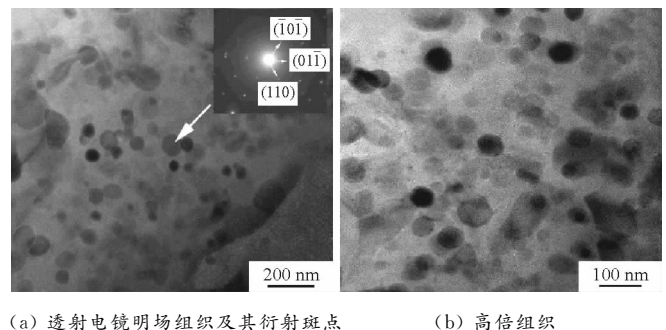
Fig.6 SEM image and EDS result of injection casted and cryogenic treated Mg-6Al-1Y alloy with aging at 200 °C for 16 h

出相平均尺寸约为 50 nm,相比快冷的沉淀相尺寸下降了 75%(见图 8b)。上述结果表明深冷处理虽然未改变连续析出相的结构,但可以显著改善其形貌、尺寸及体积分数。结合图 2 对比分析可知,时效后快冷合金基体组织中的位错密度大幅下降,甚至在深冷 32 h 所对应的时效组织中观察不到位错结构。



(a) 透射电镜明场组织及其衍射斑点 (b) 面扫描元素分布

图 7 快冷 Mg-6Al-1Y 合金经 200 °C × 16 h 时效组织
Fig.7 Microstructures of injection casted Mg-6Al-1Y alloy with aging at 200 °C for 16 h



(a) 透射电镜明场组织及其衍射斑点 (b) 高倍组织

图 8 深冷 32 h 后 Mg-6Al-1Y 合金经 200 °C × 16 h
时效组织

Fig.8 Microstructures of injection casted and cryogenic treated Mg-6Al-1Y alloy with aging at 200 °C for 16 h

快冷合金由于高冷速使得大量溶质原子被截留于

基体组织中,形成高固溶组织。然而由于应力分布不均及晶体学的影响,易导致时效过程中 β 相沿惯析面优先生长,从而以杆状形貌从晶内连续析出。深冷处理后,快冷合金基体中位错密度急剧增大,不仅可以有效改善应力分布,还能为析出相提供有利的形核位置,促进晶内连续析出相形成。此外,沉淀析出作为过饱和溶质原子扩散、团簇、形核及长大的过程,均受溶质扩散动力学所控制。深冷处理引起的位错缺陷增殖效应有利于提高时效过程中原子扩散速率,使其通过短程扩散即形成元素的偏聚区,有利于细小弥散的球状相形成。

2.3 深冷处理对快冷 Mg-6Al-1Y 合金显微硬度的影响

图 9 为 Mg-6Al-1Y 合金在不同工艺条件下的显微硬度。可以看出,铜模喷铸条件下,Mg-6Al-1Y 非平衡凝固合金的显微硬度(HV)为 63.7。经深冷处理后,由于枝晶碎断以及位错密度增加,即在细晶强化和位错强化的共同作用下,快冷合金的显微硬度持续升高,其中深冷 32 h 后快冷合金的硬度(HV)为 68.1。经 200℃ $\times$ 16 h 时效处理后,由于 β 相以晶内连续析出和晶界非连续析出的方式形成,沉淀强化效应的增强导致快冷合金硬度进一步提高。其中深冷 32 h 及时效处理后的快冷合金硬度(HV)高达 71.3,相比原始快冷合金提高 11.9%。然而由于时效组织中位错密度下降,一定程度上弱化了沉淀析出对 Mg-6Al-1Y 合金的强化效应,因此深冷处理 32 h 所对应的时效组织硬度增幅仅为 4.70%。

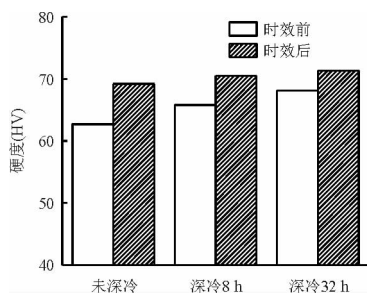


图 9 不同工艺条件下 Mg-6Al-1Y 合金的显微硬度

Fig.9 Micro-hardness of Mg-6Al-1Y alloys with different processing conditions

3 结 论

(1)铜模快冷可以显著细化 Mg-6Al-1Y 合金的显微组织,促进位错结构形成。深冷处理后快冷合金中细小枝晶发生碎断并趋于球化,其中深冷 32 h 后,晶粒平均尺寸由快冷时的 40 μm 降低至 10 μm 。

(2)深冷处理可以加快快冷合金时效组织中晶界不连续析出相的形成,同时有利于晶内连续析出相形貌由粗大杆状向细小弥散球状发生转变。

(3)随深冷时间增加,受细晶强化和位错强化共同影响,Mg-6Al-1Y 合金的显微硬度持续升高。时效处理后,沉淀强化效应导致快冷合金硬度(HV)进一步提高至 71.3,相比原始快冷合金提高了 11.9%。

参 考 文 献

- [1] 刘婷婷,潘复生. 镁合金“固溶强化增塑”理论的发展和应用[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2 050-2 063.
- [2] 王忠堂,刘立志. 复合形变对 AZ31 镁合金微观组织及力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(3): 228-231.
- [3] 张燕龙,杨伟,周珍珍,等. AZ91-0. 75Ce 稀土镁合金差热分析及 β 相形成规律[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(5): 541-544.
- [4] 田文明,巢园轩,李智勇,等. 晶粒尺寸影响金属钝化行为的研究进展[J]. 失效分析与预防, 2018, 13(2): 130-136.
- [5] 燕鹏旭,王伟丽,闫娜,等. 快速凝固 Ni-Ge 合金的组织演化与力学性能研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2020, 50(8): 1 042-1 054.
- [6] 杨伟,陈寿辉,张守银,等. 冷却速率对 AZ91D 镁合金非平衡凝固组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 593-599.
- [7] 翟薇,常健,耿德路,等. 金属材料凝固过程研究现状与未来展望[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1 953-2 008.
- [8] 翁文凭,闫蕴琪,陈琦,等. 双辊铸轧镁合金板坯微观组织特征[J]. 特种铸造及有色合金, 2007(11): 827-828.
- [9] JIANG Y H, LIU F, SONG S J, et al. Determination of activation energies for nucleation and growth from isothermal differential scanning calorimetry data[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(12-13): 1 417-1 424.
- [10] 刘亮,欧阳晟,杨伟,等. 深冷处理对非平衡凝固 Mg-6Al-1Y 合金组织及硬度的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(12): 39-46.
- [11] 李桂荣,崔玉华,王宏明,等. 深冷时效循环处理铝基原位复合材料的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1 168-1 175.
- [12] 姜磊,卞健从,魏子程,等. 冷热循环处理对电磁搅拌 AZ91 镁合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(6): 681-684.
- [13] SONAR T, LOMTE S, GOGTE C. Cryogenic treatment of metal-A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(11): 25 219-25 228.
- [14] 李谦,周国治. 稀土镁合金中关键相及其界面与性能的相关性[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1 934-1 952.
- [15] 张令瑜,刘光磊,李清龙,等. 激冷处理对 Al-10Si-5Cu-0. 75Mg-0. 55Mn 合金组织和力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(4): 56-62.

(编辑:张正贺)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com