

定向凝固含 Y 镁合金的枝晶形态及微观组织

杨初斌, 罗 宁, 张小联, 韩宝军

(赣南师范学院 江西省镁合金工程研究中心, 江西 赣州 341000)

摘 要: 采用液态金属冷却高温梯度定向凝固炉制备了含稀土元素 Y 的镁合金, 研究了定向凝固镁合金的枝晶形态及微观组织特征。结果表明, 镁合金的一次枝晶沿着热流方向生长, 且一次枝晶周围含有 6 个二次枝晶呈花瓣形状。通过扫描电镜及能谱分析发现, 凝固组织中除了 $\alpha(\text{Mg})$ 固溶体及枝晶间的 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相外, 还存在稀土相。稀土相呈粗大的杆状和细小的粒状形态, 主要由 Y、Mg、Al 和 Mn 元素组成, 其中稀土 Y 的质量分数占 22% 左右。

关键词: 定向凝固; 镁合金; 枝晶形态; 微观组织

中图分类号: TG146.2⁺²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3028-05

镁合金具有密度低、减震性强、电磁屏蔽效果优异、可回收等一系列优点, 在电子、交通和航空航天等领域具有广阔的应用前景, 成为 21 世纪最具发展前途的金属材[1]。目前, 中国大飞机、高速轨道交通和电动汽车等大型工程项目的启动运行, 对镁合金的应用有更大的期望, 也提出了更高的要求。因此, 加快高温镁金属材料的开发、扩大镁合金的应用已迫在眉睫, 且适合中国经济可持续发展的战略目标。

AZ91 镁合金作为应用广泛的镁合金系列, 其力学性能很大程度上取决于铸造合金的凝固组织, 如合金的晶粒大小^[2]、合金中各相的形态及分布^[3]、凝固过程中的缩孔及晶粒的取向分布等^[4]。这些凝固组织在不同程度上影响镁合金铸件的使用性能。然而, 合金凝固组织可以通过合金化或者在凝固过程中采取一定的方法进行控制, 从而提高镁合金的力学性能。研究发现, 稀土元素合金化是提高镁合金综合力学性能最有效的方法, 能显著提高镁合金高温强度和高温抗蠕变性能^[5]。稀土元素 Y 与镁的晶体结构一致, 都是密排六方结构, 晶格常数和原子半径都相差不大^[6]。因此, Y 可成为镁合金的异质结晶核心, 阻碍晶粒长大, 对合金起到晶粒细化的作用。研究表明, 随着 Y 含量的增加, AZ 镁合金的晶粒明显细化, 并且有含 Y 稀土相的出现^[7]。吴国华等^[8]通过大量研究也发现 Y 的加入能明显细化凝固组织, 并在合金中形成不同形态的稀土相。另外, 定向凝固技术是通过控制热流方向, 使其沿已经凝固的固相一维传导, 可以获得沿着热流方向一致的柱状晶组织, 从而控制合金的凝固组

织。对定向凝固的研究奠定了现在凝固理论的基础, 并且定向凝固技术已广泛应用于材料的制备及加工^[9-11]。西北工业大学 X. B. Zhao, C. B. Yang^[12,13]通过定向凝固技术控制热流方向, 对面心立方的单晶高温合金取向控制进行了大量研究。哈尔滨工业大学 H. J. Kang 等^[14,15]采用定向凝固研究了金属间化合物和准晶的生长形态及机制。同样, 镁合金的取向控制也可以采用定向凝固技术, 邹敏强等人^[16]采用自行设计的定向凝固装置制备了 AZ31 镁合金铸件, 获得了择优取向 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 与热流一致性的凝固组织。该铸件在温度为 673K 的条件下进行热轧, 总变形量可达 94% 以上而不出现裂纹, 最终成型的轧板具有较高的室温拉伸性能。Mabuchi 等人^[17]通过表面快冷技术获得了沿热流方向拉长晶粒的 AZ91 镁合金, 其在 473 K 时的屈服强度和抗拉强度相对非定向凝固铸件提高了 100% 和 44%。

由此可见, 添加稀土 Y 进行合金化及采用定向凝固技术都可以改变镁合金的凝固组织, 从而提高力学性能。然而, 目前对稀土 Y 添加到镁合金后, 稀土相的组成及形态研究还不是非常系统。定向凝固镁合金的枝晶分枝研究也还存在一定争议, 没有统一的结论。因此, 本实验通过定向凝固技术控制热流方向, 研究含 Y 镁合金的枝晶形态及微观组织特征, 为镁合金凝固组织的控制及高性能镁合金的获得提供实验依据。

1 实 验

采用工业纯镁(99.9%Mg)、纯铝(99.5%Al)、纯锌

收稿日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(51464002); 江西省科技落地计划(KJLD13078)

作者简介: 杨初斌, 男, 1982 年生, 博士, 赣南师范学院江西省镁合金工程研究中心, 江西 赣州 341000, 电话: 0797-8393670, E-mail: yangchubin831012@163.com

(99.9%Zn)、纯钙 (99.5%Ca)、及 Mg-30%Y 稀土中间合金在气氛保护下的电阻炉中进行合金熔配。配制含 1%Y 的 AZ91 镁合金, 其成分采用电感耦合等离子体发射仪 (ICP-AES) 测定, 成分如表 1 所示。

实验设备为西北工业大学凝固技术国家重点实验室自行研制的感应加热结合液态金属冷却高温梯度定向凝固炉。将熔配好的含稀土 Y 的镁合金切割成直径为 8 mm 的试样, 放入不锈钢坩埚。以一定的速率升温到 850 °C 并保温 15 min, 使熔体充分均匀化, 然后以一定的速率向下抽拉, 制备定向凝固镁合金试样。在试样稳态区的横截面及纵截面上取样, 用金相砂纸研磨后进行抛光, 采用 5% HNO₃+乙醇腐蚀液对试样进行腐蚀。然后在光学显微镜 (OM) 下观察镁合金的枝晶形态特征, 在扫描电镜 (SEM) 下观察定向凝固镁合金的微观组织并采用能谱仪 (EDS) 对其成分进行定性分析。

2 结果与分析

2.1 定向凝固镁合金枝晶形态

图 1 为不同凝固速率下定向凝固镁合金的枝晶形态。从横截面枝晶可见, 一次枝晶周围有 6 个二次枝晶, 呈花瓣形态。从纵截面可见, 一次枝晶沿着热流方向生长, 且随着凝固速率的增加排列得更加整齐; 二次枝晶的生长方向与一次枝晶大约成 60° 夹角。对比图 1c 及图 1d 可见, 枝晶间距随着凝固速率的增加而减小。

一般认为, 枝晶的长大方向是密排晶面形成的锥体的主轴方向。晶体生长时这些方向的生长线速度最大, 这是由于液相原子易于向固相原子排列密度较小的晶面上堆积, 所以在垂直于这些晶面的方向长大速

度较大。镁及其合金大多属于密排六方结构, 由于 {10 $\bar{1}0$ } 棱柱面的原子排列密度小, 原子配位数较少, 使得液相原子易于向这些晶面堆积, 因此在垂直于棱柱面的 <10 $\bar{1}0$ > 方向上晶核的生长线速度最大, 即一次枝晶将沿着 {0001} 基面的 <11 $\bar{2}0$ > 方向生长。大量实验结果及数值模拟都表明, 铸造镁合金的一次枝晶沿着 <11 $\bar{2}0$ > 方向互成 60° 对称生长。对于定向凝固, 因其热流沿固相一维传导, 使得其枝晶形态与等轴晶有所不同。此时, 一次枝晶靠近热流方向且沿着 <11 $\bar{2}0$ > 方向生长, 其中 2 个二次枝晶在 {0001} 基面上分别沿 <1 $\bar{2}10$ > 及 <2 $\bar{1}10$ > 方向生长, 且与一次枝晶成 60° 夹角。然而, 从图 1 中的横截面枝晶形态可见, 定向凝固镁合金具有 6 个二次枝晶对称生长。Pettersen 等^[18] 通过研究定向凝固镁合金 AZ91 的枝晶形态表明, 当凝固速率较大时, 一次枝晶沿 <11 $\bar{2}0$ > 方向生长, 二次枝晶除了沿 <1 $\bar{2}10$ >、<2 $\bar{1}10$ > 方向分枝外, 还将沿着 <2 $\bar{4}2\bar{5}$ >、<4 $\bar{2}\bar{2}5$ >、<4 $\bar{2}\bar{2}5$ > 和 <2 $\bar{4}2\bar{5}$ > 方向生长, 且二次枝晶 <2 $\bar{4}2\bar{5}$ > 与一次枝晶的夹角为 73°。这与本实验结果类似。

由此可见, 镁合金枝晶形态除与晶体结构有关外, 还将受到凝固参数的影响。Pettersen 等^[18] 研究发现, 在温度梯度较高而凝固速率较低时, 定向凝固 AZ91 的一次枝晶将沿着 <22 $\bar{4}5$ > 方向生长, 二次枝晶只有 3 个, 分别沿着 <2 $\bar{4}2\bar{5}$ >、<4 $\bar{2}\bar{2}5$ > 及 <11 $\bar{2}0$ > 方向生长。本实验中在较低凝固速率下并没有观察到这种枝晶形态。根据布拉菲法则, 枝晶生长方向与密排面有关。对密排六方结构的镁合金而言, 密排面又受到 *c/a* 比值的影响。由于镁合金中合金元素的固溶作用, 会导致不同的 *c/a* 比值。所以可能会导致枝晶沿着不同的方向生长。这也能很好地解释为什么同为密排六方结构的不同材料, 其枝晶的生长方向并不一致。

一次枝晶间距与凝固速率之间的关系, 已经由 Hunt^[19], Kurz 和 Fisher 等^[20] 建立了大量的模型。当凝固速率较快时, 可以用下式表示:

$$\lambda = NG^{-a}V^b \quad (0 < a, b < 1) \quad (1)$$

表 1 含 Y 的 AZ91 合金成分

Table 1 Chemical composition of AZ91 alloy with element

Y (wt%)				
Al	Zn	Ca	Y	Mg
0.89	0.68	1.28	0.87	Bal.

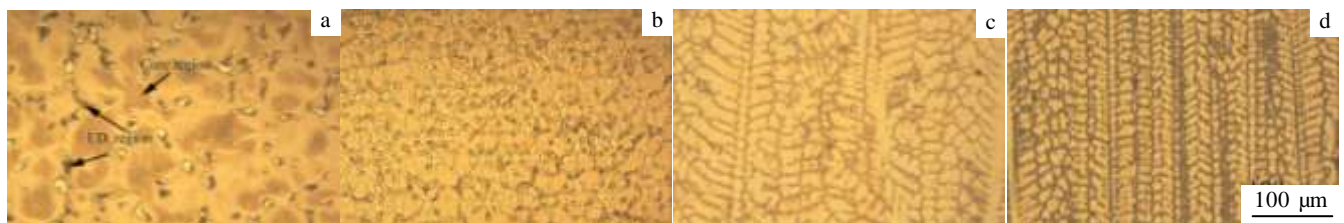


图 1 不同凝固速率下定向凝固镁合金横截面及纵截面的枝晶形态

Fig.1 Dendrite morphologies of transverse section (a, b) and longitudinal section (c, d) of directionally solidified Mg alloys at different growth rates: (a, c) *V*=400 μm/s, (b, d) *V*=800 μm/s

式中, λ 为一次枝晶间距, N 为材料物性参数, G 为温度梯度, V 为凝固速率。根据式(1)可知, 随着凝固速率的增加, 一次枝晶间距减小, 与图 1 的实验结果相符。

2.2 含 Y 镁合金的微观组织

图 2a 为定向凝固镁合金在抽拉速率为 800 $\mu\text{m/s}$ 时的横截面 SEM 照片, 图 2b 为两枝晶间的 EDS 线扫描结果。从图 2b 可见, 第二相主要元素为 Mg 和 Al, 基本不含 Zn 和 Y, 扫描第二相时, Mg 含量减少, 而 Al 含量增加, 因此, 定向凝固组织主要由 $\alpha(\text{Mg})$ 固溶体及枝晶间的 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相组成。

定向凝固过程中, 镁合金凝固组织 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相的形态与数量随着凝固速率变化而改变, 如图 3 所示。在较低凝固速率下, β 相呈块状且数量较少, 如图 3a 所示。随凝固速率的增加, β 相数量增加但变得更细小, 如图 3b~3f。根据 Mg-Al 相图可知, Al 的凝固分凝系数 $k < 1$, 所以在凝固过程中会富集在枝晶间。随着凝固速率的增加, 枝晶间的 Al 含量不断增加且来不及扩散, 所以 β 相含量也相应的增加。

当稀土 Y 添加到 AZ91 镁合金中后, 从横截面上可以观察到富含 Y 的稀土相, 如图 4 所示。稀土相形态主要呈现杆状或粒状。杆状的稀土相比较粗大, 而粒状稀土相比较细小。细小的粒状稀土相大多呈团簇状分布, 如图 4b 和图 4d 所示。采用 EDS 分别对图

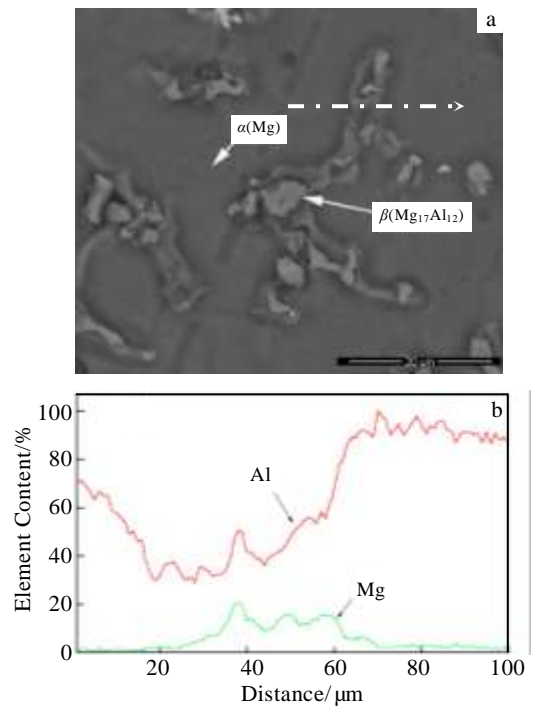


图 2 定向凝固镁合金横截面的 SEM 照片和沿图 2a 中虚线的 EDS 扫描结果

Fig.2 SEM image of the corss sectional microstructure for Mg alloy (a) and the EDS line scanning results along the dashing line in Fig.2a (b)

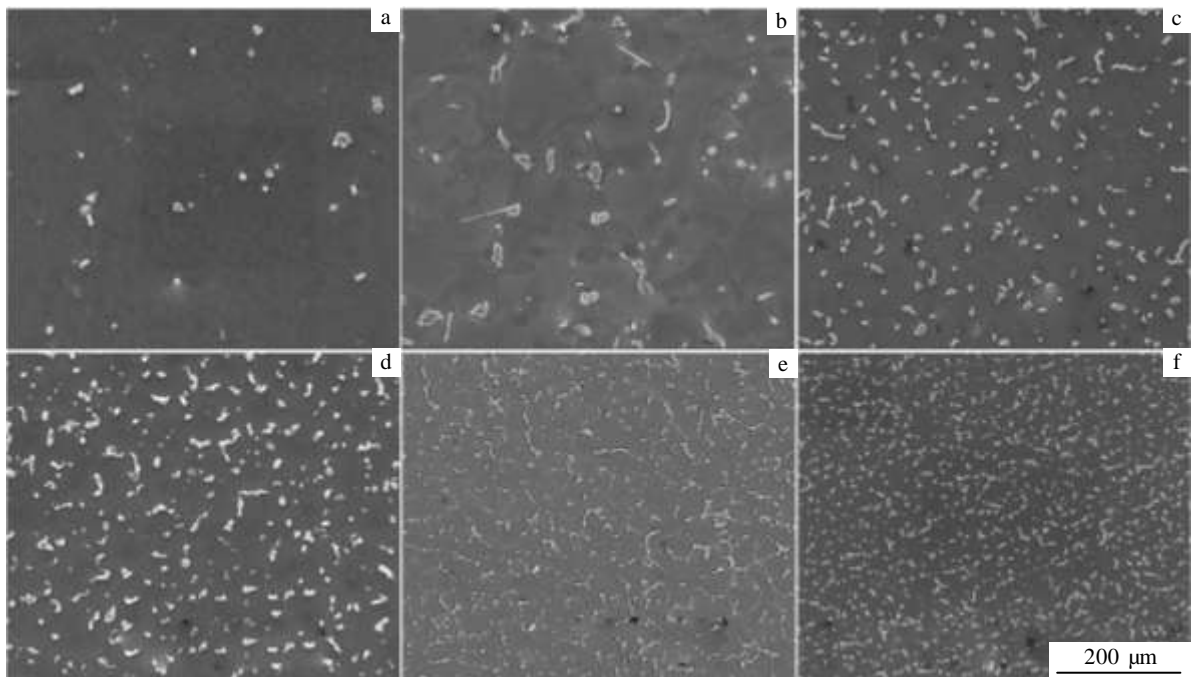


图 3 不同凝固速率下定向凝固镁合金横截面的 SEM 照片, 其中灰色为 $\alpha(\text{Mg})$ 相, 白色为 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相

Fig.3 SEM images of the corss sectional microstructure for Mg alloy solidified at different growth rates: (a) $V=10 \mu\text{m/s}$, (b) $V=20 \mu\text{m/s}$, (c) $V=100 \mu\text{m/s}$, (d) $V=200 \mu\text{m/s}$, (e) $V=400 \mu\text{m/s}$, and (f) $V=800 \mu\text{m/s}$

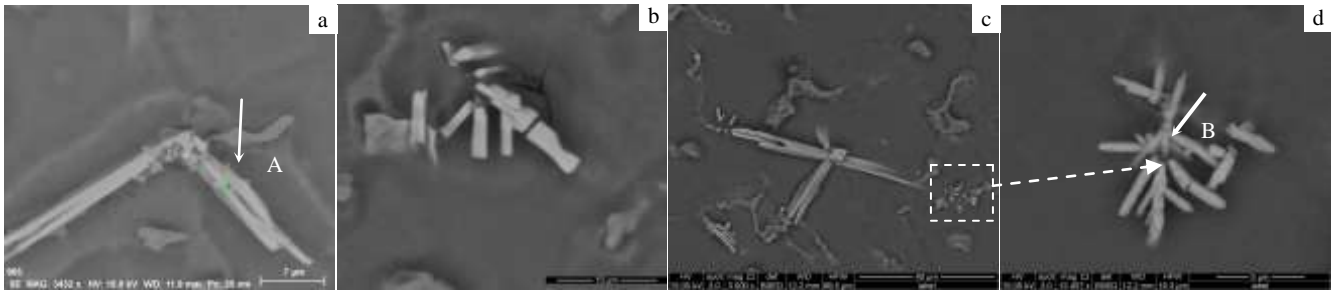


图 4 含 Y 定向镁合金的稀土相形态

Fig.4 Morphologies of the RE-rich phase for Mg alloy with the addition of element Y: (a, b) $V=400 \mu\text{m/s}$; (c, d) $V=800 \mu\text{m/s}$

4a 中杆状和图 4d 中粒状稀土相进行成分分析, 结果如表 2 所示。从表 2 可见, 稀土相主要含 Mg, Al, Y 和 Mn, 还有少量的 Si。Si 元素所占比例较小, 考虑到试样抛磨过程中的影响, 可以认为 Si 元素可能是试样加工过程中带入。图 4a 和 4d 中杆状与粒状稀土相中 Y 所占比例分别为 23.86% 和 22.17%。两种形态的稀土相 Y 含量变化较小, 可以认为它们在稀土相中所占比例基本一致。其它元素如 Mg, Al 和 Mn 在两种形态的稀土相中的含量也基本一致。因此, 它们属于同一种稀土相。Wang 等^[21]研究认为, 稀土 Y 主要溶解于 $\alpha(\text{Mg})$ 基体中, 其余少量溶解于第二相 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 中。然而, Zhang 等^[22]就富含 Y 的混合稀土对 AZ91 镁合金影响规律研究发现, 当混合稀土含量达到 0.8% 时, 合金组织中有少量的稀土相 Al_2Y 形成。这是因为, 随着稀土含量的增加, 在镁合金中达到饱和固溶度, 多余的稀土将会形成一定数量的稀土中间相。Jia 等^[23]研究发现, 随着 Y 含量的增加, AZ91 合金中稀土中间相 Mg-Al-Mn-Y 含量也不断增加。这与本实验结果一致。

表 2 图 4a 和图 4d 中不同形态稀土相的化学成分

Table 2 Chemical composition of various phases in Mg alloy with element Y in Fig.4a and Fig.4d

Element	Series	Position	$\omega/\%$
Al	K-series	Point A	51.62
		Point B	48.37
Y	L-series	Point A	23.86
		Point B	22.17
Mn	K-series	Point A	17.02
		Point B	19.65
Mg	K-series	Point A	7.08
		Point B	9.63
Si	K-series	Point A	0.43
		Point B	0.17

3 结论

1) 定向凝固镁合金一次枝晶沿着热流方向生长, 并具有 6 个二次枝晶, 在横截面上呈花瓣形态。

2) 随着凝固速率的增加, 定向凝固镁合金的一次枝晶间距减小, 枝晶间的第二相 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 含量增加但形态变细。

3) 凝固组织中除了 $\alpha(\text{Mg})$ 固溶体及枝晶间的 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相组成外, 还存在稀土相。稀土相呈粗大的杆状和细小的粒状形态, 主要由 Y、Mg、Al 和 Mn 元素组成。

致谢: 感谢西北工业大学凝固技术国家重点实验室刘林教授课题组为本研究所做实验提供的支持。

参考文献 References

[1] Mordike B L, Ebert T. *Mater Sci Eng A*[J], 2001, 302(1): 37
 [2] Armstrong R W. *Metall Trans*[J], 1970, 1: 1169
 [3] Burns J R. *Trans AIME*[J], 1946, 166: 328
 [4] Walton D, Chalmers B. *Trans AIME*[J], 1959, 215: 447
 [5] Yang Wei(杨伟), Zhang Yanlong(张燕龙), Yu Huang(余欢) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2402
 [6] Li J F, Geng H R, Yang Z X et al. *Foundry*[J], 2005, 54(1): 53
 [7] Wang Qilong(王其龙), Wu Guohua(吴国华), ZhenYun(郑轹) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2008, 57(9): 873
 [8] Wu Guohua(吴国华), Li Guanqun(李冠群), FanYu(樊昱) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2006, 26(5): 260
 [9] Fu Hengzhi(傅恒志), Ding Hongshen(丁宏升), Chen Ruirun(陈瑞润) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 565
 [10] Shi Zhenxue(史振学), Liu Shizhong(刘世忠), Li Jiarong(李嘉荣). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1138
 [11] Li C, Wu Y Y, Li H et al. *Acta Mater*[J], 2011, 59: 1058
 [12] Zhao X B, Liu L, Yang C B et al. *J Alloy Compd*[J], 2011, 509: 9645
 [13] Yang C B, Liu L, Luo N et al. *Appl phys A*[J], 2014, 117:

- 1971
- [14] Kang H J, Li X Z, Wang T M *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 101
- [15] Kang H J, Li X Z, Su Y Q *et al. Intermetallics*[J], 2012, 23: 32
- [16] Zou Minqiang(邹敏强), Huang Changqing(黄长清), Xia Weijun(夏伟军) *et al. Foundry(铸造)* [J], 2006, 55(9): 890
- [17] Mabuchi M, Kobata M, Chino Y *et al. Mater Trans*[J], 2003, 44: 436
- [18] Pettersen K, Lohne O, Ryum N. *Metall Trans A*[J], 1990, 21: 221
- [19] Hunt J D. *Solidification and Casting of Metals*[M]. London: The Metals Society, 1979: 3
- [20] Kurz W, Fisher D J. *Acta Metall* [J], 1981, 29: 11
- [21] Wang M, Zhou H, Wang L. *J Rare Earths*[J], 2007, 25: 233
- [22] Zhang J H, Niu X D, Qiu X *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 471: 322
- [23] Jia R L, Zhang M, Zhang L N *et al. J Alloy Compd*[J], 2015, 634: 263

Dendrite Morphology and Microstructure in Directionally Solidified Mg Alloy Containing Rare Earth Element Y

Yang Chubin, Luo Ning, Zhang Xiaolian, Han Baojun

(Jiangxi Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Directionally solidified magnesium alloys AZ91 with element Y were produced by a liquid metal cooling Bridgman furnace. The dendrite morphology and microstructure of AZ91 were investigated. The results indicate that the primary dendrites of AZ91 grow along the direction of heat flow. Six secondary dendrites like petal shape around the primary dendrite can be observed in cross section. The microstructure of AZ91 alloy is mainly composed of a matrix of primary $\alpha(\text{Mg})$ solid solution and eutectic $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ phase, and some Y-rich phase can be found with Y additions by SEM and EDS. The RE-rich phases present coarse rod-like shape or tiny graininess. The Y, Mg, Al and Mn elements are found in RE-rich phase, and the mass fraction of rare earth element Y is about 22%.

Key words: directional solidification; Mg alloy; dendrite morphology; microstructure

Corresponding author: Yang Chubin, Ph. D., Jiangxi Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8393670, E-mail: yangchubin831012@163.com