

含 SiC 颗粒亚快速凝固镁合金的组织与性能

杨 伟¹, 殷海咪¹, 聂海明², 余 欢¹

(1. 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, 江西 南昌 330063)

(2. 中航工业中航金属材料理化检测科技有限公司, 陕西 咸阳 713801)

摘 要: 采用真空感应熔炼与阶梯型铜模喷铸方式, 制备出含 SiC 异质颗粒的 AZ91 镁合金非平衡凝固试样, 研究了异质颗粒与铜模冷速协同作用下亚快速凝固合金的组织演化规律。结果表明, 在铜模相同内径条件下, SiC 颗粒的加入可以有效细化镁合金的凝固组织。400 °C/2 h 固溶处理后, 晶界处 β -Mg₁₇Al₁₂ 相消失, 初生 α -Mg 晶粒由细小粒状分布向多边形组织发生转变。由于 SiC 颗粒对晶粒长大的钉扎效应, 固溶处理后原始细晶组织得以保存, 晶粒尺寸分布趋于均匀。随铜模内径减小, 冷却速度增大, 晶粒细化效果更加明显。当 SiC 含量为 2%, 铜模内径为 2 mm 时, 非平衡凝固镁合金的 HV 显微硬度值最高, 可达 1.42 GPa, 相比铸态提高了 87%。

关键词: 非平衡凝固; 异质形核; 晶粒细化; 镁合金

中图分类号: TG146.2*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3146-05

随着航空航天、国防科技和汽车工业的飞速发展, 环境和能源问题日益突出, “节能”、“轻量化”成为 21 世纪新型材料的时代需求。镁合金凭借其低密度、高比强度和比刚度、优异的阻尼性能等优点而备受青睐^[1-3]。然而, 作为常用轻质结构材料的镁合金普遍存在易氧化腐蚀、高温强度和抗蠕变性能差等缺点, 严重制约了其在工程中的进一步应用^[4]。研究表明, 当镁合金晶粒尺寸细化到 8 μm 以下时, 其脆性转变温度可降至室温; 细化到 1 μm 时, 能激发新的变形机制, 大大提高材料延展性, 甚至获得超塑性^[5]。因此镁合金晶粒细化已成为改善传统组织结构, 获得高性能新材料的一种有效途径, 引起了中外学者的广泛关注。

SiC 颗粒与镁具有相似的晶体结构及良好的相容性, 可以显著细化常规铸态条件下镁合金组织, 提高材料力学性能。20 世纪 90 年代, A. Luo 针对 AZ91/SiC_p 复合材料中的组织细化现象率先进行了报道, 并利用晶格错配度理论进行了解释^[6]。Y. Cai 利用高分辨透射电镜对 SiC 颗粒与镁合金晶体取向及界面相容性进行了表征^[7]。J. Lelito 采用热分析手段研究了不同 SiC 含量下镁合金晶粒尺寸随最大过冷度的变化关系, 并采用统计学方法推导出形核公式中的关键参数, 从而给出形核过程的唯象学描述^[8]。D. Shu 等对溶质场作用

下 SiC 颗粒的形核能力开展了系统研究, 揭示了溶质扩散区长度对形核方式转变的影响^[9]。K. Li 等采用第一性原理对镁合金熔体的异质形核规律进行了理论计算^[10]。本课题组研究了铸态条件下 SiC 颗粒改性镁合金及其加压凝固行为^[11]。

快速凝固作为研发新材料的重要手段, 在有效细化晶粒的同时, 还可以获得过饱和固溶体, 消除偏析, 提高材料耐腐蚀性^[12-14]。因此快速凝固镁合金已发展成为与镁基复合材料、非晶镁合金并存的高性能镁合金代表。根据 A. L. Greer 所提出的非热形核理论^[15], 异质颗粒参与下的合金细化效果取决于外加颗粒的尺寸及凝固阶段所经历的实际温度变化过程。快速凝固具有高的冷却速率, 可以显著降低临界形核半径及凝固潜热对形核的抑制影响, 有利于激发细小尺寸甚至纳米尺度异质核心的形核潜力。基于常规铸态条件下 SiC 颗粒可细化镁合金晶粒的研究基础, 本实验采用铜模喷铸技术, 研究了亚快速凝固条件下 SiC 颗粒对 AZ91 镁合金显微组织及硬度的影响, 从而为高性能镁合金的制备提供参考。

1 实 验

实验材料选用 AZ91 镁合金, 其成分如下 (质量

收稿日期: 2016-10-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51461032, 51164028); 江西省教育厅青年基金 (GJJ14504); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放课题 (GF201201003)

作者简介: 杨 伟, 男, 1983 年生, 博士, 讲师, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453167, E-mail: nchkyw@163.com

分数, % , 下同) Al 8.5~9.5, Zn 0.45~0.9, Mn ≤ 0.17, Si ≤ 0.05, Fe ≤ 0.004, Cu ≤ 0.015, Ni ≤ 0.001 杂质 ≤ 0.001, 其余为 Mg。所添加 SiC 颗粒的平均尺寸为 2 μm。首先采用搅拌摩擦加工的方式制备出 SiC 颗粒均匀分散的中间合金, 然后将该中间合金与 AZ91 合金进行称重配料, 最终合金成分确定为 AZ91+1%SiC 及 AZ91+2%SiC。

铜模喷铸实验在高真空感应熔炼炉内进行。首先将合金原料装入石英试管中(尺寸: Φ15 mm×150 mm, 下方开有 Φ0.5 mm 小孔), 通过上下移动的支架调整试管底部小孔与铜模内腔的相对高度, 确保试管底部正对铜模内腔中心。为避免合金熔炼过程中氧化挥发, 采用机械泵预抽真空至 5 Pa 后向熔炼炉内返充 99.999% 的高纯 Ar 气至 30 kPa。通过调节感应电源功率, 将最高熔炼温度控制在 730 °C 并保温 5 min 确保均匀混合。在试管上方通入 20 kPa 的 Ar 气, 将金属液垂直喷射入阶梯铜模中(铜模外径 80 mm, 内径由下向上依次为 2, 4, 6, 8 mm), 从而制备出具有不同冷却速率的亚快速凝固试样。采用 400 °C/2 h 的固溶处理工艺, 使试样晶界处共晶组织溶解到基体中, 便于清晰观察和分析初生晶粒尺寸。

所制试棒经镶嵌、打磨、抛光、腐蚀(腐蚀液为 5% 的柠檬酸)等标准金相试样制备步骤后, 在 VHX-600E 三维超景深显微镜上进行光学显微组织分析。采用 Quanta 200 环境扫描电子显微镜进行高倍组织形貌分析, 并利用 INCA 6650 型能谱仪对微区成分进行测定。采用 DuraScan 维氏显微硬度计进行硬度测

量, 每个试样至少测试 5 个结果, 并取其平均值作为最终硬度值。硬度测试所加载荷 1.96 N, 作用时间 15 s。

2 结果与分析

2.1 SiC 含量对铜模喷铸 AZ91 合金组织的影响

图 1 为添加不同 SiC 含量的非平衡凝固 AZ91 合金及其固溶处理后的光学显微组织。所对应的铜模内径为 8 mm。对比分析图 1a~1c 可知, 铜模喷铸条件下, AZ91 合金的初生 α-Mg 晶粒呈细小粒状分布, 未出现常规铸态条件下的粗大枝晶形貌^[16]。随 SiC 颗粒的加入, 非平衡凝固合金的晶粒组织得到显著细化, 晶粒尺寸变得更加细小。经过固溶处理后, 晶界处 β-Mg₁₇Al₁₂ 相逐渐溶入基体中, 晶界变得更加清晰, 原始快淬条件下的粒状晶转变为不规则的多边形等轴晶组织。其中在未添加 SiC 颗粒的合金组织中晶粒大小不均匀, 局部发生异常晶粒长大(图 1d)。由于 SiC 颗粒的加入, 合金固溶组织中平均晶粒尺寸不断减小, 同时尺寸分布趋于均匀, 未发生明显的晶粒长大现象(图 1e、1f), 原始亚稳细晶组织得以有效保存。根据 Zener 晶粒长大理论^[17], 细小弥散分布的第二相能够有效钉扎高温晶界迁移, 抑制晶粒长大。因此 SiC 颗粒的加入不仅可以细化亚快速凝固镁合金的晶粒组织, 还可以有效提高所获得细晶材料的热稳定性。

2.2 铜模内径对非平衡凝固 AZ91+SiC 合金组织的影响

根据 Greer 所提出的非热形核理论^[15], 异质颗粒参与下的合金细化效果取决于外加颗粒的尺寸及凝固阶段所经历的实际温度变化过程。图 2 为不同铜模内

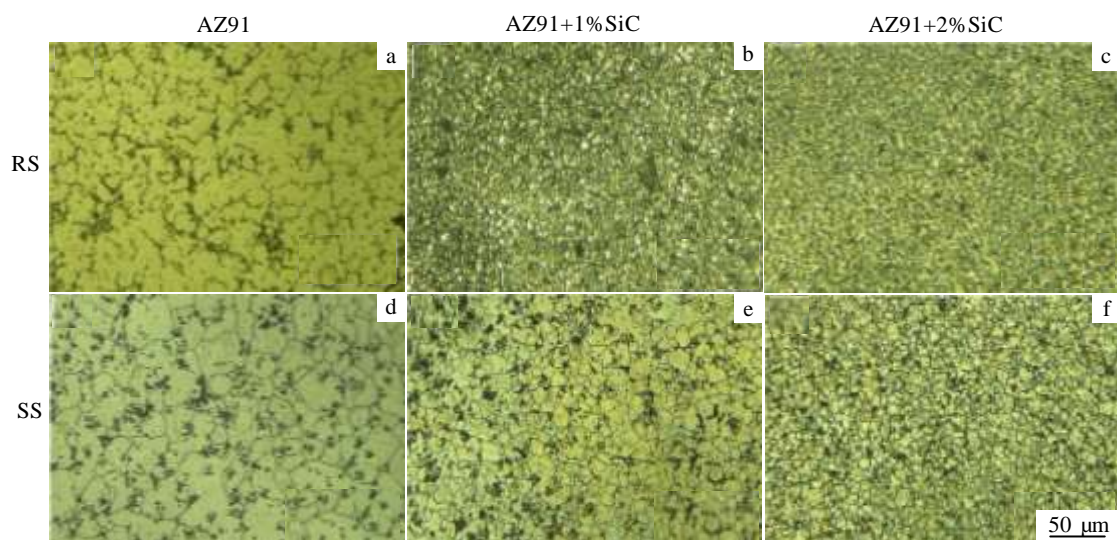


图 1 不同 SiC 含量非平衡凝固下 AZ91 合金及其固溶处理后的光学显微组织

Fig.1 Optical microstructures of AZ91 alloy with different contents of SiC fabricated by rapid solidification (RS) and solid solution treatment at 400 °C for 2 h (SS)

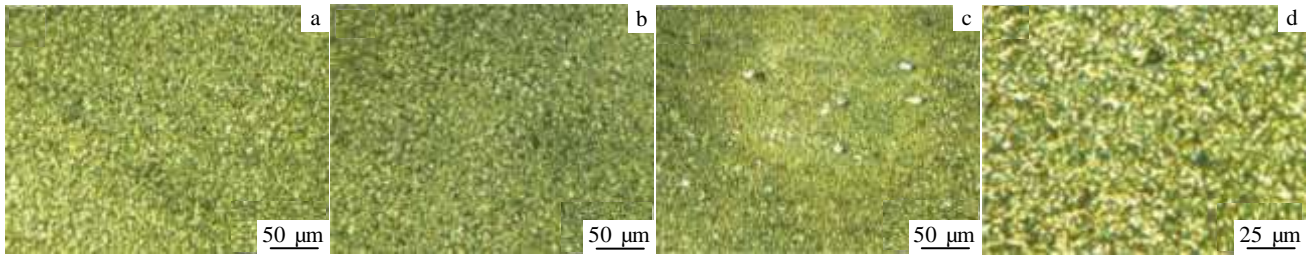


图 2 不同铜模内径对应的 AZ91+1%SiC 合金的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures of AZ91+1%SiC alloy fabricated by copper mould casting with different inner diameters: (a) 6 mm, (b) 4 mm, and (c, d) 2 mm

径所对应的 AZ91+1%SiC 合金的光学显微组织 (图 2a~2c), 其中图 2d 为图 2c 的高倍组织。分析可知, 随铜模内径减小, 非平衡凝固组织中的初生相变得更加细小, 同时在 2 mm 铜模内径试样中还可以观测到较大尺寸的 SiC 颗粒, 从而证明了异质核心在镁合金中的存在 (图 2c)。铜模喷铸具有高的冷却速率, 可以显著降低临界形核半径及凝固潜热对形核的抑制影响, 有利于激发异质核心的形核潜力。根据文献报道, 当铜模内径在 2~8 mm 范围时, 亚快速凝固的冷却速率介于 200~50 K/s 之间^[18]。由于小铜模内径所对应的冷却速率高, 快淬效果佳, 凝固发生时的过冷度更大, 所需要的 SiC 颗粒临界核心半径更小。此外冷速的提高还可以加快凝固潜热的迅速释放, 促进更多形核的发生。因此上述因素共同导致 2 mm 铜模内径试样具有最佳的细化效果。

图 3 为 2 mm 铜模内径时 AZ91+2%SiC 合金非平衡凝固组织, 其中图 3b 为高倍显微组织。对比分析图 3b 与图 2d 可知, 当 SiC 含量为 2% 时, 2 mm 铜模内径喷铸所制备出的 AZ91 合金初生相尺寸更小, 并且其体积分数相应降低。这一现象说明 SiC 含量较高时, 除了一部分颗粒作为有效形核核心外, 多余的颗粒将随着凝固过程的进行, 不断被推移到液/固界面前沿, 抑制初生晶粒的生长, 使得凝固在晶粒未完全长大时已经结束, 最终降低其体积分数。

为进一步证实该结论, 图 4 给出了该合金扫描电子显微组织及不同区域的能谱分析结果。可以看出, 非平衡凝固 AZ91+2%SiC 合金组织中主要呈现 3 种不同的相区域。其中初生相以黑色颗粒状形态存在, 主要以 Mg 元素为主, 同时可以检测到少量 Al 元素 (点 C), 仅为 4.09%。灰色共晶相以连续网状分布为主, 能谱分析结果表明该区域的 Al 元素含量相比初生相有了显著提高, 为 15.95% (点 B)。需要说明的是, 在晶界共晶组织上, 还存在一定量呈团聚状的多边形

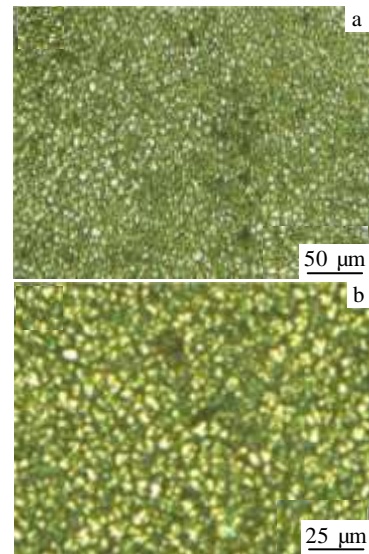


图 3 铜模内径 2 mm 时 AZ91+2%SiC 合金的光学显微组织

Fig.3 Optical microstructures of AZ91+2%SiC alloy fabricated by copper mould casting with inner diameter of 2 mm

颗粒 (点 A), 能谱分析结果表明该处含有较多的 C 及 Si 元素, 含量分别为 23.06% 和 34.63%, 因此可以初步判定为外加的 SiC 颗粒, 凝固后期被推移到残余液相中, 最终存在于共晶组织中。

2.3 亚快速凝固镁合金显微硬度的分析

图 5 为不同 SiC 含量的亚快速凝固镁合金不同铜模内径的显微硬度测试结果。可以看出, 相同 SiC 含量时, 随铜模内径增加, 合金硬度值呈不断下降趋势。这是因为镁合金的塑性变形主要是通过位错滑移来实现, 晶界处由于原子排列的杂乱无章以及杂质元素的偏聚, 从而对正常晶格的滑移位错产生缠结和位错塞积, 导致位错运动阻力增大。晶粒细化可以有效增加单位体积内的晶界数量, 提高移动过程中所消耗的能量, 因此导致合金硬度的提高。由图 2 可知, 大的铜

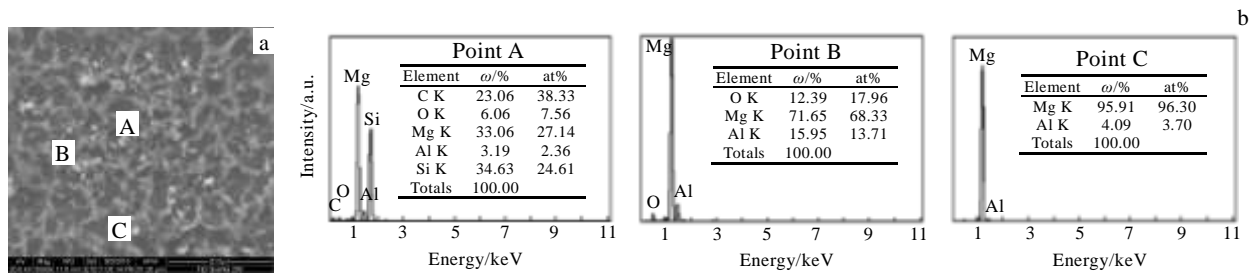


图 4 铜模内径 2 mm 时 AZ91+2%SiC 合金扫描电子显微组织及能谱分析

Fig.4 SEM microstructure (a) and EDS result (b) of AZ91+2%SiC alloy fabricated by copper mould casting with inner diameter of 2 mm

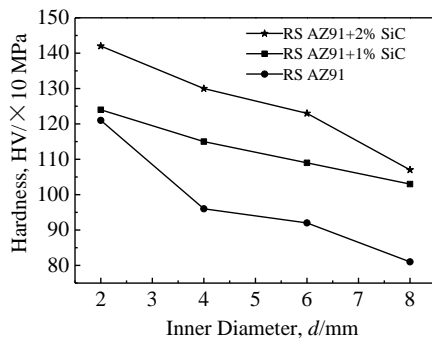


图 5 不同 SiC 含量的铜模喷铸镁合金显微硬度随铜模内径的变化

Fig.5 Measured hardness of copper mould cast magnesium alloy with different contents of SiC and various copper mould inner diameters

模内径由于冷速更低,合金细化效果下降,因此力学性能有所降低。此外,同一铜模内径条件下, SiC 含量越高,合金显微硬度值越大。当铜模内径为 2 mm, SiC 含量为 2% 时,硬度值最高,为 1.42 GPa,相比常规铸态 AZ91 合金的硬度值 0.76 GPa 提高了 87%^[16]。这一现象的产生除了高的 SiC 含量有利于镁合金晶粒细化以外, SiC 陶瓷颗粒对晶界的钉扎效应以及其硬度值远高于镁合金的特性也是导致合金硬度值显著提高的主要因素。

3 结 论

1) 随 SiC 颗粒的加入,亚快速凝固镁合金组织不断细化。经 400 °C/2 h 固溶处理后,原始铜模喷铸条件下的粒状晶转变为不规则多边形组织,晶粒尺寸分布均匀,局部晶粒长大现象得到有效抑制。

2) 随铜模内径减小,凝固冷速增大,外加 SiC 的异质形核作用提高,晶粒组织更加细小。随凝固过程的进行,多余 SiC 颗粒被推移到残余液相中,并存在

于晶界处,可以阻止初生相的生长,降低其体积分数。

3) 由于 SiC 颗粒的加入及铜模内径的减小,非平衡凝固镁合金的硬度得到显著提高,其中铜模内径 2 mm, SiC 含量 2% 时, HV 硬度值高达 1.42 GPa。

参考文献 References

- [1] Zhang Jianxin(张建新), Gao Aihua(高爱华), Guo Xuefeng(郭学锋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 459
- [2] Li Zheng(李 正), Wu Shengchuan(吴圣川), Xu Daorong(徐道荣) et al. *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2011, 6(4): 209
- [3] Zhou Z Z, Yang W, Chen S N et al. *Physica B*[J], 2014, 443: 35
- [4] Liang Jianneng(梁健能), Lin Cui(林 翠). *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2009, 4(1): 1
- [5] Yu Kun(余 琨), Li Wenxian(黎文献), Wang Richu(王日初) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2007, 17(7): 1025
- [6] Luo A. *Can Metall*[J], 1996, 35: 37
- [7] Cai Y, Tan M J, Shen G J et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 282: 232
- [8] Lelito J, Zak P L, Shirzadi A A et al. *Acta Mater*[J], 2012, 60: 2950
- [9] Shu D, Sun B D, Mi J et al. *Acta Mater*[J], 2011, 59: 2135
- [10] Wang F, Li K, Zhou N G. *Appl Surf Sci*[J], 2013, 285: 879
- [11] Chen S N, Yang W, Yu H et al. *J Alloy Compd*[J], 2014, 611: 1
- [12] Liu F, Yang G C. *Int Mater Rev*[J], 2006, 51(3): 145
- [13] Zhao Guoji(赵国际), Sheng Guangmin(盛光敏), Luo Jun(罗 军). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2012, 22(10): 2805
- [14] Herlach D M. *Mater Sci Eng R*[J], 1994, 12: 177
- [15] Greer A L, Bunn A M, Tronche A et al. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 2823

- [16] Zhang Yanlong(张燕龙), Yang Wei(杨伟), Zhou Zhenzhen(周珍珍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2801
- [17] Li Junjie(李俊杰), Wang Jincheng(王锦程), Yang Gencang(杨根仓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1746
- [18] Inoue A, Nakamura T, Nishimaka N. *Material Transaction, JIM* [J], 1992, 133: 941

Microstructure and Properties of Sub-rapid Solidified Magnesium Alloy Containing SiC Particles

Yang Wei¹, Yin Haimi¹, Nie Haiming², Yu Huan¹

(1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. AVIC Metal Test Technology Company Limited, Xianyang 713801, China)

Abstract: Non-equilibrium solidified AZ91 magnesium alloy containing SiC particle was fabricated by vacuum induction melting and step copper mould casting. Then, the microstructure evolution regularity of the sub-rapid solidified alloys was revealed considering the effects of heterogeneous particle and cooling rate. The results show that under the condition of the same inner diameter of copper mould, the addition of SiC particles is beneficial for the refinement of microstructure of magnesium alloy. After solid solution treatment at 400 °C/2 h, the β -Mg₁₇Al₁₂ phase at the grain boundary disappears gradually, and it is accompanied by the morphology transition of primary α -Mg from fine granular to polygonal structure. Due to the pinning effect of SiC for grain growth at higher temperature, the initial refined microstructure can be saved and the whole grain size distribution becomes homogeneous. With the decreasing of the inner diameter of copper mould, the cooling rate during solidification increases and the grain refinement is enhanced as well. As for the specimen with the addition of 2 wt% SiC and the inner diameter of 2 mm of the copper mould, the maximum hardness of 1.42 GPa can be obtained, which is increased by 87% in comparison with that of the as-cast alloy.

Key words: non-equilibrium solidification; heterogeneous nucleation; grain refinement; magnesium alloy

Corresponding author: Yang Wei, Ph. D., Lecturer, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453167, E-mail: nchkyw@163.com