

铸造 Mg-5Cu-3Zn 合金第二相表征及细晶机理研究

袁光宇^{1,3}, 游国强^{1,2}, 宰乐¹, 童鑫¹, 姚繁锦¹, 李卫荣⁴, 龙思远^{1,2}

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

(2. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030)

(3. 国网江苏电力有限公司电力科学研究院, 江苏 南京 211103)

(4. 东莞宜安科技股份有限公司, 广东 东莞 523662)

摘要: 以铸态 Mg-5Cu-3Zn 合金为对象、Mg、Mg-5Cu 和 Mg-3Zn 为参照, 对显微组织 (尤其是第二相) 进行了表征, 并探讨了 Cu 和 Zn 的细晶机理。结果表明: 向纯 Mg 中加入 Cu、Zn 和 Cu、Zn 复合添加后, 晶粒依次由柱状晶转变为等轴晶。Mg-3Zn 中第二相呈颗粒状分布于基体中, 物相组成为 α -Mg+MgZn; Mg-5Cu 中第二相形貌呈网状, 物相为 α -Mg+CuMg₂; Mg-5Cu-3Zn 晶界上的第二相呈现出 2 种不同的形貌: 连续的块状 CuMg₂, 不连续的鱼骨状 CuMgZn。Zn 对 Mg 的晶粒细化机理主要是 Zn 在固液界面前沿偏聚引起的“成分过冷效应”; Cu 对 Mg 的晶粒细化机理主要是 Cu 在固液界面前沿偏聚引起的“成分过冷效应”和 CuMg₂ 对晶界的钉扎作用; Cu 与 Zn 复合添加的细晶效果更好, 是由于 Cu 和 Zn 的复合添加导致“成分过冷效应”及第二相对晶界的钉扎作用更为强烈。

关键词: Mg-5Cu-3Zn 合金; 晶粒细化; 第二相; 表征

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0201-11

镁合金作为目前商用的最轻的金属材料, 以其优良的性能在航空航天、汽车及电子产品等领域有很好的应用前景^[1,2]。但是常用镁合金绝对强度不高、塑性不佳, 成为镁合金推广应用的瓶颈之一。晶粒细化作为一种能同时提高镁合金强度和塑性的方法, 备受学术界和工程界的关注。

对于镁铸造合金凝固组织而言, 目前典型的晶粒细化方法主要有: (1) 施加外场作用, 如机械搅拌^[3]、超声波^[4,5]及电磁场^[6]等。(2) 添加或者原位生成异质形核核心促进形核率, 如向无铝的镁及镁合金中添加 Zr^[7,8]、向含铝的镁合金中加入含 C 物^[9]。(3) 加入溶质元素抑制晶粒的长大, 如 Ca^[10]、Sr^[11]等。

Cu 元素对镁及其合金具有细晶效果, Li^[12]研究发现 Cu 含量越大 (<2.0%), 析出相的数量越多、分布越弥散, 平均晶粒尺寸越小。Chen^[13]的研究显示, Mg-1%Mn-x%Cu (x = 0, 0.5, 1.5, 3.0) 合金的晶粒尺寸分别约为 291.5, 201.7, 82.5 和 28.5 μm , 表明 Cu 对 Mg-1%Mn 合金的细晶效果随 Cu 含量增加而增加。

Zn 元素对镁及镁合金同样具有细晶效果, Cao^[14]研究了不同 Zn 含量 Mg-Zn 合金的晶粒尺寸, 相比于

Mg-1Zn, Mg-5Zn 的晶粒尺寸减小了 1250 μm 。王春建^[15]从“结晶游离”的角度研究了 Zn 对镁合金晶粒的细化机理, 发现溶质的富集会降低颈缩部位及其周围熔体的熔点, 降低的程度越大, 越容易促进颈缩部位的熔断, 也就越容易增加向熔体内部游离的晶粒数量, 从而导致了晶粒得到细化。但现有研究未对 Zn 的细晶机理进行深入探究^[14-17]。

部分学者还研究了 Cu 元素对含 Zn 镁合金组织及性能的影响。Zhu^[18], 胡耀波^[19], 张万鹏^[20], M. Lotfpour^[21]等研究发现, 在含 Zn 镁合金中加入 Cu 元素后, 合金的晶粒尺寸减小, 但并没有深入探讨其机理。此外, M. Lotfpour^[21]研究了 Cu 含量对 Mg-Zn-Cu 腐蚀性能及电导率的影响, 发现 Cu 质量分数为 0.1% 时, 腐蚀性能最优, 随着 Cu 含量继续增加, 腐蚀性变差, 作者认为 Cu 含量低时 CuMgZn 相作为 α -Mg 的形核核心而不参与电化学反应, 但 CuMgZn 相能否充当异质核心还有待研究。

总之, Cu 和 Zn 元素对镁及其合金的凝固组织具有较明显的晶粒细化效果, 但现有研究大多侧重在两方面: (1) Cu 和 Zn 的独立细晶效果; (2) Cu 含量较低时对 Mg-Zn 合金的细晶效果。对 Cu 和 Zn 同时添

收稿日期: 2020-07-17

基金项目: 国家重点研发项目(2016YFB0301100); 东莞市核心技术攻关重点项目(2019622134013); 重庆市重点研发项目(cxtc2019jcsx-fxydX0044)

作者简介: 袁光宇, 男, 1993 年生, 硕士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, E-mail: 412815560@qq.com

加、且 Cu 含量较高时对镁凝固组织晶粒细化的效果鲜见文献报道。

本文作者在前期实验研究中发现 Mg-5Cu-3Zn 的凝固组织晶粒细小,提高 Cu 含量且 Cu、Zn 复合添加时具有较好的晶粒细化潜力,因此以 Mg-5Cu-3Zn 为对象,对其微观组织(尤其是第二相)进行表征研究,同时探究其细晶机理,旨在为镁及其合金的凝固组织细化研究提供实验及理论参考。

1 实验

试验原材料为:纯 Mg (99.9%),纯 Zn (99.9%),Mg-30%Cu (质量分数)中间合金。通过向纯 Mg 熔体中添加 Cu、Zn 元素进行合金化制备 Mg-Zn、Mg-Cu、Mg-Cu-Zn 合金。试验过程中采用电阻炉进行加热熔炼,保护气体为 $N_2+0.18\text{vol}\%$ SF6 混合气体。浇注完,待铸锭冷却后,从铸锭圆柱段取若干小样,通过线切割的方式,切成圆柱形小样用于 X 射线荧光光谱分析仪(XRF-800CCDE)检测熔铸合金的实际化学成分,分析结果如表 1 所示。

实验样品经砂纸研磨后用乙醇清洗干净,随后进行机械抛光处理。抛光后,腐蚀样品用于观察金相组织,腐蚀时间约 10 s。腐蚀液配方为:苦味酸 5 g+醋酸 5 g+蒸馏水 10 mL+乙醇 100 mL。为了分辨腐蚀后的晶界,采用 Zeiss 光学显微镜在偏振光的条件下进行金相观测,获得彩色金相组织。

为了观察合金中第二相形貌和分析微区成分的变化,本实验中采用了配备 EDS 探头的 JEOL JSM-7800F 扫描电镜进行观测分析获取部分样品准确的晶粒尺寸,并采用了 EBSD 技术。采用 X 射线衍射仪(XRD)对合金中的物相进行初步鉴定。为了准确鉴定合金中的物相,采用透射电镜观测和选区电子衍射(SAED)分析。样品通过线切割加工成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ 的薄片,用砂纸研磨至厚度约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 后,用打孔器冲成直径 3 mm 的小圆片,然后采用 Gatan691 低温离子减薄仪减薄约 2 h,最后在 FEI TECNAI G2 F20 透射电镜上观测分析。

表 1 熔铸镁合金的实际成分

Table 1 Actual chemical composition of Mg alloys ($\omega/\%$)				
Alloy	Zn	Cu	Fe	Mg
*Pure Mg	-	-	0.04	Bal.
*Mg-3Zn	2.9	-	-	Bal.
*Mg-5Cu	-	4.73	-	Bal.
Mg-5Cu-3Zn	2.88	4.84	-	Bal.

“*” : as a reference

为了测定实验合金的相转变温度,采用了 METTLER TGA DSC-1600LF 型差热分析仪。实验温度范围为 $60\sim 660\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 5 min,随后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,实验过程中的保护气体为氩气。

室温拉伸实验在 SANS XYB305C 试验机上进行。采用匀速单向位移拉伸,应变速率为 $1\text{ mm}/\text{min}$ 。采用 HX-1000TM/LCD 显微硬度计测试硬度,测试参数:载荷 0.49 N,加载时间 15 s。

2 结果与讨论

2.1 晶粒尺寸

图 1 为 Cu、Zn 添加前后不同合金的彩色金相组织及 EBSD 图。图 1a 为纯 Mg 铸锭的显微组织,组织主要为 α -Mg 柱状晶,晶粒十分粗大。图 1b 为 Mg-3Zn 合金的显微组织,从图中可以看到组织较纯 Mg 已明显细化,表现为较为均匀分布的等轴晶,但是无论在晶内还是在晶界上并未观察到明显聚集的第二相。图 1c 为 Mg-5Cu 合金的显微组织,从图中可以看到相较于纯 Mg 和 Mg-Zn 合金,Mg-5Cu 合金的晶粒更加细小,并且晶界上出现了大量的网状分布的第二相,并以枝晶的形式向晶粒内部延伸。图 1d 为 Mg-5Cu-3Zn 合金的显微组织,可以看到第二相同样呈网状分布,并且出现大量的二次枝晶。

由于第二相的密集分布,使得实验中 Mg-5Cu、Mg-5Cu-3Zn 的彩色金相效果并不是十分理想,金相组织中较多区域晶界并不明显,无法甄别是否为一个完整的晶粒;为了准确地获取上述 2 种合金的晶粒尺寸,采用了 EBSD 技术,图 1e、1f 分别为 Mg-5Cu、Mg-5Cu-3Zn 的 EBSD 图。从图中可看到 Mg-5Cu-3Zn 合金的晶粒相较于 Mg-Cu 合金更为细小,局部区域小晶粒较多。

根据不同合金的彩色金相组织及 EBSD 图,计算出了 Cu、Zn 添加前后不同合金平均晶粒尺寸,由图 2 知,未变质的纯 Mg 平均晶粒尺寸约为 $1270\text{ }\mu\text{m}$,并且晶粒尺寸偏差极大,晶粒大小分布极不均匀;单独加 Zn 后,合金平均晶粒尺寸减小至约 $470\text{ }\mu\text{m}$,较纯 Mg 减小了约 63%;单独加 Cu 后,合金平均晶粒尺寸减小至约 $120\text{ }\mu\text{m}$,较纯 Mg 减小了约 91%;Cu、Zn 复合添加后,合金的平均晶粒尺寸减小至约 $85\text{ }\mu\text{m}$,较纯 Mg 减小了约 93%。因此,在相同工艺条件下,复合添加 Cu、Zn 对纯 Mg 的细化效果最佳,单独添加 Cu 细化效果次之,单独添加 Zn 细化效果最差。

图 3a 为纯 Mg 的 SEM 像,从图中可以看到 α -Mg 基体中几乎没有第二相,极少量的晶内的小颗粒应为

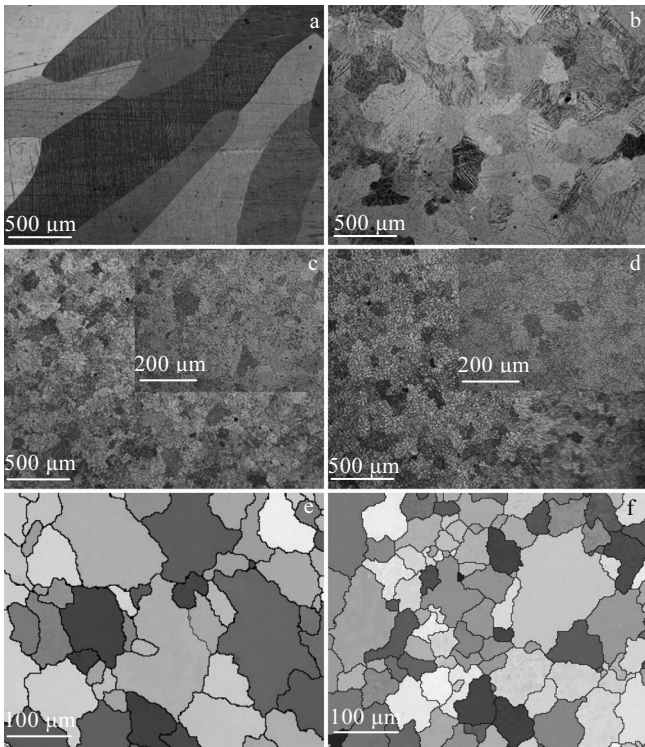


图 1 Cu、Zn 添加前后不同合金的彩色金相组织及 EBSD 图
Fig.1 Colorful optical micrographs (a~d) and EBSD maps (e,f) of Mg alloys before and after Cu and Zn addition: (a) pure Mg, (b) Mg-Zn, (c, e) Mg-5Cu, and (d, f) Mg-5Cu-3Zn

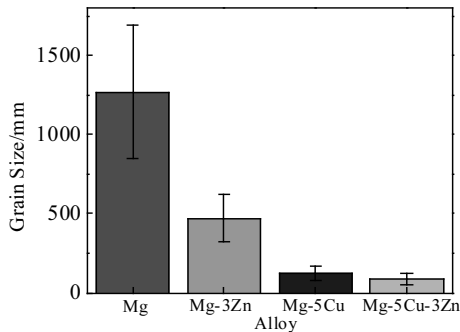


图 2 Cu、Zn 添加前后合金的平均晶粒尺寸
Fig.2 Average grain sizes of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition

熔炼过程中夹渣。图 3b 为 Mg-3Zn 合金的 SEM 像，在 α -Mg 基体中出现了大量的散乱分布的第二相，第二相的形貌呈颗粒状。图 3c 为 Mg-5Cu 合金的 SEM 像，由图可见，较 Mg-3Zn 合金，第二相的体积分数明显增多，大量的第二相呈网状分布在晶界上，并以枝晶状向晶内延伸，同时可以观察到在部分晶粒内部出现了颗粒状的第二相。图 3d 呈现了 Mg-5Cu-3Zn 合金的第二相形貌，从图中可以看到，较 Mg-5Cu 合金，网状分布的第二相更加密集，同时晶内颗粒状的第二

相更多。通过统计，平均二次枝晶间距由 Mg-5Cu 的 32 μ m 减小至 21 μ m，二次枝晶往往会沿着过冷度较大的方向生长，二次枝晶越多，二次枝晶臂的间距也就越小，相应的晶粒也更为细小^[19]。因此平均二次枝晶间距的差异也从侧面反映了 Mg-5Cu-3Zn 的平均晶粒尺寸较 Mg-5Cu 更小。

2.2 合金中第二相表征

2.2.1 XRD 分析

图 4 为 Cu、Zn 添加前后不同合金的 XRD 物相分析图谱。从纯 Mg 的 XRD 图谱（图 4a）中可见，衍射峰较少，均为典型的 α -Mg 衍射峰。图 4b 为 Mg-3Zn 的 XRD 图谱，除了典型的 α -Mg 衍射峰外，在 $2\theta=38^\circ$ 及 $2\theta=40^\circ$ 左右出现了 3 个小的衍射峰，与 MgZn 相的三强峰对应，因此推断 Mg-3Zn 合金为 α -Mg+MgZn 两相组成。图 4c 为 Mg-5Cu 合金的 XRD 图谱，从图中看到，除了 α -Mg 外，还出现了大量的 CuMg_2 的衍射峰，其中 $2\theta=20^\circ, 40^\circ, 44^\circ$ 出现的衍射峰对应了 CuMg_2 标准峰中的三强峰，因此推断 Mg-5Cu 合金为 α -Mg+ CuMg_2 两相组成。图 4d 为 Mg-5Cu-3Zn 三元合金的 XRD 图谱，从图中看到，相较于 Mg-5Cu 的图谱， CuMg_2 的衍射峰明显减少，衍射峰强度也有所降低，并且在图中 $2\theta=21.5^\circ, 41.5^\circ, 43.5^\circ$ 附近出现了新的衍射峰，经比照为 CuMgZn 相，Mg-5Cu-3Zn 三元合金应为 α -Mg+ CuMg_2 + CuMgZn 三相组成。

根据所得 XRD 图谱，通过 JADE 6.0 软件计算出了不同合金的 α -Mg 晶格参数和晶格畸变率，如表 2

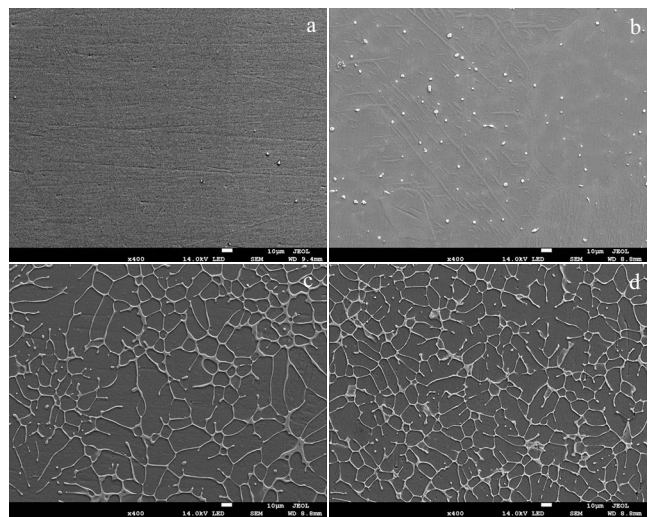


图 3 Cu、Zn 添加前后不同合金的 SEM 像
Fig.3 SEM images of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition: (a) pure Mg, (b) Mg-Zn, (c) Mg-5Cu, and (d) Mg-5Cu-3Zn

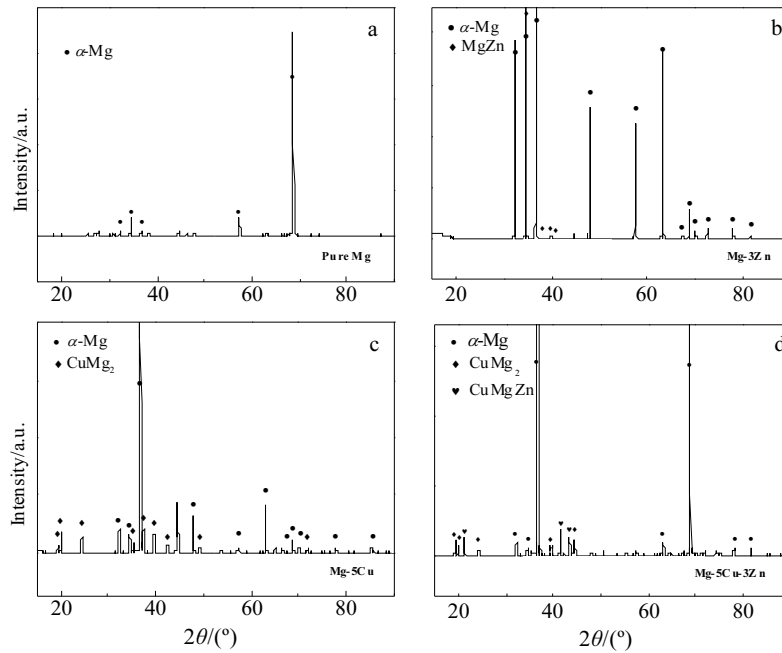


图 4 Cu、Zn 添加前后不同合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition: (a) pure Mg, (b) Mg-Zn, (c) Mg-5Cu, and (d) Mg-5Cu-3Zn

所示。由计算结果知：Cu、Zn 单独及复合添加后 α -Mg 的点阵参数相较于纯 Mg 变化不大，晶格常数 a 、 c 变化并不明显，且无明显规律，不同合金组织中 α -Mg 基体中固溶原子的量变化不大。根据晶格畸变率的数值变化，以及后续的试验结果可以推断， α -Mg 中固溶程度的大小顺序应为： $Mg-3Zn > Mg-5Cu-3Zn > Mg-5Cu > 纯 Mg$ 。

2.2.2 SEM/EDS 分析

为了更加清晰地对比 Mg-5Cu 和 Mg-5Cu-3Zn 合金的微观第二相形貌的变化，在经 SEM 分析的图 5a, 5b 中可以看到，Mg-5Cu 合金晶界上的第二相几乎都呈现出不连续的网状；而从图 5c, 5d 中可见，Mg-5Cu-3Zn 合金中晶界上的第二相明显呈现出 2 种不同的形貌，1 种为不连续的鱼骨状，另 1 种为连续

的块状，可见 Zn 的添加对于 Mg-Cu 合金的第二相形貌有明显的改变。

图 6a 为 Mg-3Zn 合金的 EDS 面分布图，由图可知，Zn 元素在基体中分布并不均匀，Zn 元素在颗粒状第二相较为集中的区域分布较多，此区域往往位于晶界附近，因此 Zn 元素存在一定的晶界偏析；同时 Zn 在颗粒状的第二相含量更高。

图 7a 为 Mg-3Zn 合金的 EDS 点扫描分析结果，A 为 Mg 基体中的选点，B 为颗粒状第二相上的选点。除了由于腐蚀和氧化原因引入的少量 C、O，基体中 Zn 元素的质量分数达到了 3.3%，数值上与 Zn 元素的实际添加量接近，这一结果表明 Zn 元素大多存在于 α -Mg 基体中，少量的 Zn 元素以 Mg-Zn 二元相的形式析出。这一结论也得到了表 3 中的计算结果的印证。相较于纯 Mg，Mg-3Zn 合金的 α -Mg 晶格畸变程度明显增加，说明 α -Mg 中固溶原子明显增加。这可能是由于实验中使用的金属型模具的直径较小，凝固过程中冷却速率较快，大量的 Zn 元素来不及析出，过饱和固溶于 α -Mg 基体中。同时，由 EDS 结果知，颗粒状的第二相中 Zn 元素的含量明显增加，B 点处 Mg, Zn 的原子比例约为 9:10，第二相颗粒 Mg, Zn 的实际原子比例应接近 1:1。结合 XRD 分析结果，第二相颗粒为 MgZn 相。

图 7b 为 Mg-5Cu 合金的 EDS 点扫描分析结果，其中 C 为基体，D 为第二相。从点扫描的结果可以看到除了少量的 C, O 元素，基体中只剩 Mg 元素，Mg 元素的平均质量分数达 92.7%，Mg 基体内没有 Cu 元素，

表 2 不同合金中 α -Mg 的点阵参数及晶格畸变率

Table 2 Lattice parameters and lattice distortion rate of α -Mg in different alloys

Alloy	Lattice constant/nm		Lattice distortion rate/%
	a	c	
*Pure Mg	0.320 761	0.520 342	0.066 (± 0.0011)
*Mg-3Zn	0.320 535	0.520 104	0.124 (± 0.0012)
*Mg-5Cu	0.320 478	0.520 522	0.083 (± 0.0012)
Mg-5Cu-3Zn	0.320 300	0.520 422	0.100 (± 0.0015)

“*” : a reference group

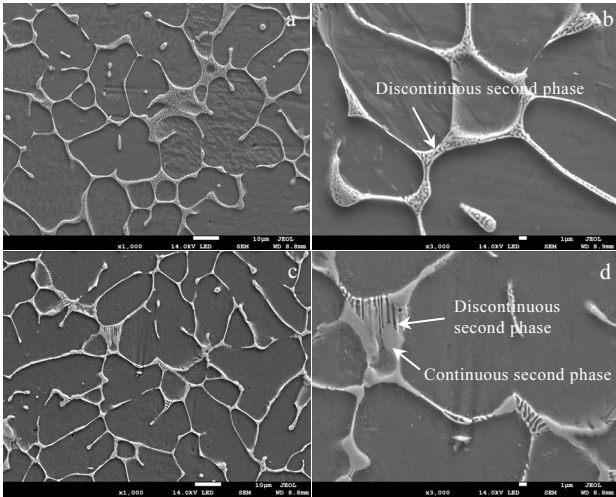


图 5 Mg-5Cu、Mg-5Cu-3Zn 合金的 SEM 像

Fig.5 SEM images of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition: (a, b) Mg-5Cu and (c, d) Mg-5Cu-3Zn

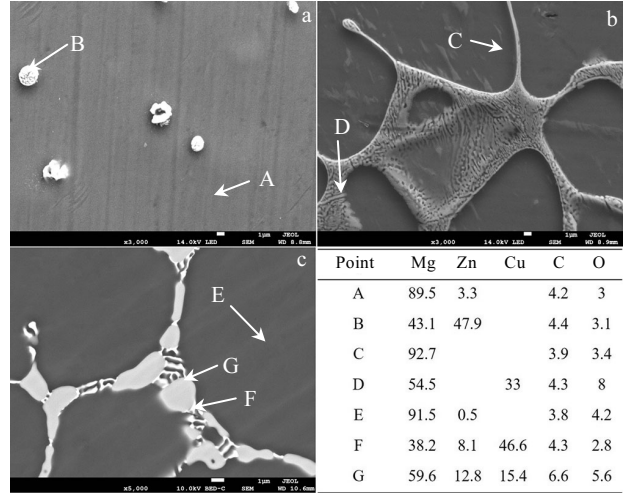


图 7 3 种合金的组织及不同点的 EDS 点扫描分析

Fig.7 SEM images and EDS point analysis (mass fraction, %) of Mg alloys: (a) Mg-3Zn, (b) Mg-5Cu, and (c) Mg-5Cu-3Zn

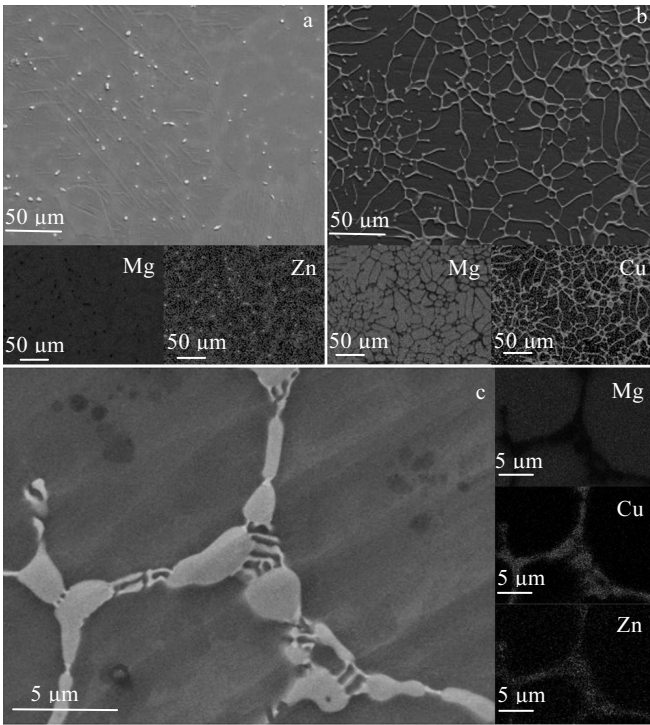


图 6 3 种合金的组织及 EDS 面分布图

Fig.6 SEM images and EDS maps of Mg alloys: (a) Mg-3Zn, (b) Mg-5Cu, and (c) Mg-5Cu-3Zn

绝大多数的 Cu 元素以第二相的形式析出。Mg-5Cu 中 α -Mg 固溶程度仅稍高于纯 Mg，低于其他 2 种合金，见图 7b。同时，由 EDS 结果可以看到，Cu 元素明显聚集于网状第二相中，D 点处 Mg，Cu 原子的比例约为 1.65:1，考虑到 Mg 元素测量的系统误差，Mg，Cu

原子的实际比例应接近 2:1。结合 XRD 分析结果，认为晶界上的网状第二相即为 CuMg_2 相。

Mg-5Cu-3Zn 合金的 EDS 面分布如图 6c 所示，由图知，Mg 元素主要分布在基体中，在第二相中含量明显减少；Cu 元素几乎全部分布于第二相中，并且形貌为连续的块状第二相中的 Cu 元素含量明显高于不连续的鱼骨状第二相。Zn 元素也主要分布于第二相中，与 Cu 元素相反，Zn 在不连续鱼骨状第二相中的分布更为密集。

图 7c 为 Mg-5Cu-3Zn 合金的 EDS 点扫描分析结果，其中 E 为基体，F 为连续的第二相，G 为不连续的第二相。从点扫描的结果来看，Mg 基体中 Mg 元素的质量分数高达 91.5%，Zn 元素的质量分数约为 0.5%，基体中几乎没有 Cu 元素，这与 EDS 面扫描的结果一致。同时，由 EDS 结果可以看到，在连续的第二相中（F 点）Cu、Zn 元素的含量相差较大，Mg、Cu 和 Zn 3 种元素的原子比例约为：1.6:0.7:0.1，考虑到 Mg 元素测量的系统偏差，Mg，Cu 元素的实际原子比例接近 2:1，而 Zn 元素的含量远低于 Cu 元素。结合 XRD 结果，推断 Mg-5Cu-3Zn 合金中连续的块状第二相应为 CuMg_2 相；而在不连续的第二相中（G 点）Cu、Zn 元素的含量相近，Cu、Zn 元素的原子比例接近 1:1。结合 XRD 分析结果，确定不连续鱼骨状第二相应为 CuMgZn 相。

2.2.3 TEM 分析

图 8 为 Mg-5Cu-3Zn 合金晶界处第二相的 TEM 形貌，EDS 点扫描分析及选区电子衍射花样。如图 8a

所示, A 点为块状连续第二相, C 点为不连续的鱼骨状第二相, 而 B 点为两相的界面处, 由于在 TEM 中 EDS 分析的光斑更为细小, 仅约 30 nm, 因此对于微区的成分分析更为精确。从 EDS 结果中可以看到, A 点处 Zn 含量很低, Mg 和 Cu 元素的原子比约为 2:1; 图 8b 为 A 点处的选区电子衍射花样, 经标定, 块状第二相为 CuMg_2 , 衍射花样的晶带轴为 $[\bar{3}16]$; 为了进一步确认该析出相, 将试样倾转一定角度后, 获得另一低指面上的衍射花样, 如图 8c 所示, 经标定, 衍射花样的晶带轴为 $[10\bar{1}]$ 。因此确定块状的第二相为 CuMg_2 。由 EDS 结果可知, C 点处 Mg、Cu 和 Zn 3 种元素的原子比例约为 1:1:1, 图 8e 为 C 点处的选区电子衍射花样, 该花样与李萧^[11]等人实验中的颗粒状的析出相的衍射花样类似, 经标定, 鱼骨状第二相为 CuMgZn , 衍射花样的晶带轴为 $[\bar{3}11]$ 。B 点为两相的界面处, 从图 8d 中衍射花样中可以看到, B 点处有明显的两相的套斑, 经标定, 两相分别为 CuMg_2 相和 CuMgZn 相, 并且两相存在位向关系: $[\bar{3}16]_{\text{CuMg}_2} // [\bar{3}11]_{\text{CuMgZn}}$ 。

此外, Mg-5Cu-3Zn 合金的晶内还存在着部分颗粒状第二相, 如图 9a 所示。从图中可以看到, 第二相由内部的小颗粒 (B 点处) 和依附在周围的环状物 (A 点处) 组成。由 EDS 结果可以看到, 环状物中 Mg、Cu 和 Zn 元素的原子比例接近于 1:1:1, 而内部的小颗粒中 Mg、Cu 和 Zn 元素的原子比例约为 5:1:1; 尽管元素组成比例存在差异, A、B 两点处的电子衍射花样几乎一致, 如图 9b, 9c 所示, 经标定, 第二相为 CuMgZn , 衍射花样的晶带轴为 $[0\bar{1}1]$ 。同时, 由于内部的小颗粒和环状物中 Mg 含量存在明显差异, 内部的小颗粒为 CuMgZn 和 $\alpha\text{-Mg}$ 的共晶相; 而环状物为附着于共晶相长出的离异共晶 CuMgZn 。

2.2.4 DSC 分析

图 10 为 Mg-5Cu, Mg-3Zn 和 Mg-5Cu-3Zn 合金熔化过程中的 DSC 曲线。从图中可以看到, 在 Mg 熔点附近不同的合金都有 1 个明显的吸热峰, 并且 Cu、Zn 元素的添加使得纯 Mg 的熔化吸热峰明显提前。图 10 中曲线 b 为 Mg-5Cu 的 DSC 曲线, 可以看到在 489.5 °C 左右还出现了 1 个明显吸热峰。由 Mg-Cu 二元相图^[22]可知, Cu 的质量分数为 5% 时, 在 485 °C 温度下发生共晶转变, 反应式为: $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{CuMg}_2$, 这个共晶转变温度与 DSC 曲线中吸热峰的温度范围接近, 可以推断这个吸热峰即为 CuMg_2 相发生共熔转变的温度范围。因此理论上 Mg-5Cu 合金的凝固后最终物相应为 $\alpha\text{-Mg} + \text{CuMg}_2$ 。

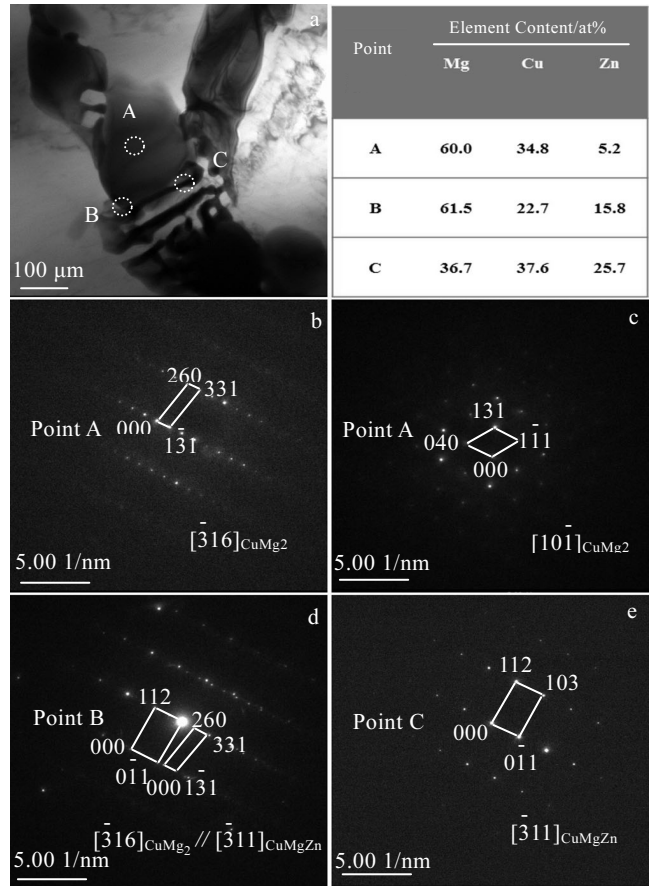


图 8 Mg-5Cu-3Zn 第二相的 TEM 形貌、EDS 点扫描和选区电子衍射花样
Fig.8 TEM morphology, EDS analysis and SAED of the secondary phases in Mg-5Cu-3Zn alloys: (a) TEM bright filed image, (b, c) SAED of point A, (d) SAED of point B, and (e) SAED of point C

图 10 中曲线 c 为 Mg-3Zn 合金的 DSC 曲线, 由图中可以看到, 在 340.1 °C 左右出现了 1 个微小的吸热峰。由 Mg-Zn 二元相图^[22]可知, Zn 的质量分数为 3% 时, Mg-Zn 的共晶点为 341 °C, 在此温度下, 由于 Zn 的质量分数低于 Zn 在 $\alpha\text{-Mg}$ 的最大固溶度, 因此理论上不会有 $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ 中间相生成, 随着凝固过程的进行, Zn 在 $\alpha\text{-Mg}$ 的最大固溶度降低, 在稍低于共晶温度下开始不断地以 MgZn 相析出。然而从 DSC 曲线上可以看到, 在 Mg-Zn 共晶点的附近出现了 1 个微小的吸热峰, 这可能是由于凝固过程 Zn 在 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中存在一定程度的成分偏析, 局部区域的 Zn 的含量较高, 从而发生了一定程度的共晶转变, 但是这种共晶转变并不明显; 绝大多数的 MgZn 相应该在 Mg-Zn 共晶点以下的温度随着 Zn 在 $\alpha\text{-Mg}$ 的最大固溶度不断降低而不断析出, 在曲线上即表现为 Mg-Zn 共晶点以下的温度范围内不存在明显吸热峰。因此, Mg-3Zn 合金凝固后的最终物相应为 $\alpha\text{-Mg} + \text{MgZn}$ 。

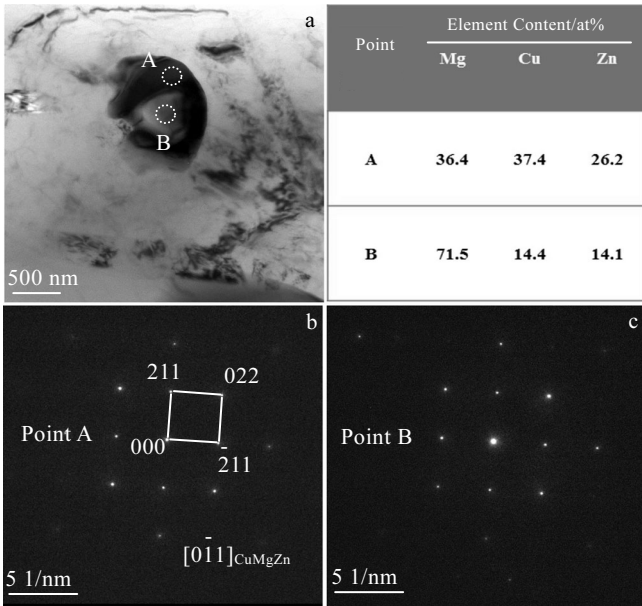


图 9 Mg-5Cu-3Zn 中颗粒相的 TEM 形貌, EDS 和 SAED 结果

Fig.9 TEM morphology, EDS and SAED results of the granular precipitates in Mg-5Cu-3Zn alloys: (a) TEM bright filed image, (b) SAED of point A, and (c) SAED of point B

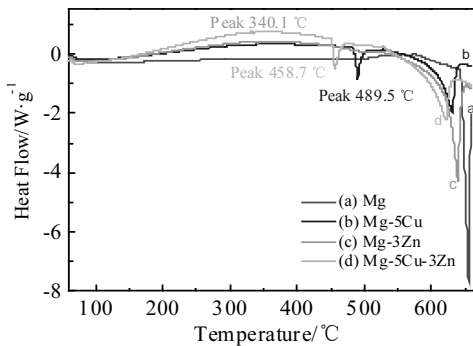


图 10 Cu、Zn 添加前后不同合金熔化过程中的 DSC 曲线

Fig.10 DSC curves of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition

图 10 中的曲线 d 为 Mg-5Cu-3Zn 的 DSC 曲线, 由图知, 在 458.7 °C 左右出现 1 个明显的吸热峰。结合 XRD 的分析结果, 推测此合金晶间残余液相在 458.7 °C 左右发生的共晶转变的反应式为: $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{CuMg}_2 + \text{CuMgZn}$, 在同一温度范围内, CuMg_2 相和

CuMgZn 相互为基底, 快速形核析出。因此 Mg-5Cu-3Zn 合金凝固后的最终物相组成为 $\alpha\text{-Mg} + \text{CuMg}_2 + \text{CuMgZn}$ 。

2.3 Cu、Zn 对镁晶粒细化机理探讨

2.3.1 异质形核理论的可能性

熔体中添加的或者原位生成的颗粒物要作为有效形核基体, 通常需要满足如下要求^[23]: (1) 形核基底的熔点应比基体高, 形核基底在熔体中的结构不变, 在熔体中有足够的稳定性; (2) 形核基底与基体晶格在结构上满足建立的二维点阵错配度理论模型; (3) 形核基体的尺寸在一定范围内, 尺寸过大或过小均难以充当异质核心。Cu、Zn 添加到镁熔体后形成的第二相 (MgZn 、 CuMg_2 以及 CuMgZn) 的熔点相较于 Mg 低, 在凝固过程中并不能作为领先相先析出, 并且晶体结构与 Mg 的差异较大, 因此应该不可能作为有效异质核心。

2.3.2 溶质偏聚引起的“成分过冷效应”理论探讨

在合金中, 凝固过程中同时伴随着溶质再分配, 在结晶前沿的液相侧往往形成一个溶质富集区。此时固液界面的平衡液相温度与实际温度的差值 ΔT_c 称为成分过冷。当成分过冷 ΔT_c 大于形核过程中的临界过冷度 ΔT_n 时, 能够促进晶粒的连续形核同时抑制晶粒的长大。为了描述成分过冷对铸造合金晶粒尺寸的影响, 生长限制因子 (GRF) 或 Q 值的概念被引入。这个值表征了成分过冷的建立速率。通常 Q 值越高, 成分过冷更强烈, 晶粒越细小。 Q 值的计算公式为^[24]:

$$\sum Q_i = \sum m_i C_{i,0} (k - 1) \tag{1}$$

式中, m_i 为液相线的斜率, $C_{i,0}$ 为合金中溶质元素 i 的原始质量分数 (%), k 为该元素的平衡分配系数。由文献[24]知, 原始质量分数为 1% Cu、Zn 元素的 Q 值分别为 5.28 和 5.31。根据实验中 Cu、Zn 元素的实际含量, 实验合金的实际 Q 值如表 3 所示。

(1) Mg-3Zn

在本实验中, 由 EDS 面扫描的结果中可以看到, Zn 元素的分布存在晶界偏析, 这种晶界偏析一方面是由于固液界面前沿的溶质再分配, 形成强烈的成分过冷, 阻碍 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒的长大; 另一方面可能是由于 Zn 原子与 Mg 结合后界面能最低, 部分本来固溶于 Mg 基体

表 3 实验合金的实际计算 Q 值

Table 3 Calculated Q value of different Mg alloys ($K \cdot (\text{mass fraction}\%)^{-1}$)

Alloy	*Pure Mg	*Mg-3Zn	*Mg-5Cu	Mg-5Cu-3Zn
Q	2.10	17.47	27.09	40.85

“*” : a reference group

中 Zn 原子趋于结晶前沿，然而 α -Mg 结晶前沿界面上的 Zn 原子的存在反而进一步阻碍了 α -Mg 晶粒的长大。

(2) Mg-5Cu

Cu 在 Mg 中有一定的细晶效果，Li, Chen, Cao 等人^[12-14]先后在报道中发现 Cu 元素的添加能够减小合金晶粒尺寸和二次枝晶间距。综合实验结果和文献中的理论基础，认为 Cu 元素的细晶机理如下：Cu 在 Mg 中的固溶度较低，平衡分配系数 k 仅为 0.02，在固液界面处大量富集于液相中，从 EDS 点扫的分析结果中可以看到凝固结束后，Cu 元素几乎都存在于晶界处的第二相中，在 α -Mg 中含量为极低。因此 Cu 在 Mg 中偏聚引起的“成分过冷效应”强烈，促进新的 α -Mg 晶体的形核并阻碍旧晶粒的长大。此外，由 Mg-5Cu 合金的显微组织可以看到，CuMg₂ 相与 α -Mg 相形成了典型的晶间偏析型离异共晶组织^[25]，第二相沿晶界偏聚越多，钉扎作用越强烈，大量析出的 CuMg₂ 对 α -Mg 晶界存在钉扎作用，可在一定程度上阻碍 α -Mg 相的进一步长大。

(3) Mg-5Cu-3Zn

相较于 Mg-5Cu 合金，实验中 Mg-5Cu-3Zn 合金晶粒尺寸进一步减小。论文作者认为原因有 3 个：(1) 复合添加 Cu、Zn 后在固液界面前沿偏聚引起的“成分过冷效应”更加显著。一方面由于液相中 CuMgZn 相的生成趋势明显，Cu 的添加使得 Zn 元素在结晶前沿的溶质分配系数 k_{Zn} 降低，大量的 Zn 元素进入到液相中与 Cu 结合，这一观点也得到 EDS 结果的证实，相较于 Mg-3Zn 合金，Mg-5Cu-3Zn 中固溶的 Zn 质量分数较少，仅约 0.5%，而大多数的 Zn 元素存在于 CuMgZn 相中；反过来 Zn 元素在液相中的进一步偏聚也使得 Cu 的溶质分配系数 k_{Cu} 降低。因此，2 种元素的互相作用使得三元合金中的实际 Q 值相较二元系统理论 Q 值的叠加更大，由溶质偏聚引起的“成分过冷效应”更为显著。(2) 由 DSC 曲线分析知，Mg-Zn-Cu 的三元合金，相较于 Mg-Cu 合金，共晶点更低，大量析出第二相的时间更迟，Cu 和 Zn 元素的偏聚引起的“成分过冷效应”作用时间更长。(3) 对比图 3c 和 3d 知，相较于 Mg-5Cu 合金，Mg-5Cu-3Zn 合金中第二相更为密集，对晶界的钉扎作用更强烈。

2.4 力学性能

表 4 列出了 Mg、Mg-5Cu、Mg-3Zn 和 Mg-5Cu-3Zn 合金的基体、第二相及平均维氏硬度值，括号中为标准偏差。纯 Mg 和 Mg-3Zn 合金组织中第二相体积分数较少，因而只测量了合金的平均维氏硬度。由表可知，纯 Mg 的平均维氏硬度 HV 仅为 290 MPa，Cu、Zn 添加后，相较于纯 Mg，Mg-3Zn、Mg-5Cu 和 Mg-5Cu-3Zn 合金的

表 4 不同合金的基体，第二相及平均维氏硬度

Table 4 Vickers hardness of α -Mg and secondary phase in different Mg alloys

Alloy	Vickers hardness, HV/ $\times 10$ MPa		
	Matrix	Second phase	Average
*Pure Mg	-	-	29 (± 1.5)
*Mg-3Zn	-	-	49 (± 2.4)
*Mg-5Cu	51 (± 1.6)	61 (± 1.3)	56 (± 5.7)
Mg-5Cu-3Zn	60 (± 2.2)	66 (± 2.3)	62 (± 3.4)

“*” : a reference group

平均维氏硬度 HV 分别提高了 69.0% (490 MPa), 93.1% (560 MPa) 和 113.8% (620 MPa)。在实验中，显微硬度的显著提高受以下几个因素的影响：

(1) 晶粒度

图 11 为 Cu、Zn 添加前后不同合金的平均维氏硬度，从图中可以看到显微硬度的变化趋势与图 2 中晶粒尺寸的变化趋势相反，金属的硬度和晶粒尺寸，应当满足 Hall-Petch 关系，即：

$$HV = A + B(d)^{-1/2} \tag{2}$$

其中， A, B 为常数。依据上述硬度与晶粒度的关系，拟合出 $d^{1/2}$ 和平均显微硬度的线性函数（如图 12 所示）。由图可知，硬度值与晶粒尺寸呈相反的变化趋势，添加 Cu、Zn 后，合金晶粒比纯 Mg 细化，硬度提高；Cu、Zn 复合添加时晶粒尺寸最小，硬度最高。另外，由拟合结果可知， $R^2 = 0.7638$ (R^2 反应因变量的全部变动能通过回归关系被自变量解释的比例)，表明 Hall-Petch 关系仅能解释显微硬度变化的 76.38%，即晶粒度不是显微硬度的单一影响因素。

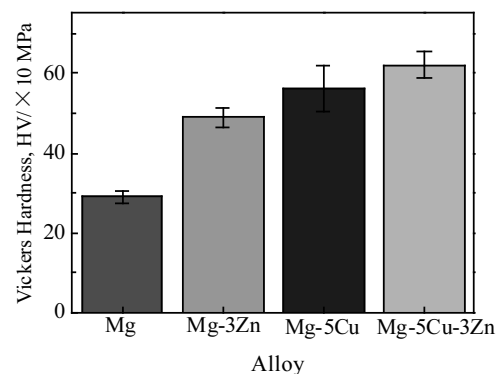


图 11 Cu、Zn 添加前后不同合金的平均维氏硬度

Fig.11 Average Vickers hardness of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition

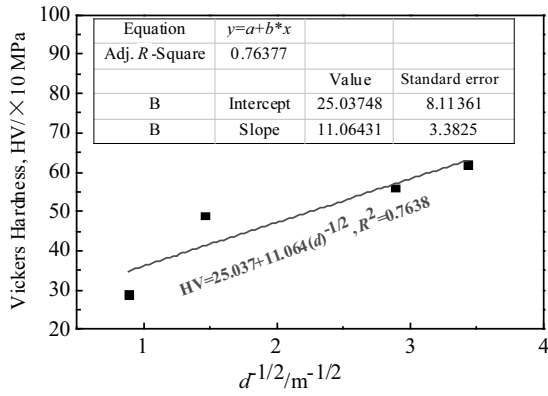


图 12 显微硬度与 $d^{-1/2}$ 的线性函数关系

Fig.12 Variation of microhardness (HV) as a function of $d^{-1/2}$

(2) 固溶度

由表 2 中的计算知, α -Mg 中固溶程度的大小顺序应为: Mg-3Zn>Mg-5Cu-3Zn>Mg-5Cu>纯 Mg。固溶度的增加一定程度上提高了显微硬度, 但是较其他强化方法, 固溶强化的强度增幅较小, 在固溶体浓度较高时更加明显。而在本实验中, 固溶程度最高的 Mg-3Zn 合金, Zn 在 Mg 基体中的质量分数也仅为 3.3%, 因此固溶度的变化对显微硬度的影响较小。

(3) 第二相

第二相的体积分数的顺序为: Mg-5Cu-3Zn>Mg-5Cu>Mg-3Zn>纯 Mg。由于纯 Mg, Mg-3Zn 合金中的第二相较少并且尺寸较小, 因此没有单独统计第二相的显微硬度。由表 4 知, Mg-5Cu、Mg-5Cu-3Zn 合金中基体和第二相硬度存在差异, 第二相的硬度分别比基体高 19.6%和 10%。因此第二相提高了合金的整体硬度, 合金中第二相的体积分数越多强化效果越明显。

图 13 为 Mg、Mg-5Cu, Mg-3Zn 和 Mg-5Cu-3Zn 平均抗拉强度。由图知, 纯 Mg 的平均抗拉强度仅为 90.1 MPa; Mg-5Cu, Mg-3Zn 和 Mg-5Cu-3Zn 的平均抗拉强度分别为 141.5、150.2 和 159.5 MPa。图 14 为 Cu、Zn 添加前后不同合金的平均延伸率, 纯 Mg 的平均延伸率为 6.1%; 单独添加 Zn 后, 延伸率提高至 7.9%, 由图 1 知, Mg-3Zn 合金的晶粒尺寸较纯 Mg 的小, 并且 Zn 元素大多过饱和固溶于 α -Mg 基体中, 析出的第二相较少。晶界对合金的塑性和韧性有很大程度的影响, 晶粒越小, 晶界越多, 其周围形成的应力变大, 合金内更多的滑移系开始起滑移作用, 这使得合金的塑性和韧性得到了改善。因而晶粒尺寸较小的 Mg-3Zn 合金延伸率较高; 然而, 单独添加 Cu 和 Cu、Zn 复合添加后, 延伸率相

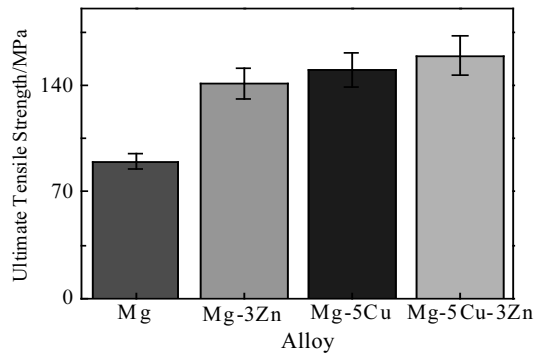


图 13 Cu、Zn 添加前后合金的平均抗拉强度

Fig.13 Average ultimate tensile strength of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition

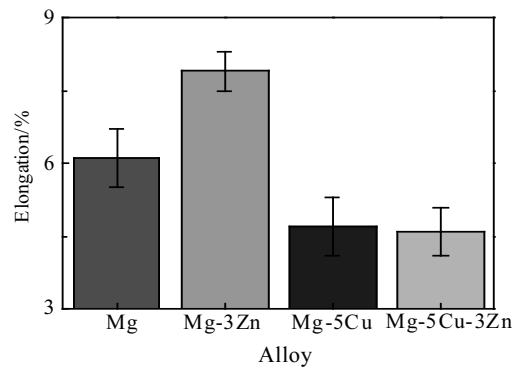


图 14 Cu、Zn 添加前后合金的平均延伸率

Fig.14 Average elongation of the Mg alloys before and after Cu and Zn addition

较于纯 Mg 均减小, 平均延伸率分别为 4.7%和 4.6%, 尽管晶粒尺寸较纯 Mg 小, Mg-5Cu 和 Mg-5Cu-3Zn 中都存在大量的网状第二相, 这些第二相硬而脆, 使得合金的塑性变差。

3 结 论

1) 向纯 Mg 中单独添加 Cu、单独添加 Zn 和 Cu、Zn 复合添加后, 晶粒由柱状晶转变为等轴晶, Mg、Mg-5Cu、Mg-3Zn 和 Mg-5Cu-3Zn 的平均晶粒尺寸分别为 1270、470、120 和 85 μm , 复合添加 Cu、Zn 对纯 Mg 的细化效果最佳, 单独添加 Cu 次之, 单独添加 Zn 最差。

2) Mg-3Zn 中第二相呈颗粒状分布于基体中, 合金中的物相组成为 α -Mg+MgZn; Mg-5Cu 中第二相形貌呈网状, 合金中的物相组成为 α -Mg+CuMg₂; Mg-5Cu-3Zn 晶界上的第二相呈现 2 种不同的形貌:

连续的块状相为 CuMg_2 ，不连续的鱼骨状相为 CuMgZn 。

3) Zn 对 Mg 的晶粒细化机理主要是 Zn 元素偏聚引起的“成分过冷效应”；Cu 对 Mg 的晶粒细化机理主要是 Cu 元素偏聚引起的“成分过冷效应”和 CuMg_2 相对晶界的钉扎作用；Cu 与 Zn 复合添加的细晶效果更好，主要是因为 Cu 和 Zn 元素在固液界面前沿偏聚引起的“成分过冷效应”更强烈，作用时间更久，此外第二相对晶界的钉扎作用更为强烈。

4) 向纯 Mg 中单独添加 Cu、单独添加 Zn 和 Cu、Zn 复合添加后，Mg、Mg-5Cu、Mg-3Zn 和 Mg-5Cu-3Zn 的显微硬度 HV 由纯 Mg 的 290 MPa 分别提高至 490、560、620 MPa；抗拉强度由纯 Mg 的 90.1 MPa 分别提高至 141.5、150.2、159.5 MPa；延伸率由纯 Mg 的 6.1% 分别变化为 7.9%、4.7%、4.6%。

参考文献 References

- [1] Tong Xin, You Guoqiang, Ding Yuhan *et al. Materials Letters*[J], 2018, 229: 261
- [2] He Yuqing, Peng Chaoqun, Wang Richuet *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(5): 896
- [3] Yang Liuqing(杨柳青), Kang Yonglin(康永林), Cui Jianli(崔建利) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2007(1): 432
- [4] Tong Xin, You Guoqiang, Wang Yichang *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2018, 731: 44
- [5] Yao Lei, Hao Hai, Ji Shouhua *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(6): 1246
- [6] Ren Zheng(任政), Zhang Xingguo(张兴国), Pang Lei(庞磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(S): 107
- [7] Xu Chunxiang(许春香), Wang Xing(王星), Zhang Jinshan(张金山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(8): 1809
- [8] Li Jiehua(李杰华), Jie Wanqi(介万奇), Yang Guangyu(杨光昱). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(1): 101
- [9] Tong Xin, You Guoqiang, Liu Yan *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019(2): 271
- [10] Zhao Jun, Jiang Bin, Yuan Yuan *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 785: 139 344
- [11] Aydin D S, Bayindir Z, Pekguleryuz M O. *Advanced Engineering Materials*[J], 2015, 17(5): 697
- [12] Li Aiwen, Liu Jiangwen, Wu Cuilan *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(8): 1487
- [13] Chen Shuqun, Dong Xuanpu, Ma Rong *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2012, 551(31): 87
- [14] Cao P, Qian M, Stjohn D H. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(7): 647
- [15] Wang Chunjian(王春建), Jin Qinglin(金青林), Zhou Rong(周荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(3): 208
- [16] Wu Huayi(伍华怡), Zhang Dingfei(张丁非), Jiang Luyao(蒋璐瑶) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(7): 2091
- [17] Jing Jing(静婧). *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2014, 35(11): 118
- [18] Zhu Hongmei, Luo Chengping, Liu Jiangwen *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24: 605
- [19] Hu Yaobo(胡耀波), Zhao Chong(赵冲), Wu Fuzhou(吴福洲) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2012(5): 1
- [20] Zhang Wanpeng(张万鹏), Ma Minglong(马鸣龙), Zhang Kui(张奎) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2020, 44(2): 114
- [21] Lotfipour M, Emamy M, Dehghanian C *et al. Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2017, 26(5): 1
- [22] Liu Chuming(刘楚明), Zhu Xiurong(朱秀荣). *Magnesium Alloy Phase Atlas(镁合金相图集)*[M]. Changsha: Central South University Press, 2006: 18, 63
- [23] Zhou Yongxin(周永欣), Lu Zhenlin(吕振林), Zhao Xicheng(赵西城). *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2004, 25(1): 13
- [24] Becerra A, Pekguleryuz M. *Journal of Materials Research*[J], 2009, 24(5): 1722
- [25] Wu Shusen(吴树森), Liu Yuqi(柳玉起). *Metal Forming Principles(材料成形原理)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2008: 68

Second Phase Characterization and Fine Grain Mechanism of As-cast Mg-5Cu-3Zn Alloy

Yuan Guangyu^{1,3}, You Guoqiang^{1,2}, Zai Le¹, Tong Xin¹, Yao Fanjin¹, Li Weirong⁴, Long Siyuan^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloy Materials, Chongqing 400030, China)

(3. State Grid Jiangsu Electric Power Company Electric Power Research Institute, Nanjing 211103, China)

(4. Dongguan EONTEC Co., Ltd, Dongguan 523662, China)

Abstract: The microstructure (especially the second phase) of Mg-5Cu-3Zn was characterized by reference to Mg, Mg-5Cu and Mg-3Zn, and the fine grain mechanism of Cu and Zn was discussed. The results show that when Cu, Zn, Cu and Zn are added to pure Mg, the grains are transformed from columnar to equiaxed grains. The second phase of Mg-3Zn is distributed in the matrix in a granular manner, and the phase composition of the alloy is α -Mg+MgZn. The second phase in Mg-5Cu is reticulate, and the phase in the alloy is composed of α -Mg+CuMg₂. The second phase at the Mg-5Cu-3Zn grain boundary shows two different morphologies i.e., the continuous block second phase of CuMg₂ phase, and the discontinuous fishbone second phase of CuMgZn phase. The grain refinement mechanism of Zn on Mg is mainly the solute effect of Zn. The grain refining mechanism of Cu to Mg is mainly the solute effect of Cu element and the nailing effect of CuMg₂ to grain boundary. The addition of Cu and Zn has a better effect on fine grains because of the complex solute effect of Cu and Zn and the stronger nailing effect of the second phase to grain boundary.

Keywords: Mg-5Cu-3Zn alloy; grain refinement; secondary phase; characterization

Corresponding author: You Guoqiang, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65111279, E-mail: ygq@cqu.edu.cn