文章编号: 1004-0609(2014)03-0593-07

冷却速率对 AZ91D 镁合金非平衡凝固组织的影响

杨 伟,陈寿辉,张守银,余 欢,严青松,蔡长春

(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, 南昌 330063)

摘 要:采用铜模喷铸和单辊甩带分别制备 AZ91D 镁合金非平衡凝固试样,利用 ProCAST 数值模拟软件及理论 公式分别估算相应冷却速率。综合采用光学显微镜、扫描电镜、能谱分析仪、X 射线衍射仪及差热分析仪对比研 究冷却速率对镁合金非平衡凝固组织的影响规律。结果表明:随冷却速率提高,AZ91D 合金的初生相形貌从粗大 枝晶向细小等轴晶发生转变,晶粒发生明显细化,平均尺寸从铸态条件下的 800 μm 降低到单辊甩带条件下的 5 μm 以内。共晶相从连续网状向不连续弥散状分布转变,体积分数不断减小,单辊甩带条件下可制备出单相固溶体组 织。快速凝固条件下合金基体中 Mg 和 Al 元素成分分布均匀,溶质偏析得到有效控制。

关键词: 镁合金; 非平衡凝固; 晶粒细化; 溶质偏析 中图分类号: TG146.2 **文献标志码:** A

Effect of cooling rate on non-equilibrium solidified microstructure of AZ91D magnesium alloy

YANG Wei, CHEN Shou-hui, ZHANG Shou-yin, YU Huan, YAN Qing-song, CAI Chang-chun

(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Non-equilibrium solidified specimens of AZ91D magnesium alloy were fabricated by copper mould casting and melt-spinning techniques, separately. The corresponding cooling rates were calculated by numerical simulation ProCAST software and theoretical equation. Using optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrum, X-ray diffractometry and differential thermal analyzer, the effects of the cooling rate on the non-equilibrium solidified microstructures were investigated. The results show that the morphology of primary phase changes from coarse dendrite to fine equiaxed grain with increasing cooling rate, as indicated by the significant reduction of grain size from 800 µm under as-cast condition to within 5 µm for rapid solidification. Moreover, the distribution of eutectic phase varies from continuous network to discontinuous dispersion and its volume fraction decreases gradually. Single-phase solid solution structure can be fabricated by melt-spinning method. Both the distribution of Mg and Al elements in rapid solidified alloy are homogeneous without the occurrence of solute segregation.

Key words: magnesium alloy; non-equilibrium solidification; grain refinement; solute segregation

镁合金作为最轻的金属结构材料,具有密度低、 比强度高、铸造性能好、减震性和抗磁性好以及尺寸 稳定等一系列综合优点,被誉为21世纪的绿色工程材 料,在汽车和电子等领域具有广泛的应用前景^[1-3]。然 而,由于大多数镁合金属于密排六方结构,滑移系少, 室温塑性能力差,加之其电负性弱,三分之二的溶质 元素在镁中最大固溶度均小于 1%(摩尔分数),难以通 过合金化来提高材料强度^[4]。目前,工程中常见的 AZ

收稿日期: 2013-04-28; 修订日期: 2013-09-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51164028,51261025);江西省自然科学基金资助项目(CA201203054);江西省教育厅青年基金资助项目 (GJJ12446);轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放课题(GF201201003)

通信作者: 杨 伟, 博士; 电话: 0791-86453167; 传真: 0791-86453167; E-mail: weiyang@mail.nwpu.edu.en

系列镁合金在凝固过程中易形成网状低熔点 Mg₁₇Al₁₂ 共晶相,耐热及抗高温蠕变性能较差,无法满足发动 机等关键零部件的高温使用要求,严重制约了其在航 空航天等国防领域的大规模应用^[5]。

快速凝固作为研发高性能新结构材料的重要手段,不仅可以提高传统金属材料性能,挖掘现存材料 使用潜力,而且可以找到新的强化相或消除一些有害 相,得到微晶、非晶和纳米晶材料^[6-10]。KAWAMARA 等^[11]采用单辊熔体旋铸技术制备的新型快速凝固镁 合金是目前世界已报道的屈服强度高于 600 MPa 的最 高强镁合金,其性能不但大大超过常规镁合金的性能, 比强度甚至超过 Ti6Al4V 及 7075 铝合金的比强度, 成为先进镁合金材料的典型代表。快速凝固镁合金已 发展成为与非晶镁合金和镁基复合材料并存的超高强 度镁合金代表。

针对镁合金快速凝固,人们先后开展了多方面的 基础研究,并在快速凝固薄带组织、凝固特征和相结 构分析方面取得了丰富的研究成果^[12-15]。TENG等^[12] 采用真空吸铸方式实现了 AZ61 镁合金亚快速凝固, 并对晶粒细化进行了系统研究。徐春杰等^[13]采用单辊 甩带结合往复挤压技术制备出纳米强化相增强高性能 镁合金,深入分析了材料组织及力学性能的变化规律。 周涛等^[14]采用双辊急冷法,全面分析了稀土 Ce 对快 速凝固 Mg-Zn 合金薄带微观组织、物相种类和时效硬 化的影响。盛绍顶等^[15]采用雾化法制备出快速凝固镁 合金颗粒,并结合粉末冶金技术,通过控制烧结过程 中沉淀相的析出,研究了镁合金性能的变化规律。然 而,如果采用单一快速凝固方式,冷却速度变化范围 有限,不利于全面系统地揭示镁合金非平衡凝固组织 演变规律。

本文作者综合采用铜模喷铸和单辊甩带技术制备 出不同冷却条件下的 AZ91D 镁合金非平衡凝固试样, 并通过 ProCAST 数值模拟软件及理论公式对其冷却 速率分别进行了定量估算。在此基础上,采用多种分 析测试手段对比研究了不同冷却速度作用下镁合金晶 粒尺寸、物相结构及溶质分布等非平衡凝固组织的演 变规律,从而为高性能镁合金的研制提供科学依据。

1 实验

选用工程中广泛应用的 AZ91D 镁合金,其成分 如下(质量分数,下同): Al 8.5%~9.5%,Zn 0.45%~ 0.9%,w(Mn)≤0.17%,w(Si)≤0.05%,w(Fe)≤0.004%, w(Cu)≤0.015%,w(Ni)≤0.001%,杂质≤0.01%,其 余为 Mg。首先将经过机械打磨后的 AZ91D 镁合金装 入石英玻璃管内,并通过特定卡具固定在真空感应熔 炼炉中。采用机械泵和分子泵二级泵抽气系统实现 6.67×10⁻⁴ Pa 的极限真空。为避免镁合金在熔炼过程 中挥发烧损,炉舱内返充 99.999%的高纯氩气至 0.03 MPa,并将最高熔炼温度控制在 650 ℃。合金熔化并 保温 5 min 确保均匀混合后,在石英坩埚上方通入0.02 MPa 的氩气,金属液被垂直喷射入紫铜模具或高速旋 转的铜辊上(工艺参数见表 1),从而制备出非平衡凝固 镁合金试棒或条带。

通过镶嵌、打磨、抛光及腐蚀等标准金相制备步骤后,在 VHX-600E 三维超景深显微镜上进行光学显微组织分析。采用 Nova Nano SEM450 场发射扫描电子显微镜进行高倍数下微观组织分析,并利用INCA 250 X-Max 50 型能谱仪对微区成分进行测定。 采用 D8 X 射线衍射仪进行物相结构分析。采用德国Netzsch 公司生产的 STA449F3 差热分析仪对试样进行差热分析。

2 结果与讨论

2.1 冷却速率计算

首先利用 ProCAST 软件对铜模喷铸过程中 AZ91D 合金冷却阶段温度场进行数值模拟,其中假设 熔体温度均匀、充型瞬间完成,并忽略充型时熔体的 流动。图 1(a)所示为所建几何模型。通过网格划分及 有限元模拟后,图 1(b)给出了试棒中心位置处的冷却 曲线。可以看出,金属液从初始浇铸温度 650 ℃冷却

表1 非平衡凝固镁合金制备工艺参数

 Table 1
 Technological parameters for non-equilibrium solidified magnesium alloys via copper mould casting and melt-spinning method

Cooling method	Casting temperature/°C	Spraying pressure/MPa	Copper mould diameter/mm	Roller speed/($r \cdot min^{-1}$)
Copper mould casting	650	0.02	8	_
Melt-spinning	650	0.02	_	1500

到液相线温度 594 ℃阶段内,由于属于纯液相冷却, 受铜模激冷影响,熔体温度下降迅速。随后由于凝固 过程的发生,相变潜热被释放出来,这在一定程度上 减弱了铜模对合金试样的外部冷却效果,导致冷却速 度变化趋于平缓,温度曲线上出现"再辉"平台。当温 度下降到 430 ℃时,凝固过程结束,合金冷却速率继 续增加。综合考虑上述各阶段,铜模喷铸过程中平均 冷却速率 *R* 可估算为 1×10² ℃/s。





Fig. 1 Numerical simulation of temperature field for copper mould casting process of AZ91D magnesium alloy: (a) Geometry model; (b) Cooling curve at center position of sample

根据文献[16], 单辊甩带条件下合金冷却速率(*R*)的计算式如下:

$$R = \frac{h(T - T_0)}{c\rho z} \tag{1}$$

式中: h 为热传导系数; T 和 T_0 分别为熔液温度及铜 辊温度; c 和 ρ 分别为镁合金比热容及密度; z 为条带 厚度。根据表 2 中各参量值,由式(1)可估算出单辊甩 带条件下 AZ91D 合金的冷却速率为 5.43×10⁶ ℃/s。 表2 单辊甩带过程中冷却速度计算所需各参量值

 Table 2
 Parameters for calculation of cooling rate in melt-spinning experiment

h/ (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	T/K	T_0/K	c/ (J·kg·°C ⁻¹)	ρ/ (kg·m ⁻³)	z/μm
2×10^{6}	923	303	1.3×10^{3}	1680	25

2.2 不同冷却速度下 AZ91D 合金组织形貌及成分分 析

常规铸造条件下,AZ91D 合金在凝固过程中首先 析出 α-Mg 初生相,随后由于固相扩散不均匀,发生 共晶反应,形成 β-Mg₁₇Al₁₂相。图 2(a)所示为合金近 平衡凝固条件下的光学显微组织。其中,铸态组织以



图 2 不同冷却条件下 AZ91D 镁合金的光学显微组织 Fig. 2 Optical micrographs of AZ91D magnesium alloy under different cooling conditions: (a) As-cast; (b) Copper mould casting; (c) Melt-spinning

粗大枝晶为主,平均尺寸可达 800 μm,共晶相以网状 分布于晶界周围。随冷却速率提高,铜模喷铸条件下 晶粒发生明显细化,枝晶尺寸得到急剧减小(见图 2(b))。单辊甩带时由于冷却速率最高,晶粒形貌更加 细小,并且呈现出粒状等轴晶组织(见图 2(c))。根据凝 固理论^[17]可知,铸件的最终晶粒尺寸大小主要取决于 结晶过程中形核的发生。快速凝固条件下,形核初始 过冷度得到大幅度提高,同时较高的冷却速率又有利 于凝固潜热的释放,促进后续形核的发生,因此提高 了单位体积内的有效形核数目,导致晶粒尺寸的急剧 减小。

图 3 给出了铸态及铜模喷铸条件下 AZ91D 合金 扫描电镜显微组织及其能谱测试结果。对比分析可看 出,铸态条件下,共晶β相所占体积分数较大,并且 以连续无规则网状分布在初生α相晶界区域(见图 3(a))。铜模喷铸条件下,β相体积分数明显降低,以 不连续弥散状分布于α相周围(见图 3(b))。能谱分析 结果进一步表明,相比于常规铸态组织,喷铸条件下 α基体中 Al 元素含量相对较高。

当冷却速率进一步增加时,单辊甩带条件下所制 备的 AZ91D 镁合金非平衡凝固组织转变为单相固溶 体,晶间第二相完全消失,由此也说明快速凝固条件 下共晶反应得到充分抑制(见图 4)。从晶粒形貌上看, 此时的α相以大小不均匀的等轴晶形貌呈现,其中晶 粒尺寸普遍在 5 μm 以内。这是由于在快速凝固过程 中,液固界面推移速度过快,结晶固相中容易形成更 多的位错及空穴等缺陷,从而导致再结晶的发生。能 谱分析结果表明,单辊甩带条件下基体中所固溶的 Al 元素含量最高。通过对晶粒内部线扫描可知,基体中 Mg 和 Al 元素成分稳定,基本不存在偏析现象。

由 Mg-Al 二元合金相图可知^[18], β-Mg₁₇Al₁₂共晶 相的形成关键取决于凝固后期残余液相中溶质 Al 的 含量。根据质量守恒,残余液相成分 c₁可表示为^[19]

$$c_{1} = \frac{c_{0} - c_{s}f}{1 - f}$$
(2)

式中: c₀为合金原始含量; c_s和 f 分别为已结晶固相



图 3 AZ91D 镁合金的 SEM 像及其 EDS 能谱

Fig. 3 SEM images and EDS spectra of AZ91D magnesium alloy: (a) As-cast; (b) Copper mould casting



图 4 单辊甩带条件下制备 AZ91D 镁合金的 SEM 像及其 EDS 能谱

Fig. 4 SEM image and EDS spectra of AZ91D magnesium alloy fabricated by melt-spinning method

含量和体积分数。根据 Aziz 溶质截留模型^[20],已结晶 固相成分可表示为

$$c_{\rm s} = kc_{\rm l} = \frac{v/v_{\rm D} + k_{\rm e}}{v/v_{\rm D} + 1}c_{\rm l}$$
(3)

式中: k 为非平衡溶质分配系数; k。为平衡溶质分配 系数; v 和 v_D分别为液-固界面迁移速度和液相溶质 原子扩散速度。随冷却速率增加,液-固界面迁移速 度 v 较大,界面前方所富集的 Al 原子由于扩散不及时 而固溶于结晶固相中,非平衡溶质分配系数不断增大, 导致固相成分 c_s提高,这与图 3 和 4 中能谱分析结果 一致。结合式(2),还可推断出残余液相中 Al 元素含 量降低,从而有效地抑制了凝固后期共晶反应的发生。

2.3 不同冷却速度下 AZ91D 镁合金物相结构及差热 分析

为进一步确定不同冷却速度作用下 AZ91D 镁合 金的相组成,图 5 给出了铸态、铜模喷铸及单辊甩带 条件下合金的 XRD 谱。可以看出,常规铸态条件下, AZ91D 合金的 XRD 谱中以 α-Mg 相为主,但也存在 一定量的 β-Mg₁₇Al₁₂相。随着冷却速率的增加,α-Mg 相的衍射峰出现增多、增强的趋势,其中喷铸条件下 还存在较弱的 β-Mg₁₇Al₁₂相衍射峰,而对于冷却速率 最高的单辊甩带试样,β-Mg₁₇Al₁₂相衍射峰完全消失。

图 6 所示为铸态、铜模喷铸及单辊甩带条件下所 制备试样升温过程中的差热分析曲线。可以看出,铸 态 AZ91D 镁合金在加热到 429 ℃时存在一个非常明 显的吸热峰值变化。根据 Mg-Al 合金相图可知^[18],该 峰所对应的是升温过程中共晶相的溶解。相比之下, 喷铸铜模试样的 DTA 曲线的共晶反应峰向右偏移,最 大值出现在 431 ℃,而且峰的强度较铸态的明显减弱。 由上述分析可知,这是由于冷却速度增加导致共晶相 β-Mg₁₇Al₁₂ 体积分数减少,从而降低了整体吸热强度。 在单辊甩带法所制得的试样 DTA 曲线中,峰值完全消 失,此时 AZ91D 镁合金中没有共晶相,完全以 α-Mg 形式存在。这进一步说明利用快速凝固技术,可以大 幅度增加 AZ91D 镁合金基体中的溶质极限固溶度, 消除共晶 β-Mg₁₇Al₁₂ 相,有利于提高合金高温力学性 能。



图 5 不同冷却条件下 AZ91D 镁合金的 XRD 谱 Fig. 5 XRD patterns of AZ91D magnesium alloy under different cooling conditions



图 6 不同冷却条件下 AZ91D 镁合金的 DTA 曲线



3 结论

 利用 ProCAST 数值模拟及理论公式,计算出 铜模喷铸和单辊甩带条件下 AZ91D 镁合金非平衡凝 固过程中的冷却速率分别为 1×10² 和 5.43×10⁶ ℃/s。

2) 冷却速率的增加导致 AZ91D 镁合金初生α-Mg 相形貌从粗大枝晶向细小等轴晶转变,尺寸发生明显 下降,从铸态条件下的 800 μm 降低到单辊甩带条件 下的 5 μm 以内。

3) 非平衡凝固条件下,溶质截留的发生导致基体 中 Al 元素含量升高,β-Mg₁₇Al₁₂相体积分数降低,共 晶反应得到抑制。XRD 及差热分析结果表明,快速凝 固条件下可获得成分均匀的单相 α-Mg 固溶体组织。

REFERENCES

- MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium propertiesapplications-potential[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1): 37–45.
- [2] ELIEZER D, AGHION E, FROES F H. Magnesium science, technology and applications[J]. Advanced Performance Materials, 1998, 5(3): 201–212.
- [3] FRIEDRICH H, SCHUMANN S. Research for a "new age of magnesium" in the automotive industry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 276–281.
- [4] YAMASHIA A, HORITA I, LANGDON T G. Improving the mechanical properties of magnesium and magnesium alloy through severe plastic deformation[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 300(1): 142–147.

- [5] KUBOTA K, MABBUCH M, HIGASHI K. Review processing and mechanical properties of fine-grained magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(10): 2255–2262.
- [6] CHEN J H, WEI J Y, YAN H G, PAN X Q. Effects of cooling rate and pressure on microstructure and mechanical properties of sub-rapidly solidified Mg-Zn-Sn-Al-Ca alloy[J]. Materials and Design, 2013, 45(3): 300–307.
- JONES H. A perspective on the development of rapidly solidification and nonequilibrium processing and its future[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304: 11–19.
- [8] 肖冬飞, 谭敦强, 欧阳高勋, 陈 伟. 镁合金快速凝固技术的研究现状及进展[J]. 铸造, 2007, 69(5): 909-914. XIAO Dong-fei, TAN Dun-qiang, OUYANG Gao-xun, CHEN Wei. Current status and development of rapidly solidified magnesium alloys[J]. Foundry, 2007, 69(5): 909-914.
- [9] 徐锦锋, 翟秋亚, 袁 森. AZ91D 镁合金的快速凝固特征[J].
 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 939-944.
 XU Jing-feng, QU Qiu-ya, YUAN Sen. Rapidly solidification characteristics of melt-spun AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 939-944.
- [10] 盛绍顶, 严红革, 陈振华. 快速凝固粉末冶金 AZ91 镁合金的 组织性能[J]. 矿冶工程, 2010, 30(1): 69-74.
 SHENG Shao-ding, YAN Hong-ge, CHEN Zhen-hua. Microstructures and mechanical properties of AZ91 Mg alloy processed by rapid solidification and power metallurgy technology[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(1): 69-74.
- [11] KAWAMARA Y, HAYASHI K, INOUE A. Rapidly solidified power metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa[J]. Materials Transactions JIM, 1999, 42(7): 1172–1176.
- [12] TENG H T, ZHANG X L, ZHANG Z T, LI T J. Research on microstructures of sub-rapidly solidified AZ61 magnesium alloy[J]. Materials Characterization, 2009, 60: 482–486.
- [13] 徐春杰,郭学锋,刘 礼,张忠明. 往复挤压准晶增强快速凝固 Mg92.5Zn6.4Y1.1 合金[J]. 中国稀土学报,2007,25(2):224-228.
 XU Chun-jie, GUO Xue-feng, LIU Li, ZHANG Zhong-ming. Quasicrystal strengthened rapid solidification Mg92.5Zn6.4Y1.1 alloys by reciprocating extrusion[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(2):224-228.
- [14] 周 涛,夏 华,周志明,彭成允,陈 康,库美芳,陈振华. 快速凝固 Mg-6Zn-5Ce 合金的微观组织研究[J]. 材料导报, 2011,25(2):97-100.
 ZHOU Tao, XIA Hua, ZHOU Zhi-ming, PENG Cheng-yun, CHEN Kang, KU Mei-fang, CHEN Zhen-hua. Investigation on microstructure of rapidly solidified Mg-6Zn-5Ce alloy[J]. Materials Review, 2011, 25(2): 97-100.
- [15] 盛绍顶,陈 鼎,陈振华,陈 刚,严红革.快速凝固/粉末冶 金 AZ91/SiC_p 镁基复合材料的相组成及界面[J].中国有色金 属学报,2008,18(7):1185-1190.

SHENG Shao-ding, CHEN Ding, CHEN Zhen-hua, CHEN Gang, YAN Hong-ge. Phase composition and interface of rapidly solidified/power metallurgy AZ91/SiC_p Mg-based composite material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(7): 1185–1190.

- [16] WATERLOO G, JONES H. Microstructure and thermal stability of melt-spun Al-Nd and Al-Ce alloy ribbons[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 2301–2310.
- [17] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of solidification [M]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1998: 125–127.
- [18] 刘楚明, 朱秀荣, 周海涛. 镁合金相图集[M]. 长沙: 中南大 学出版社, 2006: 4.

LIU Chu-ming, ZHU Xiu-rong, ZHOU Hai-tao. Magnesium alloy phase diagram[M]. Changsha: Central South University Press, 2006: 4.

- [19] YANG W, LIU F, WANG H F, LU B P, YANG G C. Non-equilibrium transformation kinetics and primary grain size distribution in the rapid solidification of Fe-B hypereutectic alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 2903–2908.
- [20] AZIZ M J. Model for solute redistribution during rapid solidification[J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53: 1158-1168.

(编辑 陈卫萍)