2020 年 6 月 June 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-36434

## Mg-7Zn-0.3Mn-xCu 镁合金 半固态组织演变



黄晓锋<sup>1,2</sup>,杨剑桥<sup>1</sup>,魏浪浪<sup>1</sup>,张乔乔<sup>1</sup>,尚文涛<sup>1</sup>,李旭娇<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050;2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室,兰州 730050)

摘 要:本文研究了 Cu 含量、重熔温度及等温时间对 Mg-7Zn-0.3Mn 镁合金半固态组织演变的影响。结果表明: Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金的铸态组织由白色 α-Mg 基体和黑色共晶组织(α-Mg+Mg₄Zn<sub>7</sub>+ MgZn<sub>2</sub>+CuMnZn)组成。在 等温热处理过程中, Cu 有加速非枝晶颗粒分离和球化的作用,且 Cu 含量(质量分数)为 1.0%时效果最佳; Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 镁合金通过适当提高保温温度或延长保温时间,能够得到细小且分布均匀的球状颗粒。然而 当保温温度超过 585 ℃或保温时间超过 20 min 时,半固态颗粒则会粗化长大。这种粗化长大现象是在合并长大机 制与 Ostwald 熟化机制共同作用下产生的。在整个等温热处理过程中,半固态组织演变主要经历了初始粗化、组 织分离、球化和最后粗化四个阶段。Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 镁合金的最佳等温热处理工艺参数为保温温度 585 ℃和保 温时间 20 min,其非枝晶颗粒的平均尺寸、形状因子和固相率分别为 38.85 µm、1.39 和 53.38%。 关键词: Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 镁合金; Cu 含量; 非枝晶组织; 演变机理

文章编号: 1004-0609(2020)-06-1238-11 中图分类号: TG145.2

21 世纪是环保结构材料发展的时代, 镁合金凭借 其密度小,质量轻、比强与比刚度高、热传递快、优 异的抗电磁干扰屏蔽性,尺寸稳定性及易于回收等优 点,已经在航天航空、电子通讯产品、汽车和家电等 领域中广泛应用<sup>[1-3]</sup>。然而,镁合金的综合性能较差, 在一定程度上限制了其自身的应用,因此急需通过更 加先进的成形技术及开发新型合金来提高镁合金的综 合性能<sup>[4]</sup>。自 20 世纪 70 年代初问世以来,用于铸造 加工的半固态成形技术趋于成熟。相较于传统技术, 这种技术有许多优点,最显著的优点是节能高效、所 需的成形温度低,成形的铸件精密度高、质量好,可 近终成形等<sup>[5]</sup>。半固态成形技术主要包括流变成形和 触变成形,在触变成形过程中,制备具有触变性的半 固态浆料是首要环节[6-7]。目前,制备半固态金属浆料 的方法主要有电磁搅拌法、机械搅拌法、应变诱导熔 化激活法及半固态等温热处理法等。其中,本研究采 用的半固态等温热处理法是将所用的铸态金属材料直 接加热到半固态温度区间对其进行等温热处理,最终 获得符合要求的半固态非枝晶组织,该方法工艺过程 简单,成本低廉,是一种可快速获得半固态非枝晶组 织的方法<sup>[8]</sup>。

Mg-Zn 二元合金晶粒粗大,显微组织容易疏松导 致其力学性能较差,在工业产品中很少应用。在 Mg-Zn 二元合金的基础上,通过添加微量元素来细化晶粒、 减少显微缩孔及缩松是解决上述问题的常见方法之 一<sup>[9]</sup>。张丁菲等<sup>[10]</sup>研究了添加 Mn 元素对 Mg-Zn 基合 金的显微组织和综合性能的影响,通过数据结果看出: 添加微量 Mn 元素能够促使晶粒细化, 阻碍晶粒长大, 从而提高合金的力学性能。袁炜<sup>[11]</sup>报道了 Mn 元素在 Mg-Zn 合金时效硬化的作用,发现时效过程中,弥散 分布的 Mn 颗粒以单质形式在晶界处存在阻碍了晶界 的迁移和晶粒的长大,起到了细晶和钉扎作用,提高 了材料强度。此外,Cu元素可以提高 Mg-Zn 合金的 固溶温度,提升固溶强化效果,进而增强了此后的时 效强化[12],液态压铸件无法通过热处理进一步提高性 能,而半固态压铸件是可以进行热处理的,因此,研 究 Mg-Zn-Cu-X 合金有利于发挥这一优势。本文通过 添加 Cu 元素, 探究其对 Mg-7Zn-0.3Mn 镁合金基体的 影响,确定了最优 Cu 含量并采用等温热处理的方法 研究了 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金半固态组织演变的形 成过程及演变机理,获得最优的工艺参数,为镁合金 半固态成形提供一定理论基础和实验依据。

文献标志码: A

收稿日期: 2019-06-26; 修订日期: 2019-10-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51464032)

通信作者: 黄晓锋, 副教授, 博士; 电话: 0931-2976688; E-mail: huangxf\_lut@163.com

### 1 实验

制备 Mg-7Zn-0.3Mn-xCu 镁合金所用的原材料为 纯 Mg 锭、Zn 锭、切成小块的 Cu 板(>99.99%)和 Mg-5%Mn(质量分数)中间合金。熔炼过程中,熔炼装 置为 SG2-7.5 kW 型井式电阻炉,每次的下料量为 (3000±100) g; 先将干净的坩埚预热至 200 ℃,并刷涂 料,处理好的镁锭放入坩埚,撒上一层 RJ-2 覆盖剂 作为熔剂。当温度升至 500 ℃时,持续通入 Ar 气来 进行防氧化保护。待 Mg 锭熔化之后,于 680 ℃时加 入 Cu 和 Zn,其中 Cu 含量(质量分数)分别为 0%、 0.5%、1.0%和 1.5%;继续升温,在 700 ℃时加入易烧 损的 Mg-Mn 合金;过热到 750 ℃时停止加热并等待 温度下降。温度降至 730 ℃时,使用被锡箔纸包裹的 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(与合金质量比约 1:500)精炼除渣,整个过程持 续 2~3 min,直到液面光亮时停止;熔体静置 12~15 min 后,待炉温降至 710 ℃时,准备浇注。

将合金试样切割加工成 d 15 mm×15 mm棒状坯料,在箱式电阻炉(温度误差±1 °C)进行半固态重熔实验,试样经特定重熔工艺后迅速取出并立刻水淬,用金相试样预磨机进行打磨、抛光,随后用 8%的硝酸水溶液(体积分数)侵蚀。用 Me F-3 金相显微镜、JSM-6700F 扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)进行半固态组织形貌的观察。使用 X 射线衍射仪(D/max-2400)进行合金的物相分析: Cu 靶,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 5 (°)/min、扫描角度 2 $\theta$  为 10°~90°。用Image-Pro Plus 软件分析其固相率 S、形状因子 F 和颗粒平均尺寸 D。计算所用的公式为<sup>[13]</sup>:

$$S = NA_0 / A_s \tag{1}$$

$$D = \left[\sum 2(A_0 / \pi)^{1/2}\right] / N$$
 (2)

$$F = \left[\sum P_0^2 / (4\pi A_0)\right] / N$$
 (3)

式中:  $A_0$  为单个固相颗粒面积:  $A_s$  固液相总面积: N 为固相颗粒数量:  $P_0$  为单个固相颗粒周长: F 为形状 因子,取值范围为 $[1,\infty)$ ,若 F 越趋近于 1,则获得的 半固态颗粒越圆整。

### 2 结果与分析

### 2.1 铸态合金显微组织

图 1 和 2 所示分别为铸态 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 镁 合金显微组织和 XRD 谱。



图 1 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金的铸态显微组织 Fig. 1 As-cast microstructures of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy: (a) Optical micrograph; (b), (c) SEM images





如图 1(a)所示, Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金主要由呈现白色的 a-Mg 基体和呈黑色沿晶界分布的共晶组织组成,结合 XRD 谱(见图 2)可知,共晶组织主要由a-Mg+CuMnZn+MgZn<sub>2</sub>+Mg<sub>4</sub>Zn<sub>7</sub>组成。CuMnZn 相的衍射峰很少且峰值较低,这可能是与合金成分中加入的 Mn 元素含量较少有关。如图 1(b)所示,通过对合金铸态组织的 SEM 分析,共晶组织呈现孤点状和半连续或不连续的网状分布,这与非平衡冷却和成分过冷有关<sup>[14]</sup>。在非平衡凝固过程中,当温度降至液相线温度时 a-Mg 相会先析出,随着初生相的生长,Zn、Cu 和 Mn 原子会持续地从凝固界面前沿排出,富集在晶界或枝晶边界处,形成了沿晶界分布的粗大共晶组织<sup>[15]</sup>。通过对图 1(c)中各点进行 EDS 点扫描,结合扫描结果表 1 可知:除基体 A 点外, B、C、D 点均检测

表1 图 1(b)中各点的 EDS 分析结果

Table 1         EDS analysis results of points in Fig. 1	(b)	)
--	-----	---

Position -	Mole fraction%				
	Mg	Zn	Cu	Mn	Total
Α	98.5	1.5	_	_	100
В	84.6	13.1	5.2	0.1	100
С	84.4	11.8	3.8	_	100
D	68.5	25.0	6.4	0.1	100

出到 Mg、Zn、Cu 元素的存在, B、D 两点存在微量 Mn 元素,可认为合金的晶界是由 α-Mg+CuMnZn+ MgZn<sub>2</sub>+ Mg<sub>4</sub>Zn<sub>7</sub>组成,这与 XRD 检测结果一致。

#### 2.2 半固态非枝晶组织演变

# 2.2.1 Cu 含量对 Mg-7Zn-0.3Mn 镁合金半固态非枝晶 组织的影响

图 3 所示为 Cu 含量对 Mg-7Zn-0.3Mn 镁合金半固态非枝晶组织的影响。图 4 所示为 Mg-7Zn-0.3Mn-xCu 在此工艺下非枝晶颗粒的平均尺寸、形状因子和固相 率的变化曲线。

由图 3 可知,当在 585 ℃保温 20 min 的时,不同 Cu 含量对 Mg-7Zn-0.3Mn 镁合金半固态非枝晶组织产 生了显著影响。当不含 Cu 时,Mg-7Zn-0.3Mn 合金中 出现了近球状非枝晶颗粒,此时大部分非枝晶颗粒仍 连在一起,分离不够彻底,非枝晶颗粒尺寸较大且不 圆整,球化效果不好(见图 3(a))。随着 Cu 含量以 0.5% 等梯度增加的时候(含量分别为 0.5%、1.0%和 1.5%), 非枝晶颗粒明显变的细小圆整,球化效果显著提升(见 图 3(b)、(c)和(d))。所以 Cu 的添加对于非枝晶颗粒的 分离和球化有促进作用;当 Cu 含量增加到 1.5%时, 相比 Cu 含量为 1.0%时,不难发现非枝晶颗粒有变大 的趋势,主要原因是铸态合金晶粒的大小不同造成的。



**图 3** Mg-7Zn-0.3Mn-xCu 合金 585 ℃保温 20 min 的组织 Fig. 3 Microstructures of Mg-7Zn-0.3Mn-xCu alloy (mass fraction, x%) at 585 ℃ for 20 min: (a) x=0; (b) x=0.5; (c) x=1.0; (d) x=1.5



**图 4** Mg-7Zn-0.3Mn-*x*Cu 合金在 585 ℃保温 20 min 的颗粒 平均尺寸、形状因子和固相率

**Fig. 4** Particle size, solid fraction and shape factor of Mg-7Zn-0.3Mn-*x*Cu alloy treated at 585 °C for 20 min

Cu含量为1.0%时,非枝晶颗粒尺寸和形状因子最小, 分别为 38.85 μm 和 1.39(见图 4),其符合半固态成 形对组织的要求(细小、均匀、近球状),综上所述, 本文选择 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 的半固态组织作为研 究对象。

2.2.2 保温温度对 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 半固态非枝晶 组织的影响

图 5 和 6 所示分别为 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在 不同温度下保温 20 min 的半固态组织形貌及其半固 态非枝晶颗粒平均尺寸、形状因子和固相率随保温温 度的变化规律曲线。

由图 5(a)及图 6 可知,在保温时间为 20 min,保 温温度为 555 ℃时,原铸态枝晶组织完全消失,出现



图 5 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在不同温度下保温 20 min 的半固态组织 Fig. 5 Semi-solid microstructures of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy treated at different temperatures for 20 min: (a) 555 °C; (b) 565 °C; (c) 575 °C; (d) 585 °C; (e) 595 °C; (f) 605 °C



图 6 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在不同温度保温 20 min 的颗 粒平均尺寸、形状因子和固相率

**Fig. 6** Particle size, solid fraction and shape factor of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy treated at different temperatures for 20 min

了紧密相连且不规则的非枝晶颗粒状组织,颗粒有明 显的分离现象和球化倾向,但此时其非枝晶颗粒平均 尺寸较大为 60.21 µm, 颗粒圆整度比较低, 形状因子 为 2.58, 固相率高达 79.61%, 并且在不规则的初生颗 粒内部已有许多形状各异的小液滴生成。结合图 5(b)、 (c)和图6可知,随着保温温度继续升高,液相明显增 多,非枝晶颗粒逐渐向椭圆状转变,颗粒彼此分离, 尺寸逐渐减小并且球化现象趋于明显。此时,在颗粒 上的点状小液滴也逐渐增多。当保温温度为 585 ℃时 (见图 5(d)),半固态组织近似为球状且固相颗粒分布 最为均匀, 其平均尺寸及形状因子分别优化至 38.85 µm 和 1.39, 固相率降至 53.38%。这是因为固相颗粒 受已生成的液相侵蚀作用而加速溶解,同时固相颗粒 内部的液相与晶界处液相相通,使得固相颗粒分离的 细小圆整<sup>[16]</sup>。当保温温度升高至 595 ℃时,组织中液 相体积分数进一步升高,颗粒之间出现团聚倾向,颗 粒圆整度变得较差,导致其形状因子和颗粒尺寸相较 于 585 ℃时有所上升。当温度为 605 ℃时, Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金组织中液相体积分数显著增 加,固相率仅为12.11%,颗粒之间团聚现象显著,固 相颗粒尺寸增加,并且颗粒周围有"毛刺"状组织出现, 出现这一现象的原因是在高温状态下原子的迁移活动 能力得到提高,加快了固相颗粒的熔化速度,使得固 相颗粒中的部分原子从固相中脱离进入液相。同时, 在 Ostwald 熟化作用下<sup>[17]</sup>,为了降低体系界面能,较 小的颗粒消失,较大的非枝晶颗粒之间的合并长大导 致其平均尺寸增加,合并后的非枝晶颗粒形状并不规 则,引起了形状因子的增大。

由图 5 和 6 可知: 在相同保温时间内, 随着等温

温度的升高,半固态组织的液相体积分数一直升高, 颗粒的形状因子和平均尺寸呈现先减小后变大的规 律,这个过程中伴随着共晶组织的重熔,形成了类球 状或球状的颗粒组织。半固态组织这种变化现象,一 是由于随着保温温度的升高,会使得颗粒晶内成分均 匀化及固溶度提高;二是由于不同枝晶臂微观结构存 在区别,枝晶曲率有所不同,导致枝晶周围溶质浓度 存在差别,半径小的枝晶其周围溶质浓度比较低,所 以在曲率半径不同的枝晶间(一次枝晶与二次枝晶或 二次枝晶之间)就会形成扩散偶, 使得不同浓度的溶质 原子在浓度梯度的作用下,沿着粗大的枝晶处向细小 枝晶处扩散,造成细枝熔化或从其根部熔断<sup>[18]</sup>;最后, 由于共晶组织成分不同,导致各相的熔点也会有差别, 熔点低的相在先前的凝固过程中后发生凝固,并存在 晶粒或枝晶之间,等温重熔时这些低熔点相会优先发 生熔化。

2.2.3 保温时间对半固态非枝晶组织的影响

基于上述分析可知, Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在 585 ℃保温 20 min 的半固态组织细小、均匀、近球状, 因此选择保温温度在 585 ℃下来探究不同等温时间对 半固态组织演变的影响。图 7 和 8 所示分别为该温度 下不同等温时间的半固态组织形貌演变以及合金颗粒 平均尺寸、形状因子及固相率随等温时间的变化规律 曲线。

由图 7(a)可见,在保温 5 min 以后,共晶组织向 α-Mg 基体中固溶,曲率较大的二次枝晶臂已被熔断, 与主干组织分离,得到了部分液相相连的组织,组织 中出现较为明显颗粒边界,但固相颗粒形状不规则且 分布不均匀,形状因子高达 2.12。由图 7(b)可见,当 保温时间为10min时,组织中出现了较多的液相,组 织进一步分离,形状不规则的 α-Mg 基体逐渐球化, 大小趋于均匀,圆整度得到较大提升,形状因子达到 1.72。由图 7(c)可见,当等温时长延至 20 min 时,液 相明显增多,非枝晶颗粒基本完全分离,呈现球状或 近球状,均匀分布在液相中,同时在颗粒内部出现了 明显大小不一的"小液池",在此工艺条件下可获得 的半固相颗粒尺寸细小且圆整。如图 7(e)所示, 当保 温时间进一步延长时,颗粒之间开始出现合并和粗化 长大现象,又由于在颗粒内部形成的"小液池"进一 步增加, 使得组织中的总液相占比升高。如图 7(f)所 示,进一步增加保温时间至 50 min 时,小颗粒被大颗 粒吞并消失, 使得固相颗粒平均尺寸急剧增加, 达到 65 μm; 其原因是由于在重熔过程中, 当保温时间较 短的状况下,初生固相颗粒的尺寸主要受熔化的影响, 当保温时间适当延长后,固相颗粒尺寸逐渐下降。但



图 7 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在 585 ℃下半固态等温热处理过程中不同保温时间的组织演变 Fig. 7 Microstructural evolution of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy after isothermal heat-treatment at 585 ℃ for different time: (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 30 min; (e) 40 min; (f) 50 min



**图 8** Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在 585 ℃保温不同时间的颗 粒平均尺寸、形状因子和固相率

**Fig. 8** Particle size, solid fraction and shape factor of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy treated at 585 °C for different time

当保温时间过长时,颗粒的粗化机制开始发挥作用,导致固相颗粒粗化长大<sup>[19]</sup>。这种粗化现象,是在合并 长大和 Ostwald 熟化机制共同作用下出现的<sup>[20]</sup>。

根据本实验结果及文献[21]得出以下结论: 等温 时间相同时,温度对合金半固态组织中的液相率有较 大的影响; 等温温度相同时,时间对合金半固态非枝 晶颗粒的形貌及尺寸起决定性的影响。总之, Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu合金在半固态等温热处理过程中, 经历了由共晶组织固溶和熔化造成树枝晶的初始粗 化、组织分离、球化以最后的粗化 4 个阶段<sup>[22]</sup>。通 过本部分实验,在工艺条件为(585℃, 20 min)下可获 得较理想的半固态非枝晶组织。

### 2.3 非枝晶组织的特征分析

为了进一步确定 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金的半固 态组织的特征及成分,通过 SEM 和 EDS 对等温热处 理条件为 585 ℃、20 min 的试样进行分析,探究其组 织的形貌及相的成分。图 9 所示为合金的 SEM 像, 表 2 为图 9(a)中显微组织的 EDS 分析数据。



图 9 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在 585 ℃保温 20 min 的 SEM 像 Fig. 9 SEM images of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy treated at 585 ℃ for 20 min: (a) High magnification; (b) Low magnification

表 2 图 9(a)中显微组织的 EDS 分析结果

**Table 2**EDS analysis results of microstructure in Fig. 9(a)

Position -	Mole fraction%				
rosition -	Mg	Zn	Cu	Mn	Total
A	99.0	0.8	0.1	0.1	100
В	95.7	4.0	0.3	-	100
С	63.7	29.2	6.9	0.1	100
D	70.0	24.6	5.3	0.1	100
Ε	93.2	5.7	1.0	0.1	100
F	85.1	12.0	2.8	0.1	100
G	77.9	18.1	4.0	-	100

由图 9 可知,非枝晶组织的边缘呈现锯齿状,其 周围的共晶组织整体上表现为蜂窝状。较大的固相颗 粒的形貌呈球状或椭球状,同时存在一些不规则形状, 液相组织包含着较小的固相颗粒。在半固态组织中, 水淬后凝固的液相由三部分组成,即线性形状的液态 薄膜、熔池和颗粒内部包裹的"小液池"(如图 9(b) 圈出所示)。非枝晶组织主要是由初生的 α<sub>1</sub>-Mg 颗粒、 次生的  $\alpha_2$ -Mg 颗粒构成,分别对应于图 9(a)中的 A、 *B*两点。结合表 2 可得,次生  $\alpha_2$ -Mg 颗粒中的 Zn、 Cu 含量多于初生  $\alpha_1$ -Mg 颗粒中的 Zn、Cu 含量。这 种现象产生的原因是在半固态等温热处理的过程中, 重熔和结晶是在动态变化中进行的,熔化一般先在 Zn、Cu 溶质元素富集区和低熔点的第二相中发生, 初  $\pm \alpha_1$ -Mg的晶界上溶质富集程度高优先熔化,形成扩 散浓度梯度,沿晶界扩散,此时晶界处合金元素高于 晶内,有利于晶界处的原子向晶体内部迁移,使得次 生组织 α<sub>2</sub>-Mg 中 Zn、Cu 含量增加。此外,初生共晶 组织在重熔过程中其原子能够获得足够多的能量,利 于长程扩散向晶内迁移<sup>[23]</sup>。促使以上结果的出现。

通过 EDS 分析发现,呈点状的 C 点处的 Zn、Cu 含量高于其他点,这是由于在晶界处浓度较高的原始 共晶组织,在等温热处理时,因枝晶包裹,使其在后 续的二次凝固过程中,溶质原子无法继续扩散所致。 此外, E 点处的 Zn、Cu 含量明显低于 C、D、F、G 四点的 Zn、Cu 含量,这是因为在等温重熔过程中,C、 D、F、G 四点的组织皆为二次凝固时形成,而 E 点扩 散程度较高,使得少量 Zn、Cu 原子进入基体造成的。

### 3 半固态等温热处理过程中组织演 变分析

在半固态等温热处理过程中, Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金经历了由共晶组织固溶和熔化造成树枝晶的初始 粗化、组织分离、球化以及最后粗化四个阶段。

### 3.1 枝晶组织的初始粗化

在等温热处理初始阶段,初生 a<sub>1</sub>-Mg 之间只存在 少量的共晶液体(如图 10 箭头所示)。随着温度的升高 和时间的延长,溶质原子的扩散能力逐渐增强,固溶 体对 Zn、Cu 和 Mn 的固溶度增加。因相起伏、能量起 伏以及溶质浓度梯度的存在,促使晶界处含有 Zn、Cu 和 Mn 的粗大共晶组织向 *a*-Mg 中固溶扩散,导致 *a*-Mg 明显粗化,枝晶组织消失,枝晶臂出现了的合并搭接, 形成块状或椭球状的颗粒。总而言之,该阶段粗化机 制主要是受升温过程中溶质原子扩散控制的过程。



图 10 ZC71-0.3Mn 合金 585 ℃短时保温的组织 Fig. 10 Microstructure of ZC71-0.3Mn alloy treated at 585 ℃ for short times (5 min)

#### 3.2 枝晶组织的分离和球化

枝晶组织的分离和球化过程决定了固相颗粒大小和形态的好坏。随着保温温度的升高或是保温时间的进一步延长,枝晶的粗化机制作用减弱,由溶质再分配理论可知,熔化首先会在二次枝晶溶质浓度很高但熔点较低的根部进行,形成颈部熔缩直至断裂,使得椭球状或块状组织颗粒逐渐分离为小块状固相颗粒 (如图 11 红圈所示)。分离后的固相颗粒表面凹凸不平,故其表面上各位置的曲率也不同,曲率不同导致了平衡熔点的不同,二者的关系式为<sup>[24]</sup>:



**图 11** Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金 585 ℃保温 10 min 的显微 组织

**Fig. 11** Microstructure of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy treated at 585 °C for 10 min

$$\Delta T_r = -\frac{2\sigma T_{\rm m} V_{\rm s} k}{\Delta H_{\rm m}} \tag{4}$$

式中: *T*,表示半径为 *r* 的曲面的平衡熔点; *σ* 为固液 界面张力; *T*<sub>m</sub>为固液界面的熔点; *V*<sub>s</sub>为固相摩尔体积; *k* 为固液界面曲率; Δ*H*<sub>m</sub>为固-液转变时的摩尔焓变。 此式表明:固液界面曲率与平衡熔点之间是反比关系, 即曲率越大,熔点越低,在等温热处理过程中越易熔 化。因此,在固相颗粒表面不规则处(例如固相颗粒表 面凸出或边角处),由于其曲率高而导致其熔点低,与 其他位置相比,重熔时更易熔化,加快非枝晶颗粒的 球化进程,使分离后的块状或椭球状颗粒逐渐转变为 细小的球状颗粒。

#### 3.3 枝晶组织的最后粗化

枝晶的最后粗化发生在保温后期,随着保温温度 的升高或保温时间的延长,此时液相率较高,大部分 固相颗粒处于游离状态,而小颗粒最终会熔化或粘附 到一起,促使形成粗大不圆整的固相颗粒,出现合并 长大现象。一方面,是因为固相颗粒的合并取决于其 之间的晶界及晶体学取向。当固相颗粒发生合并时, 系统的能量将会降低,对系统的稳定有利<sup>[25]</sup>。普遍情 况是较少数量的固相颗粒之间发生合并,如图 12 所 示,标出的颗粒1与2,颗粒3与4。但也有类似于标 示颗粒5、6、7 和 8,多个颗粒团聚在一起同时发生 合并的现象,这种合并对降低系统的能量更有利<sup>[26]</sup>。 另一方面,当系统中固/液两相达到平衡时,界面能的 降低要通过固相颗粒之间的合并来完成,这种机制就 是 Ostwald 熟化<sup>[27]</sup>,即



图 12 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金 585 ℃保温 50 min 的显微组织 Fig. 12 Microstructure of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy treated at 585 ℃ for 50 min

(5)

 $D_t^3 - D_0^3 = Kt$ 

式中:  $D_t$ 为t时刻的晶粒平均尺寸;  $D_0$ 为球化时的平均尺寸; K为粗化常数。对 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在 585 ℃保温 20~50 min 的颗粒尺寸使用上述机制进行拟合,结果如图 13 所示,合金固相颗粒的粗化完全符合该机制;当合金固相体积分数低于 50%时,随着固相体积分数的减小,粗化常数也在减小,但颗粒平均尺寸仍在增大。这是因为较小的固相颗粒其界面能较高,处于不稳定的状态,当保温时间足够长时,界面能得到下降,固相颗粒将熔化甚至消失,溶质原子通过扩散和迁移至大晶粒表面沉积,使颗粒"生长变大",平均尺寸明显增加。保温时间达到 50 min 时,固相颗粒的平均尺寸长大至 65  $\mu$ m。



图 13 Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金的 $(D_t^3 - D_0^3)$ 与保温时间的 关系

**Fig. 13** Relationship between  $(D_t^3 - D_0^3)$  and holding time of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy

综上所述,合并长大机制与 Ostwald 熟化机制都 能促使系统能量降低,维持稳定状态,同时也共同决 定了最后粗化阶段中颗粒的形态与大小。

### 4 结论

1) Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金的铸态组织由白色 α-Mg 基体和黑色 α-Mg、Mg<sub>4</sub>Zn<sub>7</sub>、MgZn<sub>2</sub>和 CuMnZn 共晶组织组成。在非枝晶组织中,固相的组成成分是 初生 α<sub>1</sub>-Mg 相和次生 α<sub>2</sub>-Mg 相。液相主要由固相颗粒 边界处的液态薄膜、固相颗粒周围的熔池和固相颗粒 内部的"小液池"组成。

2) Cu的添加对 Mg-7Zn-0.3Mn 镁合金半固态非枝 晶组织产生了显著影响,当 Cu 含量为 1.0%时,促进 非枝晶颗粒分离和球化的作用效果最佳。

3) Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 合金在 585 ℃保温 20 min 时可获得较理想的半固态组织,其颗粒平均尺寸、形 状因子、固相率分别为 38.85 µm、1.39 和 53.38%。

4) Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu 镁合金在非枝晶组织演变中,经历了初始粗化、组织分离、球化以最后粗化四个阶段。合并长大机制与 Ostwald 熟化机制共同决定 了最后粗化阶段中颗粒的形态与大小。

#### REFERENCES

- 余 琨,黎文献,王日初,马正青.变形镁合金的研究、开 发及应用[J].中国有色金属学报,2003,13(2):277-288.
   YU kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu, MA Zheng-qing. Research, development and application of wrought magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 277-288.
- [2] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium properties applications potential[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1): 37.
- [3] 陈先华, 耿玉晓, 刘 娟. 镁及镁合金功能材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(1): 148-152.
   CHEN Xian-hua, GENG Yu-xiao, LIU Juan. Research status of magnesium alloys as functional materials[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(1): 148-152.
- [4] BUHA J. The effect of Ba on the microstructure and age hardening of an Mg-Zn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491(1/2): 70–79.
- [5] 邓 辉, 郭学锋, 黄 丹, 崔红保. 镁合金半固态成形技术的研究和发展[J]. 热加工工艺, 2011, 40(23): 9-13.
  DENG Hui, GUO Xue-feng, HUANG dan, CUI Hong-bao.
  Research and development of semi-solid forming technology for magnesium alloys[J]. Hot working process, 2011, 40(23): 9-13.
- [6] FAN Z, LIU G, WANG Y, Microstructure and mechanical properties of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(12): 3631–3644.
- [7] FLEMINGS M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1991, 22(5): 957–981.
- [8] 程健杰. 压缩形变 AZ91D 镁合金半固态加热及凝固组织研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2005. CHENG Jian-jie. Study on semi-solid heating and solidification structure of compressive deformation AZ91D magnesium alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology,

2005.

- [9] 陈晓强,刘江文,罗承萍. 高强度 Mg-Zn 系合金的研究现 状与发展趋势[J]. 材料导报, 2008, 22(5): 58-62.
  CHEN Xiao-qiang, LIU Jiang-wen, LUO Cheng-ping. Research status and development trend of Mg-Zn alloys with high strength[J]. Materials Review, 2008, 22(5): 58-62.
- [10] 张丁非,齐福刚,石国梁,戴庆伟. Mn 含量对 Mg-Zn-Mn 变形镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材 料与工程, 2010, 39(12): 2205-2210.
  ZHANG Ding-fei, QI Fu-gang, SHI Guo-liang, DAI Qing-wei. Effect of Mn content on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Mn wrought magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(12): 2205-2210.
- [11] 袁 炜. 新型 Mg-6Zn-1M 变形镁合金组织与性能研究[D].
  重庆:重庆大学, 2007.
  YUAN Wei. Study on microstructure and properties of new Mg-6Zn-1M wrought magnesium alloy[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [12] 李 萧,刘江文,罗承萍. 铸造 ZC62 镁合金的时效行为[J]. 金属学报, 2006, 42(7): 733-738.
  LI Xiao, LIU Jiang-wen, LUO Cheng-ping. Precipitation behavior of cast ZC62 magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(7): 733-738.
- [13] FAN Z. Semisolid metal processing[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(2): 49–85.
- [14] 李爱文,刘江文,伍翠兰,罗承萍,焦东玲,朱红梅.Cu含量对铸造 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金时效析出行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1487-1494.
  LI Ai-wen, LIU Jiang-wen, WU Cui-lan, LUO Cheng-ping, JIAO Dong-ling, ZHU Hong-mei. Effects of Cu addition on aging precipitation behavior of cast Mg-3Zn-xCu-0.6Zr magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1487-1494.
- [15] 冯 凯,黄晓锋,马颖,阎峰云,郝 远. ZA74 镁合金非枝晶组织的演变过程及机理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 635-644.
  FENG Kai, HUANG Xiao-feng, MA Ying, YAN Feng-yun, HAO Yuan. Non-dendritic microstructure evolution process and mechanism of ZA74 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 635-644.
- [16] 黄晓锋,张玉,秦牧岚,郝 远.等温热处理对 Mg-6Zn-3Cu 合金半固态组织演变的影响[J]. 材料热处理 学报,2016,37(8):53-59.
  HUANG Xiao-feng, ZHANG Yu, QIN Mu-lan, HAO Yuan.

Effects of isothermal heat treatment on microstructural evolution of Mg-6Zn-3Cu alloy[J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(8): 53–59.

- [17] KANG M K, KIM D Y, NONG M H. Ostwald ripening kinetics of angular grains dispersed in a liquid phase by two-dimensional nucleation and abnormal grain growth[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(5): 603–612.
- [18] CHEN T J, MA Y, LI Y D, LU G X, HAO Y. Microstructural evolution of equal channel angular pressed AZ91D magnesium alloy during partial remelting[J]. Metal Science Journal, 2013, 26(10): 1197–1206.
- [19] 胡 勇,饶 丽,黎秋萍,万 强.等温热处理对 AZ91D+Ce 镁合金半固态组织的影响[J].稀有金属材料 与工程,2016,45(2):493-497.

HU Yong, RAO Li, LI Qiu-ping, WAN Qiang. Effect of isothermal heat treatment on the microstructure of semi-solid AZ91D+Ce magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(2): 493–497.

- [20] CAO Li-jie, MA Guo-rui, TANG Chun-chong. Effects of isothermal process parameters on semisolid microstructure of Mg-8%Al-1%Si alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(10): 2364–2369.
- [21] 王顺成,李元元,陈维平,潘国如,王俊文.升温速率对半固态2024铝合金部分重熔组织的影响[J].金属学报,2008,44(8):905-910.

WANG Shun-cheng, LI Yuan-yuan, CHEN Wei-ping, PAN Guo-ru, WANG Jun-wen. Effect of heating rare on microstructure of semi-solid 2024 aluminum alloy during partial remelting[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(8): 905–910.

- [22] 王瑞权,姜向东. SiC 对等温热处理 AZ91D 镁合金组织的 影响[J]. 材料研究与应用, 2009, 3(4): 234-238.
  WANG Rui-quan, JIANG Xiang-dong. Effect of SiC on microstructure of AZ91D magnesium alloy after isothermal heat treatment[J]. Material Research and Application, 2009, 3(4): 234-238.
- [23] 黄晓锋, 马亚杰, 张 玉, 张乔乔, 郭 峰, 杨健长. 等温 热处理对 ZC61-0.3Cr 镁合金半固态组织演变的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(10): 1962-1971.
  HUANG Xiao-feng, MA Ya-jie, ZHANG Yu, ZHANG Qiao-qiao, GUO Feng, YANG Jian-chang. Effects of isothermal heat treatment on the semi-solid microstructure evolution of ZC61-0.3Cr magnesium alloy[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 1962-1971.
- [24] 乐启炽,张新建,崔建忠,路贵民,欧 鹏. 镁合金近液

相线铸造半固态坯料的部分重熔[J]. 金属学报, 2002, 38(12): 1266-1272.

LE Qi-chi, ZhANG Xin-jian, CUI Jian-zhong, LU Gui-min, OU Peng. Partial remelting of semi-solid billets of nearliquidus casting in magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(12): 1266–1272.

[25] ZHANG Yu, HUANG Xiao-feng, MA Ying, CHEN Ti-jun, HAO Yuan. Effects of Sm addition on microstructural evolution of Mg-6Zn-0.4Zr alloy during semi-solid isothermal heat treatment[J]. China Foundry, 2017, 14(2): 433-440

- [26] KATTAMIS T Z, PICCONE T J. Rheology of semisolid Al-4.5%Cu-1.5% Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 131(2): 265–272.
- [27] 杜 磊, 闫 洪. 等温热处理对 AZ61 稀土镁合金半固态 组织的影响[J]. 材料研究学报, 2012, 26(2): 169-174.
  DU Lei, YAN Hong. Effect of isothermal heat-treated on the microstructure of AZ61 rare earth magnesium alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(2): 169-174.

### Semi-solid microstructure evolution of Mg-7Zn-0.3Mn-xCu alloy

HUANG Xiao-feng<sup>1,2</sup>, YANG Jian-qiao<sup>1</sup>, WEI Lang-lang<sup>1</sup>, ZHANG Qiao-qiao<sup>1</sup>, SHANG Wen-tao<sup>1</sup>, LI Xu-jiao<sup>1</sup>

 (1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
 2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, Ministry of Education,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The effects of Cu content (0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%), remelting temperature and holding time on the evolution of semi-solid non-dendrites of Mg-7Zn-0.3Mn magnesium alloy were studied. The results show that the cast microstructure of the Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu alloy is composed of white  $\alpha$ -Mg matrix and black eutectic phase ( $\alpha$ -Mg+Mg<sub>4</sub>Zn<sub>7</sub>+ MgZn<sub>2</sub>+CuMnZn). And Cu accelerated the separation and spheroidization of non-dendritic particles during isothermal heat treatment, and the effect is optimal when the Cu content (mass fraction) is 1.0%. By properly raising the holding temperature or extending the holding time, Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu can obtain finer and more uniform spherical particles. However, when the holding temperature exceeds 585 °C or the holding time exceeds 20 min, semi-solid particles will gradually coarsene. This coarsening growth phenomenon is generated by the combined growth mechanism and Ostwald maturation mechanism. During the whole isothermal heat treatment process, the semi-solid microstructure evolution mainly experiences four stages: initial coarsening, tissue separation, spheroidization and final coarsening. The best parameters of isothermal heat treatment of Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu are 585 °C in holding temperature, 20 min in holding time, and the average particle size, shape factor and solid fraction are 38.85 µm, 1.39 and 53.38%, respectively. **Key words:** Mg-7Zn-0.3Mn-1Cu magnesium alloy; Cu content; non-dendritic microstructure; evolution mechanism

Corresponding author: HUANG Xiao-feng; Tel: +86-931-2976688; E-mail: huangxf\_lut@163.com

(编辑 何学锋)

Foundation item: Project(51464032) supported by the National Natural Science Foundation of China Received date: 2019-06-26; Accepted date: 2019-10-20