文章编号: 1004-0609(2007)02-0320-06

添加 0.5% 富铈混合稀土 AZ91D 镁合金半固态组织的形成

李元东^{1,2},陈体军¹,马颖¹,阎峰云^{1,2},郝远¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室,兰州 730050;
 2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室,兰州 730050)

摘 要:半固态浆料的固相颗粒尺寸、形态和分布主要取决于熔化过程中液相的形成与演化过程。采用添加 0.5% 富铈混合稀土来改善 AZ91D 镁合金的铸态组织,研究在半固态等温热处理中的组织演变以及非枝晶组织制备与 控制的机理。结果表明:稀土合金化处理可促进初生相在等温热处理过程中由枝晶向粒状晶的转变,可获得更加 细小、均匀的球状固相颗粒,并且其粗化速度较慢。半固态等温热处理过程中,整个系统处于熔化和结晶的动态 平衡,铸态组织中枝晶根部高溶质浓度区或系统的温度、浓度起伏是固相颗粒内液相形成的内在和外在条件。 关键词:镁合金;稀土;半固态;组织演变 中图分类号:TG 146.2 **文献标识码:** A

Effect of rare earth 0.5% addition on semi-solid microstructural evolution of AZ91D alloy

LI Yuan-dong^{1, 2}, CHEN Ti-jun¹, MA Yin¹, YAN Feng-yun^{1, 2}, HAO Yuan¹

 State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

 Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The size, shape and distribution of solid phase particle in semi-solid slurry lie mainly on the formation and evolution of liquid phase during remelting of the alloy. As-cast microstructure of AZ91D alloy was improved with rare earth (RE) 0.5% addition. The microstructural evolution was studied during semi-solid isothermal treatment, and the mechanism of fabrication and controlling of non-dendritic microstructure was discussed. The results indicate that the transformation from the primary phase to spheroid particle is accelerated, and the fine and symmetrical spheroid grains are gained by rare earth (RE) alloying during semi-solid isothermal treatment of magnesium alloy AZ91D. It is proposed that the microstructure in specimen is in dynamic equilibrium state of melting and crystallizing during semi-solid isothermal treatment. The high solute concentration area at dendrite root of the as-cast alloy, or the temperature/ composition fluctuations is the internal or external conditions of liquid formation in solid particle.

Key words: magnesium alloy; rare earth; semi-solid state; microstructural evolution

半固态触变成形一般包括非枝晶组织坯料的制备、二次加热和触变成形3个工艺步骤。尽管半固态

等温热处理法将非枝晶组织坯料的制备与二次加热合 并为一个步骤,但是坯料的制备与组织控制还是不可

基金项目:科技部政府间国际科技合作资助项目(2002DFG00020); 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS041-A25-019); 甘肃省有色金属新材料国家重 点实验室培育基地开放基金资助项目(SKL-2004-09)

收稿日期: 2006-04-25; 修订日期: 2006-11-25

通讯作者: 李元东,副教授; 电话: 0931-2976795; 传真: 0931-2976578; E-mail: liyd@lut.cn

避免的。因此,该方法中获得均匀细小的非枝晶组织 是半固态触变成形的基础和关键^[1]。其中半固态浆料 的固相颗粒尺寸、形态和分布主要取决于熔化过程中 液相的形成与演化过程^[2]。近期,研究人员围绕这一 过程中的组织控制开展了多方面的研究^[3-8]。

添加合金化元素是改善合金铸态组织的一种有效 方法。研究表明^{19-10]},合金化或变质处理能细化 ZA12 和 ZA27 合金的半固态非枝晶组织,主要用于改善 AZ91D 合金的室温或高温力学性能,但很少有用于 AZ91D 镁合金半固态组织处理的报道^[11-13]。因此,本 文作者将利用稀土以改善 AZ91D 镁合金的初始铸态 组织,研究半固态等温热处理中的组织演变以及非枝 晶组织制备与控制的机理。

1 实验

将商用 AZ91D 合金在坩埚中加热熔化并在升温 至 750~760℃时,加入 0.5%的富铈混合稀土然后保温 15 min,待富铈混合稀土完全溶解后降温到 720~730 ℃,浇入经预热的(180~200 ℃)金属型腔内,试样尺 寸为 *d* 12 mm×150 mm。然后取样并进行半固态等温 热处理,热处理温度定为 570 ℃,等温时间取 0、5、 10、30、60、90 min。分次放入已升温至设定温度的 管式炉中,当试样温度从室温升至设定温度时开始计 时,到达时间后立即取出试样水淬,制成金相试样。 在 MEF-3 金相显微镜、S-520 扫描电镜和 EPMA1600 电子探针上观察组织和微区成分变化。

2 结果与讨论

2.1 AZ91D 镁合金的铸态组织

图 1 所示为未经 RE 合金化处理和经 RE 合金化 处理后的铸态组织。可以看出,未经 RE 合金化处理 的铸态组织由初生的树枝状 a 固溶体(Al 在 Mg 中的固 溶体,白亮色)基体和沿晶界分布的离异共晶相(a+ Mg₁₇Al₁₂)组成(图 2(a))。经 RE 合金化处理后组织初生 相变为近似等轴晶,同时经 RE 合金化出现了断续分 布针状或条状新相(图 2(b))。

对于 AZ91D 镁合金而言,晶界上的断续网状物 不含稀土元素,断续网状物为 Mg₁₇Al₁₂^[14],由于 Zn 含量较低以及其在 Mg和 Al 中固溶,因此未能检测到。 AZ91D+0.5%RE 合金中出现的杆状化合物为 Mg、Al、 Ce 和 La 共同组织,用电子探针分析其成分(%)为: Mg 2.45%、Al 78.06%、Ce 11.71%、La 7.78%。有报 道认为^[14-15],其化学结构式为(Ce,La)₃Al₁₁。在合金中 加入 RE 后,由于 RE 在凝固界面前沿的富集,阻止 了其他合金元素向固相的扩散,降低了合金元素在 α-Mg 中的固溶度,从而使共晶体数量增多^[14];另一 方面, RE 加入后,AZ91D 镁合金的过冷度增大,因 此合金中 α-Mg 枝晶的二次枝晶间距变小,铸态组织 细化^[14,16]。



图 1 AZ91D 镁合金的铸态组织 Fig.1 As-cast microstructures of AZ91D magnesium alloy: (a) AZ91D; (b) AZ91D+0.5%RE

2.2 半固态等温热处理中镁合金的组织演变

经 RE 合金化处理的 AZ91D 镁合金在从室温升至 560 ℃时(图 3(a)),由于铸态组织中大部分为比较细小 的等轴晶组织,所以组织在加热过程中随着晶界原子 的固溶而逐渐达到均匀,只在局部发生熔化。当达到 570 ℃时(0 min),晶界大部分被熔化而呈现大块状(图 3(b))。在保温过程中,经过观察整个演变过程,发现 在保温 0 min(图 3(b))至 30 min 之间,大块状颗粒已经 开始分离,尺寸变小,形状趋于均匀化、圆整化,但 还不是规则的形状,这一阶段液相较多,在 30 min 至 90 min 之间,晶粒有合并变大趋势,尺寸趋于一致, 形状较为圆整。值得注意的是,与以前的研究相比^[17], 经 RE 合金化处理后的试样,在半固态等温热处理过 程中其组织演化的进度明显加快,并且固相颗粒较细 小。因此,添加适量的合金化元素 RE 可以对铸态组 织起细化作用,并使粗大的树枝晶转变为等轴晶组织;



图 2 AZ91D 和 AZ91D+0.5%RE 合金扫描电镜 EDX 分析

Fig.2 EDX analysis results of AZ91D (a) and AZ91D+ 0.5%RE (b) alloys



min; (d) 570 °C, 90 min

晶界处的低熔点共晶组织首先发生熔解,并通过液固 相界面之间的溶质扩散,促进了固相颗粒外围的熔解。 在这一过程中,一方面,细小独立枝晶的枝晶臂或者 菊花晶的菊花瓣会发生粘连而熔合,从而使整个枝晶

同时可以促进粒状晶的转变。

2.3 添加稀土对组织形成的影响机理

当坯料温度达到固液两相区温度后,即加热初期,

或菊花晶团聚;另一方面,一些晶界接触较近且晶体 位向一致的几个晶粒(在半固态下为固相,称为固相颗 粒)粘连而熔合在一起形成大的固相颗粒^[18],尤其是那 些细小的固相颗粒被周围大的固相颗粒熔合。

在快速升温至半固态的过程中,分布于晶界的 Mg₁₇Al₁₂相也与周围的 α-Mg 基体共同构成低熔点的 共晶,率先成为晶界熔化的诱导液相。在晶界上最初 形成的尚未完全连通的诱导液相将作为液化源对未熔 晶界进一步浸渗和蔓延,加快了晶界的液化进程。这 样,不断增多的液相对晶界进一步浸渗,促成固相的 粒化,逐渐呈现出被液相隔离并包围着的固相颗粒, 形成由固相颗粒和熔化液相组成的半固态合金。

对原子半径大小的比较可知, Ce 的原子半径分别 比 Mg、Al 和 Zn 大 25.8%、54.6%和 28.5%,在合金 凝固过程中富集在固液界面前沿,最后聚集在晶间的 共晶组织中。可以想象大的 Ce 原子必然会阻碍 Mg、 Al 和 Zn 原子的扩散,从而减慢相变。

由表 1 可知, 在半固态时 Ce 富集在固相颗粒间 的液相中,即阻碍了原子扩散, 使 Ostwald 熟化减慢。 再者,只有当固相颗粒间的界面能 yss 与固液界面能 ysl 符合式 yss < ysl 时,两固相颗粒才能焊合在一起^[18]。因 此固相颗粒间液相中富集大半径的 Ce 原子, 使 yss 增 大,使上式很难满足,从而阻碍了固相颗粒的合并。 由于这两方面的原因,稀土合金化处理的试样的固相 颗粒粗化速率慢,固相颗粒更均匀。

研究发现,在熔化和保温过程中,AZ91D+0.5% RE 合金水淬组织中,除了在固相颗粒之间存在液相 外,在固相颗粒内部也出现了类似液相的组织(图 4)。



图 4 固相颗粒内液相的形成 Fig.4 Formation of liquid inside solid particle

经 EPMA 分析,发现其内部形貌和成分与固相颗粒之间液相的基本相同(图 5)。进一步对图像中固相颗粒内部、晶界处以及固相颗粒内的"小液池"处分别作 EPMA 波谱分析(WDS),结果如表 1 所列。可以看出, 晶界与固相颗粒内"小液池"处的含 Al 量均与晶界液



图 5 AZ91D+0.5%RE 合金固相颗粒之间和颗粒内液相的 EPMA 背散射电子像及面分析

Fig.5 BSE image(a) and map analysis(b, c) of liquid phase on primary grain boundary and inside solid particle by EPMA

中国有色金属学报

表1 AZ91D+0.5%RE 合金半固态组织中定点 WDS 分析结果 Table 1 Analysis results of some points in semi-solid microstructure of AZ91D+0.5% RE alloy by WDS							
Inside solid particle	87.470	8.637	1.033	0.396	0.290	2.174	100
Liquid pool	66.082	24.381	1.199	0.694	0.585	7.059	100
Grain boundary	65 040	25 120	1 262	0 706	0.670	7 202	100

相中的含 Al 量接近,说明在高温时固相颗粒内的"小 液池"也是液相。可以认为,当合金温度低于共晶温度 时,随温度升高,枝晶臂之间的合金导致枝晶尖部合 并在一起,而枝晶根部由于溶质富集未能完全扩散溶 解;当温度达到或高于共晶温度时,枝晶根部的高浓 度区也发生熔化,形成固相颗粒内的液相。此外,当 温度达到或高于共晶温度时,已经形成大量的晶界液 相,但是固相颗粒还保持枝晶形貌或不规则形状。由 于在半固态等温处理中,整个系统处于熔化和结晶的 动态平衡,如果局部出现温度起伏或浓度起伏,就为 结晶提供了条件,使两枝晶臂尖部或不规则晶粒的两 角生长而连结在一起,使液相留在内部。

3 结论

1) 经 0.5% RE 合金化处理的 AZ91D 镁合金铸态 组织中出现了断续分布的针状或条状新相。

2) RE 合金化处理可促进初生相在等温热处理过程中由枝晶向粒状晶的转变,其过程为:等轴晶组织
 →块状→碎块颗粒→球化→长大。组织转变速度明显比未合金化的要快,并且更加细小、均匀。

3) 在半固态等温热处理过程保温过程中,稀土元 素可以在一定程度上阻碍晶粒间的合并,从而使稀土 合金化处理的试样的固相颗粒粗化速率变慢。

4)半固态等温热处理过程中,整个系统处于熔化 和结晶的动态平衡。铸态组织中枝晶根部高溶质浓度 区或系统的温度、浓度起伏是固相颗粒内液相形成的 内在和外在条件。

REFERENCES

[1] 李元东,郝 远,陈体军,等. 原始组织对半固态 AZ91D 镁
 合金重熔行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3):
 366-371.

LI Yuan-dong, HAO Yuan, CHEN Ti-jun, et al. Effects of different primary microstructure on semi-solid melting behavior of AZ91D magnesium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(3): 366-371.

- [2] 王晓颖,介万奇,李言祥. Al-5.8%Cu 合金半固态浆料的控制 熔化制备法[J]. 中国有色金属学报,2005,15(1):66-71.
 WANG Xiao-ying, JIE Wan-qi, LI Yan-xiang. Preparation of Al-5.8% Cu alloy semi-solid slurry by controlled melting [J].
 The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 66-71.
- [3] Tzimas E, Zavaliangos A. Mechanical behavior of alloys with equiaxed microstructure in the semisolid state at high solid content[J]. Acta Materialia, 1999, 47(2): 517–528.
- [4] Tzimas E, Zavaliangos A. A comparative characterization of near-equiaxed microstructures as produced by spray casting, magnetohydrodynamic casting and the stress induced, melt activated process[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, A289: 217–227.
- [5] 陈体军,郝 远. 预变形 SiC_p/ZA27 复合材料在半固态等温 热处理过程中组织的扫描电镜观察[J]. 铸造, 2003, 52(3): 180-184.

CHEN Ti-jun, HAO Yuan. Scanning electron metallographic investigation on pre-deformed SiC_p/ZA27 composite during semi-solid isothermal heat treatment [J]. Foundry, 2003, 52(3): 180–184.

[6] 乐启炽,崔建忠,路贵民,等.两相区铸造 AZ91D 半固态坯料的部分重熔工艺与组织演变[J].中国有色金属学报,2003,13(6):1488-1493.

LE Qi-chi, CUI Jian-zhong, LU Gui-min, et al. Microstructure evolution and partially remelting processing of two-phase-region casting AZ91D semisolid slurry ingot[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1488–1493.

- [7] 王顺成, 温景林, 陈彦博, 等. A2017 半固态合金二次加热工 艺及组织演化机制[J]. 铸造, 2004, 53(8): 590-594.
 WANG Shun-cheng, WEN Jing-lin, CHEN Yan-bo, et al. Reheating process and microstructure evolution mechanism of the semi-solid A2017 alloy during reheating in semi-solid state[J]. Foundry, 2004, 53(8): 590-594.
- [8] 翟秋亚,袁 森,王智民,等.形变 AZ91 合金微结构对半固态组织形成的影响[J].特种铸造及有色合金,2005,25(6): 354-357.

ZHAI Qiu-ya, YUAN Sen, WANG Zhi-min, et al. Effects of

microstructure of deformed Mg alloy on the formation of semi-solid microstructure[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(6): 354–357.

- [9] Chen T J, Hao Y, Sun J, et al. Effects of Mg and Re additions on the semi-solid microstructure of a Zinc alloy ZA27[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4(6): 495–502.
- [10] 朱鸣芳,苏华钦. 半固态等温处理制备粒状组织 ZA12 合金的研究 [J]. 铸造, 1996, 45(4): 1-5.
 ZHU Ming-fang, SU Hua-qin. A study on producing ZA12 alloy with globular structure using semi-solid isothermal treatment [J].
 Foundry, 1996, 45(4): 1-5.
- [11] YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, DING Wen-jiang. Effects of Sb addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(11): 1009–1013.
- [12] Lu Y Z, Wang Q D, Ding W J, et al. Fracture behavior of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2000, 44(5): 265–268.
- [13] WANG Qu-dong, LU Yi-zhen, ZENG Xiao-qin, et al. Study on the fluidity of AZ91+XRE magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 271(1/2): 109–115.
- [14] 王立世,段汉桥,魏伯康,等. 混合稀土对 AZ91 镁合金组织 和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2002,22(3):12-14.

WANG Li-shi, DUAN Han-qiao, WEI Bo-kang, et al. Influence of MM on microstructure and properties of AZ91 Mg alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2002, 22(3): 12–14.

- [15] Li Y, Jones H. Effect of Re and silicon additions on structure and properties of metal spun Mg-9%Al-1%Zn alloy[J]. Materials Science and Technology, 1996, 12(8): 651–661.
- [16] 张诗昌,魏伯康,陈渭臣. 钇及混合稀土对 AZ91 镁合金流动 性与凝固组织的影响 [J]. 铸造, 2004, 53(2): 32-35.
 ZHANG Shi-chang, WEI Bo-kang, CHEN Wei-chen. Effect of yttrium and mischmetal on fluidity and solidification structures of AZ91 magnesium alloy[J]. Foundry, 2004,53(2):32-35.
- [17] 李元东,郝 远,陈体军,等.等温热处理工艺对 AZ91D 镁 合金半固态组织演变和成形性的影响 [J]. 中国有色金属学 报,2002,12(6):1143-1147.

LI Yuan-dong, HAO Yuan, CHEN Ti-jun, et al. Effects of isothermal heat-treatment on microstructure evolution and formability of AZ91D magnesium alloy in semi-solid state [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1143–1147.

[18] Loue W R, Suery M. Microstructural evolution during partial remelting of Al₂Si₇Mg alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 203: 1–13.

(编辑 陈爱华)