



Mg-Gd-Y-Zr合金可控冷却速率实验方法 及凝固组织的X射线断层扫描表征

赵雪婷^{1,2,3}, 张天向^{1,2,4}, 李少翔^{1,2}, 刘佳豪^{1,2}, 袁勇⁵, 李中权⁵, 韩志强^{1,2}

(1. 清华大学 材料学院, 北京 100084;

2. 清华大学 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084;

3. 中国商飞上海飞机制造有限公司复合材料中心, 上海 201324;

4. 北京科技大学 钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083;

5. 上海航天精密机械研究所, 上海 201600)

摘要: 建立了可控冷却速率的实验方法、凝固过程测温方案和合金内部温度推算方法, 对Mg-6Gd-3Y-0.5Zr(质量分数, %)(GW63K)合金开展可控冷却速率实验, 结合X射线断层扫描技术、扫描电子显微镜和X射线能谱分析等实验表征手段, 表征可控冷却速率镁合金的凝固组织形貌并获取定量信息, 研究了冷却速率对GW63K合金凝固组织微观形貌、定量信息的影响和变化规律。结果表明: 在GW63K合金凝固组织中, 共晶呈网络状分布在晶界处, 形状不规则的第二相呈岛状分布在共晶组织中; 平均冷却速率 R_c 在0.13~0.33 °C/s范围内, 随着冷却速率的增加, 网状共晶组织更密集、均匀和连续, 第二相分布更均匀、尺寸更小, 微观溶质偏析减小, 第二相和共晶体积分数均呈下降趋势。

关键词: Mg-Gd-Y-Zr; 可控冷却速率; X射线断层扫描技术

文章编号: 1004-0609(2022)-07-1911-13

中图分类号: TG2

文献标志码: A

引文格式: 赵雪婷, 张天向, 李少翔, 等. Mg-Gd-Y-Zr合金可控冷却速率实验方法及凝固组织的X射线断层扫描表征[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 1911-1923. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39693

ZHAO Xue-ting, ZHANG Tian-xiang, LI Shao-xiang, et al. Preparation of Mg-Gd-Y-Zr alloy solidified at controlled cooling rate and microstructure characterization by X-ray tomography[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 1911-1923. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39693

轻量化材料及其加工工艺和模拟仿真技术在航空航天、电子和汽车工业等领域具有重要的应用价值^[1-4]。镁合金因其轻质、高强等优异性能在汽车结构件中具有广阔的应用前景^[5-11]。含有钆(Gd)、钇(Y)等稀土元素的镁合金具有更加优异的耐高温性能、力学性能和耐腐蚀性能^[12-14]。研究Mg-Gd-Y-Zr合金凝固组织特征, 例如初生相、共晶和第二相的形貌、尺寸、分布和体积分数等定量信息, 对

优化合金热处理工艺、提升合金最终力学性能具有重要作用^[15-16]。冷却速率是影响镁合金凝固组织特征的工艺条件之一, 近年来, 探究冷却速率对Mg-Gd-Y-Zr合金凝固过程微观组织影响的科研报道不断增加^[17-22]。在研究冷却速率对组织的影响的过程中, 通常采用从实际铸件中取样的方法来获取研究微观组织的样品, 但样品的冷却速率通常难以按照实验设计的要求。因此, 为了研究在可控冷却速率

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1737208)

收稿日期: 2020-01-15; 修订日期: 2021-01-15

通信作者: 韩志强, 副教授, 博士; 电话: 010-62794616; E-mail: zqhan@tsinghua.edu.cn

条件下制备的 Mg-Gd-Y-Zr 合金凝固组织形貌、定量信息与冷速间的关系, 需要设计和建立可控冷却速率的实验方法、制备可控冷却速率条件下凝固的 Mg-Gd-Y-Zr 合金样品, 建立可控冷却速率实验方法、获取准确的合金凝固过程温度数据是研究“工艺-凝固组织”定量关系的关键因素。近年来, 随着实验表征技术的不断发展, X 射线断层扫描技术在表征材料微观组织立体形貌、获取微观组织定量信息等方面存在突出优势, 并获得越来越多研究者的青睐^[23-28]。

本文建立了可控冷却速率的实验方法、凝固过程测温方案和合金内部温度数据推算方法, 针对 Mg-6Gd-3Y-0.5Zr(质量分数, %)(GW63K)合金开展了可控冷却速率实验, 获得一系列冷速可控的镁合金样品, 结合 X 射线断层扫描技术、扫描电子显微镜和 X 射线能谱分析等实验表征手段, 表征了样品的凝固组织二维、三维形貌和第二相、共晶体积分数等定量信息, 研究了冷却速率对 GW63K 合金凝固组织微观形貌的影响, 并给出了冷却速率和共晶或第二相体积分数的定量关系和变化规律。

1 实验

1.1 样品封装、测温 and 温度推算方法

镁合金易被氧化且在高温下与石英发生化学反应。经探索确定, 本文采用“石英-石墨-火焰密封”的方法对镁合金棒料进行样品封装。石英作为外管, 高纯石墨作为内管, 在内管中放入铸态 GW63K 合金棒料。在石英上端口处对管内三次抽真空、通氩气, 火焰密封该端口。石英外壁布置相

互对称的 K 型铠装热电偶探头, 用来测量管壁温度随时间的变化规律。以石英外壁 a 、 b 两点的测温数据的平均值为温度边界条件 T_0 , 使用 ANSYS 软件的瞬态传热分析模块进行建模和传热计算, 用来推算合金内部(见图 2 中 c 点)温度 T 随时间 t 的变化规律。图 1(a)和(b)所示分别为样品封装结构示意图和实物图, 将封装后的样品置于实验装置中进行“重熔-凝固”实验。图 1(b)所示为封装样品经过重熔实验后如图 1(c)所示, 镁合金在高温下熔融并伴随着蒸发, 蒸发镁合金冷却后附着在石英内壁, 熔融镁合金在石墨管内重新凝固。封装样品的尺寸如

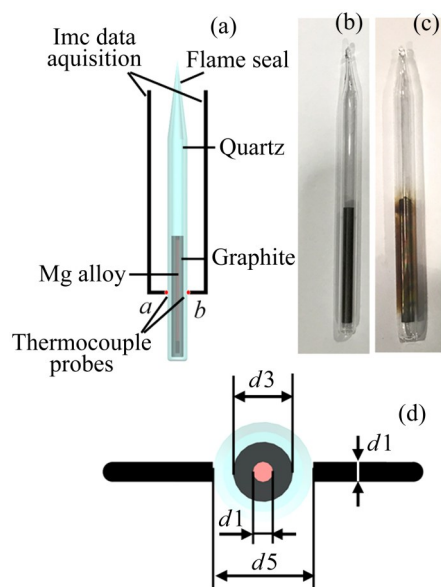


图1 样品封装结构示意图, 重熔实验前、后、的光学照片以及封装样品尺寸示意图

Fig. 1 Schematic diagram(a), optical images before(b) and after(c) remelting experiment and size(d) of packaged sample

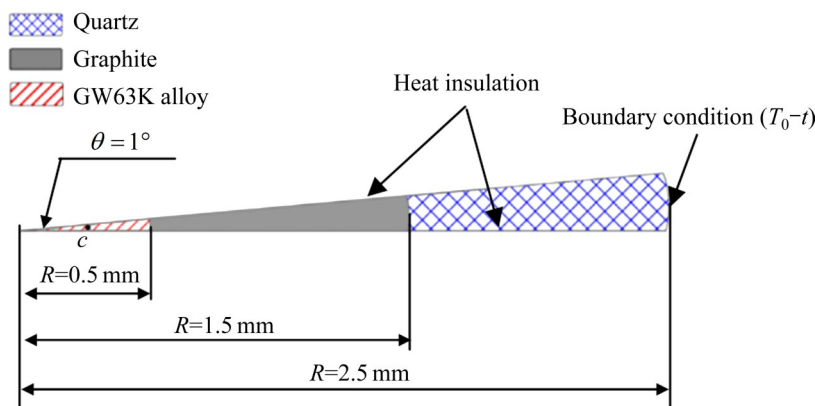


图2 ANSYS 传热分析建模示意图

Fig. 2 Schematic diagram of modeling of ANSYS transient thermal analysis

图 1(d)所示, 石英、石墨和镁合金的外径分别为 5.0、3.0 和 1.0 mm。K 型铠装热电偶探头直径为 1.0 mm。图 2 所示为 ANSYS 瞬态传热分析的二维

建模, 石英、石墨和镁合金的半径 R 分别为 2.5、1.5 和 0.5 mm。瞬态传热计算用到的材料热物性参数及其与温度关系分别如表 1 和图 3 所示。

表 1 瞬态传热分析所需的材料热物性参数

Table 1 Thermophysical parameters of materials for transient thermal analysis

Material	Density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Specific heat capacity/($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)
GW63K alloy	Fig. 3(a)	Fig. 3(b)	Fig. 3(c)
Graphite	2250	121	0.72
Quartz	2650	Fig. 3(d)	Fig. 3(e)

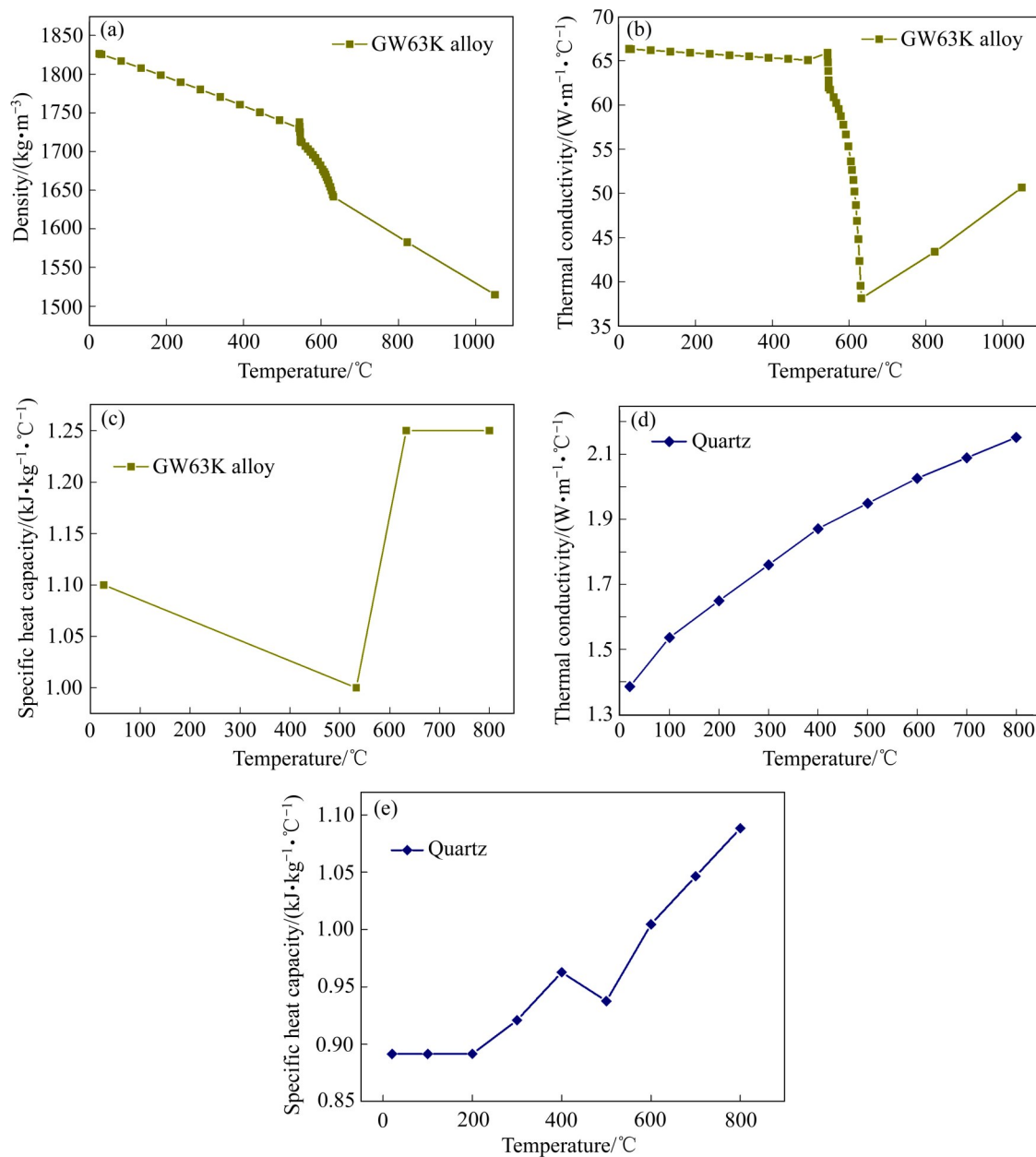


图 3 材料热物性参数曲线

Fig. 3 Thermophysical parameter values of materials with temperature: (a) Density, GW63K alloy; (b) Thermal conductivity, GW63K alloy; (c) Specific heat capacity, GW63K alloy; (d) Thermal conductivity, quartz; (e) Specific heat capacity, quartz

1.2 可控冷却速率实验方法和样品制备

图4所示为可控冷却速率实验装置示意图,该实验装置由升温系统和降温系统组成。样品按照图1封装后,利用三通法兰的加工孔,将图1(a)中热电偶引线端引出并连接到数据采集系统。实验中,利用管式炉的可编程温度控制器来控制升温 and 保温过程,使封装样品中的镁合金棒料重熔;通过调节压缩空气的双级减压阀来控制气体输出压强,并利用数显流量计记录气体流速,通过控制管式炉加热管内的气体流速来获得不同冷速下凝固的镁合金样品。空载(不含镁合金封装样品)时不同气体输出压强 p 的管式炉内降温曲线 $T-t$ 、冷速曲线 $dT/dt-t$ 如图5(a)、(b)所示,压缩空气输出压强 p 、气体流速 v_{air} 和平均冷却速率(绝对值) R_c 之间的关系如图5(c)、(d)所示。 p 和 v_{air} 呈对数型非线性相关关系,即关系式(1); v_{air} 和 R_c 呈线性相关关系,如式(2)所示:

$$v_{\text{air}} = 66.4 \ln p + 297.3 \quad (1)$$

$$R_c = 8.3 \times 10^{-4} v_{\text{air}} + 0.1163 \quad (2)$$

将含GW63K合金棒料的封装样品放入管式炉

加热管中部,升温至720℃并保温5~10 min,打开压缩空气总阀,调节双级减压阀,当温度降至室温时取出封装样品,敲碎石英和石墨并取出重熔后凝

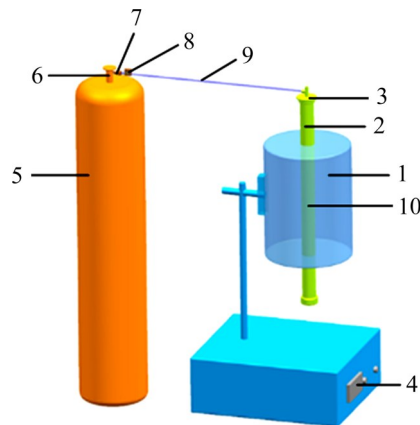


图4 可控冷却速率实验装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of experiment facility with controlled cooling rate: 1—Furnace chamber; 2—Heating tube; 3—Flange; 4—Temperature controller; 5—Air cylinder; 6—Controlling valve; 7—LIT two-stage valve; 8—Digital gas flowmeter

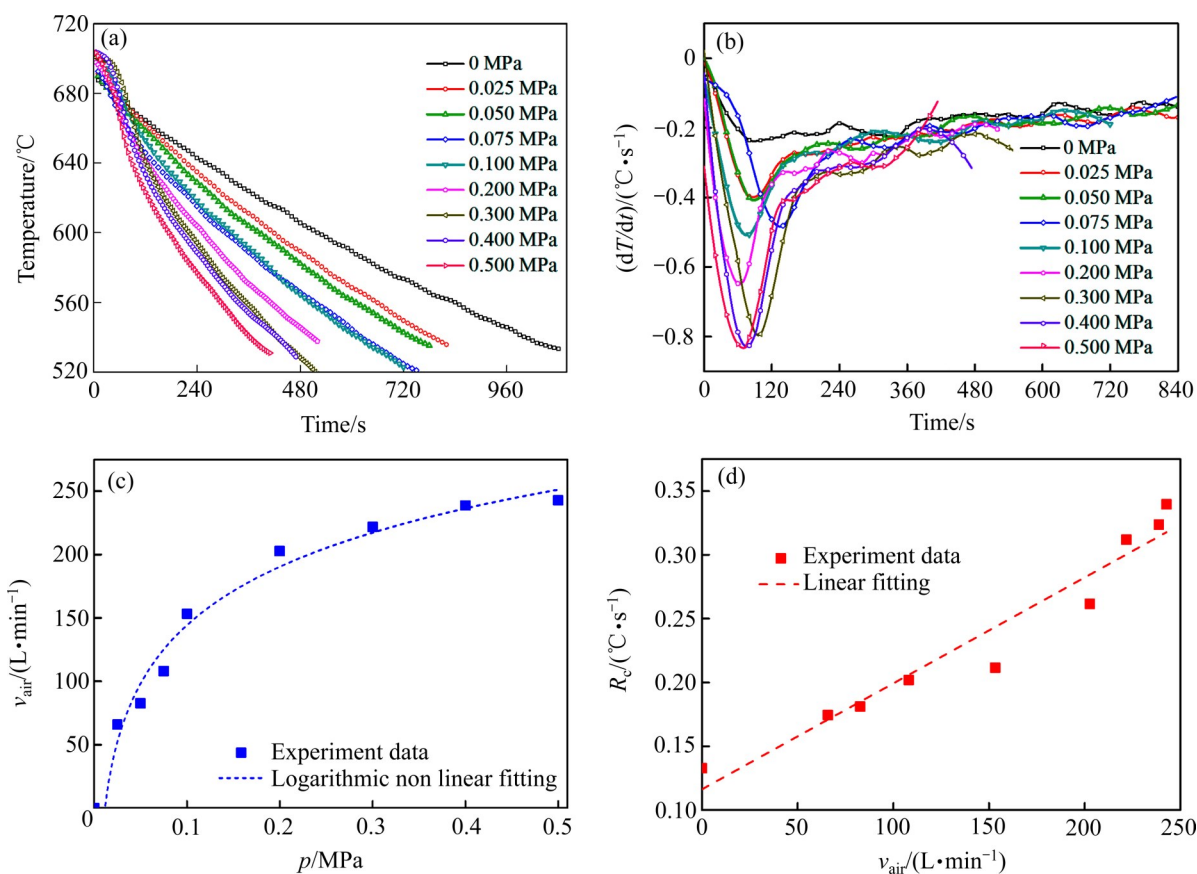


图5 空载时不同气体输出压强的降温过程温度曲线、瞬时冷速曲线、气体流速和输出压强的关系曲线、气体流速和平均冷却速率的关系曲线

Fig.5 $T-t$ curve at different p (a), transient cooling rate curve(b), $p-v_{\text{air}}$ curve(c) and R_c-v_{air} curve(d)

固的镁合金样品。本文通过调控 v_{air} , 制得 6 种不同冷却条件下凝固的 GW63K 合金样品, 并测得降温过程的温度数据, 样品编号分别记为样品 1~6。以热电偶采集的温度数据为边界条件, 利用 ANSYS 瞬时传热分析方法, 计算得出凝固过程镁合金内部温度随时间的变化规律如图 6 所示。样品 1~6 在 520~650 °C 区间内的平均冷却速率 R_c 分别为 0.13、0.16、0.18、0.22、0.26、0.33 °C/s, 本文用平均冷却速率 R_c 来简要描述各样品的冷却条件。

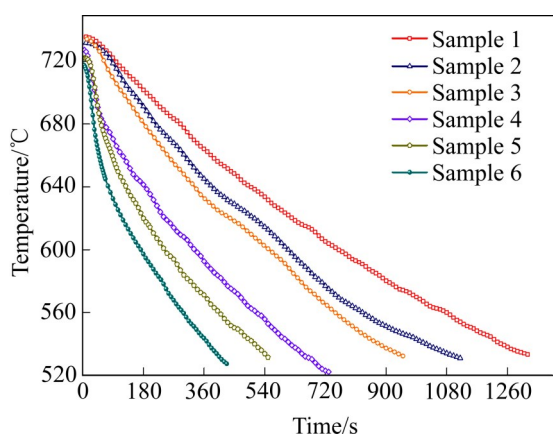


图6 不同冷却速率下凝固的合金温度曲线

Fig. 6 Temperature curve of GW63K alloy solidified at different cooling rates, (Sample 1 – 6 represent GW63K alloy cooled at 0.13, 0.16, 0.18, 0.22, 0.26 and 0.33 °C/s, respectively)

1.3 Mg-Gd-Y-Zr 合金微观组织实验表征

用同步辐射 X 射线断层扫描技术对样品 1~6 进行微观组织形貌表征。同步辐射 X 射线断层扫描实验在上海光源 BL13W1 线站进行。单色器晶体选择 Si111, 摄像头选择 10 倍镜头。X 射线能量为 23.5 keV, 曝光时间为 1.5 s。在 360° 旋转范围内以 0.5° 的间隔采集投影图像。透射投影图的尺寸为 1.3 mm×1.3 mm, 体素大小为 0.65 μm×6.5 μm×6.5 μm。用 Image Pro、PITRE、Avizo™ 等图像处理软件对扫描数据进行处理, 并重建镁合金样品的三维微观组织形貌。用 Avizo™ 软件计算样品的共晶、第二相体积分数。图 7 和 8 所示分别为同步辐射 X 射线断层扫描技术原理图和数据处理过程流程图。

用配有 X 射线能谱 (EDS) 的 Zeiss Merlin Compact 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征二维微观组织形貌和成分分布。

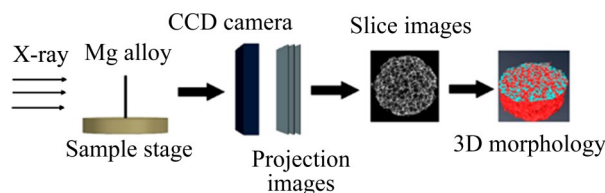


图7 同步辐射 X 射线断层扫描技术原理图

Fig. 7 Schematic diagram of synchrotron X-ray tomography technique

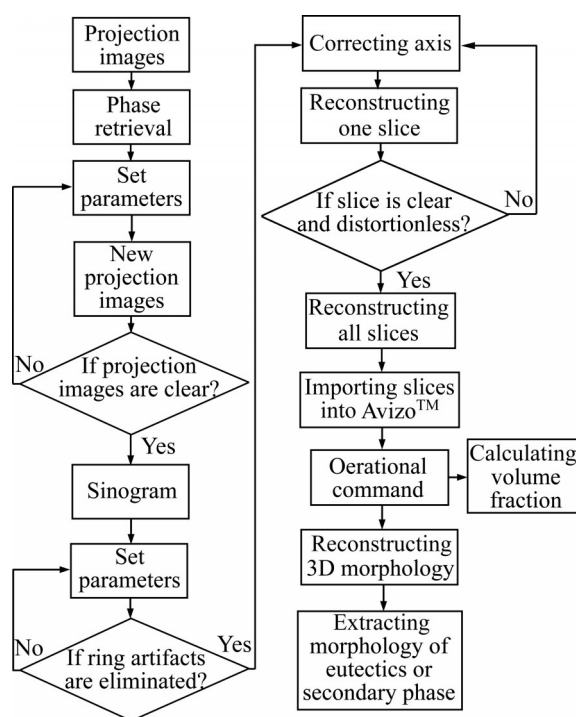


图8 数据处理流程图

Fig. 8 Data processing of synchrotron X-ray tomography experiment

2 结果与讨论

图 9 所示为样品 1~6 的扫描电子显微镜背散射电子图像。SEM 像中亮度不同的区域代表 GW63K 合金微观组织中的三种不同的相结构。GW63K 合金微观凝固组织由初生相 (记为 α , 黑色) 和共晶组成, 共晶由第二相 (记为 β , 亮白色) 和过饱和相 (记为 α' , 灰白色) 构成, α 为具有密排六方结构的 Mg, β 为 $\text{Mg}_{24}(\text{Gd}, \text{Y})_5$ [29]。初生相的枝晶形貌不明显, 由图 9(d) 可见, 具有六次对称性的枝晶形貌。共晶组织呈网络状连续分布在晶界处, 第二相呈岛状分布在 α' 相中。随着冷却速率的增加, GW63K 凝固组织被细化, 网状共晶组织更密集、均匀和连

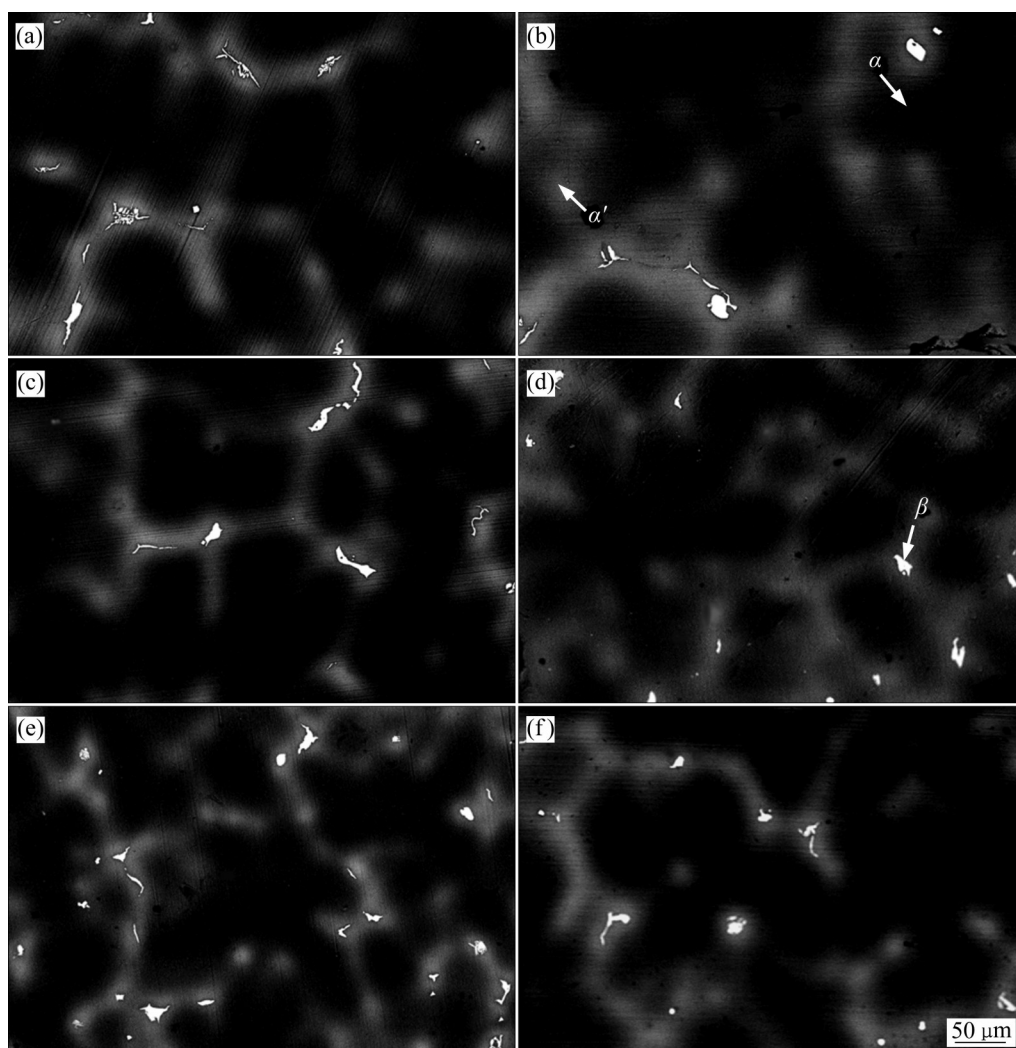


图9 不同冷却速率下凝固的GW63K合金的SEM像

Fig. 9 SEM images of GW63K alloy solidified at different cooling rates ((a)–(f) represent sample 1–6, respectively)

续, 第二相分布更加均匀、平均尺寸更小。图10所示为铸态GW63K合金样品的微观组织三维形貌。初生相 α 、第二相 β 和过饱和相 α' 分别标记为蓝、红和绿色。第二相的三维形貌呈不规则的几何形状, β 在 α' 中孤立分布并共同形成离异共晶组织。

GW63K合金凝固组织元素分布如图11所示。溶质Gd和Y主要分布在共晶组织中, 初生相中含量较少; Mg主要分布在初生相中, 在共晶中含量较少。图12所示为EDS线扫描路径和合金成分分析。路径I如图12(a)所示, 依次经过初生相 α 、第二相 β 和过饱和相 α' 等特征区域, 图12(b)~(d)定性地反映了合金铸态组织中各相的元素差异。由图12(c)和(d)可知, 溶质Gd和Y的峰强在第二相 β 中的峰强明显升高, 峰强趋势由大到小的顺序为 $\beta >$

$\alpha' > \alpha$, 即溶质Gd和Y在各相中的相对含量由大到小的顺序为 $\beta > \alpha' > \alpha$ 。Mg在 β 、 α' 和 α 中的相对含量与Gd、Y相反。分别对两种不同冷却速率条件下凝固的GW63K合金样品的初生相 α 、第二相 β 和过饱和相 α' 的进行定量成分分析, R_c 为0.16 °C/s、0.26 °C/s的样品中各相的成分如表2所示, 分析位置如图13所示。由表2可知, 在冷却速率较大($R_c = 0.26$ °C/s)的铸态GW63K合金中, 溶质在共晶(β 和 α')中的含量(质量分数)较低、在 α 中的含量较高, 即微观溶质偏析较低。

用Avizo™软件计算GW63K合金样品的第二相体积分数(φ_β)和共晶体积分数(φ_{cu})。平均冷却速率(R_c)在0.13~0.33 °C/s范围内GW63K合金凝固组织中第二相、共晶体积分数与冷速间的关系如图14所示, 第二相和共晶体积分数分别在2.5%~3%和

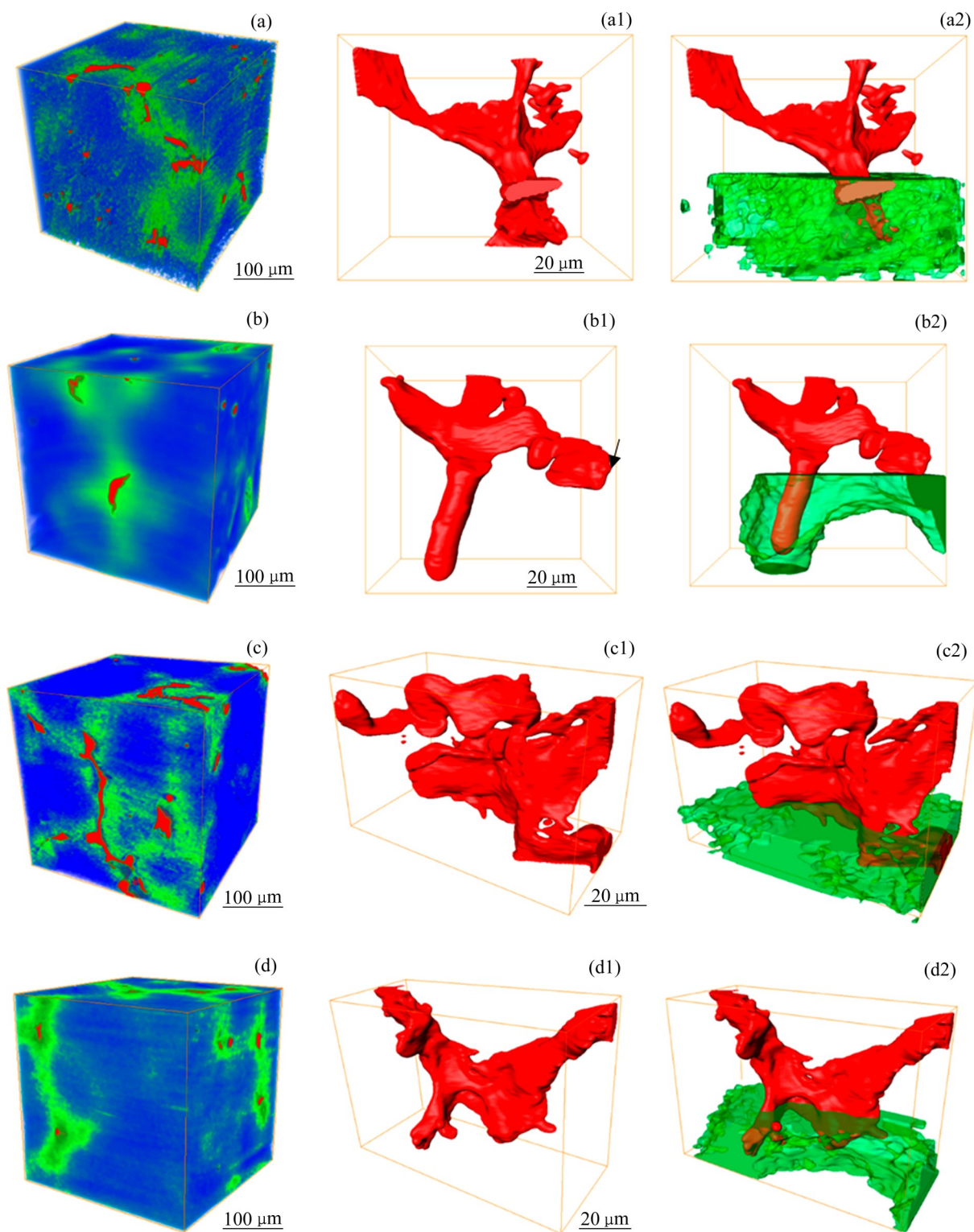


图 10 GW63K 合金微观凝固组织三维形貌

Fig. 10 Three dimensional microstructures ((a)–(d)), morphologies of β ((a1)–(d1)) and distribution of β in α' ((a2)–(d2)) in the GW63K alloy (α , β , α' are respectively colored in blue, red and green; (a)–(d) represent sample 1–4, respectively)

32%~35% 范围内, 并且随着冷速的增加, φ_β 和 φ_{cu} 均呈减小趋势。以最小二乘法拟合的 φ_β 和 φ_{cu} 与 R_c 的定量关系分别为式(3)和(4):

$$\varphi_\beta = -1.96R_c + 3.17 \quad (3)$$

$$\varphi_{cu} = -13.41R_c + 36.44 \quad (4)$$

实验结果显示, GW63K 合金凝固组织由初生

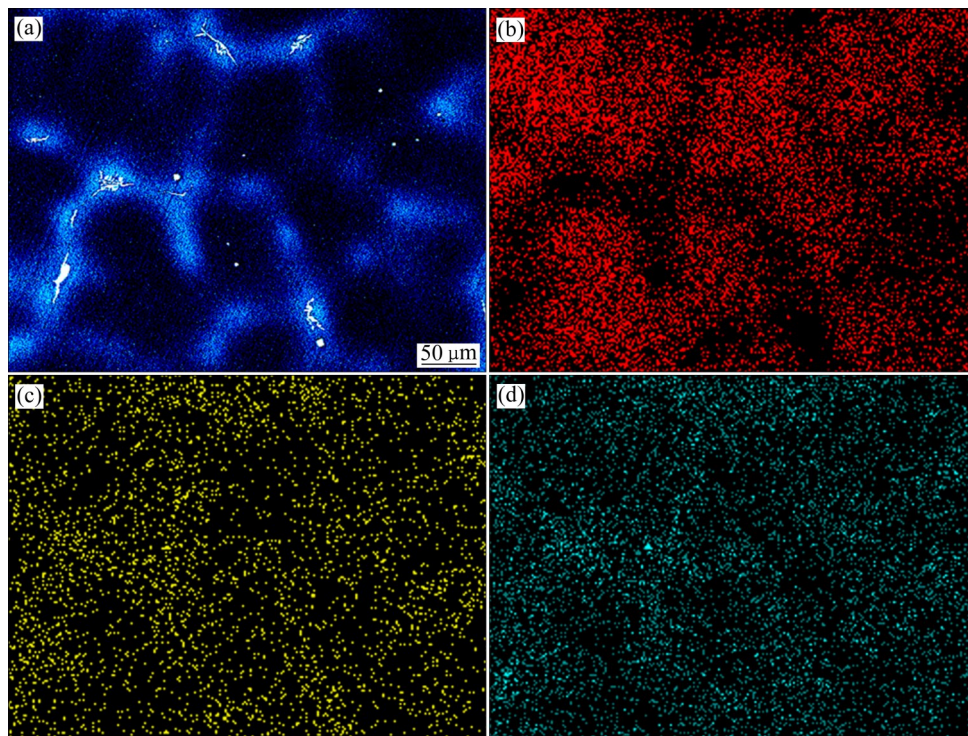


图 11 GW63K 合金凝固组织 SEM 像及相应的元素面扫描分布

Fig. 11 SEM image(a) of characterized region and element map scanning distribution of Mg (b), Gd (c) and Y (d) in as-cast GW63K alloy

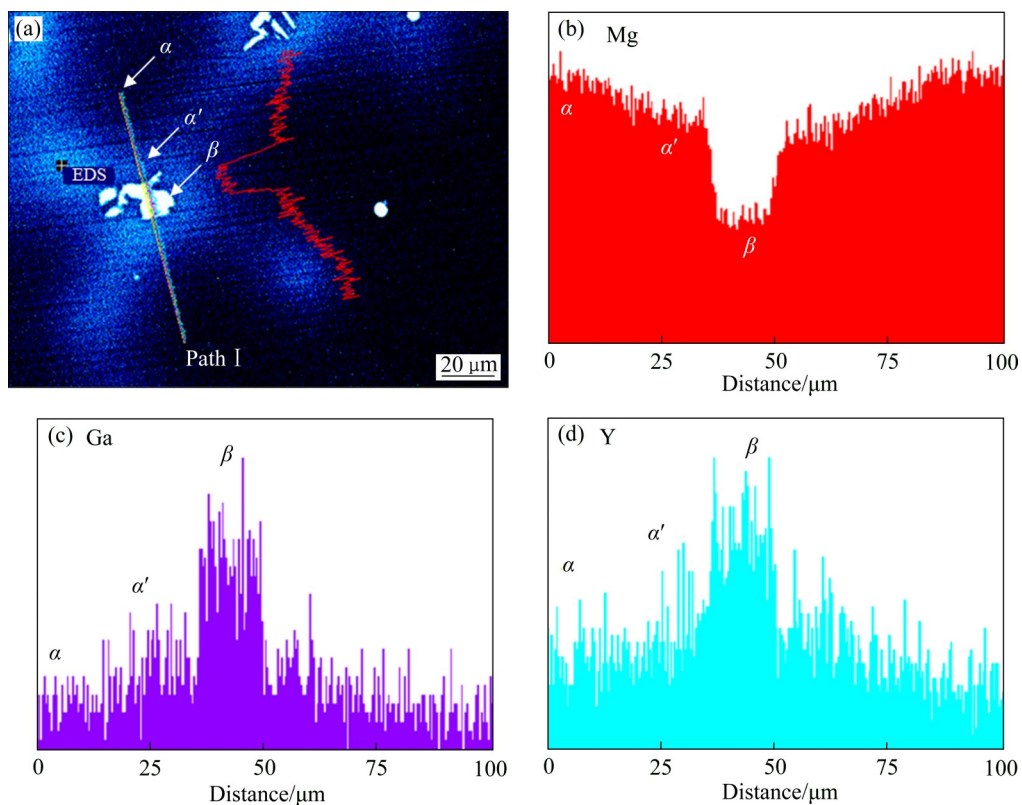


图 12 EDS 线扫描路径分析及合金各相成分分布

Fig. 12 EDS linear analysis path (a), distribution of Mg (b), Gd (c) and Y (d) of path I in solidification microstructure of GW63K alloy

表 2 不同冷速速率下凝固 GW63K 合金的成分分析

Table 2 EDS spot analysis of GW63K alloy solidified at different cooling rates

$R_c/$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	EDS spot	Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%
0.16	α	Mg	93.14	98.44
		Gd	3.31	0.54
		Y	1.91	0.55
		Zr	1.64	0.46
	α'	Mg	78.25	94.83
		Gd	14.14	2.65
		Y	7.13	2.36
		Zr	0.49	0.16
	β	Mg	56.64	87.21
		Gd	29.83	7.10
		Y	13.07	5.50
		Zr	0.46	0.19
0.26	α	Mg	93.38	98.55
		Gd	3.62	0.59
		Y	2.10	0.61
		Zr	0.89	0.25
	α'	Mg	81.66	95.78
		Gd	11.87	2.15
		Y	5.56	1.78
		Zr	0.90	0.28
	β	Mg	55.57	86.97
		Gd	32.13	7.77
		Y	11.84	5.07
		Zr	0.46	0.19

相 α 和共晶组成, 共晶组织由第二相 β 和过饱和相 α' 构成。网状共晶分布在晶界, 第二相形状不规则并且岛状地分布在共晶组织中。Mg 主要分布在 α 中, 溶质 Gd 和 Y 主要分布在共晶组织中, 且溶质 Gd 和 Y 在各相中的相对含量由大到小的顺序为 $\beta > \alpha' > \alpha$ 。当平均冷却速率在 $0.13\sim 0.33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 范围内时, 随着冷却速率的增加, 凝固组织被细化, 共晶网络更密集和均匀, 第二相的平均尺寸更小且分布更均匀, 第二相和共晶的体积分数均呈下降趋势; 在冷却速率较大的 GW63K 合金中, 溶质 Gd 和 Y 在共晶中的质量分数较低、在初生相中含量较高, 即微观溶质偏析较低。镁合金由液相到固相的凝固是一个伴随着原子重新排列的相变过程, 合金凝固过程中原子需要迁移一定距离。初生相和第二相的凝

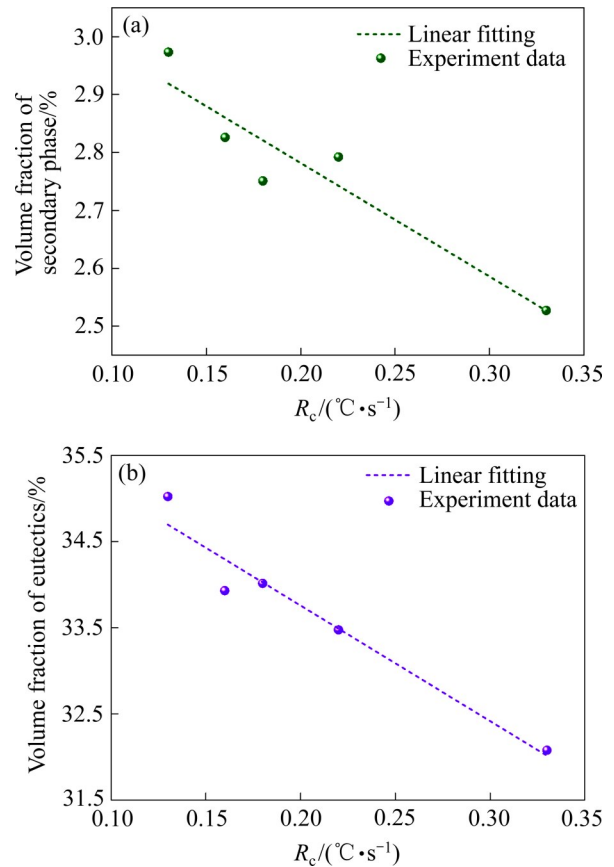


图 14 不同冷速下凝固的 GW63K 合金第二相和共晶体积分数的定量信息

Fig. 14 Quantitative information of volume fraction of β (a) and eutectics (b) for GW63K alloy solidified at different cooling rates:

固是质量运输控制型的, 相的形核和生长取决于原子的扩散^[30]。在 Mg-Gd-Y-Zr 合金凝固过程中, 多余的溶质原子 Gd 和 Y 从固相排出到液相中, 并堆积在固-液界面前沿的扩散层内。因此对于溶质 Gd 和 Y, 在合金凝固末期固相中的溶质含量较低, 而分布在固相周围的残余液相中的溶质含量较高。Gd 的动力学扩散系数比 Y 低两个数量级, Gd 在残余液相中的原子迁移速度远小于 Y, 因此在残余液相中 Gd 原子的聚集较 Y 严重、元素分布更集中。在凝固末期, 残余液相中发生共晶反应, 形成 Gd 和 Y 含量高于初生相的共晶组织。在非平衡凝固中, 冷却速率影响熔体温度与熔点温度的差值 (ΔT_f), 进而影响共晶反应中第二相的形核。临界晶核半径 r 和形核能 ΔG 的表达式^[30]如下:

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta T_f \Delta S_f} \quad (5)$$

$$\Delta G = \sigma 4\pi r^2 + \frac{1}{3} \Delta g 4\pi r^3 \quad (6)$$

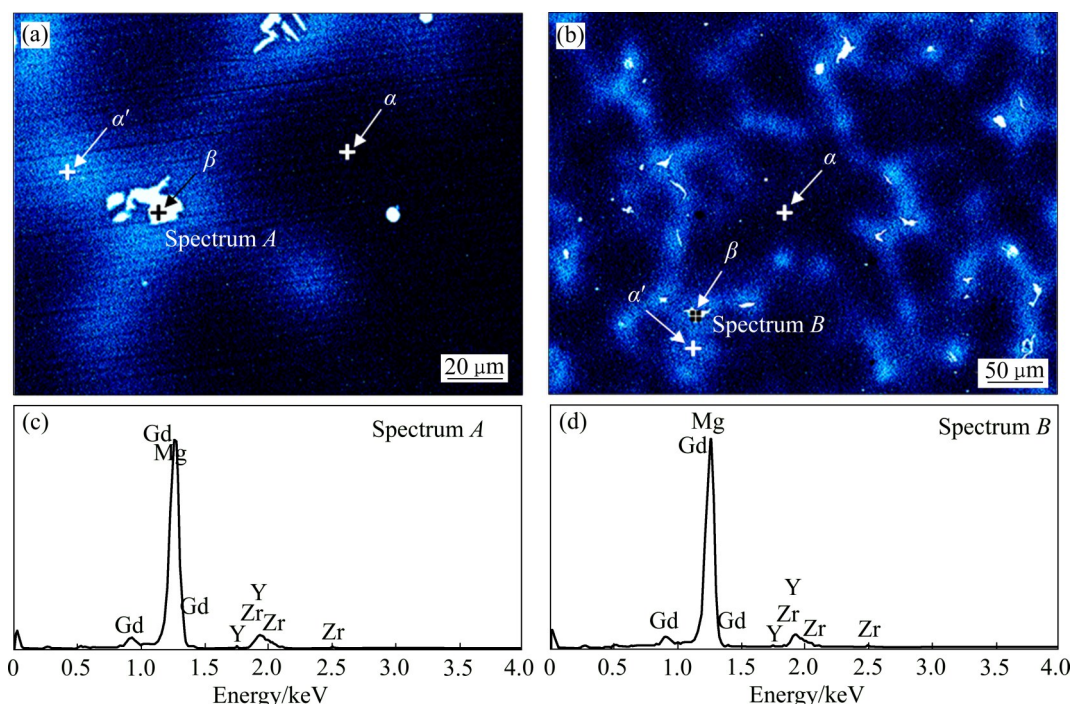


图 13 不同冷速下凝固 GW63K 合金的成分分析位置

Fig. 13 Positions of EDS spot analysis of GW63K alloy cooled at 0.16 °C/s (a) and 0.26 °C/s (b)

式中： σ 为界面能； ΔS_f 为熔融熵； Δg 为吉布斯体积自由能。在凝固过程中， ΔT_f 随着冷速的增加而增大。冷速的增加有利于临界晶核半径的减小与形核能的降低，因此，有利于共晶反应过程中第二相的形核，使第二相的分布随冷速的增加而更加均匀。此外，随着冷速的增加，共晶反应持续的时间减少，在共晶反应过程中不足以使形核后的第二相充分长大，导致共晶组织中第二相的尺寸随冷却速率的增加而减小。

凝固通常可以假设为一个“固相无扩散、液相充分混合”的相变过程，固相溶质成分(C_s)、固相率(ϕ_s)和有效溶质分配系数(k_{ef})有如下关系式^[31]：

$$C_s = k_{ef} C_0 (1 - \phi_s)^{k_{ef}-1} \quad (7)$$

$$k_{ef} = \frac{1}{k + (1 - k) \exp\left(-\frac{v\delta}{D_L}\right)}, k \leq k_{ef} \leq 1 \quad (8)$$

式中： v 为初生相生长速率； k 为平衡溶质分配系数； C_0 为原始成分； D_L 为液相溶质扩散系数； δ 为扩散层宽度。式(7)和(8)表明，固相溶质成分是与固相率和有效溶质分配系数相关的函数，且初生相的生长速率对有效溶质分配系数产生一定影响。随着冷却速率 R_c 的增加，初生相生长速率 V 增大，在

初生相凝固末期，固相中溶质成分 C_s 增加、液相中溶质成分减少。因此，随着冷速增加，残余液相中溶质含量减少，微观溶质偏析减小，形成的共晶含量减少，且不利于第二相的形成，共晶体积分数和第二相体积分数均降低。共晶的体积分数与合金凝固过程中的溶质再分配和微观偏析等现象密切相关。在发生共晶反应的合金体系中，共晶的体积分数 ϕ_{eu} 也可由公式(9)求解^[30]，

$$\phi_{eu} = \left(\frac{1}{u}\right) \left[u - 1 + \left(\frac{C_0}{C_c}\right)^{u/p} \right] \quad (9)$$

$$u = 1 - 2\alpha'k \quad (10)$$

$$p = 1 - k \quad (11)$$

$$\alpha' = \alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \right] - 0.5 \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad (12)$$

式中： C_c 为共晶成分； α 为无量纲扩散时间；参数 α' 为 α 的修正值。经KURZ等的推导可知，在枝晶侧向无分枝的情况下， α 与冷却速率 $\dot{T}$ 的关系为

$$\alpha = -\frac{4D_s m(C_L^* - C_L^m)}{\lambda^2 \dot{T}} \quad (13)$$

式(13)中出现负号是由于该式中的冷却速率 $\dot{T}$ 为负值， λ 为特征间距， m 为液相线斜率， D_s 为固相溶质扩散系数， C_L^* 为枝晶尖端浓度， C_L^m 为最后

液相的成分^[30]。平均冷却速率 R_c 为正值,当 R_c 增加时, $-T$ 值增加。在0.13~0.33 °C/s范围内随着冷却速率的增加 α' 呈减小趋势,因此共晶的体积分数 φ_c 随冷却速率 R_c 的增加而减小。

3 结论

1) 建立了镁合金凝固过程可控冷却速率的实验方法、凝固过程测温方案和合金内部温度数据推算方法。采用“石英-石墨-火焰密封”的方法进行样品封装,可制备直径为1 mm的小尺寸镁合金样品;采用“可编程温度多工位管式炉-压缩空气”实验装置和瞬态传热分析方法可制备冷却速率范围为0.13~0.33 °C/s的铸态镁合金样品,并能精确计算各样品的平均冷却速率 R_c 。上述方法适用于使用同步辐射X射线断层扫描技术表征镁合金凝固组织微观形貌和定量信息。

2) 对GW63K合金开展了可控冷却速率实验,获得 R_c 为0.13~0.33 °C/s的合金样品。扫描电子显微镜结合X射线断层扫描技术表征了GW63K合金凝固组织的二维和三维形貌,研究了GW63K合金凝固组织微观形貌的特点和随冷却速率的变化规律。GW63K合金凝固组织由初生相和共晶组成,共晶组织由第二相和过饱和相构成。共晶组织呈网络状分布在晶界处,形状不规则的第二相呈岛状分布在共晶组织中。 R_c 在0.13~0.33 °C/s范围内,随着冷却速率的增加,凝固组织被细化,网状共晶组织更密集、均匀和连续,第二相分布更均匀、平均尺寸更小。

3) 研究了GW63K合金样品微观组织定量信息和冷却速率之间的关系和变化规律。 R_c 在0.13~0.33 °C,随着冷却速率的增加微观溶质偏析减小,GW63K合金凝固组织中第二相体积分数 φ_β 和共晶体积分数 φ_{cu} 均呈减小趋势,且 φ_β 和 φ_{cu} 与 R_c 的定量关系分别为 $\varphi_\beta = -1.96R_c + 3.17$ 和 $\varphi_{cu} = -13.41R_c + 36.44$ 。

REFERENCES

- [1] POLLOCK T M. Weight loss with magnesium alloys[J]. Science, 2010, 328(5981): 986-987.
- [2] HAN Zhi-qiang, ZHU Wei, LIU Bai-cheng. Thermo-mechanical modeling of solidification process of squeeze casting I. Mathematic model and solution methodology[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(3): 356-362.
- [3] LEWIS R W, HAN Zhi-qiang, GETHIN D T. Three-dimensional finite element model for metal displacement and heat transfer in squeeze casting processes[J]. Comptes Rendus Mécanique, 2007, 335(5/6): 287-294.
- [4] HUO Liang, HAN Zhi-qiang, LIU Bai-cheng. Modeling and simulation of microstructure evolution of cast magnesium alloys using CA method based on two sets of mesh[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(12): 1414-1420.
- [5] QI Ming-fan, KANG Yong-lin, ZHOU Bing, et al. Microstructures and properties of AZ91D magnesium alloy produced by forced convection mixing rheo-diecasting process[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(6): 668-676.
- [6] HAN Zhi-qiang, PAN Hao-wei, LI Yan-da, et al. Study on pressurized solidification behavior and microstructure characteristics of squeeze casting magnesium alloy AZ91D[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(1): 328-336.
- [7] HAN Guo-min, HAN Zhi-qiang, LUO A A, et al. Microstructure characteristics and effect of aging process on the mechanical properties of squeeze-cast AZ91 alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 641: 56-63.
- [8] KOJIMA Y, AIZAWA T, HIGASHI K, et al. Progressive steps in the platform science and technology for advanced magnesium alloys[J]. Materials Science Forum, 2003, 419: 3-20.
- [9] HAN Guo-min, HAN Zhi-qiang, LUO A A, et al. A phase field model for simulating the precipitation of multi-variant β -Mg₁₇Al₁₂ in Mg-Al-based alloys[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(9): 691-694.
- [10] HAN Guo-min, HAN Zhi-qiang, LUO A A, et al. Three-dimensional phase-field simulation and experimental validation of β -Mg₁₇Al₁₂ phase[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(2): 948-962.
- [11] HAN Zhi-qiang, HAN Guo-min, LUO A A, et al. Large-scale three-dimensional phase-field simulation of multi-variant β -Mg₁₇Al₁₂ in Mg-Al-based alloys[J]. Computational Materials Science, 2015, 101: 248-254.
- [12] LIU Xian-bin, SHAN Da-yong, SONG Ying-wei, et al. Influence of casting module on corrosion behavior of Mg-11Gd-3Y alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 903-911.
- [13] KUBASEK J, VOJTECH D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of

- China, 2013, 23(5): 1215–1225.
- [14] CAO Geng-hua, ZHANG Da-tong, ZHANG Wen, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Nd-Y alloy in different friction stir processing conditions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 636: 12–19.
- [15] CAO H, WESSEN M. Effect of microstructure on mechanical properties of as-cast Mg-Al alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(1): 309–319.
- [16] WU Meng-wu, XIONG Shou-mei. Microstructure characteristics of the eutectics of die cast AM60B magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2011, 27(12): 1150–1156.
- [17] ZHOU Yang, PENG Li-ming, WANG Qu-dong, et al. Influence of cooling rates on the dendrite morphology and hardness of the surface-chilled Mg-10Gd-3Y magnesium alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546: 175–178.
- [18] ZHOU Ji-xue, YANG Yuan-sheng, TONG Wen-hui, et al. Effect of cooling rate on the solidified microstructure of Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(11): 1899–1902.
- [19] ZHANG Song, YUAN Guang-yin, LU Chen, et al. Effect of cooling rate on the formation of 14H-LPSO structure in GWZ1032K alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(10): 1192–1199.
- [20] PANG Song, WU Guo-hua, LIU Wen-cai, et al. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of sand-casting Mg-10Gd-3Y-0.5Zr magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 562: 152–160.
- [21] PANG Song, WU Guo-hua, LIU Wen-cai, et al. Influence of cooling rate on solidification behavior of sand-cast Mg-10Gd-3Y-0.4Zr alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(11): 3413–3420.
- [22] DAI Ji-chun, EASTON M A, ZHANG Ming-xing, et al. Effects of cooling rate and solute content on the grain refinement of Mg-Gd-Y alloys by aluminum[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(10): 4665–4678.
- [23] BUFFIERE J Y, SAVELLI S, JOUNEAU P H, et al. Experimental study of porosity and its relation to fatigue mechanisms of model Al-Si7-Mg0.3 cast Al alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 316(1): 115–126.
- [24] MAIRE E, GRENIER J C, DANIEL D, et al. Quantitative 3D characterization of intermetallic phases in an Al-Mg industrial alloy by X-ray microtomography[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(2): 123–126.
- [25] SHUAI San-san, GUO En-yu, ZHENG Qi-wei, et al. Three-dimensional α -Mg dendritic morphology and branching structure transition in Mg-Zn alloys[J]. *Materials Characterization*, 2016, 118: 304–308.
- [26] DU Jing-lian, GUO Zhi-peng, ZHANG A-ang, et al. Correlation between crystallographic anisotropy and dendritic orientation selection of binary magnesium alloys[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 13600.
- [27] DU Jing-lian, GUO Zhi-peng, YANG Man-hong, et al. Growth pattern and orientation selection of magnesium alloy dendrite: From 3-D experimental characterization to theoretical atomistic simulation[J]. *Materials Today Communications*, 2017, 13: 155–162.
- [28] WANG Yong-biao, PENG Li-ming, JI Yan-zhou, et al. Effect of cooling rates on the dendritic morphology transition of Mg-6Gd alloy by in situ X-ray radiography[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2018, 34(7): 1142–1148.
- [29] WU Ke-yan, WANG Xu-yang, XIAO Lü, et al. Experimental study on the effect of cooling rate on the secondary phase in as-cast Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(3): 1700717.
- [30] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of solidification[M]. LI Jian-guo, HU Qiao-dan, transl. Beijing: High Education Press, 2010: 18.
- [31] STEFANESCU D M. Science and engineering of casting solidification[M]. Switzerland: Springer, 2015: 79.

Preparation of Mg-Gd-Y-Zr alloy solidified at controlled cooling rate and microstructure characterization by X-ray tomography

ZHAO Xue-ting^{1,2,3}, ZHANG Tian-xiang^{1,2,4}, LI Shao-xiang^{1,2}, LIU Jia-hao^{1,2},
YUAN Yong⁵, LI Zhong-quan⁵, HAN Zhi-qiang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. COMAC Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd., Composites Center, Shanghai 201324, China;

4. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

5. Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600, China)

Abstract: An experimental method of preparing Mg-Gd-Y-Zr alloy solidified at controlled cooling rate, acquiring temperature-time data during the solidification process, and calculating the temperature inside the alloy was established. The experiments were carried out on Mg-6Gd-3Y-0.5Zr (mass fraction, %) (GW63K) alloys, and several GW63K alloy specimens cooled at different rates in the range of 0.13–0.33 °C/s were prepared. The solidification microstructure and quantitative information of the GW63K alloys were characterized by using X-ray tomography technique and SEM. The effects of cooling rate on the microstructure and quantitative information were discussed. Besides, the quantitative relationships between cooling rate and volume fractions of the eutectics and secondary phase were proposed, respectively. The results show that the eutectics of GW63K alloy which distribute at the grain boundaries present network-like morphology, and the secondary phase with irregular morphology distributes in the eutectics. With the increase of cooling rate in the range of 0.13–0.33 °C/s, the primary phase with six-fold symmetry is refined. The eutectic networks become denser, more homogeneous and continuous. The secondary phase distributed more dispersively, and the average size of secondary phase become lower. In addition, the volume fractions of eutectics and secondary phase reduce with increasing the cooling rate.

Key words: Mg-Gd-Y-Zr; controlled cooling rate; X-ray tomography technique

Foundation item: Project(U1737208) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-01-15; **Accepted date:** 2021-01-15

Corresponding author: HAN Zhi-qiang; Tel: +86-10-62794616; E-mail: zqhan@tsinghua.edu.cn

(编辑 龙怀中)