

文章编号: 1004-0609(2004)03-0366-06

原始组织对半固态 AZ91D 镁合金重熔行为的影响^①

李元东, 郝 远, 陈体军, 马 颖

(兰州理工大学 甘肃省省部共建有色金属新材料国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 采用水淬法研究了具有 5 种不同凝固组织的 AZ91D 镁合金半固态熔化过程的行为。结果表明: 增加冷却速率、预变形处理和晶粒细化有利于初始凝固组织中存在的非平衡组织的分散细化。原始组织中的非平衡共晶组织在加热过程中大部分扩散溶解而溶入基体中, 剩余部分在加热过程中首先熔化; 冷却速率越大或预变形处理以后的试样在熔化过程中更容易发生二次枝晶臂之间的合并。提出半固态熔化过程可分为成分均匀化、共晶熔化及部分初生相的熔化和球化完成 3 个阶段, 不同熔化阶段的控制性因素不同。熔化后的半固态组织中固态颗粒的尺寸和形貌主要与初始组织的形貌、加热过程中非平衡组织的溶解速度及加热速度有关。

关键词: AZ91D 镁合金; 非平衡组织; 熔化; 扩散; 半固态

中图分类号: TG 146.22; TG 292

文献标识码: A

Effects of different primary microstructure on semi-solid melting behavior of AZ91D magnesium alloy

LI Yuan-dong, HAO Yuan, CHEN Ti-jun, MA Ying

(State Key Laboratory of Gansu Province Advanced Nonferrous Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The semi-solid melting behavior of AZ91D magnesium alloy with different original microstructures was investigated by quenching method. The results show that, increasing cooling rate, pre-deformation and grain refinement are useful for spreading of the non-equilibrium microstructure around the primary grains. Most of non-equilibrium microstructures in the original microstructure dissolve into the α -Mg matrix due to the diffusion of the solute and then the remainder is melted firstly. The more the increasing of cooling rate or pre-deformation, the more the secondary dendrite arms are easy to coarsen. The partial melting process during increasing temperature includes uniformization of the compositions, divorced eutectic melting, and the partial melting and glomeration of primary α -Mg. A predominant factor is different during different stages. The size and shape of solid phase in semi-solid microstructure are related with the original microstructure, diffusion rate of non-equilibrium microstructure and heating-up rate.

Key words: AZ91D magnesium alloy; non-equilibrium microstructure; melting; diffusion; semi-solid state

半固态金属(SSM)加工技术作为一种新型的近净金属成形工艺被称为 21 世纪的金属制造关键技术之一^[1, 2]。其中, 触变成形是半固态成形技术中研究应用最多的一种^[3]。但对半固态镁合金成形的研究成果较少见, 其中日本制钢所(JSW)对注射成形(Injection molding)的研究开始进入应用阶段^[4]。

国内对镁合金半固态的研究大部分处于实验阶段^[5, 6]。目前国内外的研究主要集中于半固态组织的获得和演变的研究^[7-9]。而半固态组织的获得很大程度上取决于初始组织的熔化行为。本文作者以几种不同初始组织的 AZ91D 镁合金为原料, 研究其在熔化过程中的行为, 试图从熔化行为的不同之

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2002AADF3303); 第三批中-以合作基金资助项目(2002-02)

收稿日期: 2003-07-02; 修订日期: 2003-10-22

作者简介: 李元东(1971-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 李元东, 电话: 0931-2806921; E-mail: liyd@lut.cn

处出发, 揭示半固态组织控制的方法和机理。

1 实验

本实验中所用材料为 AZ91D 镁合金。合金在 3 种不同铸件壁厚的金属型中凝固, 同时采用预变形处理和细化变质处理。在铸件中心位置取样, 共得到 5 种不同初始组织的试样, 分别用 A, B, C, D 和 E 表示(见表 1), 在相同的加热工艺条件下研究其熔化过程。用水淬法取样, 然后制成金相试样, 用 4% 的 HNO₃ 水溶液腐蚀, 用 MEF-3 光学金相显微镜观察组织变化。

2 实验结果

2.1 AZ91D 镁合金的初始组织

表 1 中 5 种试样的初始组织如图 1 所示。各图中的浅色区域为 α -Mg 固溶体, 沿晶界分布的灰黑色组织为非平衡共晶组织(离异共晶) α -Mg + Mg₁₇Al₁₂。对比图 1(a), 1(b) 和 1(c) 可见, 随着铸件壁厚的减小, 冷却速度加快, 粗大的块状初生组

织和共晶组织变得细小, 且在相同的放大倍率下可以看清二次枝晶的生长情况。对比图 1(b) 和 1(d) 可见, 铸态下 AZ91D 镁合金组织由树枝晶组成, 有些一次枝晶长达 200 μ m 以上。经 30% 预变形后, AZ91D 镁合金组织由发达的树枝状晶转变为粗而短的织构组织, 这是由于 300 $^{\circ}$ C 变形后晶粒内产生大量位错, 晶界总面积增加, 使体系自由能增大, 在随后的空冷过程中, 发生回复与再结晶, 使一次枝晶碎断。对比图 1(c) 和 1(e) 可见, 变质处理后一

表 1 不同 AZ91D 镁合金试样的制备方法

Table 1 Methods of sample fabrication of AZ91D magnesium alloy

Sample No.	Size of sample	Fabrication method
A	600 mm $\times$ 120 mm $\times$ 70 mm	Cast
B	ϕ 40 mm $\times$ 150 mm	Cast
C	ϕ 15 mm $\times$ 150 mm	Cast
D	ϕ 40 mm $\times$ 150 mm	Cast+ 30% compressive pre-deformation at 300 $^{\circ}$ C
E	ϕ 15 mm $\times$ 150 mm	Modification treatment+ Cast

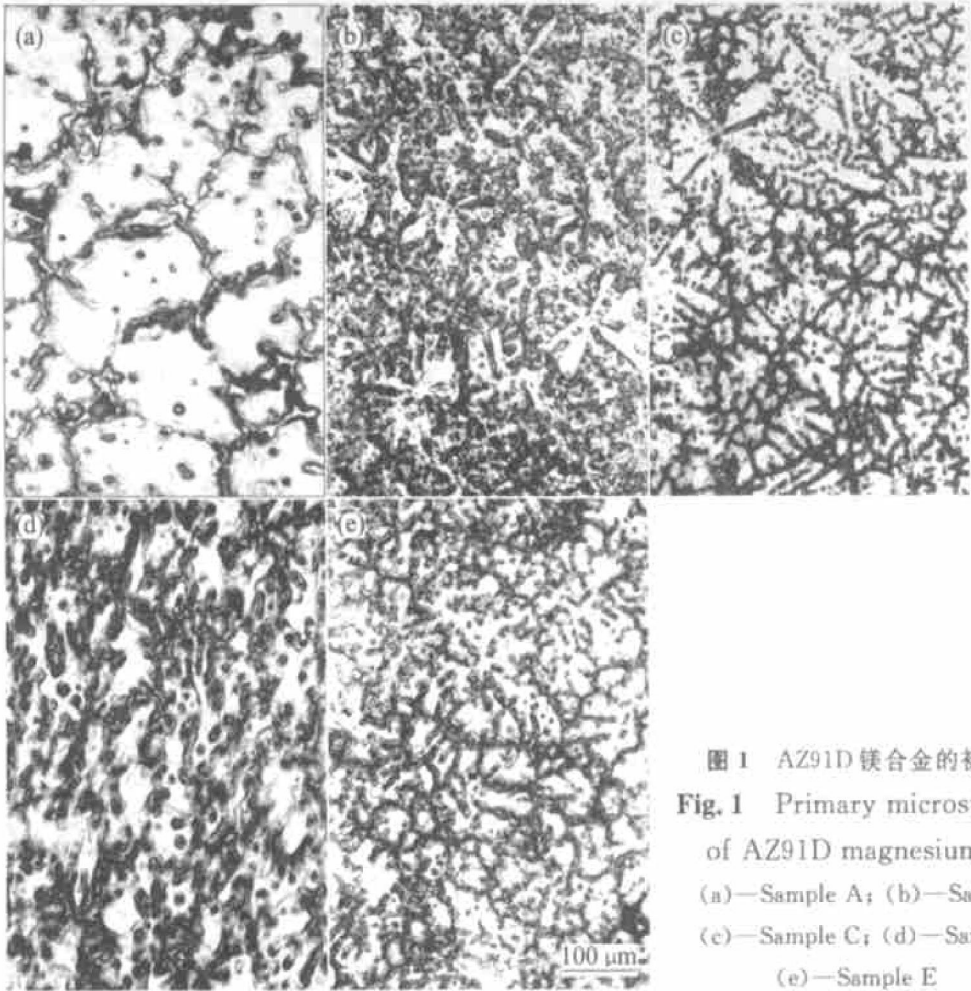


图 1 AZ91D 镁合金的初始组织
Fig. 1 Primary microstructures of AZ91D magnesium alloy
(a)—Sample A; (b)—Sample B;
(c)—Sample C; (d)—Sample D;
(e)—Sample E

次枝晶的发达程度得到遏制, 组织变得较细小。

2.2 半固态熔化过程中的组织演变

不同组织的 AZ91D 镁合金加热至不同温度下的组织如图 2 所示。几种方法得到的 AZ91D 镁合金在加热熔化过程中, 熔化的方式有所不同。

试样 A(图 2(a)~ 2(c)) 在加热过程中最后凝固的晶界上的网状组织在升温过程中部分发生溶解, 但由于晶粒非常粗大, 单位面积晶界面上存在的离

异共晶组织的厚度要大得多, 因此不可能完全溶解, 表观上看共晶相的比例减少了。剩余的共晶组织在温度达到共晶熔化所需的过热温度后开始熔化(图 2(a)), 并在随后的升温过程中, 共晶组织全部发生熔化, 使初生的 α -Mg 固溶体被液相所包围而浸在液相中, 为块状或球状(图 2(b))。温度继续升高, 则固相晶粒间的液相越多、尺寸也越小(图 2(c))。

随着冷却速度的增大(图 1(a)~ 1(c)), 即铸件

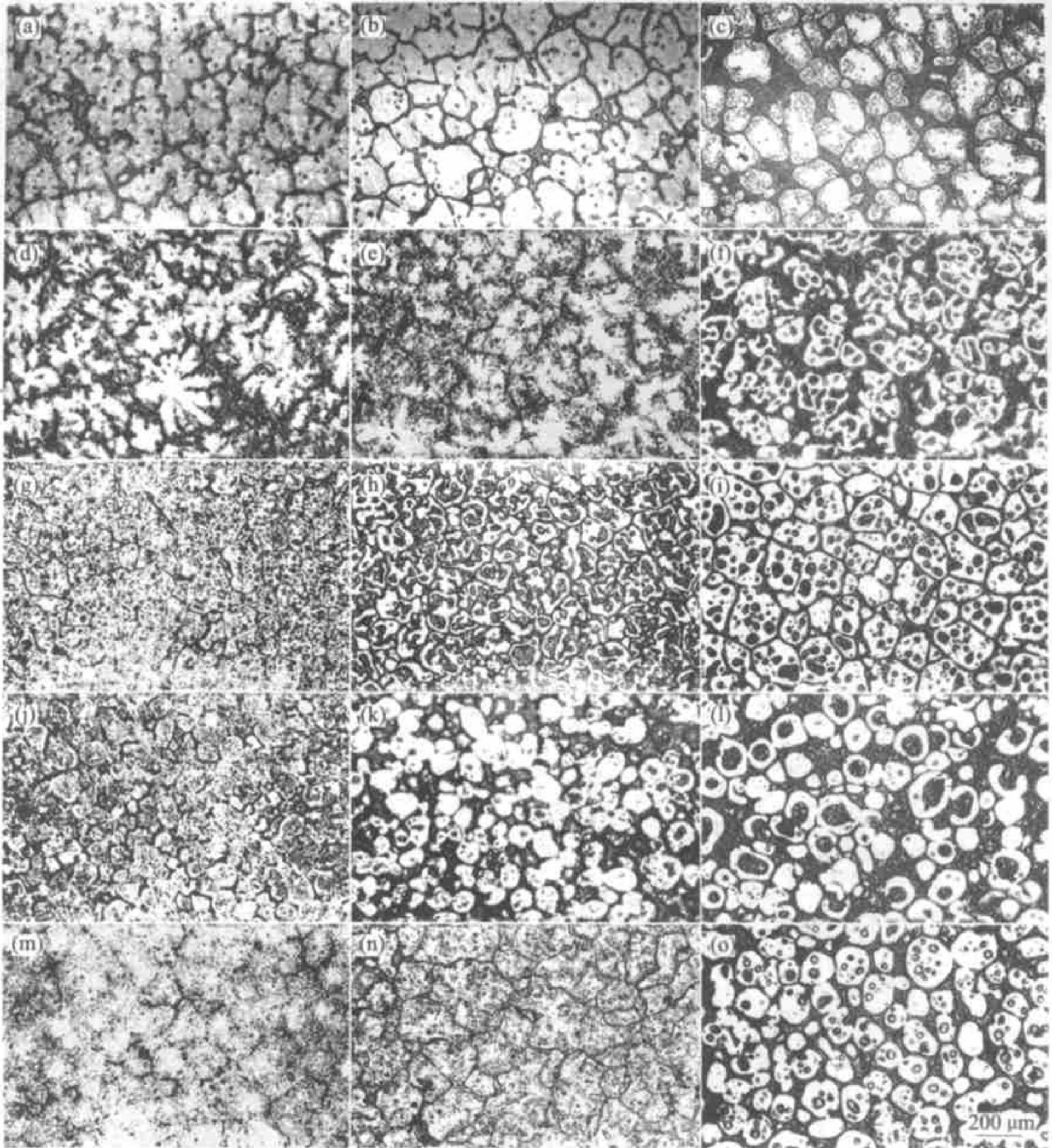


图 2 不同初始组织的 AZ91D 镁合金加热至不同温度下的组织

Fig. 2 Microstructures of AZ91D alloy with different primary microstructures at different temperature

(a) $-460\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-520\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-560\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-560\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $-570\text{ }^{\circ}\text{C}$; (f) $-580\text{ }^{\circ}\text{C}$; (g) $-560\text{ }^{\circ}\text{C}$; (h) $-570\text{ }^{\circ}\text{C}$; (i) $-580\text{ }^{\circ}\text{C}$; (j) $-540\text{ }^{\circ}\text{C}$; (k) $-570\text{ }^{\circ}\text{C}$; (l) $-580\text{ }^{\circ}\text{C}$; (m) $-560\text{ }^{\circ}\text{C}$; (n) $-570\text{ }^{\circ}\text{C}$; (o) $-580\text{ }^{\circ}\text{C}$

壁厚减小,试样在加热过程中首先发生枝晶组织的合并^[10],特别是二次枝晶的合并,组织中枝晶的枝丫逐渐变得模糊不清。这是由于 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体随温度的升高 Al 在其中的固溶度增大,非平衡凝固组织中的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 会在化学驱动力的作用下扩散溶解,从而使枝晶臂发生合并,当到达共晶熔化的过热温度时,剩余的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 首先开始熔化(图 2(a), 2(d), 2(g))。温度继续升高,枝晶臂进一步合并,晶间熔化相也越多(图 2(e), 2(h)),直到 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体完全浸在液相中(图 2(f), 2(i))。

与相同条件下的未变形组织相比(见图 1(b)), 30% 预变形后(见图 1(d)), 540 °C 时组织变为较细小颗粒组织,局部发生熔化(见图 2(j)); 到 560 °C 时,液相明显增多,且固相晶粒不规则;到 570 °C 时,30% 预变形合金固相颗粒比 560 °C 时变得规则,仍有大量的 α 相没有完全分离;到 580 °C 其液相有所增加,有较多的 L 型和 C 型固相大颗粒,破碎现象尤为明显(见图 2(l))。

经变质处理的 AZ91D 镁合金在从室温升至 560 °C 时,由于铸态组织中大部分为比较细小的等轴晶组织,因此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(见图 2(m))。当达到 570 °C 时晶界大部分被熔化, α 相呈现大块状(见图 2(n))。温度继续升高到 580 °C,从表观上看,组织中液相的含量明显比未变质组织中的液相多(见图 2(i) 和图 2(o))。值得注意的是,经变质处理后的试样,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。

同为 560 °C (图 2(c), 2(d), 2(g), 2(m)), 不同初始组织的样品液相含量不同。这是由于铸态时试样 A 晶界上共晶相含量较多,在升温过程中,不能全部溶解到 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体中,剩余的共晶相较多,并且共晶相熔点较低。因此从金相组织上看,试样 A 在 560 °C 时,液相含量要比同温度下的要多。

3 分析与讨论

3.1 熔化过程

由于 Mg-Al-Zn 三元相只有在 Zn 与 Al 质量比大于 1/3 时才会形成,可不考虑少量 Zn 对 AZ91D 相图的影响,因此,可以根据 Mg-Al 二元相图(图 3)分析 AZ91D 镁合金在熔化过程中的组织演变。从相图可知,Al 在 Mg 中的固溶度随温度变化幅度较大。加热过程中, $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体随温度的升高,Al

在其中的固溶度增大,非平衡凝固组织中的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 会在驱动力的作用下扩散溶解,剩余的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 首先开始熔化。随着温度的升高,由于后凝固的固相中 Al 含量较先凝固的固相高,因此未熔化完的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和后凝固的 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体同时进行熔化。从金相组织上看,表现为组织中液相增多,固相颗粒尺寸减小。

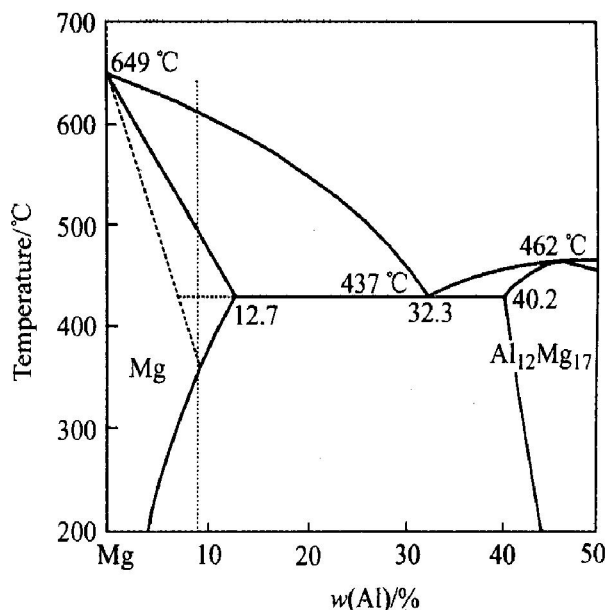


图3 Mg-Al 二元平衡相图^[11]
Fig. 3 Phase diagram of Mg-Al binary system

从熔化过程来看,熔化首先发生在最后凝固的离异共晶处,这一过程刚好与常见的凝固过程相反。但是值得注意的是,熔化前的组织对熔化后的组织影响非常明显,熔化相变的进行主要决定于达到共晶熔化温度时的组织形貌,要靠 Al 原子在组织中的扩散和相界面的移动来实现,而扩散过程需要驱动力和时间,特别是固相中的扩散。因此对于不同的初始组织扩散所需的驱动力和时间也是不同的。

结合对几种不初始组织熔化行为的观察,可将熔化过程可分为 3 个阶段:

1) 成分均匀化,即加热温度低于共晶熔化温度阶段。这一阶段主要是凝固过程中非平衡结晶造成的成分不均匀的均匀化过程,是纯粹的固态扩散,主要受加热温度、晶体结构、固溶体类型、晶体缺陷和化学成分等因素影响。从试样 A 中心制备的小试样,由于树枝晶非常发达,从而使单位面积的晶界上存在的离异共晶组织较多,因此在加热温度低于共晶熔化温度阶段主要是离异共晶向基体组织的扩散溶解。随着冷却速度的增加,初始组织中的树枝晶的生长受到抑制, $\alpha\text{-Mg}$ 枝晶较细小。在

同样的加热方式下, 离异共晶组织有足够的驱动力和时间扩散, 在这一阶段主要表现为枝晶臂之间的合并, 但有一部分离异共晶组织在有限的时间内未充分扩散, 在熔化的初始阶段组织则较细小。预变形处理后试样内部的缺陷及应力增加, 使试样在加热过程中更容易发生破碎或枝晶间的合并, 同时也使得熔化所需的外部驱动力和时间减小。变质处理后试样内部晶粒变得更加细小, 枝晶间的扩散则很容易在有限的时间内充分完成, 因此刚开始熔化的组织在表观上反而粗大。但由于毕竟是固相扩散, 因此在枝晶的主轴与边缘处还是存在浓度差, 熔化温度高于共晶熔化温度时, 固相颗粒尺寸较细小。

2) 共晶熔化, 即加热温度处于共晶熔化温度阶段。不论初始组织如何不同, 当温度达到共晶熔化温度时, 扩散剩余的低熔点共晶组织首先发生熔化, 并强化了液固相界面处的溶质扩散, 造成固相表面与已熔化的共晶组织成分接近。这种扩散的结果导致固相表面的熔点降低, 同时也使固相表面处本来就不稳定的原子获得足够的能量向液相中溶解。温度进一步升高, 则进入下一阶段。

3) 部分初生相的熔化和球化, 即加热温度高于共晶熔化温度阶段。随着继续温度升高, 扩散更容易进行, 枝晶或固相颗粒在共晶液相的侵蚀或熔渗作用下开始熔化或分离成“岛屿”状颗粒。另外, 在相变驱动力的作用下, 固相枝晶根部或其他固相晶粒组织的凸起部分的熔点低于固相的其他部分, 因此被液相侵蚀溶解(熔渗), 并且枝晶根部极有可能被熔断, 形成细小的固相颗粒^[12]。此时进行适当的保温处理, 则会得到球状的且均匀细小的半固态组织。研究表明, 如果进行长时间保温处理, 则会使固相颗粒发生长大, 如小颗粒逐渐消溶或相互合并长大, 从而不适于半固态触变成形。

3.2 熔化的驱动力和控制性因素

当加热温度低于共晶熔化温度时, 固相扩散是成分均匀化的限制性条件, 即扩散将由溶质浓度 Al 相对较高的非平衡共晶组织向基体 Mg 固溶体中进行。根据 Fick 第一定律:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

式中 J 为扩散流量; D 为扩散系数; $\frac{\partial c}{\partial x}$ 为体积浓度梯度。

由上式可以看出, 单位时间内的扩散流量大小取决于 2 个参数^[13], 即浓度梯度 $\partial c / \partial x$ 和扩散系数 D 。浓度梯度决定于材料的化学成分和偏析程

度, 因此在一定条件下, 扩散的快慢主要由扩散系数 D 决定。扩散系数 D 可用下式表示:

$$D = D_0 \exp(-Q/(RT)) \quad (2)$$

式中 D_0 为扩散常数; Q 为扩散激活能; R 为气体摩尔常数; T 为热力学温度。

可见, 温度、 D_0 和 Q 影响着扩散过程。这些因素与外部条件如温度、应力、压力、介质等有关, 也受内部条件如组织、结构、化学成分的影响。而对于一定成分的合金而言, 能够人为控制的因素主要有温度、应力、介质、组织等。因此对于半固态非枝晶组织的制备, 第 1 阶段就显得非常重要。

若试样温度变化的速率小于扩散过程进展的速率, 则必然会使非平衡结晶形成的共晶组织完全溶入基体组织中而得到单相组织, 不利于制备半固态组织。为了制备均匀细小的半固态组织, 升温速率应大于扩散过程的进展速率。介万奇等^[14]认为, 若试样温度变化的速率大于扩散过程进展的速率, 必然会在某种程度上抑制扩散过程的进行, 推迟相变的发生, 从而使熔化开始温度升高。所以可以认为熔化过程也需要满足一定的过热度要求才能进行。共晶相起始熔化温度可表示为

$$T_{em} = T_{bem} + \Delta T_{overheat} \quad (3)$$

式中 T_{em} 为共晶实际熔化温度; T_{bem} 为共晶平衡熔化温度; $\Delta T_{overheat}$ 为过热度。

一旦试样中出现液相, 本来凹凸不平的固相颗粒表面就会处于液相的包围之下。一方面由于固相枝晶根部溶质浓度较高, 根据溶质再分配理论, 熔点较低; 另一方面, 由于凹凸不平的固相颗粒表面曲率半径不同, 由凝固热力学可知, 在界面张力作用下, 固相曲率造成的合金平衡熔点的改变量为^[15]

$$\Delta T_r = - \frac{2\sigma T_m V_s k}{\Delta H_m} \quad (4)$$

式中 ΔT_r 为固相曲率造成的合金平衡熔点的改变量; σ 为固-液界面张力; T_m 为固-液界面为平界面时的熔点; V_s 为固态相摩尔体积; k 为固液界面的曲率; ΔH_m 为液固转变时的摩尔焓变。

对于固相而言, 其液固界面凸出处的曲率 k 为正值, 则:

$$\Delta T_r = (T' - T) \quad (5)$$

式中 T' 为固液界面曲率为 k 时的实际熔点; ΔT_r 为正值。

因此熔点下降, 且曲率半径越小, 曲率越大, 熔点越低。故枝晶或固相颗粒的凸出处容易熔化, 从而使枝晶或固相颗粒溶解分离成细小的颗粒并演变

成球状,有利于半固态触变成形。因此枝晶组织的熔断和球化是半固态非枝晶组织制备的另一重要因素。

4 结论

1) 增加冷却速率、预变形处理和晶粒细化有利于初始凝固组织中存在的非平衡组织的分散细化。在加热过程中共晶组织大部分溶入基体中,剩余部分首先熔化。

2) 5种试样在熔化过程中具有不同的熔化行为。冷却速率越大或预变形处理以后的试样在熔化过程中更容易发生枝晶臂之间的合并。预变形处理后试样内部的缺陷及应力增加,使试样在加热过程中更容易发生破碎枝晶间的合并,同时也使得熔化所需的外部驱动力和时间减小。

3) 熔化过程可分为3个阶段:成分均匀化、共晶熔化及部分初生相的熔化和球化完成。

4) 各熔化阶段的控制因素不同。加热温度低于共晶熔化温度时表现为枝晶臂的合并,受扩散控制;介于共晶熔化温度阶段为共晶组织的熔化,受加热速度和温度以及前一阶段扩散程度的影响;高于共晶熔化温度阶段为枝晶熔断阶段,受界面曲率和熔渗控制。

5) 熔化后的半固态组织中固态颗粒的尺寸与初始形貌、非平衡组织的溶解及加热速度有关。

REFERENCES

- [1] Flemings M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state[J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22(5): 957-981.
- [2] Kirkwood D H. Semisolid metal processing[J]. International Materials Reviews, 1994, 39(5): 173-189.
- [3] Nussbaum A I. Semisolid forming of aluminum and magnesium[J]. Light Metal Age, 1996(6): 6-22.
- [4] Tsukeda T, Saito K, Kubo H. Tensile properties of injection molded Mg-Al based alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1999, 49(9): 421-425.
- [5] 李元东,郝远,陈体军,等. 镁合金半固态成形的现状及发展前景[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(2): 77-78.
LI Yuandong, HAO Yuan, CHEN Tiejun, et al. Present status and developing prospect of Mg alloy semisolid moulding[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2001(2): 77-78.
- [6] Gebelin J C, Suery M, Favier D. Characterization of the rheological behaviour in the semisolid state of grain-refined AZ91 magnesium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 272: 134-144.
- [7] Allen C M, O'reilly K A Q, Cantor B. Effect of semisolid microstructure on solidified phase content in 1×××Al alloys[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 1549-1657.
- [8] 乐启炽,张新建,崔建忠,等. AZ91D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 Qirchi, ZHANG Xinjian, CUI Jianzhong, et al. Remelting of SSM ingot prepared by the near-liquidus casting of AZ91D magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(12): 1266-1272.
- [9] Czerwinski F. On the generation of thixotropic structures during melting of mg-9% Al-1% Zn alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 3265-3281.
- [10] 李元东,郝远,闫峰云,等. AZ91D镁合金在半固态等温热处理中的组织演变[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 571-575.
LI Yuandong, HAO Yuan, YAN Fengyun, et al. Structural evolution of AZ91D magnesium alloy during semisolid isothermal heat-treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 571-575.
- [11] 王业双,张咏波,王渠东,等. Mg-9Al合金铸造凝固模型[J]. 金属学报, 2002, 38(5): 539-543.
WANG Yeshuang, ZHANG Yongbo, WANG Qudong, et al. Models for casting solidification of Mg-9Al alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(5): 539-543.
- [12] 谢辉,许丽君,袁中岳,等. 预变形及液固两相区等温处理对ZA27合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 47-50.
XIE Hui, XU Lijun, YUAN Zhongyue, et al. Effects of pre-deforming and isothermal treatment on structural granular transformation of as-cast ZA27 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 47-50.
- [13] Guy G A, Hren J J. Elements of Physical Metallurgy[M]. Florida: University of Florida Press, 1973. 236-239.
- [14] 王晓颖,介万奇. 原始组织及加热方式对Al-5.8%Cu合金融化行为的影响[J]. 材料导报, 2002, 16(11): 69-71.
WANG Xiaoying, JIE Wanqi. Effect of microstructure and heating conditions on melting behavior of Al-Cu5.8% alloy[J]. Materials Review, 2002, 16(11): 69-71.
- [15] 陆松,许广济,陈体军. 等温对半固态ZA27组织演变的影响[J]. 热加工工艺, 2000(1): 42-44.
LU Song, XU Guangji, CHEN Tiejun. Effects of isothermally treating on structure evolution of semisolid ZA27 alloy[J]. Hot Working Technology, 2000(1): 42-44.

(编辑 陈爱华)