

铜模激冷 $\text{SiC}_p/\text{AZ91}$ 镁合金晶粒细化 及固溶组织演化

殷海咪, 杨 伟, 王 祥, 余 欢

(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, 江西 南昌 330063)

摘 要: 采用 SiC 颗粒添加与铜模喷铸相结合的方法, 提高快冷条件下熔体的异质形核潜力, 制备出亚快速凝固镁合金细晶组织。在此基础上, 对比研究了热处理温度 (320、370 和 400 $^{\circ}\text{C}$) 对晶界离异共晶 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相动态固溶过程的影响。结果表明, 亚快速凝固 $\text{AZ91}+1\%\text{SiC}$ (质量分数) 合金经 320 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 处理后固溶不完全, 仍然保留原始不规则花瓣状组织, 少量基体相中出现细小条纹。370 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 处理后晶界消失速率加快, 同时存在少量晶界残留区域。400 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 处理后可得到单相 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体, 组织为细小多边形等轴晶。添加 2% SiC 后, 激冷合金的晶粒细化效果提高, 高温原子扩散距离缩短, 有利于固溶过程进行。 SiC 的添加及组织的细化使得铜模喷铸镁合金显微硬度值提高 28.75%, 固溶处理后晶界相的消失导致合金硬度值下降。

关键词: 非平衡凝固; 晶粒细化; 固溶处理; 镁合金

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1848-06

镁合金作为最轻的工程金属材料, 具有比强度/比刚度高、阻尼减震性好、电磁屏蔽和导热性强、易切削加工等优点, 在航空航天、汽车交通及电子通讯等领域具有重要的应用价值^[1]。常规铸造条件下镁合金枝晶组织粗大、缩孔/缩松倾向性高、组元偏析严重、耐蚀性及高温蠕变性能差等缺点限制了其作为高性能结构材料的应用^[2,3]。晶粒细化可以提高材料综合力学性能, 同时改善其热加工性。通过在凝固初期原位形成金属间化合物, 或加入热力学稳定的陶瓷颗粒, 促进凝固过程中的异质形核, 可以有效细化组织^[4-7]。然而针对工程应用最广的 AZ 系列镁合金, 主要溶质元素 Al 与常用细化的 Zr 元素反应形成 Al_3Zr 的化合物, 不利于组织细化^[8]。

SiC 颗粒与 Mg 具有相似的晶格结构及良好的相容性, 在 AZ 系列镁合金组织细化中显示了优良特性。人们先后从晶格错配度表征^[9]、晶体取向^[10]、颗粒粒径^[11]、形核模型^[12]、溶质扩散区作用下的形核方式^[13]、细化后的加压补缩行为^[14]等方面进行了大量探讨, 然而上述研究主要集中于常规低速铸造范围。冷却速率作为凝固阶段的关键因素, 直接影响到形核和生长过程, 并最终决定了晶粒尺寸^[15]。随冷速加快, 凝固过冷度提高, 形核驱动力增大, 临界形核半径和形核

激活能下降, 共同促进形核^[16]。此外在高冷速引起的非平衡效应作用下, 原子扩散受到抑制, 晶粒来不及长大凝固就已结束, 有利于细晶的获得^[17,18]。因此, 深入开展快冷条件下 SiC 颗粒对 Mg 合金晶粒细化影响的研究对于细晶组织的制备具有明确的科学应用价值。

铸件性能除与晶粒尺寸相关外, 很大程度上还取决于第二相的形态、含量和分布^[19]。AZ 系镁合金由于凝固后期 Al 元素在枝晶间残余液相中富集, 导致晶界处形成离异共晶 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。该硬脆化合物不仅降低合金塑性变形及耐腐蚀性能, 同时其初熔温度低, 恶化高温蠕变性能^[20-22]。由于快速凝固及高温热挤压已成为先进镁合金制备的有效途径, 加之铸锭塑性变形前一般要进行均匀化预处理, 因此研究快冷镁合金高温条件下 β 相演化规律就成为决定其工程应用不可或缺的重要环节。

本研究采用 SiC 添加与铜模喷铸相结合的方法, 提高快冷条件下的异质形核潜力, 实现亚快速凝固镁合金细晶组织的制备。在此基础上, 采用不同热处理温度 (320、370 和 400 $^{\circ}\text{C}$), 对比分析了晶界处 β 共晶相的动态固溶过程, 为快速凝固镁合金的开发及应用提供参考。

收稿日期: 2017-06-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51461032); 江西省教育厅青年基金 (GJJ14504)

作者简介: 殷海咪, 男, 1991 年生, 硕士生, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453167, E-mail: yinhaimi@163.com

1 实 验

基体材料选用 AZ91 镁合金, 其成分如下 (质量分数, 下同): 8.5%~9.5%Al, 0.45%~0.9%Zn, 0.17%Mn, 0.05%Si, 0.004%Fe, 0.015%Cu, 0.001%Ni, 0.001%杂质, 其余为 Mg。首先采用搅拌摩擦加工的方式将 2 μm 的 SiC 颗粒均匀分散到母合金中, 然后将该中间合金与基体合金混合, 最终成分配比为 AZ91+1%SiC 及 AZ91+2%SiC。

铜模喷铸实验在高真空感应熔炼炉内进行。为避免合金熔炼过程中氧化挥发, 采用机械泵预抽真空至 5 Pa 后向炉内返充 99.999% 的高纯 Ar 气至 0.03 MPa。通过调节感应电源功率将最高熔炼温度控制在 730 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 5 min 确保均匀混合。然后在坩埚上方通入 0.02 MPa 的 Ar 气, 将金属液垂直喷射入阶梯铜模内, 实现镁合金的亚快速凝固。等温固溶实验在高精度坩埚电阻炉内进行, 其控温精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。首先将 $\Phi 8\text{ mm}$ 的铜模喷铸试样切成厚度为 3 mm 的薄片, 然后放入加热炉内。通过功率调节设置不同的固溶温度 (320、370 和 400 $^{\circ}\text{C}$), 保温 2 h 后迅速取出并快淬入水中, 以对比分析相应温度下的高温热处理组织。

试样经切割、镶嵌、打磨、抛光及腐蚀 (腐蚀液为 5% 的柠檬酸) 等标准金相制备程序后, 在 VHX-600E 三维超景深显微镜上进行光学显微组织观察。利用 Image-Pro Plus 6.0 分析软件对平均晶粒尺寸及共晶相含量进行计算。采用 FEI-Nova NanoSEM450 场发射扫描电镜和 Quanta 200 环境扫描电镜进行高倍显微形貌分析, 并利用能谱仪对微区成分进行测定。硬度测试在 DuraScan 维氏显微硬度计上进行, 所加载荷 1.96 N, 作用时间 15 s。待测试样表面经机械抛光并保证上下面平整后进行测试, 每个试样至少测试 5 个结果, 取平均值。

2 结果与分析

2.1 铜模喷铸及不完全固溶光学显微组织

图 1 为亚快速凝固 AZ91+1%SiC、AZ91+2%SiC 合金光学显微组织。相比普通铸态合金, 铜模喷铸时的冷却速率更高, 初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相的生长受到抑制, 传统铸态条件下粗大杂乱交错的枝晶形貌消失, 最终转变为块状花瓣组织。由于 SiC 颗粒可以有效促进镁合金异质形核, 加之高冷速条件下凝固过冷度大, 形核更易发生, 因此晶粒细化效果增强, 其中添加 1%SiC 的喷铸合金平均晶粒尺寸在 10 μm 以内 (图 1a)。随 SiC 含量提高, 有效形核数目增多, 多余的颗粒还会进一步钉扎固/液界面的迁移, 阻碍晶粒长大, 有利于

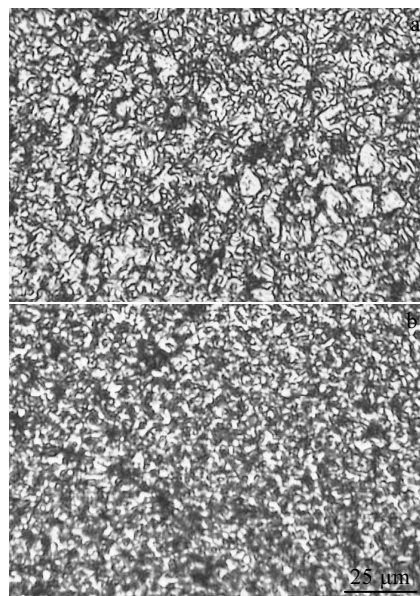


图 1 不同 SiC 含量的亚快速凝固 AZ91 合金光学显微组织

Fig.1 Optical microstructures of AZ91 alloy fabricated by copper-mould casting (RS): (a) RS AZ91+1%SiC and (b) RS AZ91+2%SiC

晶粒尺寸的进一步降低, 因此添加 2%SiC 时所获得的细晶组织更加明显 (图 1b)。

图 2 为铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金经不同温度 (320、370 $^{\circ}\text{C}$) 等温处理后的光学组织 (保温时间均为 2 h)。对比图 1a 可知, 由于高温条件下晶界处低熔点共晶相逐渐溶入初生基体中, 经 320 $^{\circ}\text{C}$ 等温处理后, 晶界面积不断减少, 晶粒组织更加清晰 (图 2a)。进一步分析其高倍显微组织, 还可以观察到原始不规则花瓣状组织的保留, 少量花瓣体中出现细小条纹, 说明此温度下共晶 β 相的溶解还不充分 (图 2b)。当热处理温度提高到 370 $^{\circ}\text{C}$ 时, 晶界消失速率加快, 主要呈现为单相组织, 但局部仍存在少量的晶界残留区域 (图 2c), 从高倍显微组织可观察到大量平直晶界的存在, 晶粒相应转变为多边形等轴晶组织 (图 2d)。

2.2 铜模喷铸及不完全固溶组织能谱分析

图 3 为铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金及其经 320、370 $^{\circ}\text{C}$ 等温处理后的扫描电镜组织及不同区域对应的能谱分析结果。由图 3a 可知, 亚快速凝固组织主要由 3 种相组成, 即黑色区域的 $\alpha\text{-Mg}$ 相 (A 点), 晶界处灰色的离异共晶 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 (B 点) 及亮色的 SiC 颗粒 (C 点)。随凝固过程的进行, 多余的 SiC 颗粒在残余液相中富集, 最终分布在晶界区域。320 $^{\circ}\text{C}$ 等温处理后, β 相形貌从连续网状向离散状发生转变, 同时体积分数下降 (图 3b)。能谱分析结果表明, 此时

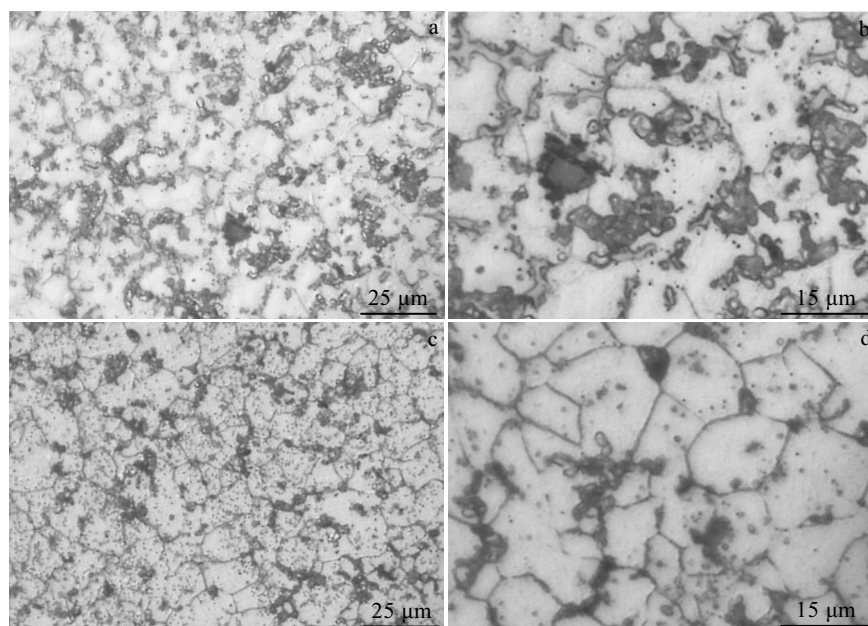


图 2 不同热处理温度下 AZ91+1%SiC 铜模喷铸合金的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures of spray casted AZ91+1%SiC alloy after annealing at 320 °C (a, b) and 370 °C (c, d) for 2 h

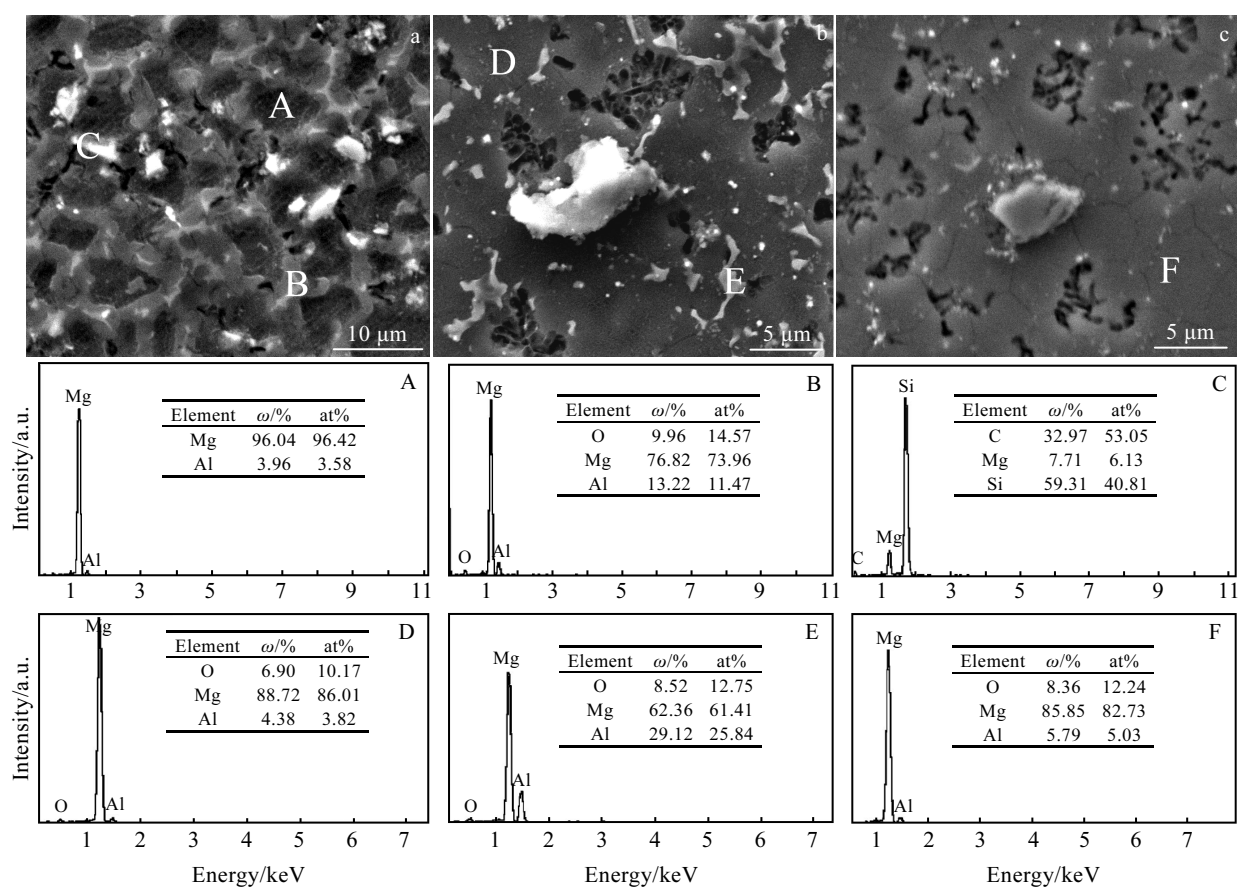


图 3 不同制备条件下 AZ91+1%SiC 合金扫描电镜照片及能谱分析结果

Fig.3 SEM images and EDS results of AZ91+1%SiC alloy fabricated by different methods: (a) spray casting, (b) spray casting and annealing at 320 °C for 2 h, and (c) spray casting and annealing at 370 °C for 2 h

残留晶界处 Al 元素含量为 29.12% (E 点), 比原始喷铸态的 13.22% (B 点) 显著提高。这是由于晶界与基体间存在浓度差, 高温条件下 Al 原子向基体中固相扩散, 晶界相消失。相同条件下含 Al 更高的晶界区域需要更长的固溶时间, 因此 2 h 内固溶不彻底。此外, 晶界相的消失还导致基体中 Al 含量的增加, 由喷铸态的 3.96% (A 点) 增加到 4.38% (D 点)。当温度提高到 370 °C 时, 该含量进一步增加到 5.79% (F 点), 同时存在极少量的灰色晶界区域 (图 3c)。

2.3 铜模喷铸合金 400 °C 时的完全固溶组织

图 4 为铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金 400 °C 等温处理后的显微组织。对比分析可知, 此时的晶界相几乎完全消失, 得到近乎单相的 α -Mg 固溶体, 同时表现为细小多边形等轴晶组织, 尺寸分布更加均匀 (图 4a)。根据 AZ91 合金的差热分析曲线, 离异共晶 β 相的实际溶解温度为 429 °C^[15]。因此当热处理温度略低于该值时, 保温 2 h 后可获得完全固溶组织。此外细晶组织具有较高的晶界能, 热力学上处于亚稳状态。以往研究表明, 细晶合金在高温下具有晶粒长大趋势^[23]。由 Zener 钉扎理论, 晶粒长大时的钉扎力 P_Z 可表示为^[24]:

$$P_Z = \frac{3f_v\sigma}{4r} \quad (1)$$

其中 r 和 f_v 分别为第二相颗粒的尺寸及体积分数, σ 为晶界能。本研究由于 SiC 颗粒的加入, 有效抑制高温晶界迁移, 从而有利于提高细晶组织的热稳定性。这一推断可进一步由晶界处所存在的 SiC 颗粒来验证 (图 4b)。此外由于晶界相的完全固溶, 基体中所含的 Al 元素含量最高, 达到 6.73%。

2.4 SiC 含量对铜模喷铸 AZ91 合金固溶过程的影响

本实验进一步研究了 SiC 含量对细晶镁合金固溶组织的影响。图 5 为亚快速凝固 AZ91+2%SiC 合金经 320 °C/2 h 等温处理后的显微组织。对比图 2a 可知, 相同温度条件下, 2%SiC 添加后的合金固溶组织中原始花瓣状形貌基本消失, 并呈现为多边形等轴晶形貌 (图 5a)。出现这一现象的原因是由于较多含量的 SiC 颗粒加入后, 镁合金的晶粒细化效果更加明显 (图 1), 平均晶粒尺寸的降低有效缩短了高温原子的扩散距离。因此在 320 °C 固溶温度下, 共晶相的消失速率加快, 同时晶界表现得更加平直 (图 5b)。

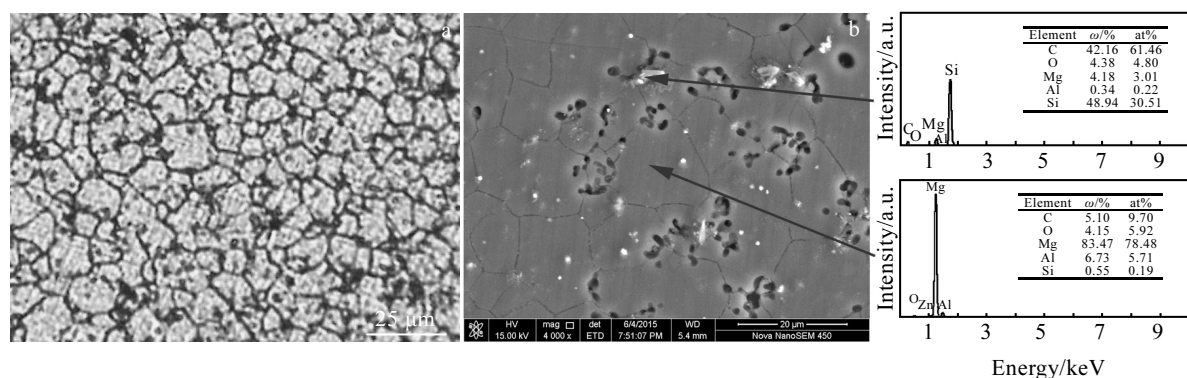


图 4 铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金 400 °C/2 h 等温处理后显微组织

Fig.4 Microstructures of spray casted AZ91+1%SiC alloy after annealing at 400 °C for 2 h: (a) OM image and (b) SEM image +EDS results

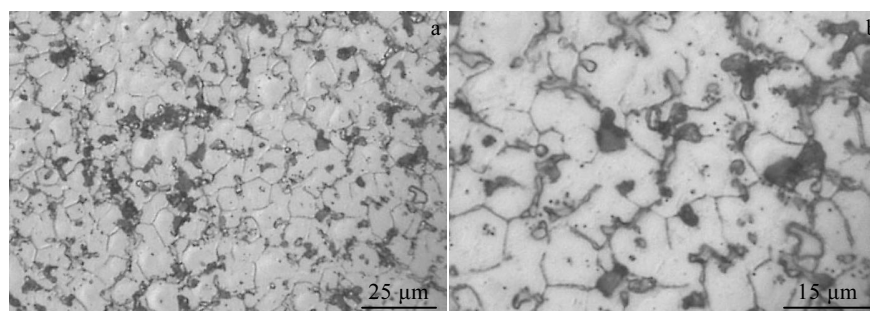


图 5 铜模喷铸 AZ91+2%SiC 合金经 320 °C/2 h 等温处理的显微组织

Fig.5 Optical microstructures of spray casted AZ91+2%SiC alloy after annealing at 320 °C for 2 h: (a) lower magnification and (b) higher magnification

2.5 固溶处理后铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金的显微硬度

图 6 为铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金的显微硬度及共晶 β 相体积分随固溶温度的变化曲线。其中原始喷铸态的合金 HV 硬度高达 1030 MPa, 这比未添加 SiC 颗粒的铜模喷铸 AZ91 合金的硬度值 800 MPa 提高了 28.75%^[20]。这是由于 SiC 颗粒的硬度值是 27 000 MPa, 比镁基体高很多^[11], 加之 SiC 的加入增强了快冷条件下的晶粒细化程度, 因此能够显著提高材料硬度。随固溶温度提高, 共晶 β 相含量持续下降。合金显微硬度值不断下降, 说明与固溶强化作用相比, 脆性共晶相的消失对材料的硬度影响更大。

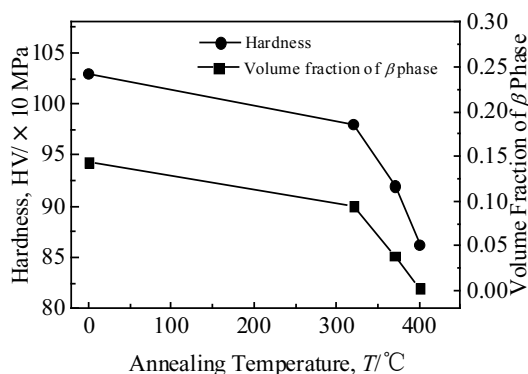


图 6 不同固溶温度下铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金的显微硬度及共晶 β 相体积分

Fig.6 Microhardness and volume fraction of eutectic β phase for spray casted AZ91+1%SiC alloy after annealing at different temperatures

3 结 论

1) 通过添加 SiC 微米颗粒与提高冷速相结合, 可以有效促进亚快速凝固过程中的异质形核, 有利于镁合金细晶组织的形成。

2) 随固溶温度升高, 铜模喷铸 AZ91+1%SiC 合金保温 2 h 后晶界共晶相含量不断下降, 同时基体中溶质 Al 含量提高, 其中 320、370 °C 时为不完全固溶, 400 °C 时为完全固溶。

3) 铜模喷铸 AZ91+2%SiC 合金由于细化效果更佳, 缩短了高温时原子扩散距离。320 °C 固溶温度下, 共晶相的消失速率更快, 晶界更加平直。

4) SiC 颗粒的添加及晶粒组织的细化提高了铜模喷铸镁合金的显微硬度, 比未添加 SiC 的 AZ91 合金提高 28.75%。由于固溶处理后晶界相的消失, 亚快速凝固合金的硬度下降。

参考文献 References

- [1] Zhang Jianxin(张建新), Gao Aihua(高爱华), Guo Xuefeng(郭学锋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 459
- [2] Li Zheng(李 正), Wu Shengchuan(吴圣川), Xu Daorong(徐道荣) et al. *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2011, 6(4): 209
- [3] Yu Kun(余 琨), Li Wenxian(黎文献), Wang Richu(王日初) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(7): 1025
- [4] Men H, Jiang B, Fan Z. *Acta Mater*[J], 2010, 58: 6526
- [5] Yu H, Chen S N, Yang W et al. *J Alloy Compd*[J], 2014, 589: 479
- [6] Yang Mingbo(杨明波), Cheng Renju(程仁菊), Pan Fusheng(潘复生) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 413
- [7] Liu Z M, Rakita M, Han Q et al. *Metall Mater Trans A*[J], 2012, 43: 2116
- [8] Chen L Y, Xu J Q, Choi H et al. *Nature*[J], 2015, 528: 539
- [9] Cai Y, Tan M J, Shen G J et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 282: 232
- [10] Luo A. *Can. Metall*[J], 1996, 35: 37
- [11] Liu Shiying(刘世英), Li Wenzhen(李文珍), Jia Xiuying(贾秀颖) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 134
- [12] Lelito J, Zak P L, Shirzadi A A et al. *Acta Mater*[J], 2012, 60: 2950
- [13] Shu D, Sun B D, Mi J et al. *Acta Mater*[J], 2011, 59: 2135
- [14] Chen S N, Yang W, Yu H et al. *J Alloy Compd*[J], 2014, 611: 1
- [15] Yang Wei(杨 伟), Chen Shouhui(陈寿辉), Zhang Shouyin(张守银) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(3): 593
- [16] Zhang Yanlong(张燕龙), Yang Wei(杨 伟), Zhou Zhenzhen(周珍珍) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2801
- [17] Yang C L, Lü H B, Chen G Y et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(1): 18
- [18] Zhang Y J, Huang Y J, Yang L et al. *J Alloy Compd*[J], 2013, 570: 70
- [19] Liang Jianneng(梁健能), Lin Cui(林 翠). *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2009, 4(1): 1
- [20] Zhou Z Z, Yang W, Chen S N et al. *Physica B*[J], 2014, 443: 35
- [21] Jin Weinan(金伟男), Zhang Guifeng(张贵锋), Zeng Xiang(曾 祥) et al. *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)

- 预防)[J], 2013, 8(1): 25 (杨根仓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1746
- [22] Wang Changyi(王长义). *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2015, 10(2): 87 [24] Nes E, Ryum N, Hunderi O. *Acta Metall*[J], 1985, 33: 11
- [23] Li Junjie(李俊杰), Wang Jincheng(王锦程), Yang Gencang

Grain Refinement of Copper-mould Quenched SiC_p/AZ91 Magnesium Alloy and Microstructure Evolution During Isothermal Solid Solution Treatment

Yin Haimi, Yang Wei, Wang Xiang, Yu Huan

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

Abstract: The combination of the addition of SiC particles and the copper-mould spray casting enhances the heterogeneous nucleation ability of AZ91 magnesium alloy under rapid cooling conditions, and the fine grain structure of the sub-rapidly solidified magnesium alloy was prepared. The effects of annealing temperature (320, 370 and 400 °C) on the dynamic solid solution process of divorced eutectic phase β -Mg₁₇Al₁₂ were investigated. The results show that the spray cast AZ91+1wt%SiC has an incomplete solid solution after annealing at 320 °C for 2 h, which is accompanied by the preservation of initial irregular petal-like morphology and the formation of tiny fringes. After annealing at 370 °C for 2 h, the disappearing rate of β phase is accelerated, except for a few residual grain boundary regions. As the temperature further rises to 400 °C, a single solid solution of α -Mg phase forms and its morphology changes to fine polygonal grains. Grain refinement is more obvious after 2wt% SiC addition, which promotes the process of solid solution due to the shortened atomic diffusion distance. The hardness of copper-mould spray cast magnesium alloy increases by 28.75% due to the addition of SiC and grain refinement, whereas its trend of decrease after the solid solution treatment occurs because of the reduction of the eutectic phase at grain boundary.

Key words: non-equilibrium solidification; grain refinement; solid solution; magnesium alloy

Corresponding author: Yang Wei, Ph. D., National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453167, E-mail: nchkyw@163.com