

Zn 对 Mg-6Al 合金凝固的溶质偏析及组织的影响

Effect of Zn to Solute Segregation and Structure
During Solidification of Mg-6Al Alloy

吴 裕^{1,2}, 潘复生^{1,2}, 蒋 斌^{1,2}, 肖 璐^{1,2}

(1 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044;

2 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

WU Yu^{1,2}, PAN Fu-sheng^{1,2}, JIANG Bin^{1,2}, XIAO Lu^{1,2}

(1 National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

摘要: 采用液态淬火方法得到了 Mg-6Al 和 Mg-6Al-0.5Zn 合金固液共存界面试样, 表征了溶质 Al 在这两种合金中的凝固偏析特征, 研究了 Zn 对 Mg-6Al 合金凝固溶质偏析和凝固组织的影响。结果表明: Al 元素在 Mg-6Al 合金中的近平衡分配系数是 0.33, 偏析比为 2.17, 最大偏析率为 0.43。Zn 的加入使 Mg-6Al 合金中溶质 Al 的近平衡分配系数、偏析比和偏析率都变大, 导致 α -Mg 的形态从胞状枝晶演变为等轴枝晶, 合金的凝固组织得到一定程度的细化。

关键词: 镁合金; 偏析; 分配系数; 淬火; 枝晶

中图分类号: TG146.2+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)04-0071-04

Abstract: The solid-liquid interfaces of Mg-6Al and Mg-6Al-0.5Zn alloys were obtained by rapid quenching, the solute segregation characteristic of Al in the two alloys was analyzed. The results showed that the near equilibrium distribution coefficient, the segregation rate and the most segregation ratio for Al in Mg-6Al alloys were 0.33, 2.17 and 0.43, respectively. However, when Zn was added into Mg-6Al alloys, the near equilibrium distribution coefficient, the segregation rate and the most segregation ratio for Al in Mg-6Al alloys increased. The morphology of primary α -Mg phase changed from celliform dendrite to equiaxed dendrite, and the solidification structure was refined in a way.

Key words: magnesium alloy; segregation; distribution coefficient; quench; dendrite

镁及镁合金是最轻的金属结构材料, 具有比强度高, 阻尼性能和电磁屏蔽性能优良等特点, 越来越受到工业界和学术界的关注。当前, 铸造镁合金在镁合金材料中占有很大的比例, 已在航空航天、汽车和电子等行业中得到广泛应用^[1,2]。但目前的铸造镁合金在凝固过程中易形成溶质偏析、晶粒粗大等凝固缺陷。镁合金铸件的性能优劣很大程度上取决于在凝固过程中所形成的微观组织^[3]。凝固过程的三个核心问题是相形成规律、凝固组织形态和溶质分配规律。其中溶质分配规律是凝固过程中的重要伴随现象, 直接决定着凝固组织中的成分均匀性, 对溶质的偏析、相的析出和组织形成具有重要的影响^[3]。因此, 本工作以典型 Mg-6Al 合金为研究对象, 研究凝固过程中合金元素对溶质分配的影响, 以及 Zn 对 Mg-Al 系合金中溶质的偏析规律及凝固组织的影响。

1 实验

实验材料为纯镁、纯铝和纯锌, 纯度均为 99.9% (质量分数, 下同), 按 Mg-6Al 和 Mg-6Al-0.5Zn 进行合金配料。将实验材料按配比装入 V 型薄壁低碳钢坩埚内, 采用镁合金专用电阻坩埚熔炼炉熔炼, CO₂ 和 SF₆ 混合气体进行保护。待合金完全熔化后, 在 720℃ 保温 30min。然后, 将合金熔体在炉内缓慢冷却到 620℃, 此时合金为固相和液相的混合物。将合金熔体随坩埚快速放入盐水中进行淬火, 以保留固液界面^[4,5]。

将淬火所得试样沿横向剖开, 得到金相和扫描电镜观察样品。经粗磨和抛光后, 用 5mL 硝酸+95mL 酒精配制的溶液腐蚀。通过 OLYMPUS 光学显微镜和 TESCAN 扫描电镜进行组织观察; 采用扫描电镜自带的能谱仪(EDS)进行微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 溶质的偏析

溶质的微观偏析是合金凝固组织中的主要存在现象,通常用偏析比 q 和偏析率 η 来描述凝固过程中溶质的分配情况。偏析比是溶质 Al 溶于固相最大值与最小值的比值,偏析率是溶质 Al 溶于固相中的最大值或最小值与合金成分的偏离程度,其计算方法如下^[6]:

$$q = \frac{w_{\max}}{w_{\min}} \tag{1}$$

式中: w_{\max} 和 w_{\min} 分别是凝固组织中的溶质质量分数的最大值和最小值。

$$\eta = \frac{w - w_0}{w_0} \tag{2}$$

式中: w 是特定位置的最大或最小的溶质质量分数; w_0 是合金中原始溶质质量分数。

表 1 为两种合金中溶质 Al 在固相和液相的含量。从表 1 可知, Al 在 Mg-6Al 合金固液两相中的平均含量(\bar{w}_S, \bar{w}_L)均高于在 Mg-6Al+0.5Zn 合金中的平均含量,同时, Al 溶于 Mg-6Al 合金固相心部的平均含量(\bar{w}_S^C)也比在 Mg-6Al+0.5Zn 合金中平均含量高;但在固相边部的平均含量(\bar{w}_S^S)基本相等。通过公式(1)和(2)及表 1 的数据计算得到, Al 在 Mg-6Al 合金的偏析比为 2.17,最大偏析率为 0.43,二者都小于在 Mg-6Al+0.5Zn 合金的值。这说明 Zn 的加入影响了凝固

过程中 Al 在固相中的溶解度,使 Al 在固相中的溶解量偏离 Al 在合金中的原始含量的程度加剧;然而,只有少量的 Al 在固液界面前沿富集,大量的 Al 在枝晶间沉积,形成 $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ 相。这可能是因为 Zn 与 Al 的原子半径更为接近(Mg 为 15.99nm, Al 为 14.32nm, Zn 为 13.33nm),在凝固过程的固相中 Zn 原子更容易取代 Al 原子^[7];又由 Mg-Al-Zn 三元相图可以看出^[8], Zn 降低了 Al 在 Mg 中的溶解度,增加了 $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ 相的量^[9]。

表 1 两种合金中溶质 Al 在固相和液相的含量(质量分数/%)

Table 1 Composition of Al in solid and liquid phase of two alloys (mass fraction/%)

Alloy	\bar{w}_S	\bar{w}_L	\bar{w}_S^C	\bar{w}_S^S	w_{\max}	w_{\min}
Mg-6Al	6.08	24.17	5.34	6.55	6.78	3.12
Mg-6Al+0.5Zn	4.12	11.59	2.45	6.65	7.04	1.54

2.2 溶质的分配

图 1 为两种合金的 EDS 分析图和溶质分布曲线。图 1(a) 为 Mg-6Al 合金的扫描图片, Mg 和 Al 元素分别沿如图所示的白线分布,图 1(b) 为 Mg-6Al 合金中 Al 元素在固液界面两侧的成分分布曲线,从曲线可知, Al 溶于固相内的成分分布变化不大,从凝固界面到凝固中心,离界面越远 Al 的含量越低;但在液相内的分布变化较大,在离凝固界面约 20 μm 范围内,溶质

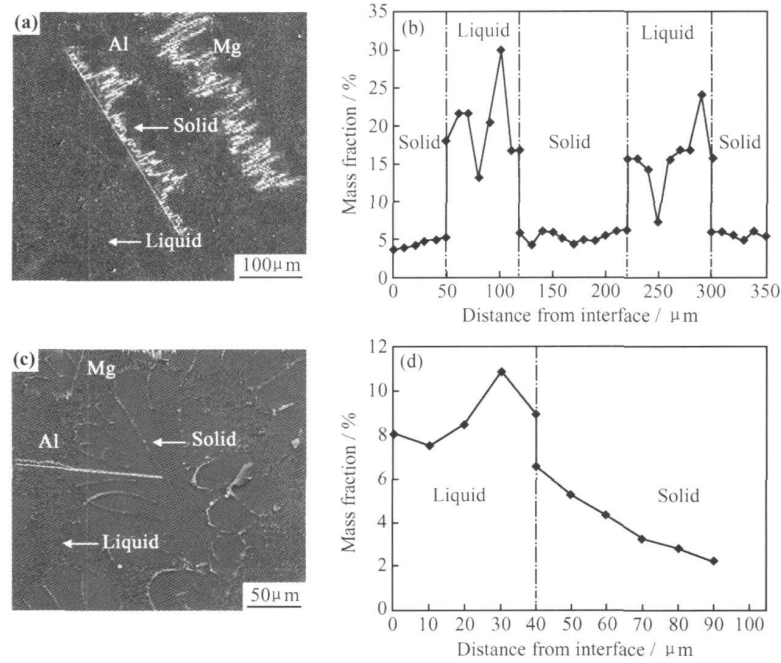


图 1 两种合金的 EDS 分析图和溶质分布曲线 (a), (b) Mg-6Al; (c), (d) Mg-6Al+0.5Zn

Fig. 1 EDS analysis map and solute redistribution curves of two alloys
(a), (b) Mg-6Al; (c), (d) Mg-6Al+0.5Zn

大量富集, 最大值约为 Al 在 Mg-6Al 合金中原始含量的 5.5 倍; 远离富集层的溶质含量急剧减少, 但比已凝固相中溶质含量高。图 1(c) 为 Mg-6Al-0.5Zn 合金的扫描图片, Mg, Al 和 Zn 元素分别沿如图所示的白色曲线分布, 因为 Zn 元素含量极少, 扫描的曲线紧靠在扫描直线上, 故而没有表示在图片上; 图 1(d) 为 Mg-6Al-0.5Zn 合金中 Al 元素在固液界面两侧的成分分布曲线, 从曲线可知, Al 溶于固相内的成分沿指数型曲线分布, 离界面越远 Al 的含量越低, 最大相差 65.2%, 在离凝固界面约 20 μm 范围内, 溶质少量富集, 最大值是 Al 在 Mg-6Al-0.5Zn 合金中原始含量的 1.4 倍, 远离富集层溶质的含量略为减少, 但仍然比已凝固相的溶质含量高。根据以上对溶质 Al 在两种合金中的溶质分配规律的研究, 其溶质分配特征基本上与经典溶质分配理论的近平衡溶质分配特征相似。

近平衡凝固是指溶质在固相和液相中的扩散不充分, 但在凝固界面上的溶质分配达到局部平衡的凝固过程。可用有效溶质分配系数 k_e 表示近平衡凝固过程的溶质分配特征, 其计算方法如下式^[6]:

$$k_e = \frac{w_s^*}{w_L} \quad (3)$$

式中: w_s^* 是固液界面上固相的溶质浓度; w_L 是固液界面层液相的溶质浓度。通过图 1 和公式(3) 计算得到 Mg-6Al 和 Mg-6Al-0.5Zn 的近平衡分配系数分别为 0.33 和 0.62。

另外, 通过 Thermo-Calc 及其数据库计算得到 Mg-6Al 合金平衡凝固溶质分配系数为 0.37, 该值大

于 Mg-6Al 合金近平衡凝固溶质分配系数, 其偏离度约为 10%; 这说明近平衡凝固过程中, 溶质没有足够的时间在已凝固固相内和凝固界面处向液相内扩散, 随着温度的降低, 溶质偏聚在枝晶间, 溶质浓度梯度变大, 形成偏析的凝固组织。当加入一定量的 Zn 后, 即使是非平衡凝固, 溶质分配系数却大于没有加 Zn 的平衡凝固分配系数, 使溶质 Al 在固液界面的富集程度减弱, 溶质能扩散到离固液界面的远端液相内; 结合图 1(b) 和 1(d) 中溶质 Al 在固液界面两侧约为 20 μm 范围内的溶质浓度分布高低比较, 说明 Zn 对 Al 在液相中的扩散有一定的促进能力^[10, 11]。

2.3 溶质分配对凝固组织的影响

图 2 为两种合金的淬火形貌和铸态组织, 图 2(a) 为 Mg-6Al 合金在 720 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30min 后, 随炉冷却到固液共存时淬火得到的金相组织。从图 2(a) 中可以看到, 白色是 αMg 以胞状枝晶形状均匀地分布在液相中^[12], 胞状枝晶的枝晶臂比较粗大。图 2(b) 是 Mg-6Al 合金的铸造金相组织, 其平均晶粒度约为 350 μm 。图 2(c) 是 Mg-6Al-0.5Zn 合金凝固过程中淬火得到的金相组织, 白色是 αMg 以等轴枝晶形状均匀地分布在液相中, 其枝晶细小。图 2(d) 是 Mg-6Al-0.5Zn 合金的铸造金相组织, 其平均晶粒度约为 250 μm 。在高温凝固阶段, 合金液相中开始有形核点出现, 生长成为初晶 αMg , 此时, 有低于 Al 在合金中的原始含量的溶质 Al 溶于 αMg 中, 大量的溶质 Al 比较均匀地分布在剩余液相内; 随着温度的降低, 初晶 αMg 继续长大, 有略低于 Al 在合金中的原始含量的 Al 原子溶于

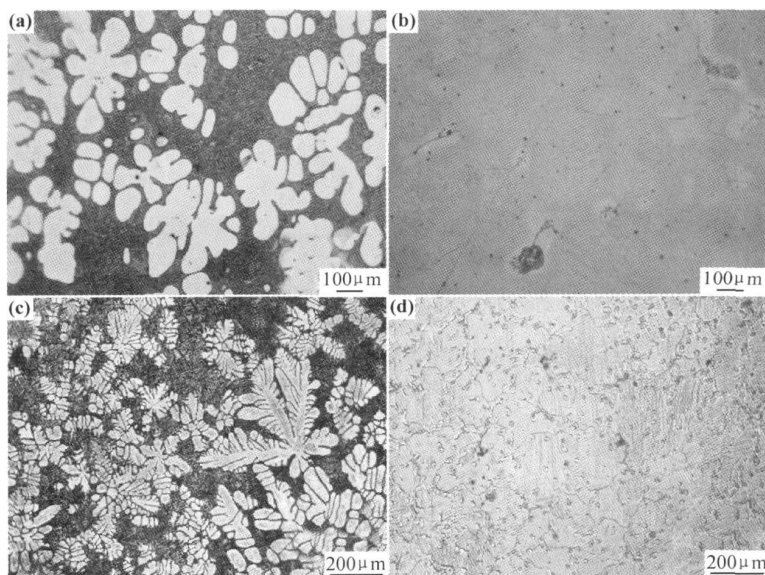


图 2 两种合金的淬火形貌和铸态组织 (a), (b) Mg-6Al; (c), (d) Mg-6Al-0.5Zn

Fig. 2 Quenching and casting morphologies of two alloy (a), (b) Mg-6Al; (c), (d) Mg-6Al-0.5Zn

α -Mg 中, 剩余的 Al 原子通过扩散在枝晶间和枝晶生长前沿界面层富集; 伴随着温度的继续降低, 尤其是凝固形成铸态组织的中后期, 大量的 Al 元素在晶界聚集, 溶质间的相互作用也随着凝固的进行而显著增加, 最后在晶界形成第二相化合物。由表 1 可知, Zn 的加入增大了溶质 Al 在晶间的偏析, 使溶质 Al 更多地聚集在枝晶间和枝晶生长前沿界面层, 形成成分过冷区域, 影响界面前沿的生长形貌, 抑制枝晶的持续长大, 促进固液界面层远端新核的形成, 导致 α -Mg 从胞状枝晶演变为等轴枝晶的生长形态, 铸态组织的晶粒变细; 另外, 因为 Zn 在镁合金中的生长抑制因子大于 Al 在镁合金中的生长抑制因子, 在凝固过程中阻碍了晶粒的生长; 合金凝固后的铸态组织得到一定程度的细化^[13-15]。

3 结论

(1) Al 元素在 Mg-6Al 合金中的近平衡分配系数是 0.33, 偏析比为 2.17, 最大偏析率为 0.43, Zn 的加入使 Mg-6Al 合金中溶质 Al 的分配系数、偏析比和最大偏析率都增大, 导致 α -Mg 从胞状枝晶演变为等轴枝晶, 合金的凝固组织得到一定程度的细化。

(2) Zn 的加入降低了 Al 在固相中的溶解度, 使 Al 在固相中的溶解量偏离合金中原始溶质含量的程度加剧, 大量的 Al 在枝晶间聚集。

(3) 实验测定溶质 Al 在 Mg-6Al 合金中的近平衡分配系数为 0.33, 与用 Thermocalc 软件理论计算的分配系数值相接近; 且实验所得溶质 Al 在 Mg-6Al 和 Mg-6Al+0.5Zn 合金的分配特征与经典溶质分配理论的近平衡溶质分配特征相似。

参考文献

- [1] 陈振华, 夏伟军, 严红革, 等. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 2-14.
 - [2] 潘复生, 韩恩厚. 高性能变形镁合金及加工技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 2-4.
 - [3] 潘辉, 刘晓烈, 孙立喜, 等. 镁及镁合金晶粒细化的研究现状[J]. 金属材料与冶金工程, 2009, 37(1): 8-12.
 - [4] 刘广, 张振忠, 陈霖, 等. 快速凝固 Mg₂Zn₂Y₂Zr 合金条带的组织和性能研究[J]. 材料工程, 2009, (9): 38-46.
 - [5] 傅恒志, 郭景杰, 刘林, 等. 先进材料定向凝固[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 215-217.
 - [6] JIE Wan-qi. Solute redistribution and segregation in solidification processes[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2001, 2(1): 29-35.
 - [7] CELOTTI S, BASTOW T J. Study of precipitation in aged binary Mg-Al and ternary Mg-Al-Zn alloys using ²⁷Al NMR spectroscopy[J]. Acta Materialia, 2001, 49(1): 41-51.
 - [8] ZHANG Z, COUNTURE A. Investigation of the properties of Mg-Zn-Al alloys[J]. Scripta Materialia, 1998, 39(1): 45-53.
 - [9] 王业双, 王渠东, 马春江, 等. Zn 和 Re 对 Mg-9Al 合金热裂倾向性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 40-45.
 - [10] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇, 等. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998. 151-168.
 - [11] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 61-68.
 - [12] 高德明. Mg-Al 合金铸态组织细化技术基础研究[D]. 上海: 上海大学, 2009.
 - [13] LEE Y C, DAHLE A K, STJOHN D H, et al. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1999, 31(11): 2895-2906.
 - [14] 大野笃美. 金属凝固学[M]. 朱宪华, 译. 北京: 机械工业出版社, 1977. 86-94.
 - [15] 张瑞杰. 多元多相合金的热力学描述及其在凝固过程中的应用[D]. 西安: 西北工业大学, 2004.
- 基金项目: 国家杰出青年资助项目(50725413); 国家 863 项目资助(2009AA03Z507); 重庆市科委资助项目(2010CSTG-HDLS, 2010CSTG-BJLKR, CSTC2010AA4048)
- 收稿日期: 2010-10-13; 修订日期: 2011-01-27
- 作者简介: 吴裕(1984-), 男, 硕士研究生, 主要从事轻合金材料及加工技术研究, 联系地址: 重庆大学材料科学与工程学院(400045), E-mail: abrahamwy@126.com
-
- (上接第 62 页)
- [11] BRASSARD D, FOURMAUX S, JEAN-JACQUES M, et al. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(5): 051910.
 - [12] ROZEN J, LOPEZ R, HAGLUND R F, et al. Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxides films[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(8): 081902.
 - [13] 梁继然, 胡明, 王晓东, 等. 纳米二氧化钒薄膜的制备及红外光学性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(8): 1523-1529.
- 基金项目: 国家高技术研究发展计划(863) 资助项目(2008AA031401); 高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类) 资助项目(20100032120029); 集成光电子学国家重点实验室课题资助项目(2010KFB001)
- 收稿日期: 2010-09-01; 修订日期: 2011-01-30
- 作者简介: 梁继然(1978-), 男, 博士, 讲师, 从事微纳米电子、光电子材料与器件方面研究, 联系地址: 天津市南开区卫津路 92 号天津大学电子信息工程学院(300072), E-mail: liang_jiran@tju.edu.cn