

Cu 对高压凝固 Mg-9Al-1Zn 合金显微组织及力学性能的影响

徐畅^{1, 2}, 黄铎², 林小婷^{1, 2, 3}, 郭士琦², 何永鹏²

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北秦皇岛 066004;

3. 东北大学秦皇岛分校秦皇岛市先进金属材料及成型技术重点实验室, 河北秦皇岛 066004)

摘要: 研究了常压及2 GPa级高压作用下, Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金微观组织和力学性能。结果表明: 常压下, Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金铸态组织由等轴晶 α -Mg、连成网状分布在枝晶间“骨骼状”的 β -Mg₁₇Al₁₂共晶相和枝晶间富铝而形成的白色层片状中间相 β -Mg₁₇Al₁₂以及少量的Al₆CuMg₄相组成, 平均晶粒尺寸为192 μ m。在2 GPa高压凝固后, 微观组织由等轴晶 α -Mg、呈颗粒状或长岛状断续分布在枝晶间的 β -Mg₁₇Al₁₂共晶相以及少量的Al₆CuMg₄相组成, 平均晶粒尺寸仅为23 μ m, Al在基体中的固溶量高达5.81%; 该合金的室温压断最大抗力为475 MPa, 断面膨胀率为31%, 比常压下的铸造合金分别提高53%和38%。其凝固组织细化、颗粒状或岛状共晶相 β -Mg₁₇Al₁₂的弥散强化以及Al在基体中的固溶强化是其强度提升的主要机制, 而组织细化和晶间第二相形态的改变是其塑性提升的主要原因。

关键词: 高压凝固; Mg-9Al-1Zn-1Cu合金; 凝固组织; 共晶相

作者简介:

徐畅(1994-), 男, 硕士生, 研究方向为高压凝固镁合金显微组织及力学性能。E-mail: 1781688546@qq.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)

08-0860-07

基金项目:

国家自然科学基金(51675092; 51775099); 河北省自然科学基金(E2018501033)。

收稿日期:

2019-05-05 收到初稿,

2019-06-18 收到修订稿。

镁合金作为实际应用中最轻的金属结构材料, 因其优异的导热性、导电性、电磁屏蔽性能, 比刚度和比强度高以及方便回收等优点而广受欢迎, 并在汽车制造、航空航天、医疗器械等行业具有广阔的发展前景。因此, 对镁合金组织结构、加工制备以及力学性能等方面的研究成为研究热点之一^[1-5]。Mg-9Al-1Zn合金(AZ91D)是Mg-Al系的代表合金。但无论是砂型铸造、金属型铸造还是凝固更快的压铸, 其铸态组织都较粗大, 且主要强化相 β -Mg₁₇Al₁₂多呈“骨骼状”连成网状分布在 α -Mg枝晶间, 不但 β -Mg₁₇Al₁₂相的强化作用不能够充分发挥, 还会降低铸造AZ91D合金的力学性能^[6]。因此, 进一步提高AZ91D合金力学性能, 扩大其应用范围, 细化AZ91D凝固组织, 改善 β -Mg₁₇Al₁₂相的形态与分布就显得十分重要。

控制凝固过程是细化铸造镁合金组织的关键手段。目前国内外在凝固过程中针对铸造AZ91D合金所采取的主要细化措施有熔体过热法、溶剂处理法、合金元素添加法和熔体搅拌法等^[7-9]。但细化效果有限, 平均晶粒尺寸很难达到百微米以下, 而且 β -Mg₁₇Al₁₂相的分布与形态并未得到本质上的改善。高压凝固作为特殊条件下金属凝固的研究领域之一, 已成为近年来研究的热点。压力与温度和化学成分均为重要的热力学变量, 对金属或合金的凝固过程也有着重要的影响, 尤其是压力达到GPa级时, 将极大地改变金属或合金凝固过程的热力学和动力学。依据现有的高压凝固理论, 压力总是使形核激活能降低, 增加形核率, 使原子扩散激活能增大, 抑制原子扩散, 由此增大晶体生长的激活能, 降低晶体生长速率^[10]。Zhao等^[11]研究了高压对Mg-30Al合金凝固组织和耐蚀性能影响, 结果显示, 高压凝固能够细化镁合金组织, 提高合金耐蚀性能。Ma等^[12]研究了3 GPa下Al-20Si合金凝固组织及性能, 发现Si在 α -Al相中的固溶度高达6.93 wt.%, α -Al相和共晶Si相得到细化; 室温下Al-20Si合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率由常压凝固条件下的(199 ± 2.2) MPa、(151 ± 1.5) MPa和(0.58 ± 0.02)%增加至3 GPa下的(365 ± 4.2) MPa、

(237 ± 2.9) MPa和 (2.98 ± 0.07) %。Lin^[13-14]等研究了高压对Mg-Zn-Y合金凝固组织影响,在4~6 GPa高压作用下凝固的合金晶粒尺寸可达百微米以下,抗压强度由264 MPa提高到400 MPa以上。Zhou等^[15-16]研究了高压对Mg-6Zn-1Y合金凝固组织和力学性能影响,在GPa高压下促进了第二相形态由常压下的层片状向颗粒状转变,维氏硬度由HV69提升到6 GPa凝固下的HV97。

Cu作为镁合金细化剂已得到越来越多的重视。ZHU^[17]和ZHANG^[18]研究表明,Cu加大溶质偏析现象以增加枝晶生长的液-固界面前沿的成分过冷度,熔点相对较高的含Cu第二相在凝固过程中可作为异质晶核核心增加晶核数目,细化晶粒。故本试验以Mg-9Al-1Zn合金作为研究对象,并在其中添加0.5%Cu,研究常压及GPa级高压作用下,Cu对Mg-9Al-1Zn合金凝固组织以及力学性能的影响,为高性能镁合金的研究开发寻求新的突破。

1 试验方法

熔炼试验所用Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的主要原材料为商用Mg-9Al-1Zn合金铸锭(Al 9.163%, Zn 0.838%, 余量为Mg(质量分数,下同))及H70(Cu 70%, Zn 30%)。采用2RRL-M8型真空电阻熔炼炉熔炼,熔化温度为740 °C,将已熔化的合金溶液浇注到预热金属铸型中,制备出试验用合金试棒。利用ICAP6300等离子体光谱(IPP)分析试验合金的最终成分为Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金:Al 8.91%, Zn 0.96%, Cu 0.43%, Mg余量。将试验用合金试棒经充分均匀化退火后,线切割成直径6 mm,长8 mm的圆柱形高压凝固用试样。采用CS-1V型高压六面顶压力机进行高压凝固试验。凝固压力设定为2 GPa。

熔体过热度是高压凝固技术重要工艺参量之一。为确定试验合金在2 GPa高压作用下的液相线温度,在2 GPa下对试验合金进行加热(保温15 min),保压下快冷至室温,根据高压凝固组织的变化,即将晶界开始熔化时所对应的温度视为固相线温度,然后以20 °C温度间隔进行升温,直至整个试样完全熔化,将此温度作为2 GPa高压作用下加热时试验合金的液相线温度。实测结果显示,2 GPa高压作用下熔化时,Mg-9Al-1Zn合金和Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的液相线温度分别为(760 ± 10) °C和(770 ± 10) °C。依据试验合金在2 GPa高压下熔化时的液相线温度,将其加热(熔化)温度设定为液相线温度+30 °C,即过热度为30 °C。将高压试验所需样品放置在两端用氮化硼垫片密封的全封闭的氮化硼坩埚中,并将该坩埚装入石墨套管中,用与其外径相同的石墨垫片和导电线圈封住

上下两端,最后将该组合体安置在立方叶腊石块的圆孔处,锤头对准后开始试验操作^[19]。首先将压力升高到预设压力,同时启动测温装置,并快速加热到预设的熔化温度,在该温度下保温保压15 min,关闭电源停止加热,保压下自然冷却到室温,卸压后取出试样,供测试分析用。

利用Leica DMI-5000m型光学显微镜(OM)、SUPRA-55型扫描电镜(SEM)及其附件能谱仪(EDS)观察常压铸造和高压凝固试验合金显微组织并进行成分分析。由Image J图像分析软件测量统计合金晶粒尺寸大小和第二相的体积分数。利用2500/PC型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析。采用WDW3100型微机控制的万能试验机进行压缩试验,设定下压速率为1 mm/min,通过万能试验机附带的计算机化的数据记录仪自动采集压缩过程的应力和应变等数据。采用维氏硬度计对合金样品进行硬度测量。设定载荷为49 N(5 kg),将样品上下面打磨平整并抛光后,选取在样品表面均匀分布的6个位置进行硬度测量,并取其平均值。

2 结果与分析

2.1 常压下Cu对铸造Mg-9Al-1Zn合金显微组织的影响

图1a-c为Mg-9Al-1Zn合金铸锭显微组织。由图1a-c结合图3a所示该合金XRD衍射图谱可知,Mg-9Al-1Zn合金铸锭组织由初生晶 α -Mg(图1a)、 α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂共晶组织(图1c中箭头A)和因枝晶间富铝而形成的白色层片状中间相 β -Mg₁₇Al₁₂(图1c中箭头B)组成。初生晶 α -Mg为粗大树枝晶,经Image J晶粒分析软件计算平均晶粒尺寸约为396 μ m,单位面积(1 mm²)上的晶核数目约为10个。共晶 β -Mg₁₇Al₁₂相多呈“骨骼状”连成网状分布在 α -Mg枝晶间(图1b),经测定晶间第二相所占体积分数约为21.6%。EDS分析结果显示,Al和Zn元素在 α -Mg基体中的固溶量分别为4.45%和0.26%。

图1d-f为常压下金属型铸造Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金显微组织。与图1a对比可知,添加Cu后,一是初生晶 α -Mg生长形态趋于等轴晶(如图1d),且单位面积上晶核数目明显增多;二是 α -Mg晶体尺寸明显减小,平均晶粒尺寸约为192 μ m,较Mg-9Al-1Zn合金减小52%,单位面积上的晶核数目约为21个。此外,由图1e-f可知, α -Mg枝晶间依然分布着呈“骨骼状”的共晶相和因枝晶间富铝而形成的白色层片状中间相。但观察图1f发现,无论是“骨骼状”共晶相还是枝晶间白色层片状中间相的尺寸都较Mg-9Al-1Zn合金均明显减小,经测定其晶间第二相所占体积分数为26.2%,较

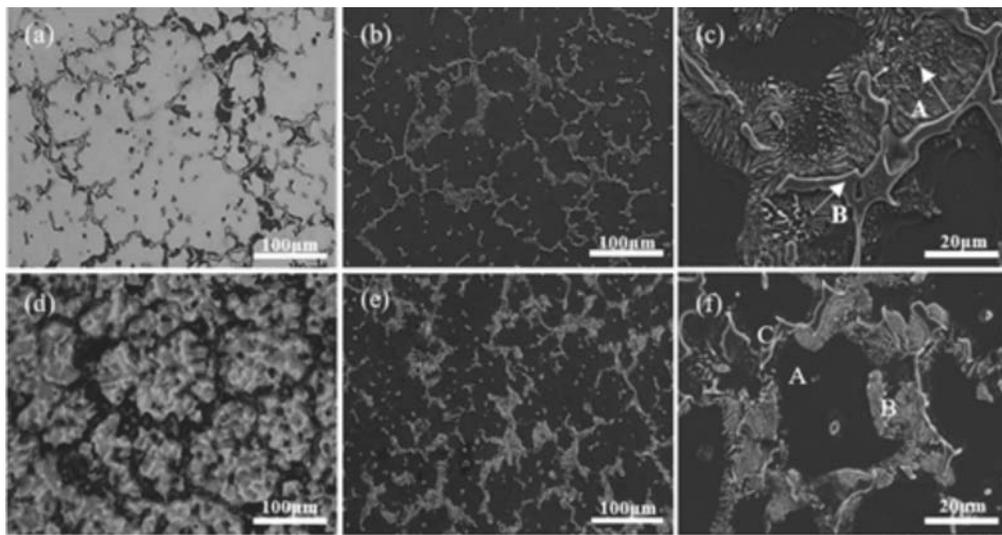
Mg-9Al-1Zn合金有所增加。EDS结果显示, Al、Zn和Cu元素在 α -Mg基体(图1f中A点)中的固溶量分别为4.68%、0.32%和0.12%;各“骨骼状”共晶相(图1f中B点)中Cu含量在0.30%~0.48%之间,白色层片状中间相(图1f中C点)中的Cu含量在0.14%~0.24%之间。从图2a所示的常压下铸造Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金面扫描图像中也可观察到,Cu多分布在枝晶间。

从图3衍射谱可知,添加0.5% Cu后,其组织中除 α -Mg和 β -Mg₁₇Al₁₂衍射峰外,还有新相Al₆CuMg₄的衍射峰生成。由此可见,常压下金属型铸造Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的凝固组织由等轴晶 α -Mg、 α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂共晶组织和因枝晶间富铝而形成的白色层片状中间相 β -Mg₁₇Al₁₂以及少量的Al₆CuMg₄相组成。Cu在基体中固溶量较少,多富集在晶界附近或固溶在共晶 β -Mg₁₇Al₁₂中。尽管添加少量的Cu,其凝固组织得到一定程度的细化,尺寸由395 μ m细化到192 μ m,但其晶粒依旧较粗大,需进一步细化。

2.2 2 GPa 高压下 Cu 对 Mg-9Al-1Zn 合金显微组织的影响

图4为2 GPa高压作用下, Mg-9Al-1Zn合金铸锭及Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金凝固组织。由图4a可知, Mg-9Al-1Zn合金初生晶 α -Mg多为二次臂或三次臂较发达的“冰花状”枝晶,其晶体有破碎、游离现象;而Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金其初生晶 α -Mg为规则完整且枝晶不发达的等轴晶,如图4d所示。经测定Mg-9Al-1Zn合金和Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金平均晶粒尺寸分别为76 μ m和23 μ m,仅为常压下铸造合金的1/5和1/8,尤其是添加Cu后,其细化倾向更为显著。此外,与图1所示的常压下试验合金凝固组织对比可知,高压凝固合金单位面积上晶核数目明显增多,达到50个和174个,也就是说,添加Cu后,单位面积上晶核数目约是不添加Cu的3.5倍。

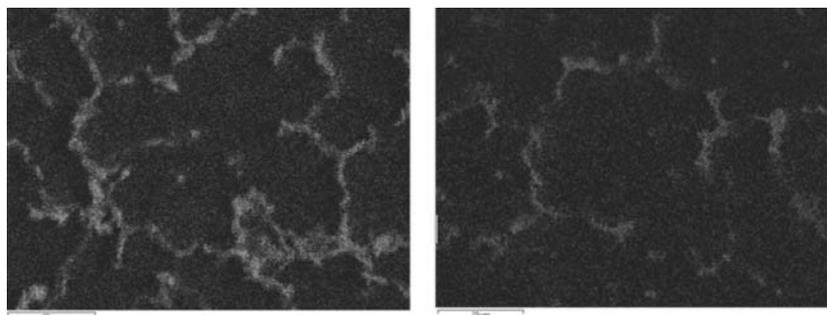
SEM观察结果显示,低倍下大量粒状第二相弥散分布在基体上(图4b、e),高倍下呈颗粒状或岛状的



(a) - (c) Mg-9Al-1Zn; (d) - (f) Mg-9Al-1Zn-0.5Cu

图1 常压下试验合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of Mg-9Al-1Zn and Mg-9Al-1Zn-0.5Cu alloys solidified under normal pressure



(a) 常压下

(b) 2 GPa高压下

图2 Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金面扫描图像(Cu元素)

Fig. 2 Surface scanning image of Cu element in Mg-9Al-1Zn-0.5Cu alloy

第二相弥散分布在枝晶间(图4c、f), 而含Cu的试验合金由于初生晶 α -Mg为完整、规则的细等轴晶, 故其晶间第二相分布更为均匀。由此可见, 经高压凝固后, 其晶间第二相形态、分布发生了极大的改变, 原“骨骼状”的共晶相转变为颗粒状或岛状不再连成网, 而富集在晶界附近的层片状相消失。

EDS分析结果显示, 2 GPa高压凝固下, Mg-9Al-1Zn合金和Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金中Al、Zn(Cu)在 α -Mg基体中固溶度分别为5.57%、0.32%和5.81%、0.40%、0.25%, 即高压下Al在 α -Mg基体中的固溶度增加幅度超过1%, Zn变化不大, Cu增加1倍。从图2b所示的2 GPa下Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的面扫描图像也可看出, Cu依然偏析在枝晶间, 但是基体中Cu较常压铸造合金有所增多。

由图3a、b可知, 2 GPa下凝固的Mg-9Al-1Zn合金依然由 α -Mg和 β -Mg₁₇Al₁₂相组成, 但其 α -Mg的衍射峰半峰宽(48.08°和63.34°)明显加宽, β -Mg₁₇Al₁₂相衍射峰有馒头峰(39.96°和43.58°)倾向。这进一步说明了常压下铸造组织粗大的Mg-9Al-1Zn合金, 在2 GPa级高压作用下凝固, 不但 α -Mg基体得到显著细化, 而且分布在枝晶间的 β -Mg₁₇Al₁₂相形态与尺寸也得到了极大的改善, β -Mg₁₇Al₁₂相由常压下铸造Mg-9Al-1Zn合金中“骨骼状”连续分布在枝晶间变为纳米级颗粒状或岛状均匀弥散分布在晶界上。而2 GPa下凝固的Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金由 α -Mg、 β -Mg₁₇Al₁₂和Al₆CuMg₄相组成, 其 β -Mg₁₇Al₁₂相衍射峰强度较Mg-9Al-1Zn合金有所减弱。

由此可见, 常压下铸造的组织粗大或较为粗大的Mg-9Al-1Zn和Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金在2 GPa高压作用下加热熔化、保压下凝固(熔体过热度30 °C), 不但获得了细小、具有较高固溶度(Al)的 α -Mg, 还极大地改善了晶间第二相 β -Mg₁₇Al₁₂相的形态、尺寸与分布, 其晶间第二相 β -Mg₁₇Al₁₂由连成网状、呈“骨骼

状”或富集在晶界附近的层片状分布变为呈纳米级颗粒状或岛状均匀弥散、断续分布在枝晶间。且由于Cu的添加, 极大地增加了凝固过程中 α -Mg晶核数目, 并促使初生晶 α -Mg以等轴晶生长方式生长, 成为细小等轴晶组织。

依据现有的高压凝固理论, 临界晶核半径、临界形核功与压力的关系见式(1)、(2)^[11]。

$$r_k = \frac{2\sigma}{\rho\Delta T(V_2 - V_1)} \frac{dT}{dP} \quad (1)$$

$$A_r = 32\sigma^3 \left[\frac{dT}{\rho\Delta T(V_2 - V_1)dP} \right]^2 \quad (2)$$

式中: r_k 表示临界晶核半径; ρ 表示物质的密度; dT 表示温度的改变量; ΔT 表示溶体的过冷度; V_1 、 V_2 表示相应的单位质量固相和液相的体积; dP 表示压力的改变量; σ 为表面张力; A_r 表示临界形核功。由公式(1)、(2)可知, 压力与临界晶核半径、临界形核功成反比, 亦即通过施加凝固压力可增加结晶晶核数目。同时高的凝固压力又增大原子扩散激活能, 抑制原子扩散, 由此增大晶体生长的激活能, 降低晶体生长速率。又由于Cu的加入, 所形成熔点相对较高的Al₆CuMg₄相可作为凝固过程中异质晶核。高的晶核数目以及慢的晶体生长速率, 使得GPa级高压作用下凝固的合金, 尤其是含Cu的合金获得平均晶粒尺寸约为23 μ m的细晶凝固组织。

再者, 高压下凝固时由于熔体粘度增大, 溶质扩散系数减小, 固液界面前沿的溶质长程扩散困难, 相对于常压下凝固而言, 更容易形成溶质原子富集层, 增大成分过冷。因此, 在高压下凝固, 由于Cu在固液前沿进一步富集, 增大了成分过冷, 从而导致高压凝固比常压凝固时枝晶生长更加等轴化^[20]。又由于高压凝固时液态熔体粘度大, 不易产生对流, 且过冷度比常压大等, 从而使高压下凝固的温度回升比常压小, 上面这些因素共同作用导致高压下枝晶不发达,

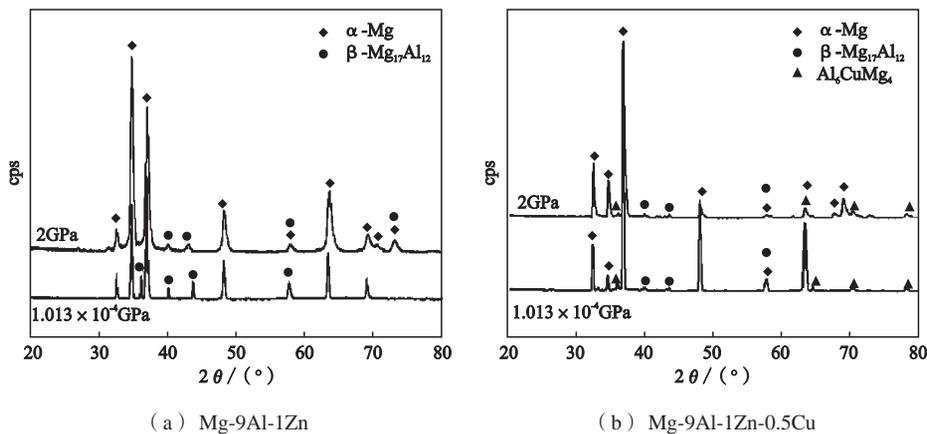
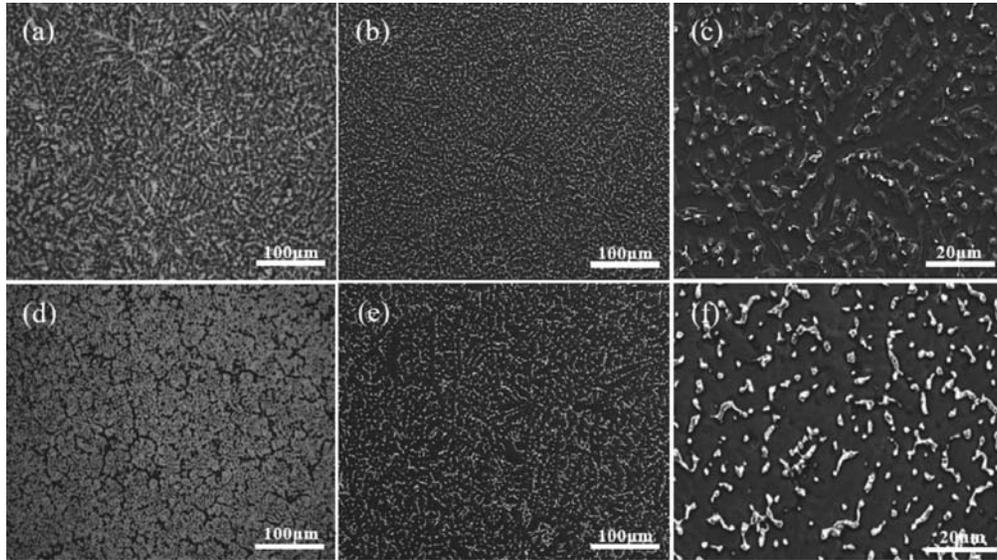


图3 试验合金XRD衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of alloys



(a) - (c) Mg-9Al-1Zn; (d) - (f) Mg-9Al-1Zn-0.5Cu

图4 高压凝固试验合金显微组织

Fig. 4 Microstructure of alloys solidified under high pressure

较常压完整而规则，不易熔断或破碎。

另外，由前面的试验结果可知，在2 GPa高压作用下加热时，Mg-9Al-1Zn合金和Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的液相线温度分别升至 $(760 \pm 10)^\circ\text{C}$ 和 $(770 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。由于液相线温度升高，导致凝固过程中初生晶 α -Mg相所占体积分数增加，凝固末期少量的共晶液相分布在“ α -Mg枝晶团”间和 α -Mg枝晶间。由于高压下 α -Mg枝晶组织细化，使得枝晶间剩余的液相被分割成一个个“小熔池”；同时由于高压下Al在 α -Mg基体中的固溶度增大，使其最大固溶度和共晶点向右移。这样在随后发生共晶转变时，一是合金成分偏离共晶成分，且初生晶 α -Mg较大，而共晶组织中的另一相不能以初生 α -Mg相为衬底而生核；二是因高压作用下凝固，合金液体过冷倾向增大而使其结晶受阻，初生晶 α -Mg继续长大而将另一相留在枝晶间，形成典型的晶间偏析型离异共晶组织，最终在枝晶间形成大量纳米级颗粒状或断续的小岛状 β -Mg₁₇Al₁₂相。

2.3 Cu对Mg-9Al-1Zn合金室温压缩性能及硬度的影响

图5为常压和2 GPa高压凝固的Mg-9Al-1Zn和Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金试样室温压缩应力-应变曲线。由图5可知，常压下Mg-9Al-1Zn合金铸锭和金属型铸造Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的最大压断抗力分别为268 MPa和310 MPa，屈服强度为164 MPa和246 MPa，断后断面膨胀率为14%和18%。即添加Cu使其最大压断抗力和断面膨胀率分别提高16%和29%。

2 GPa高压下凝固的Mg-9Al-1Zn合金和Mg-9Al-1Zn-

0.5Cu合金的最大压断抗力分别为365 MPa和475 MPa，屈服强度为268 MPa和410 MPa，断后断面膨胀率为19%和31%。其最大压断抗力较常压下铸造的合金分别提高36%和53%，断面膨胀率分别提高36%和72%。高压下，Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的最大压断抗力和断面膨胀率则较Mg-9Al-1Zn合金高出30%和39%，即添加Cu，其合金无论是强度还是塑性提升幅度均较大。

图6为试验合金硬度柱状图。由图6可知，常压下Mg-9Al-1Zn合金的硬度为HV59，添加Cu后，其合金硬度为HV66，增加HV7。2 GPa高压凝固后，Mg-9Al-1Zn和Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金的硬度分别为HV70和HV85，较常压下铸造合金分别提高HV11和HV19。

材料的强度对成分、组织结构极为敏感。对未经热处理的镁合金其强化机制主要有：细晶强化、固溶强化以及第二相弥散强化。

细晶强化可以用Hall-Petch方程中的第二项 $(k_0 d^{-1/2})$ 反应晶界强化效果，其中 d 为合金平均晶粒尺寸； k_0 为晶界阻力，和晶体类型有关， $k_{\text{Mg}} \approx 280 \sim 320 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 。由 $k_0 d^{-1/2}$ 计算高压下两种试验合金由晶粒细化而产生的 σ_s 增加值分别为34 MPa和63 MPa (k_0 取中间值 $300 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$)，其值约为试验合金 σ_s 增加值的32.7%和38.1%。

其次，经2 GPa高压凝固后，其Al在 α -Mg基体中的固溶度较常压下试验合金分别增加了0.92%和1.12%。Al原子尺寸与Mg原子尺寸差为10%，故当Al固溶到Mg基体中，将使基体产生点阵畸变，由此产生的应力场将阻碍位错运动，从而使基体得到强化。张津等^[23]研究表明，Al溶质原子在基体中溶解每增加1%，

其屈服强度增加25 MPa。由此可知,因Al固溶量增加而产生的 δ_s 增加值约为23 MPa和28 MPa。约占 δ_s 增加值的22.1%和17.1%。因此,溶质原子的固溶强化对试验合金强度的提升有一定的贡献,但其贡献率小于细晶强化。Jie等^[24]研究高压凝固对Al-32Mg合金组织及性能影响,结果显示,3 GPa高压下因Mg在基体中的固溶度增加而获得过饱和固溶体,该合金的室温抗拉强度由原始合金的54 MPa提高到3 GPa下的430 MPa,固溶强化是高压凝固合金强度提高的主要机制。

由试验结果可知,2 GPa高压下凝固,其主要强化相 β -Mg₁₇Al₁₂呈nm级颗粒状或岛状均匀、弥散分布在基体上,尤其是添加Cu后,还有Al₆CuMg₄相生成。在压缩形变过程中,其弥散分布的nm级颗粒状或岛状相与位错之间强烈的交互作用使位错运动受阻,即第二相强化也是合金强化的主要强化机制之一。此外,GPa级高压作用下,试验合金在强度提高的同时,其塑性也得到一定程度的改善。这与凝固组织细化和晶间第二相形态、尺寸与分布改变有关,即晶间第二相由呈“骨骼状”或层片状、且连成网状分布改变为呈nm级颗粒状或小岛状弥散分布在晶界上,是塑性得到一定程度改善重要原因之一。

3 结论

(1) 常压下,Mg-9Al-1Zn合金中添加Cu后,其凝固组织由初生晶 α -Mg、枝晶间连成网状分布的骨骼状的 β -Mg₁₇Al₁₂相和枝晶间富铝而形成的白色层片状中间相 β -Mg₁₇Al₁₂以及少量新相Al₆CuMg₄组成。其合金平均晶粒尺寸由395 μ m减小到192 μ m,且其初生晶 α -Mg趋向等轴晶方式生长。Cu在 α -Mg基体中的固溶量较少,多富集在第二相或晶界附近。

(2) 2 GPa高压下,Mg-9Al-1Zn合金凝固组织的初生晶 α -Mg多为二次臂或三次臂较发达的“冰花状”枝晶,并存在破碎、游离现象,而Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金初生晶为规则完整且枝晶不发达的等轴晶,其平均晶粒尺寸分别为76 μ m和23 μ m,仅为常压下铸造合

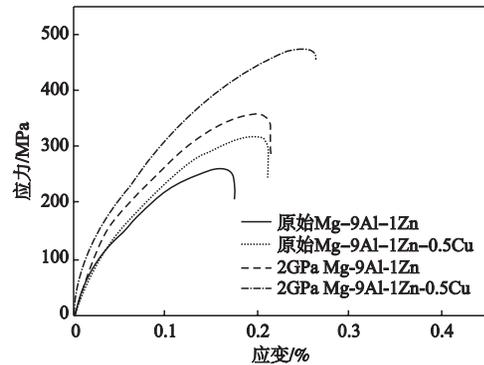


图5 合金室温压缩应力-应变曲线
Fig. 5 Compression stress-strain curves of alloys at room temperature

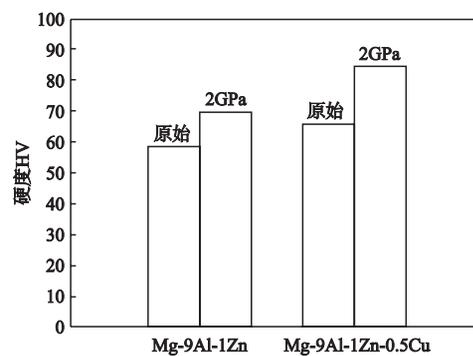


图6 试验合金硬度
Fig. 6 Hardness of alloys

金的1/5和1/8。其晶间第二相形态、尺寸与分布改变很大,多呈nm级颗粒状或岛状断续分布在枝晶间,而且高压凝固增大了Al在 α -Mg基体中的固溶度。

(3) 常压下铸造Mg-9Al-1Zn-0.5Cu合金室温最大压断抗力和断面膨胀率分别为310 MPa和18%,较Mg-9Al-1Zn合金分别提高16%和29%。2 GPa高压下,该合金的 δ_s 和 ψ 分别为475 MPa和31%,较Mg-9Al-1Zn合金分别提高了30%和39%,即Cu能显著提高高压凝固Mg-9Al-1Zn的强度和塑性。

参考文献:

- [1] LI G Q, ZHANG J H, WU R Z, et al. Development of high mechanical properties and moderate thermal conductivity cast magnesium alloy with multiple RE via heat treatment [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 34 (7): 1076-1084.
- [2] SWETHA C V, DUMPALA R, ANAND K S, et al. Influence of heat treatment on the machinability and corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy [J]. Journal of Magnesium & Alloys, 2018, 6 (1): 52-58.
- [3] DONG Q, LUO Z, ZHU H, et al. Basal-plane stacking-fault energies of magnesium alloy: A first-principles study of metallic alloying effects [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34 (10): 1773-1780.
- [4] HUANG L, LIU S H, DU Y, et al. Thermal conductivity of the Mg-Al-Zn alloys: Experimental measurement and CALPHAD modeling [J]. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2018, 62 (9): 99-108.
- [5] HE R G, LIU R Y, CHEN Q B, et al. In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg-6Zn-Mn alloy [J]. Materials Letters, 2018, 228 (10): 77-80.
- [6] 丁文江. 镁合金科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 78-83.

- [7] 徐玉磊, 张奎. 微量钇对压铸AZ91D镁合金组织及力学性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2018, 47 (1): 79-82, 87.
- [8] 刘秋香, 谢仕芳, 陆磊, 等. 高压热处理对AZ91D镁合金组织的影响 [J]. 金属热处理, 2016, 41 (3): 69-72.
- [9] 许娟, 李鹏飞, 郭锋. 热处理对AZ91D镁合金相结构的影响 [J]. 材料热处理学报, 2011, 32 (4): 30-33.
- [10] Баттшев А И. 金属和合金在压力下结晶 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987: 23.
- [11] 赵双双. 高压镁合金微观组织、力学及腐蚀性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2013: 24-41.
- [12] MA P, WEI Z J, JIA Y D, et al. Effect of high pressure solidification on tensile properties and strengthening mechanisms of Al-20Si [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688 (12): 88-93.
- [13] FAN Z B, LIN X P, DONG Y, et al. Dynamic recrystallization kinetic of fine grained Mg-Zn-Y-Zr alloy solidified under high pressure [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35 (9): 920-926.
- [14] DONG Y, LIN X P, XU R, et al. Microstructure and compression deformation behavior in the quasicrystal-reinforced Mg-8Zn-1Y alloy solidified under super-high pressure [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32 (11): 1048-1055.
- [15] ZHOU H T, LIU K M, ZHANG L, et al. Influence of high pressure during solidification on the microstructure and strength of Mg-Zn-Y alloys [J]. Journal of rare earth, 2016, 34 (4): 435-440.
- [16] FU H, LIU N, ZHANG Z W, et al. Effect of super-high pressure on microstructure and mechanical properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys [J]. Journal of Magnesium & Alloys, 2016, 4 (4): 302-305.
- [17] ZHU H M, LUO C P, LIU J W, et al. Effects of Cu addition on microstructure and mechanical properties of as-cast magnesium alloy ZK60 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24 (6): 605-610.
- [18] ZHANG Z Y, PENG L M, ZENG X Q, et al. Effects of Cu and Mn on mechanical properties and damping capacity of Mg-Cu-Mn alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18 (s1): s55-s58.
- [19] 董允, 林小婷, 徐瑞, 等. 超高压凝固Mg_{82.13}Zn_{13.85}Y_{4.02}合金的组织及室温压缩性能 [J]. 金属学报, 2014, 50 (5): 594-600.
- [20] 魏尊杰, 王振玲, 王宏伟, 等. 高压凝固对Al-Mg合金枝晶形态的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26 (11): 685-687, 675.
- [21] 郭学锋. 细晶镁合金制备方法及组织与性能 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 11.
- [22] 陈振华, 夏伟军, 严红革, 等. 镁合金材料的塑性变形理论及其技术 [J]. 化工进展, 2004 (2): 127-135.
- [23] 张津, 章宗和. 镁合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 64-70.
- [24] JIE J C, ZOU C M, WANG H W, et al. Enhancement of mechanical properties of Al-Mg alloy with a high Mg content solidified under high pressures [J]. Scripta Materialia, 2011, 64 (6): 588-591.

Effect of Cu Addition on Microstructure and Mechanical Properties of High Pressure Solidified Mg-9Al-1Zn Alloy

XU Chang^{1,2}, HUANG Duo², LIN Xiao-ping^{1,2,3}, GUO Shi-qi², HE Yong-peng²

(1. School of materials science and engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. School of resources and materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 3. Key Laboratory of Advanced Metal Materials and Forming Technology, Qinhuangdao University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract:

The microstructure and mechanical properties of Mg-9Al-1Zn-0.5Cu alloy solidified under normal and 2 GPa high pressures were studied. The results show that the as-cast microstructure of Mg-9Al-1Zn-0.5Cu alloy by metal mold casting consists of equiaxed crystal α -Mg, eutectic phase β -Mg₁₇Al₁₂ distributing between dendrites in skeleton shape, white lamellar mesophase β -Mg₁₇Al₁₂ formed by rich aluminum between dendrites and a very small amount of Al₆CuMg₄ phase, with an average grain size of 192 μ m; the solidification microstructure under 2 GPa high pressure consists of equiaxed crystal α -Mg with complete regularity, eutectic phase β -Mg₁₇Al₁₂ and a small amount of Al₆CuMg₄ distributing intermittently between dendrites in granular or long island shape, its average grain size is only 23 μ m, and the solid solubility of Al in the matrix is as high as 5.81%. The maximum fracture resistance and section expansion rate at room temperature are 475 MPa and 31%, which are respectively 53% and 38% higher than that of the Mg-9Al-1Zn-0.5Cu alloy solidified under normal pressure. Fine solidification microstructure, dispersive strengthening of granular or island eutectic phase β -Mg₁₇Al₁₂ and solid solution strengthening of Al in the matrix are the main mechanisms for strength enhancement, while the main reasons for plasticity enhancement are grain refinement and change of second phase morphology.

Key words:

high pressure solidification; Mg-9Al-1Zn-0.5Cu alloy; solidification structure; eutectic phase