

VW63Z 铸造镁稀土合金回炉料遗传性及晶粒细化特征研究

肖 旅^{1, 3}, 陈 舸^{1,2,3}, 董喜旺^{1,3}, 闫薇薇¹

(1. 上海航天精密机械研究所, 上海 201600; 2. 上海交通大学, 上海 200240;

3. 上海金属材料近净成形工程技术研究中心, 上海 201600)

摘要: 铸造镁稀土合金因其密度低、比强度高、高温强度高等优势已在航空航天领域得到广泛应用, 然而晶粒细化程度不高及高额的制备成本制约了其更广泛的应用。文中以VW63Z高强耐热铸造镁稀土合金为研究对象, 分析了报废铸件、浇注系统料、重熔坩底料三种回炉料的显微组织, 在三种回炉料中均发现更多的小颗粒Zr及溶解Zr。分别以比例相同的三种回炉料作为部分原材料浇注铸件, 分析组织及力学性能, 并进行成本对比。结果表明, 使用回炉料浇注铸件不仅能够大幅降低制备成本, 而且从回炉料中遗传下来的大量优质Zr对晶粒的细化效果优于常规Mg-Zr中间合金新料, 并以报废铸件重熔制备的合金组织性能最优。

关键词: 镁合金遗传性; 晶粒细化; 小颗粒Zr; 回炉料

作者简介:

肖 旅 (1983-), 男, 研究员, 高性能轻合金材料制备与成形加工。电话: 13311808189, E-mail: 9075986@qq.com

通讯作者:

陈 舸, 男, 工程师, 博士生, 电话: 18916090036, E-mail: 18916090036@163.com

中图分类号: TG146.2⁺²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2021) 01-0021-07

基金项目:

国家自然科学基金 (U2037601); 上海市科学技术委员会项目 (18511109300)。

收稿日期:

2020-09-25。

随着航空航天领域的快速发展, 结构件轻量化的需求愈发紧迫, 对高性能轻质结构材料的需求也越来越大^[1-2]。镁合金作为最轻的金属结构材料, 具有较好的回收性和环境友好性, 是结构件轻量化的优选材料^[3-6]。我国是镁资源最为丰富的国家, 发展高性能镁合金材料技术, 可推动镁作为战略资源在航空、航天、兵器等国防领域的应用。

目前, 铸造镁合金强度的提升主要依靠稀土合金化和合金晶粒细化。大型复杂结构铸件需在砂型慢冷的工程条件下进行凝固, 这造成了合金组织粗化与综合强韧性之间存在显著的矛盾。同时, 稀土镁合金高昂的原材料价格造成了合金铸件强韧性与低成本之间存在显著的矛盾, 如何在工程条件下突破镁合金晶粒细化、稀土镁合金低成本制造的技术难点对铸造镁稀土合金推广应用至关重要。

铸造合金制备过程中的组织遗传性对铸件性能影响很大, 铸造合金的组织特征、力学性能、微观缺陷与炉料息息相关。20世纪20年代, 法国学者Levi首次提出了金属遗传性概念^[7]。近年来, 国内外很多学者对合金的组织遗传性进行了研究^[8-9], 并对金属遗传学机制以及金属熔体结构进行了研究探讨^[10-11], 但研究对象主要是钢铁和铝合金材料, 对镁合金的组织 and 性能的遗传性研究较少。清华大学的张军^[12]等人对AZ91D 镁合金组织遗传性进行了研究, 发现添加5%的细晶, 压铸件的 R_m 提高了30%, $R_{p0.2}$ 提高了47%, A 提高了60%。吉林大学的周宏^[13]等人对AZ91D镁合金回炉料应用进行了研究, 发现经过气体喷吹熔剂精炼的再生合金, 力学性能和抗腐蚀性性能都达到新镁合金标准的要求。回炉料的二次利用, 可显著降低合金成本, 解决合金铸件强韧性与低成本之间的矛盾。

相比于Mg-Al-Zn系合金, 稀土铸造镁合金由于Zr的细化机理影响, 其组织遗传性更为显著。上海交通大学的孙明^[14]等人研究发现, Zr的沉降对晶粒细化衰减作用明显, 而Zr抗沉降衰减的能力随着颗粒尺寸降低而提高。当铸件作为回炉料使用时, 保留在铸件中的Zr相比于Mg-Zr中间合金, 其小颗粒Zr及溶解Zr占比应更多, 应具备良好的抗细化衰退能力。

本文以航空航天领域轻量化研究为背景,研究了砂型铸造条件下不同VW63Z合金回炉料和全新料对组织和力学性能的影响规律,在此基础上优化合金成分配方设计,期望在提高合金综合力学性能的基础上降低合金成本,推动其在航空航天产品上的应用。

1 试验材料及方法

本试验制备的VW63Z铸造镁稀土合金化学成分满足《稀土耐热铸造镁合金及铸件规范》^[15]要求。

本试验所涉及三种回炉料,图1所示分别为废铸件、清洁的浇注系统、重熔的坩埚料^[16]。重熔坩埚料是将一次熔炼产生的坩埚料经过一次重熔半连续铸造造成的铸锭,可滤去大多数坩埚料中的杂质。根据QJ1635—1989规定,含Zr重熔回炉料用量上限为30%,因此使用上述三种回炉料作为原材料配比时,统一选取相同30%配料比例进行原材料配料。

首炉采用全新料配料,熔炼时用覆盖剂保护,在浇注温度700℃条件下,在铁坩锅中熔炼200 kg炉料,并使用反重力铸造装备,采用差压铸造方式浇注回转体铸件,废铸件取样区域为切下浇注系统后的铸件本体。如图2所示,切下的浇注系统分为过滤网前的横浇道及过滤网后的立筒,过滤网后的立筒为清洁的浇注系统取样位置。差压浇注完成后剩余的坩埚料浇注成金属铸锭后,使用中频炉充分均匀化后使用半连续铸造技术形成半连续铸锭,分别在单根铸锭的上、中、下取样测化学成分,取平均值定义该炉重熔坩埚料化学成分。该半连续铸锭为重熔坩埚料取样位置,取样后分别制作成 $M8 \Phi 5$ 的拉伸试棒及金相试样。金相试样经过研磨、抛光、腐蚀后在ZEISS Scope.A1光学显微镜下观察其显微组织,在FEI QUANTA 450扫描电镜上进行SEM和EDS分析。拉伸试样在CMT5305电子万能材料试验机上进行拉伸性能测试。

表1 试验用VW63Z镁合金化学成分范围

Table 1 Chemical composition of VW63Z magnesium alloy for testing

合金代号	主要元素				杂质元素				总和
	Gd	Y	Zr	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	
VW63Z	5.0~6.4	2.5~3.7	0.3~1.0	其余	-	≤0.10	-	≤0.01	≤0.20



图1 三种回炉料

Fig. 1 Three kinds of foundry returns

2 试验结果与分析

2.1 Mg-Zr 中间合金及三种回炉料微观组织分析

当前镁合金加Zr一般都采用Mg-Zr中间合金的形式加入。图3所示为工业上常用的Mg-30Zr中间合金SEM组织与基体取样EDS谱图,从图中可以看出,Zr相在镁基体中以大颗粒团聚方式存在,90%以上Zr颗粒直径在 $13 \mu\text{m}$ 以上,基体中溶解Zr的总量为0.4%,组织中 $7 \mu\text{m}$ 以下小颗粒活性Zr含量小于10%。这是由于Zr熔点很高(1852°C)、密度大(6.52g/cm^3),且在镁中最大溶解度在包晶点,因此Mg-Zr中间合金里超过固溶度的Zr全部以多余的单质相混杂在其中。而根据Mg-Zr二元相图(图4),Zr在镁中的最大固溶度仅为0.4%,

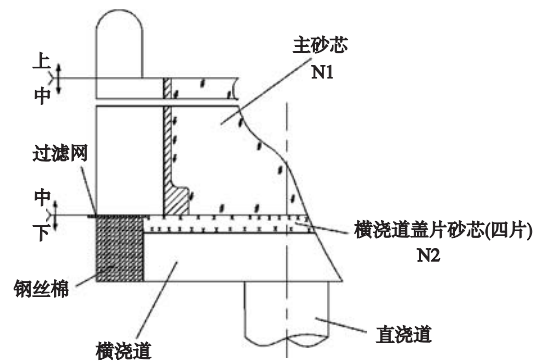
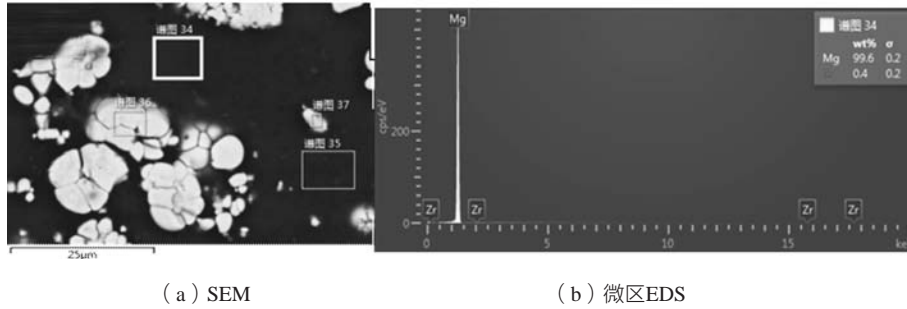


图2 浇注系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of gating system



(a) SEM (b) 微区EDS

图3 Mg-30%Zr中间合金的组织特征

Fig. 3 Microstructure characteristics of Mg-30%Zr alloy

因此多余的单质Zr大量团聚形成大量大颗粒Zr原子团。

图5所示为三种回炉料的SEM组织。由于Zr在Mg中的最大固溶度仅为0.4%，Mg-Zr中间合金中Zr的含量为30%（ICP化学成分分析结果证实，三种回炉料中Zr总含量仅有约0.3%~0.6%），故组织中Zr总量小于Mg-Zr中间合金。然而从图中可以看出，三种回炉料中7 μm以下活性Zr颗粒占比较Mg-Zr中间合金有明显提高，其中废铸件中的Zr以溶解Zr与小颗粒活性Zr为主，Mg基体中的溶解Zr占比约为0.4%；与废铸件类似清洁的浇注系统中溶解Zr占比同样为0.4%，然而组织中小颗粒活性Zr的总量有所下降；而重熔的坩底料中溶解Zr含量仅为0.1%，然而其ICP分析Zr总量却高达0.6%，疑似为大量沉降到坩底的大颗粒Zr团聚。

分析其原因，三种回炉料中的废铸件和清洁的浇注系统中的Zr来源于Mg-Zr中间合金，随着熔炼时间的进行，团聚且悬浮的Zr颗粒在熔体静置过程中沉降速度明显大于溶解Zr。孙明^[12]等研究也证明，溶解Zr在Mg熔体中的沉降是不明显的，结果是浇注在铸件及浇注系统中的Zr以溶解Zr与小颗粒Zr为主。重熔坩底料原材料来源是一次熔炼产生的坩底料，其中的Zr主要为沉降到坩底的大颗粒Zr，重熔坩底料经过两次熔炼，其中的Zr元素总量大于废铸件与清洁的浇注系统，而形态大部分为团聚的大尺寸Zr颗粒与未溶解于组织的活性Zr颗粒。

2.2 Mg-Zr 中间合金及三种回炉料应用后组织及力学性能分析

根据前文所述试验方法，分别以30%添加比例将三种回炉料加入到原材料配料工序中，浇注熔炼量200 kg的舱体铸件3件，铸件本体取样观察其组织与一次熔炼使用Mg-Zr中间合金如图6所示。图6a-c分别为使用三种回炉料后的铸件铸态组织，图6d为首炉浇注使用全新料后铸件本体取样铸态组织的金相照片。从图中可以看出，使用30%三种回炉料生产的合金铸件与全

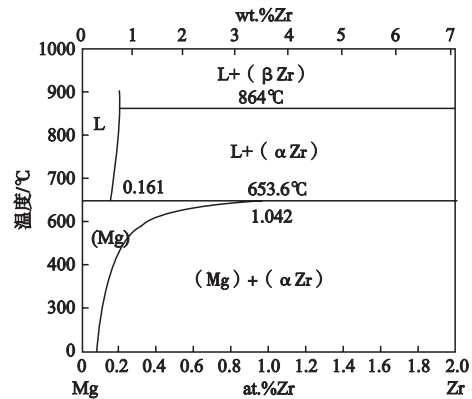
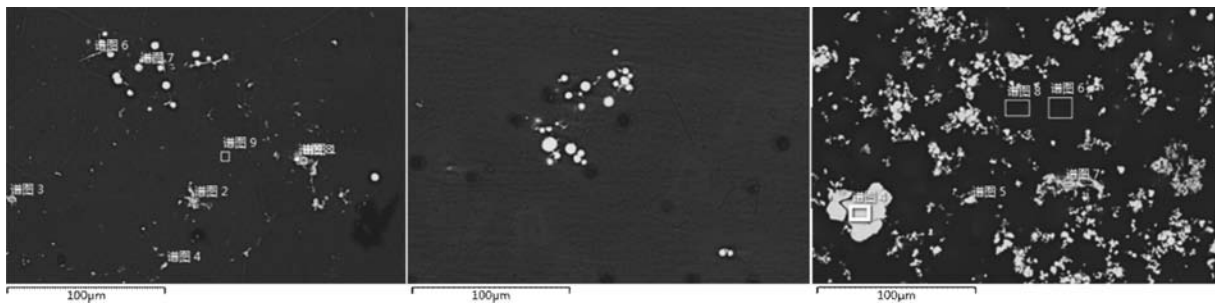


图4 Mg-Zr二元合金相图

Fig. 4 Phase diagram of Mg-Zr binary alloy



(a) 废铸件

(b) 清洁的浇注系统

(c) 重熔坩底料

图5 三种回炉料组织特征

Fig. 5 SEM images of three kinds of foundry returns

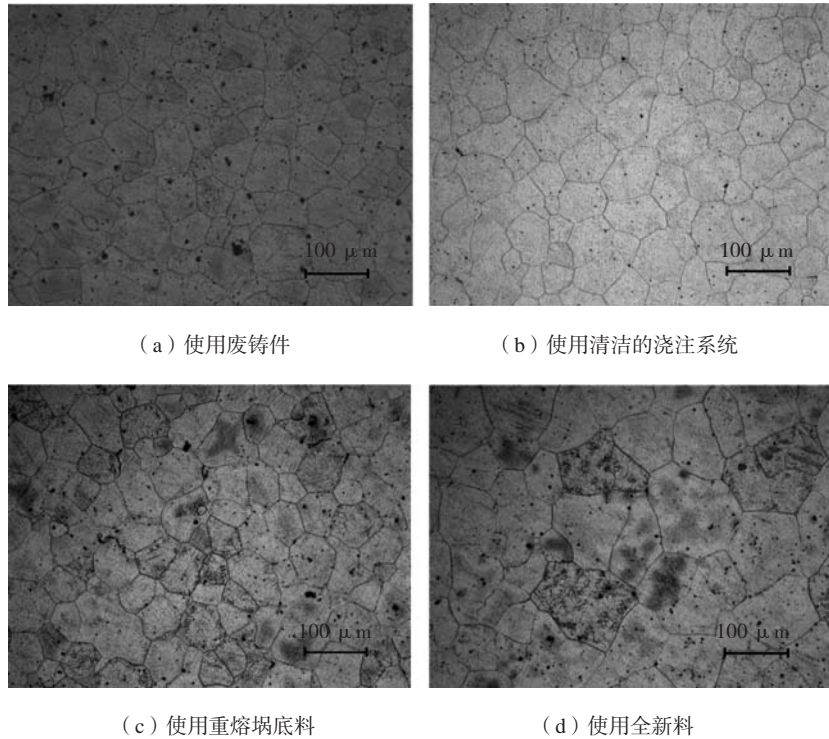


图6 VW63Z合金铸态显微组织

Fig. 6 Microstructure of as-cast VW63Z alloy

部使用Mg-30Zr中间合金生产的合金铸件相比，其铸态组织晶粒尺寸得到有效细化。表2为使用截距法测定的四种状态下铸态组织晶粒度。从表中可以看出，使用30%废铸件生产的铸件其组织细化程度最高，达到 $53.87 \mu\text{m}$ 。

分析其原因，回炉料的加入有效增加了Zr元素总量中的有效活性Zr的占比，故晶粒细化效果有明显提高。三种回炉料中，废铸件和清洁的浇注系统中溶解Zr占比高于重熔回炉料，而废铸件中小颗粒活性Zr的总数又多于清洁的浇注系统。组织分析结果再次证明，含Zr镁合金中Zr的细化的主要动力来源于溶解Zr和小颗粒活性Zr。

将四种状态的铸件分别在薄壁和端框取样后在 $525 \text{ }^\circ\text{C}$ 固溶处理20 h后，在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行40 h的时效处理，而后加工成试棒进行力学拉伸试验，每组数据取三个试棒的平均值，试验结果如表3和图7所示。

从图7中看出， A_1 - C_2 这六组使用回炉料的样品综合力学性能普遍好于 D_1 - D_2 所表示的全新材料，其中又以使用废铸件的综合力学性能最优，其在抗拉强度普遍达到大于 340 MPa 水平的同时，还可保持5.0%左右的伸长率，这与使用废铸件后优异的晶粒细化水平是一致的。使用清洁浇注系统的 B_1 和 B_2 伸长率水平与 A_1 、 A_2 类似，但强度略低，这与其晶粒细化能力略低于使用废铸件的一致。

从图7中发现，使用30%重熔回炉料后，铸件虽然

表现出良好的抗拉强度，但伸长率水平较全新料略有下降，这与图6中表现出的晶粒细化呈现出矛盾关系。通过对 C_1 、 C_2 试样拉伸试棒断口进行SEM分析后发现，多数断口中均发现了亮色球状相如图8所示。对其进行EDS分析后发现，主要为Cl、K、Ca、O等元素，与溶剂中 KCl 、 CaCl_2 的成分一致，因此判断该亮色球状相为溶剂夹杂。

表2 VW63Z合金铸态平均晶粒尺寸

Table 2 Average grain size of as-cast VW63Z alloy / μm

废铸件	清洁的浇注系统	重熔回炉料	全新料
53.87	56.56	59.53	80.80

表3 VW63Z合金抗拉强度及伸长率

Table 3 Tensile strength and elongation ratio of VW63Z alloy

状态 编号	配料方式	取样 位置	状态	抗拉强度 R_m/MPa	伸长率 $A/\%$
A_1	使用30%废铸件	薄壁	T6	343	5.3
A_2	使用30%废铸件	端框	T6	345	4.5
B_1	使用30%清洁的浇注系统	薄壁	T6	341	5.5
B_2	使用30%清洁的浇注系统	端框	T6	338	4.3
C_1	使用30%重熔炉底料	薄壁	T6	348	3.5
C_2	使用30%重熔炉底料	端框	T6	326	3.2
D_1	全新料配料	薄壁	T6	320	4.5
D_2	全新料配料	端框	T6	310	4.3

分析其原因，使用回炉料作为原料熔铸合金，是基于考虑Zr的“遗传性”。回炉料中的溶剂夹杂同样具有“遗传性”，镁合金熔炼过程中需要加入大量溶剂（包括覆盖剂和精炼剂）进行阻燃和除渣，使用全新料的镁合金熔体仅经历了一次添加溶剂，废铸件与浇注系统情况类似，经历了两次添加溶剂过程，而重熔回炉料由于来源即是溶剂与熔渣最多的锅底料，重熔过程中为了阻燃和除渣第二次经历添加溶剂，在回炉料应用过程中又进行了第三次添加溶剂。因此，重熔回炉料中溶剂夹杂较为严重是符合逻辑的，“溶剂夹杂的遗传性”是导致C₁、C₂样品伸长率显著低于D₁、D₂样品的主要原因。

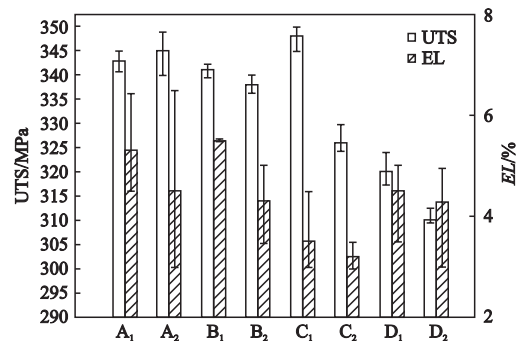
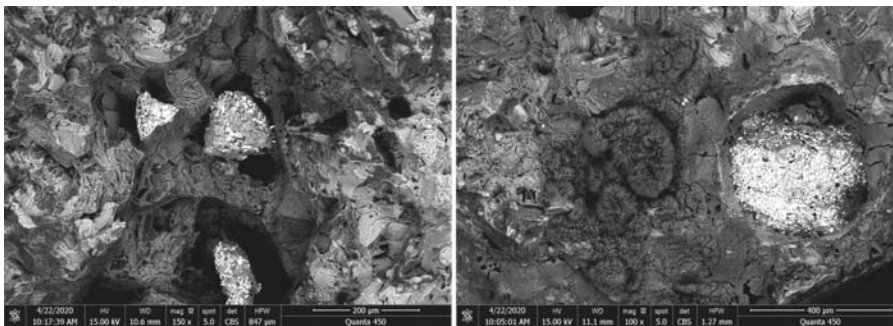


图7 VW63Z合金力学性能汇总

Fig. 7 Summary of mechanical properties of VW63Z alloy

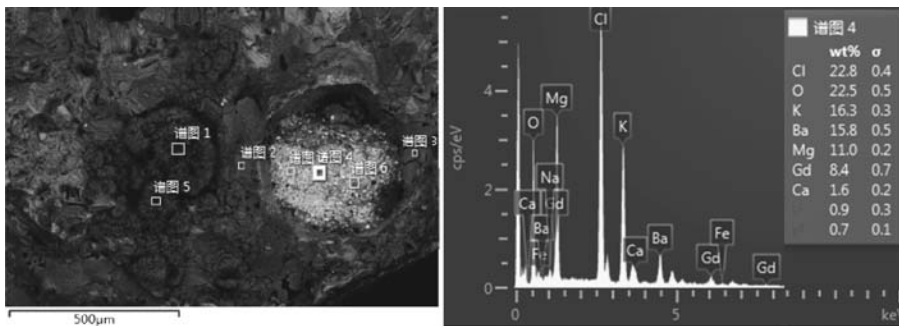


(a) C₁试样

(b) C₂试样

图8 试样拉棒断口SEM照片

Fig. 8 SEM photos of fracture surface of tensile rod samples



(a) 拉棒断口

(b) EDS分析

图9 C₂试样拉棒断口EDS分析结果

Fig. 9 Fracture analysis of tensile rod of C₁ and C₂ samples by EDS

2.3 Mg-Zr 中间合金及三种回炉料应用后成本分析

使用回炉料除了可以提供更多活性Zr粒子，从而细化组织提升材料的强韧性，更直观的影响是降低了产品的成本。表4为不同来源的原材料在浇注熔炼量为200 kg的高强韧VW63Z镁铸造合金铸件后的成本分析。表中所述工业纯镁、Mg-20Gd中间合金、Mg-20Y中间合金及Mg-30Zr中间合金均为市场成熟产品，价格

存在一定波动，重熔回炉料成本主要为重熔过程中的能耗及人工成本计20元/kg，废铸件及浇注系统来源广泛且无使用成本。

根据上表结果容易发现，使用30%不同来源的回炉料后，铸件生产成本分别大幅下降了25%~32%，以使用30%废铸件及浇注系统的成本控制为最优。

表4 不同来源原材料浇注VW63Z铸件材料成本分析
Table 4 Material cost analysis of VW63Z castings with different raw materials

原材料来源	原材料名称	单价/(元·kg ⁻¹)	数量/kg	总价/元	合计/元
全新料配料	工业纯镁	18	94	1 692	18 072
	Mg-20Gd中间合金	150	60	9 000	
	Mg-20Y中间合金	150	30	4 500	
	Mg-30Zr中间合金	180	16	2 880	
70%全新料+30%重 熔回炉料配料	工业纯镁	18	67.6	1 216.8	13 558.8
	Mg-20Gd中间合金	150	42	6 300	
	Mg-20Y中间合金	150	21	3 150	
	Mg-30Zr中间合金	180	9.4	1 692	
	重熔回炉料	20	60	1 200	
70%全新料+30%废 铸件或浇注系统配料	工业纯镁	18	67.6	1 216.8	12 358.8
	Mg-20Gd中间合金	150	42	6 300	
	Mg-20Y中间合金	150	21	3 150	
	Mg-30Zr中间合金	180	9.4	1 692	
	废铸件或浇注系统	0	60	0	

3 结论

(1) 三种回炉料中7 μm以下活性Zr颗粒占比较Mg-Zr中间合金有明显提高, 其中废铸件和清洁的浇注系统中的Zr以溶解Zr与小颗粒活性Zr为主, 重熔的塌底料中Zr主要来源为沉降到塌底的大颗粒团聚Zr。废铸件中小颗粒活性Zr的总量相对最高。

(2) 使用三种回炉料取代部分全新料有效增加了有效活性Zr的占比, 晶粒细化效果显著提升, VW63Z合金铸态组织得到有效细化。其中, 使用30%废铸件的合金组织细化程度最高, 铸态平均晶粒尺寸达到53.87 μm。

(3) 使用回炉料的VW63Z合金综合力学性能普遍好于使用全新料, 其中使用废铸件的综合力学性能最优, 其抗拉强度普遍达到大于340 MPa的同时, 还可保持5.0%左右的伸长率。使用清洁浇注系统的VW63Z合金伸长率与使用废铸件的较为接近, 但强度略低。使用不同回炉料和全新料的VW63Z合金力学性能测试结果与晶粒细化效果匹配, 验证了稀土铸造镁合金组织遗传性对合金晶粒细化及综合强韧性的影响。同时, 使用三种不同来源回炉料后可降低25%~32%的材料成本。

参考文献:

- [1] 丁文江, 吴国华, 李中权, 等. 轻质高性能镁合金开发及其在航空航天领域的应用 [J]. 上海航天, 2019, 36(2): 1-8.
- [2] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望 [J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.
- [3] LUO A A. Magnesium casting technology for structural applications [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1(1): 2-22.
- [4] KUMARDS, SASANKACT, RAVINDRAK, et al. Magnesium and its alloys in automotive applications: a review [J]. American Journal of Materials Science and Technology, 2015, 4(1): 12-30.
- [5] WU R, YANY, WANG G, et al. Recent progress in magnesium-lithium alloys[J]. International Materials Reviews, 2015, 60(2): 65-100.
- [6] PAN F S, YANG M B, CHEN X H. A review on casting magnesium alloys: modification of commercial alloys and development of new alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(12): 1211-1221.
- [7] ANDER L. Heridity in cast iron [J]. The Iron Age, 1927(6): 960.

- [8] BIAN X F, WANG W M, YUAN S J, et al. Structure factors of modified liquid Al-Si alloys [J]. Science and technology of advanced materials, 2001, (2): 19-23.
- [9] 申玉彬, 于占举, 张海鹏, 等. 铝钛硼中间合金对A356合金组织遗传效应研究 [J]. 铸造技术, 2020, 41(5): 437-439.
- [10] 刘相法, 边秀房, 刘玉先, 等. 铝合金中Fe相的形态的遗传性及球化机制的研究 [J]. 金属学报, 1997, 10: 1063-1068.
- [11] MARGERIE J C. The Notion of Heredity in Cast Iron [M]. The Metallurgy of Cast Iron, 1974: 546.
- [12] 张军, 李培杰, ElenaKG. AZ91D 镁合金组织遗传性现象利用的研究 [J]. 铸造, 2005, 54(12): 1261-1264.
- [13] 周宏, 丛福官, 赵宇, 等. 镁合金再生后组织与性能的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(4): 200-202.
- [14] 孙明. Mg-Gd-Y 镁合金Zr晶粒细化行为研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012: 107.
- [15] 肖旅. QJ 20708—2018, 稀土耐热铸造镁合金及铸件规范 [S]. 北京: 国家国防科技工业局, 2018.
- [16] 航天工业部五二九厂. QJ 1635-1989, 铸造镁合金熔炼规范 [S]. 北京: 中华人民共和国航天工业部, 1989.

Heredity and Grain Refinement Characteristics of Mg-RE Cast Alloy Scrap Returns

XIAO Lü^{1,3}, CHEN Ge^{1,2,3}, DONG Xi-wang^{1,3}, YAN Wei-wei¹

(1. Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600, China; 2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 3. Shanghai Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, Shanghai 201600, China)

Abstract:

Cast magnesium alloys with rare-earth elements addition, so called Mg-RE alloys in short, have been widely used in the aerospace field due to their advantages of low density, high specific strength, and good high-temperature mechanical properties. However, the low degree of grain refinement and the high cost of preparation restrict their wider application. In this study, three kinds of VW63Z high-strength heat-resistant Mg-RE cast alloy scrap returns: rejected castings, pouring system materials and remelting pot bottom materials, were utilized. The microstructure observation found that there are more small particles of Zr and dissolved Zr in the three kinds of VW63Z alloy returns. After the castings were produced respectively using the returns mentioned above and with the addition of the same proportion, the observation of microstructure, testing of mechanical properties and the comparison of the production cost were carried out. The results show that not only has the production cost of the castings been greatly reduced due to the use of returns, but the effect of grain refinement has been improved as well due to the fact that there exist a large amount of high-quality Zr particles inherited from the scrap returns. In addition, the alloy casting produced using the rejected castings has the most fine microstructure and the best mechanical properties.

Key words:

heritability of magnesium alloy; grain refinement; small Zr particles; scrap returns