

脉冲磁场对稀土 AZ91D 镁合金凝固组织及性能的影响

来昊民¹, 白庆伟¹, 田迎春², 许鹏¹, 梁忠¹, 刘昕旻¹

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古包头 014010; 2. 内蒙金属材料研究所, 内蒙古包头 014034)

摘要: 研究了脉冲磁场对稀土 AZ91D 镁合金凝固组织及力学性能的影响。研究表明: 在 AZ91D 镁合金中加入适量稀土 La 有利于晶粒细化, 形成新的稀土针状化合物 Al_2La ; 在 AZ91D-0.75La 合金凝固过程中施加脉冲磁场处理后, 针状化合物 Al_2La 长度更加短小, 甚至趋于球形; 同时, AZ91D-0.75La 合金的凝固组织和力学性能得到进一步改善, 当脉冲占空比为 20%、频率为 20 Hz 时, 合金的处理效果最好, 晶粒尺寸从 156.3 μm 下降至 103.5 μm , 细化了 33.78%, 维氏硬度也从 HV 53.8 增加至 HV 69.4。

关键词: 稀土镁合金; 脉冲磁场; 凝固组织; 析出相

作者简介:

来昊民 (1999-), 男, 硕士生, 主要研究方向: 脉冲电磁稀土镁合金。E-mail: 1181159463@qq.com

通讯作者:

白庆伟, 男, 讲师。E-mail: abcqingwei@imust.edu.cn

中图分类号: TG113;

TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024)

01-0068-08

基金项目:

内蒙古自治区关键技术攻关项目 (2021GG0095); 内蒙古自治区科技计划 (2022YFHH0094)。

收稿日期:

2023-04-04 收到初稿,

2023-10-24 收到修订稿。

镁合金具有密度小、比强度高和轻质等优点, 被广泛应用在汽车工业、3C 产品、航空航天、国防等领域, 被称为“21 世纪绿色工程材料”^[1-3]。AZ91D 镁合金是目前应用最广泛的镁合金系列, 具有良好的铸造性能, 但是 AZ91D 镁合金在传统铸造后的强韧性不足限制了其应用范围。

稀土元素由于具有独特的核外电子结构, 加入镁合金中可以有效提高强韧性。霍普^[4]等研究发现, 在 AZ91D 中加入稀土 La 可以减小晶粒尺寸, 在添加 0.9% La 后晶粒尺寸减小 19%, 维氏硬度也同时增大; 雷宇^[5]等研究发现, 在 AZ91D 中加入 3% La, 较 AZ91D 合金相比晶粒尺寸减小, 力学性能都有不同程度的提高; 胡勇等人^[6]研究了稀土 Ce 含量对 AZ91D 组织性能的影响, 发现在 AZ91D 中加入 0.5%~1% Ce 后, 其组织中出现了杆状化合物 Al-Ce 相, 并提高了合金的室温力学性能。但过量的稀土含量, 使杆状化合物变得粗大, 合金力学性能下降。

在合金中添加稀土后会出现新的稀土相, 新的稀土相呈现出针状的形貌分布在晶体中, 但是针状稀土相增多的同时可能会导致合金的裂纹源增加、脆性增大。然而经过相关文献研究, 脉冲电磁场可以有效改善合金组织结构, 提高其性能。杨院生等^[7]研究发现, 在镁合金凝固过程中施加脉冲电磁场可使合金的晶粒细化, 主要原因是由于电磁振荡使得合金的形核率增加, 同时也促使枝晶的二次臂折断; Wang 等人^[8]研究了脉冲磁场对 AZ91D 镁合金凝固组织的影响, 结果发现在脉冲磁场作用于 AZ91D 合金凝固时, 合金组织得到了显著细化, 初生相 α -Mg 形貌也发生了改变; Zhang 等^[9]研究发现, 在 Mg-Zn-Y 镁合金凝固过程中, 随着脉冲电磁场功率的增大晶粒尺寸会有所减小, 初生相 α -Mg 由粗大的树枝晶转变为细小的玫瑰花状和多面体形态; 周全等^[10]研究发现, 在脉冲磁场作用下 AZ91D 镁合金铸锭晶粒明显细化, 初生相形貌从树枝状转变为蔷薇状。以上研究表明, 通过在合金凝固过程中施加脉冲电磁场可以有效改善枝晶形貌, 提高合金的形核率使晶粒进一步细化, 同时, 脉冲电磁场装置容易搭建, 对熔体无污染。

本文选用 AZ91D 镁合金作为研究对象, 分析在 AZ91D 合金中加入稀土 La 后的稀土相的形成规律, 研究了脉冲磁场中脉冲占空比和脉冲频率对其凝固组织和性能的影响, 为稀土 AZ91D 镁合金及其析出相的细化提供参考。

1 试验材料与过程

1.1 试验材料与装置

试验材料为AZ91D镁合金，其主要化学成分（质量分数）为：8.66%Al、0.496%Zn、0.220%Mn。稀土La元素通过Mg-25La中间合金的形式加入。

脉冲磁场装置由脉冲电源和脉冲处理装置两部分组成。脉冲处理装置包括电磁线圈、石墨坩埚、耐火砖底座，如图1所示。

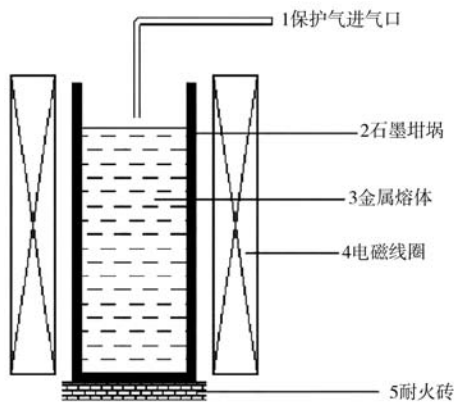


图1 脉冲磁场处理装置

Fig. 1 Pulsed magnetic field processing device

1.2 试验过程

首先将AZ91D和Mg-25La中间合金放置在电阻熔炼炉中加热至720 °C保温5 min，SF₆为保护气体，待其全部熔化后倒入至预热200 °C石墨坩埚中，同时立即启动脉冲电磁处理装置直至金属液完全凝固。采用K型热电偶（直径1 mm）测定熔体心部位置的凝固温度。试验工艺参数见表1。

表1 试验工艺表
Table 1 Test process table

编号	成分	脉冲电流占空比/%	脉冲频率/Hz
0	AZ91D	0	0
1	AZ91D-0.5La	0	0
2	AZ91D-0.75La	0	0
3	AZ91D-1La	0	0
4	AZ91D-3La	0	0
5	AZ91D-5La	0	0
6	AZ91D-0.75La	20	40
7	AZ91D-0.75La	40	40
8	AZ91D-0.75La	60	40
9	AZ91D-0.75La	20	20
10	AZ91D-0.75La	20	40
11	AZ91D-0.75La	20	60

1.3 测试与表征

待AZ91D稀土镁合金完全凝固后，从铸锭心部切取10 mm × 10 mm × 10 mm金相试样，如图2所示。依次打磨抛光后，使用4%的硝酸酒精腐蚀，观察其微观组织形貌，使用苦味酸（0.3 g苦味酸、10 mL无水乙醇、1 mL冰乙酸、1 mL去离子水的混合溶液）腐蚀后观察其晶粒度；使用FACTSAGE相图热力学软件计算AZ91D加入稀土La后形成的新的物相；使用NETZSCH差热分析仪以10 °C/min的升温速度测出合金的热分析曲线；使用PANalytical X Pertpowder X型射线衍射仪分析合金的相组成；使用DM4000X1金相显微镜进行金相组织观察，并统计合金晶粒尺寸和针状稀土相长度；使用带能谱仪的ZEISS Sigma500场发射扫描电子显微镜，进一步观察样品的微观形貌和半定量微区元素分析；使用MHVS-5/10/30/50AT维氏硬度计对样品进行维氏硬度测量。

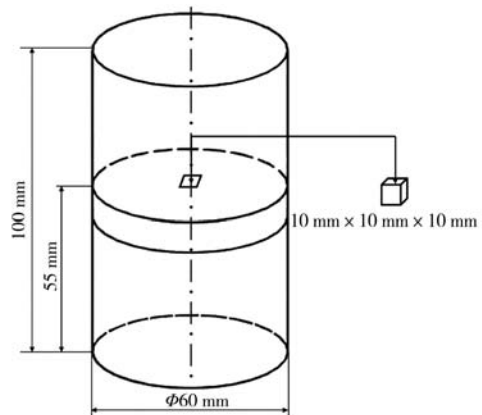


图2 AZ91D稀土镁合金心部试样取样示意图

Fig. 2 Sampling diagram of AZ91D rare earth magnesium alloy core sample

2 试验结果和分析

2.1 稀土La对AZ91D显微组织的影响

图3是通过FACTSAGE软件相图热力学计算画出的Mg-Al-La在600 °C等截面温度下的三元相图。图中可看出，在600 °C下，镁铝合金质量百分比大约为9:1中加入微量的稀土La会有 α -Mg（HCP_A3）相、液相和Al₂La稀土相。结合Mg、Al和La三种元素的电负性分别为1.31、1.61和1.11^[11-12]可知，Al-La的电负性差值为0.50，Al-Mg的电负性差值为0.30，Al-La的电负性差值更大，Al元素和La元素亲和力更强，因此AZ91D中加入少量的稀土La，会形成新的物相Al₂La。

图4为加La前后AZ91D合金试样的X射线衍射图谱。由图看出，AZ91D是由 α -Mg和 β -Mg₁₇Al₁₂两种物相组成，而在AZ91D中加入La后出现了上述 α -Mg、

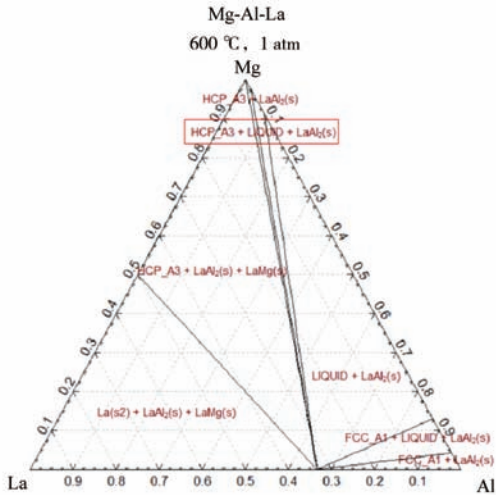


图3 Mg-Al-La 600 °C三元相图

Fig. 3 Mg-Al-La ternary phase diagram at 600 °C

β - $Mg_{17}Al_{12}$ 两种相之外,还出现了 Al_2La 新的衍射峰,证实了在Mg-Al-La三元相图中 Al_2La 的存在。随着在AZ91D中La含量增加, Al_2La 衍射峰的数量越来越多,衍射峰强度越来越强,然而 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 衍射峰强度和数量在减小,说明Al会优先与稀土La形成 Al_2La 。

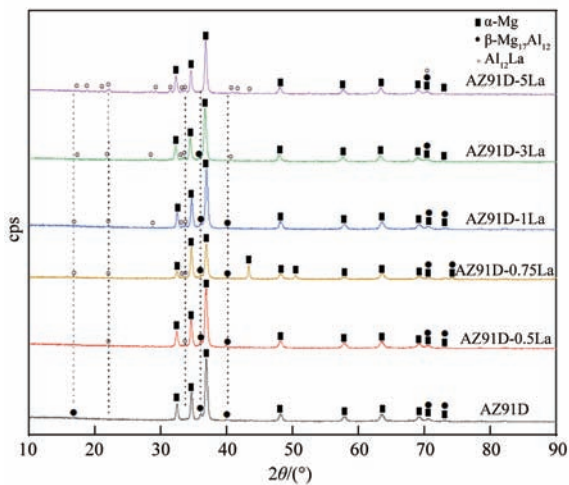
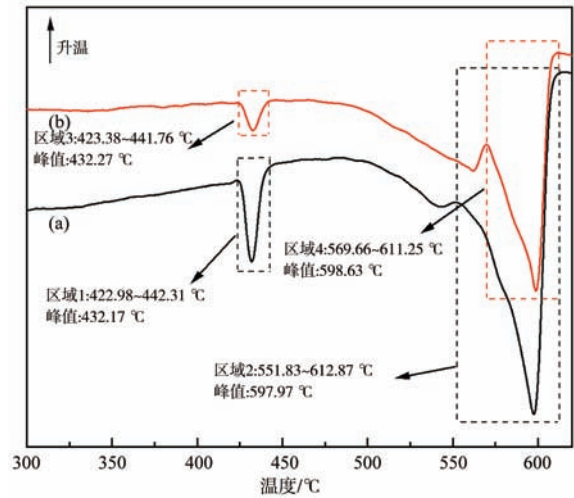


图4 AZ91D与AZ91D-La合金试样的X射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of AZ91D and AZ91D-La alloy samples

图5为AZ91D和AZ91D-0.75La的DSC差热分析曲线,从图中可以看出AZ91D和AZ91D-0.75La在加热过程中都有两个吸热峰,将这四个吸热峰温度区间分为区域1、区域2、区域3和区域4。结合相图热力学分析^[13],其中区域1内的吸热峰温度区间为422.98~442.31 °C,此温度区间为AZ91D的共晶相变(α -Mg+ β →L)温度区间,峰值为432.17 °C;区域2内的吸热峰温度区间为551.83~612.87 °C,此温度区间为AZ91D的固液相变(α -Mg→L)温度区间,峰值为597.97 °C;区



(a) AZ91D; (b) AZ91D-0.75La

图5 DSC差热分析曲线

Fig. 5 DSC differential thermal analysis curves

域3内的吸热峰温度区间为423.38~441.76 °C,此温度区间为AZ91D-0.75La的共晶相变温度区间,峰值为432.27 °C;区域4内的吸热峰温度区间为569.66~611.25 °C,此温度区间为AZ91D-0.75La的固液相变温度区间,峰值为598.63 °C。发现在AZ91D中加入稀土La后对共晶相变温度区间影响不大,吸热峰的峰值几乎无变化,但是固液相变温度区间减小了16.21 °C,同时形成时间也在缩短,说明在AZ91D中加入稀土La更能加快 α -Mg的形成,促进形核,有利于晶粒细化。

图6为不同La含量的AZ91D合金试样的金相照片。由图6a可以看出,AZ91D镁合金是由白色 α -Mg基体和灰色、呈粗大网状结构的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 组成;由图6b可以看出,在添加稀土La后, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 由连续的网状结构变为断续的树枝状;继续增加La的含量, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 在逐渐减少,并以细小颗粒分布在基体和晶界中,同时出现明显的针状化合物 Al_2La ,如图6c-d所示;随着La含量的继续增加, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 的网状又逐渐由颗粒状变为断连续,进而变为连续的网状, Al_2La 也在增多,如图6e所示;添加过量的La后导致网状 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 的消失,此时 β 相和 Al_2La 已经发生严重偏析现象,如图6f所示。经统计,AZ91D平均晶粒尺寸约为274.3 μm ,在添加0.75%La后,平均晶粒尺寸降至约为156.3 μm ,同时硬度也从HV 43.8增加至HV 53.8。

在AZ91D中加入La后导致 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相减少的主要原因是因为 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 中的Al元素与稀土La由于电负性差值优先生成新的稀土化合物,所以在AZ91D中应适量添加La,可以使合金第二相强化增强,点状 β 相和针状稀土化合物不断增多,对组织位错移动具有阻碍作用,限制合金晶粒的生长,从而有利于晶粒细化和提高力学性能。过量La与Al形成粗大的 Al_2La ,

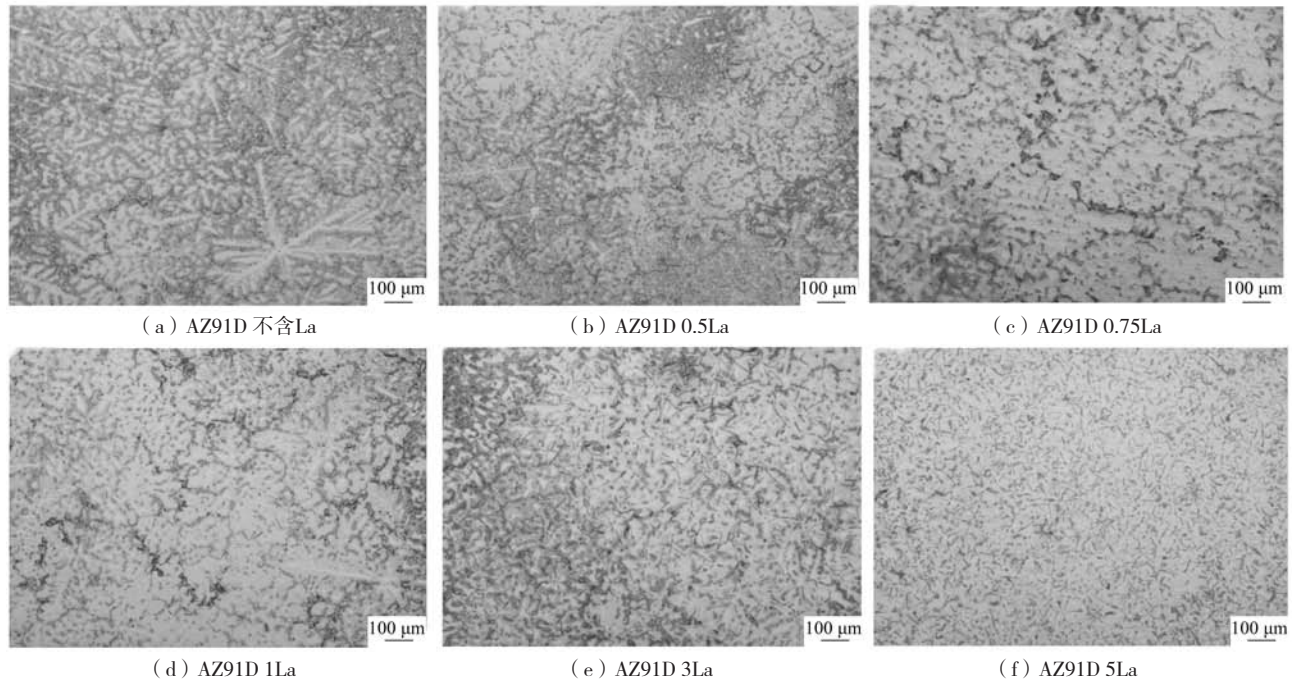


图6 合金微观组织

Fig. 6 Alloy microstructure

β 相出现粗大网状结构和分布不均匀现象,使得基体 α -Mg产生一定的应力集中,最后这些应力集中的区域导致裂纹缘的生成,从而影响合金的组织与性能。

将AZ91D-0.75La作为脉冲磁场试验的研究材料,研究脉冲占空比和脉冲频率对合金凝固组织和力学性

能的影响。

2.2 脉冲磁场对合金凝固组织的影响

2.2.1 脉冲占空比对合金凝固组织的影响

图7和图8是不同脉冲占空比下合金稀土相形貌和

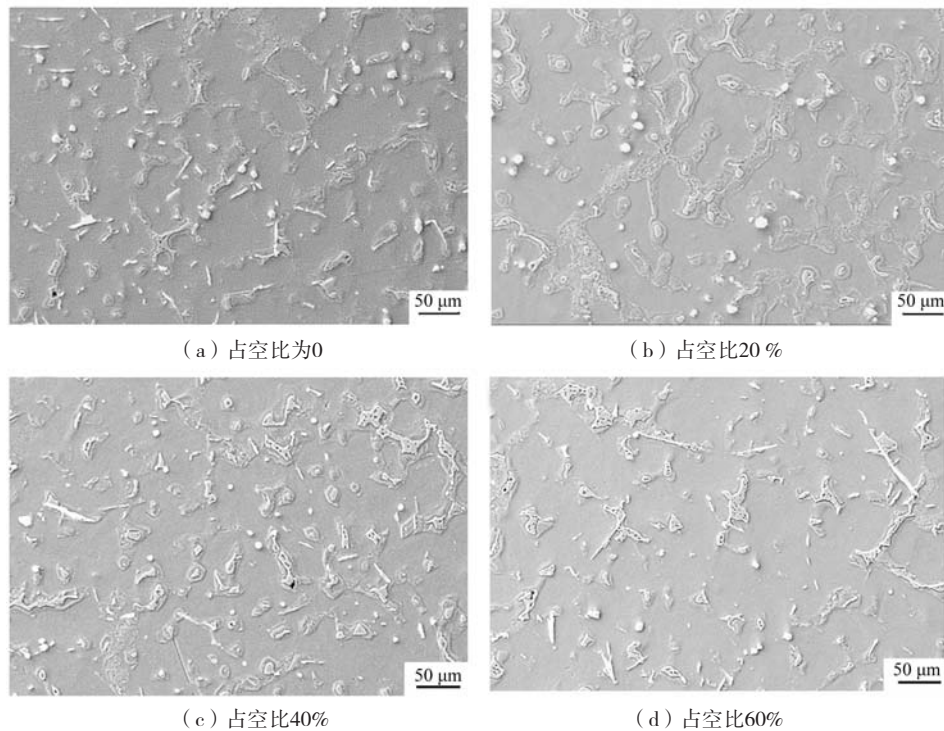


图7 不同脉冲占空比下合金的稀土相形貌

Fig. 7 Morphology of rare earth phase of alloy with different pulse duty ratio

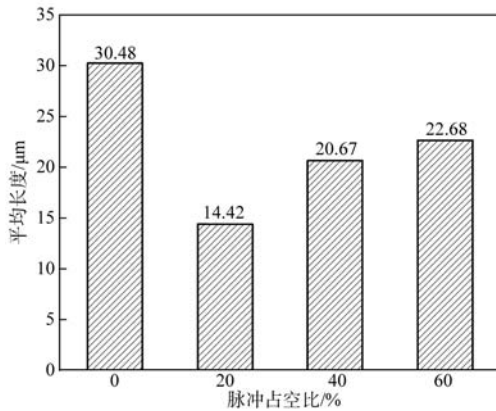


图8 不同脉冲占空比下稀土相的平均长度

Fig. 8 The average length of rare earth phase at different pulse duty ratios

平均长度统计图。从图中可以看出,在施加脉冲磁场后,针状稀土相 Al_2La 长度都有不同程度的减小,甚至趋于球形。但随着脉冲占空比逐渐增加,针状稀土相 Al_2La 长度尺寸也增加。当脉冲占空比为20%时,针状稀土相 Al_2La 的平均长度最小,为14.42 μm ,此时是脉冲处理后针状物效果最好。

为了能更清晰对比脉冲处理前后稀土相的变化,采用扫描电镜对未脉冲处理和经过脉冲处理后的AZ91D-0.75La进行分析。图9为未脉冲处理和脉冲占空比为20%、频率为20 Hz时的合金能谱面扫描图。由扫描图可以看出,未脉冲处理的合金中的稀土La元素是与Al元素组成针状稀土相 Al_2La ,还有部分稀土相出现团簇现象,然而在经过脉冲电磁处理后,针状稀土相变得短小,趋于球形,并且弥散分布在晶体中,对组

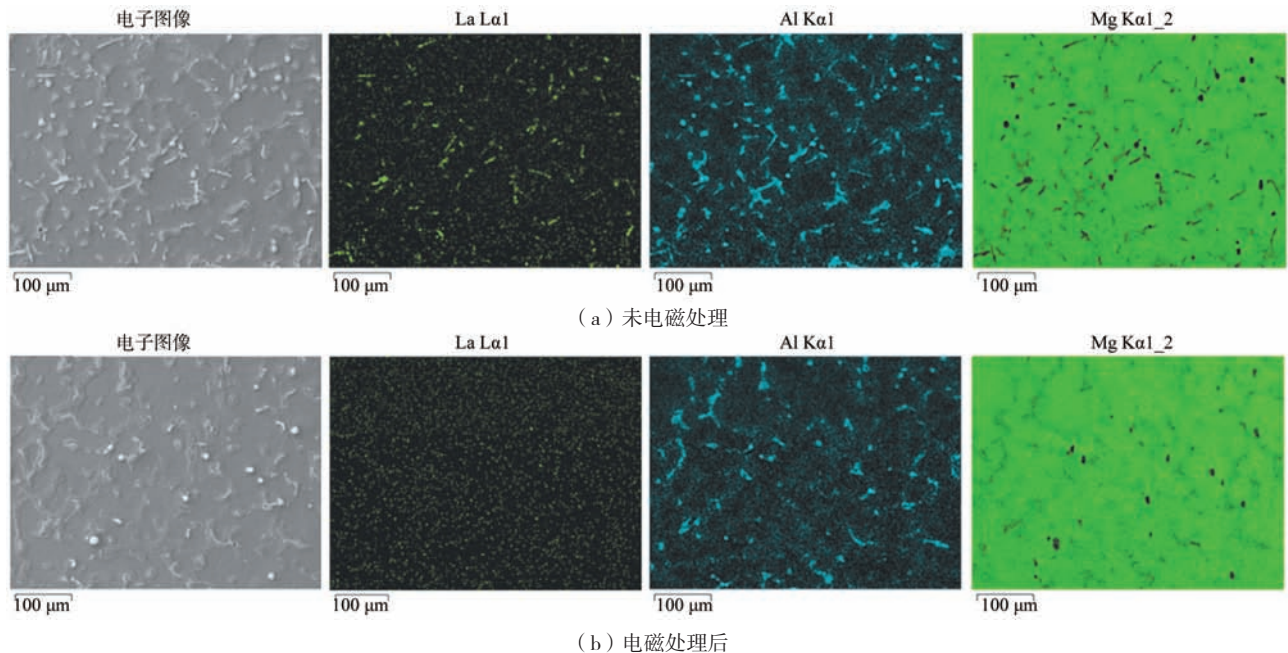


图9 AZ91D-0.75La能谱面扫描图

Fig. 9 Scanning image of AZ91D-0.75La energy spectrum

织的割裂减小,从而提高力学性能。

图10为不同脉冲占空比下合金的平均晶粒尺寸的变化曲线,由图可以看出,合金经过脉冲磁场处理后平均晶粒尺寸明显减小,从未电磁处理的156.3 μm 分别减小至105.1 μm 、126.4 μm 和137.9 μm ,其中当脉冲占空比为20%时,晶粒尺寸最小,平均晶粒尺寸下降至51.2 μm ,细化了约33.76%。

脉冲占空比指一个周期内导通时间占总时间的比例,脉冲电磁波形为矩形波,具有间歇特性。在凝固过程中对合金施加脉冲电磁,熔体心部区域实际磁感应强度可分为恒磁阶段和变磁阶段,然而占空比直接影响瞬态磁感应强度。在占空比为20%时晶粒尺寸最

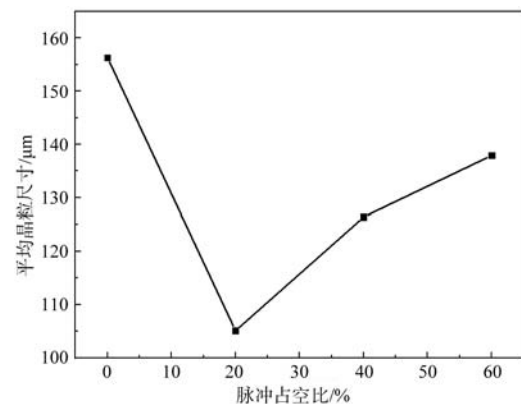


图10 不同脉冲占空比下合金的平均晶粒尺寸

Fig. 10 Average grain size of alloy at different pulse duty ratios

小,认为此时液相原子共振频率接近磁感应强度 B 与电场强度 E 之间的转换频率,有利于初生相 α -Mg的形成,晶粒细化最明显,大量新晶核的形成限制了针状 Al_2La 的生长,此时脉冲引起的振动时序与相形成时序接近,控制针状物的生长,导致针状稀土相长度减小;随着占空比的增加,每个周期内有效的磁感应强度与电场强度转变被较长的恒磁阶段破坏,同时脉冲特性也逐步被弱化,晶粒大小随之增加,针状稀土相长度也增加。

2.2.2 脉冲频率对合金凝固组织的影响

图11和图12是不同频率下合金的微观组织和平均晶粒尺寸图。从图11可以看出,合金未经过脉冲处理时,初生相为较大块状,同时基体中离散分布着颗粒状第二相;在施加脉冲磁场后,初生相的块状减小,第二相颗粒状增加,晶粒大小有不同程度的细化。经过晶粒大小统计,当脉冲频率为20 Hz时,镁合金凝固组织细化效果最好,平均晶粒尺寸降低到103.5 μm ,与未经脉冲磁场处理的AZ91D合金相比,晶粒细化了

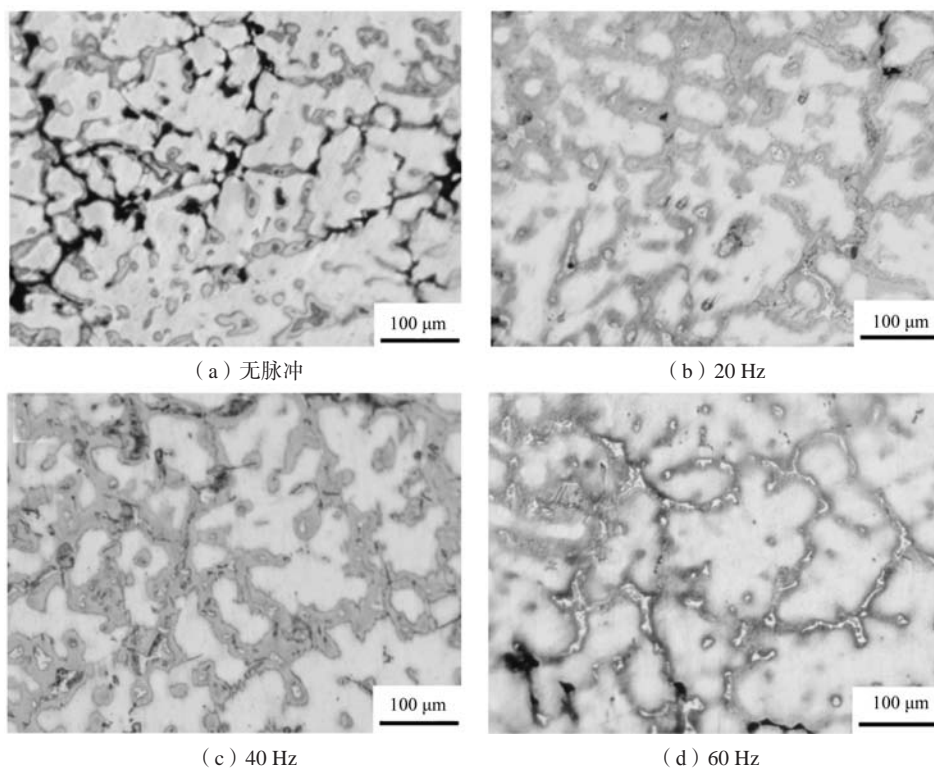


图11 不同脉冲频率下合金的微观组织

Fig. 11 Microstructure of alloy at different pulse frequencies

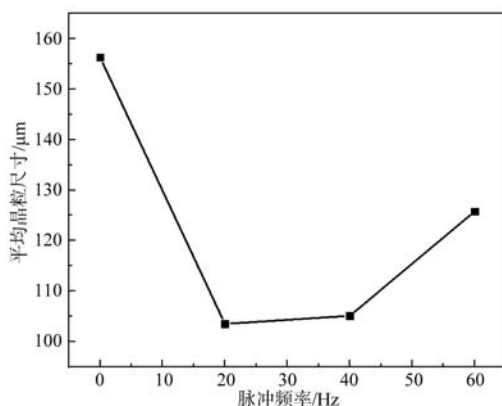


图12 不同脉冲频率下合金的平均晶粒尺寸

Fig. 12 Average grain size of alloy at different pulse frequencies

33.78%,当脉冲频率在40 Hz和60 Hz时,平均晶粒尺寸也分别下降至105.1 μm 和125.8 μm 。

脉冲频率指单位时间内在放电间隙上发生有效放电次数,随着脉冲频率的增加,脉冲电磁导致的振动和搅拌作用使熔体内部对流增加,散热加快,加快冷却速率从而提高形核率,此时的焦耳热效应不大。但是脉冲频率在超过20 Hz后,焦耳热效应作用大于振动和搅拌作用,产生的热量过多,熔体中的过冷度降低,导致初生相形核率降低,晶粒粗化。

2.2.3 脉冲磁场对合金冷却曲线的影响

图13是AZ91D-0.75La镁合金心部凝固冷却曲线,从整体可以看出,在稀土镁合金凝固过程中施加脉

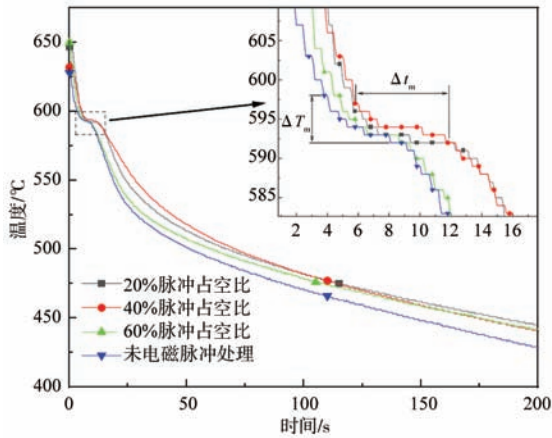


图13 AZ91D-0.75La镁合金心部凝固冷却曲线

Fig. 13 Solidification and cooling curve of AZ91D-0.75La magnesium alloy core

冲电磁场, 相比未电磁处理的合金其凝固曲线更为平缓, 熔体温度下降速率更小, 这是由于磁能渗入熔体导致总能量增加, 符合热力学第一定律。由于单个晶核在形成过程中释放的能量难以测定, 则选用熔体中某个微区内冷却曲线转变点来代替晶核的潜热释放^[14]。图13虚线放大区代表熔体在凝固初期形核潜热释放阶

段, 其中用 ΔT_m 表示凝固初期平衡保温温度, Δt_m 表示凝固初期平衡保温时间, 可以发现, 在施加脉冲电磁场的凝固初期阶段温度曲线相比未电磁处理的凝固初期阶段温度曲线更加平滑, 凝固初期平衡保温温度升高1~3 °C, 延长保温时间2~4 s, 主要原因是初生晶核形成数量增多所释放的潜热增加。

2.3 脉冲磁场对合金力学性能的影响

图14为AZ91D-0.75La合金在不同脉冲占空比频率下的维氏硬度图, 从图中可以看出, 经过脉冲处理后合金的维氏硬度都有不同程度的提升。维氏硬度的变化范围在HV53.8~67.4; 其中以脉冲占空比为20%时维氏硬度值最高, 达到HV67.4。在施加不同脉冲频率中, 脉冲频率为20 Hz时硬度值最高, 硬度也上升至HV69.4。根据Hall-Petch公式可知, 晶粒越细小, 合金的硬度就越高:

$$\sigma_s = \sigma_i + kd^{1/2} \quad (1)$$

式中: σ_s 为屈服强度, σ_i 为单个晶体位错运动的摩擦阻力, k 为常数, 与晶界结构有关, d 为晶粒平均直径^[15]。其中AZ91D-0.75La镁合金的晶粒尺寸和硬度符合霍尔佩奇关系。

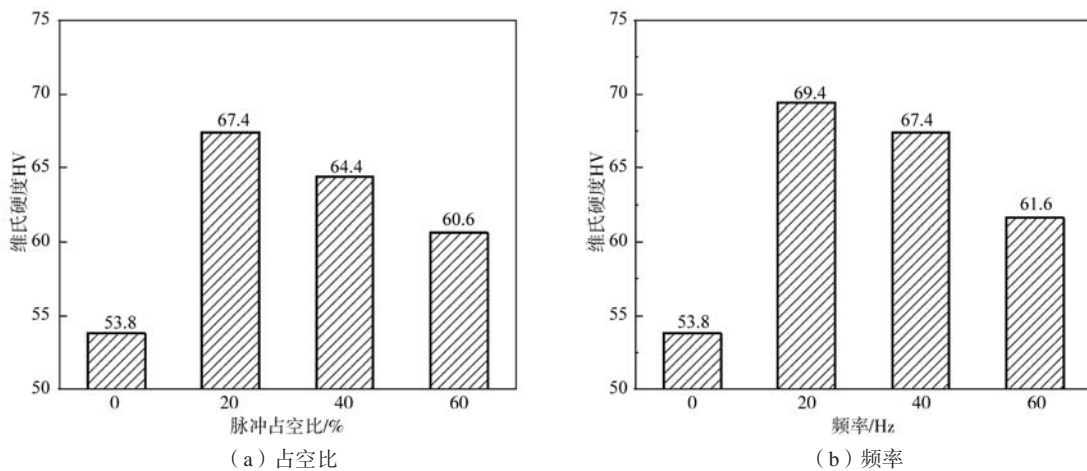


图14 不同脉冲参数下的维氏硬度

Fig. 14 Vickers hardness under different pulse parameters

3 结论

(1) 在AZ91D中加入适量的稀土La后有利于晶粒的细化, 在AZ91D中加入0.75%La后晶粒尺寸从274.3 μm下降到156.3 μm, 维氏硬度从HV43.8升至HV53.8。

(2) AZ91D-0.75La凝固过程中施加脉冲磁场后, 针状稀土二次相 Al_2La 长度减小, 甚至趋于球形。在脉冲占空比为20%时效果最优, 从35.48 μm减小到

14.42 μm。

(3) 施加脉冲磁场后, AZ91D-0.75La的平均晶粒尺寸进一步减小。当脉冲占空比为20%、频率为20 Hz时, 脉冲效果最好, 晶粒尺寸从156.3 μm下降至103.5 μm, 细化了33.78%, 维氏硬度也从HV53.8增加至HV69.4。

参考文献:

- [1] 张津, 章宗和. 镁合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 张金龙, 王智民, 宋文娟, 等. AZ113镁合金显微组织和力学性能的研究 [J]. 热加工工艺, 2008 (12): 15-18.
- [3] 胡勇, 闫洪, 陈国香. 原位 $Mg_2Si/AM60$ 镁基复合材料半固态组织演变 [J]. 材料工程, 2009 (6): 56-59.
- [4] 霍普. 稀土La对AZ91镁合金组织性能的影响 [D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2015.
- [5] 雷宇. Mg-Al-RE系压铸镁合金的组织与性能研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- [6] 胡勇, 饶丽, 黎秋萍. 稀土Ce含量对AZ91D镁合金组织和性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2014, 35 (4): 121-126.
- [7] 杨院生, 付俊伟, 罗天骄, 等. 镁合金低压脉冲磁场晶粒细化 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (10): 128-131
- [8] WANG B, YANG Y S, ZHOU J X, et al. Microstructure refinement of AZ91D alloy solidified with pulsed magnetic field [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18 (3): 536-540.
- [9] ZHANG L, ZHOU W, HU P H, et al. Microstructural characteristics and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy containing icosahedral quasicrystals phase treated by pulsed magnetic field [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 868-874.
- [10] 周全, 杨院生, 马建超. 脉冲磁场对AZ91D镁合金凝固组织的影响 [J]. 铸造, 2007, 56 (2): 4-8
- [11] 李仕慧, 陈芙蓉. 含稀土镁铝系合金耐腐蚀性能的研究现状 [J]. 腐蚀与防护, 2007 (7): 333-336.
- [12] 冀盛亚, 梁淑华, 宋克兴, 等. La对Zn-Cu-Ti合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26 (8): 1649-1658.
- [13] 张燕龙, 杨伟, 周珍珍, 等. AZ91-0.75Ce稀土镁合金差热分析及 β 相形成规律 [J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34 (5): 541-544.
- [14] 白庆伟, 麻永林, 邢淑清, 等. 脉冲电磁场处理下7A04铝合金凝固组织演变 [J]. 材料导报, 2018, 32 (12): 2021-2027.
- [15] 陈欢. 晶粒尺寸对高锰奥氏体低温钢强韧性和加工硬化行为的影响 [D]. 北京: 钢铁研究总院, 2018.

Effect of Pulsed Magnetic Field on Solidification Microstructure and Properties of Rare Earth AZ91D Magnesium Alloy

LAI Hao-min¹, BAI Qing-wei¹, TIAN Ying-chun², XU Peng¹, LIANG Zhong¹, LIU Xin-yang¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. Inner Mongolia Institute of Metal Materials, Baotou 014034, Inner Mongolia, China)

Abstract:

The effect of pulsed magnetic field on solidification microstructure and mechanical properties of rare earth AZ91D magnesium alloy was studied. The research showed that adding an appropriate amount of rare earth La to AZ91D magnesium alloy was beneficial for grain refinement and the formation of a new rare earth needle like compound Al_2La ; After applying pulse magnetic field treatment during the solidification process of AZ91D-0.75La alloy, the length of needle like compound Al_2La become shorter and even tended to spheroidize; Meanwhile, the solidification structure and mechanical properties of AZ91D-0.75La had been further improved. When the pulse duty ratio was 20% and the frequency was 20 Hz, the alloy had the best treatment effect. The grain size decreased from 156.3 μm to 103.5 μm , and the grain size was refined by 33.78%. Vickers hardness also increased from HV 53.8 to HV 69.4.

Key words:

rare earth magnesium alloy; pulsed magnetic field; solidification structure; precipitated phase