

定向凝固镁合金组织形貌及力学性能研究进展

靳康帅¹, 张航¹, 张旭翌¹, 连永强¹, 郭耀威¹, 房大然^{1, 2}, 林小婷^{1, 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)

摘要: 利用定向凝固技术调控镁合金晶体取向和组织结构, 可以提高镁合金的力学性能。目前对镁合金定向凝固的研究仍处于探索阶段。综述了定向凝固镁合金的组织形貌及胞-枝晶转变特点, 并结合课题组的研究讨论了定向凝固镁合金一次晶轴生长取向及其与力学性能相关性。简要介绍了定向凝固镁合金中的长周期堆垛结构相、定向凝固镁合金的耐腐蚀性能以及定向凝固过程数值模拟的研究情况, 提出了镁合金定向凝固研究的重点与方向。

关键词: 定向凝固; 镁合金; 晶体取向; 力学性能

镁合金具有密度小、比强度和比刚度高、减振性和散热性好等优点, 在航空航天、国防军工, 汽车、电子等领域应用前景广阔, 符合轻量化和节能减排的发展理念, 被誉为“21世纪绿色工程材料”。在铁、铝资源迅速消耗趋于枯竭的今天, 加速开发利用镁合金材料是实现可持续发展的重要举措之一^[1]。目前, 世界各国高度重视对镁及镁合金的研究, 相继制订了镁合金研究开发和应用计划, 取得了一系列成果。

HCP结构的铸造镁合金凝固组织粗大, 导致其强度较低, 塑性变形能力较差, 使铸造镁合金的应用受到了限制。研究表明, 镁合金的凝固组织, 尤其是晶粒的形貌与取向对其力学性能与变形能力具有决定性的影响^[2-3], 因此, 人们对镁合金的凝固组织控制技术给予了极大的关注。

定向凝固是在凝固过程中采用强制手段, 在凝固金属和未凝固熔体中建立起沿特定方向的温度梯度, 按照要求的结晶方向进行凝固, 获得具有特定取向柱状晶的技术。定向凝固可较好地控制凝固组织晶粒取向, 消除横向晶界, 提高材料纵向力学性能, 已成为富有生命力的工业生产手段。目前, 定向凝固技术广泛应用于高温合金以及磁性材料, 定向自生复合材料, 半导体材料的制备^[4-5], 同时也用于模拟合金的凝固过程, 研究凝固界面形态、凝固组织。然而, 将定向凝固技术运用于镁合金的研究还处于探索阶段, 但研究多认为可以提高镁合金的强度和塑性^[3]。因此, 利用定向凝固技术调控镁合金的组织结构, 有望成为镁合金强韧化的一种新途径, 具有巨大的应用潜力。在已有研究的基础上^[5-7], 本文将着重介绍定向凝固镁合金的胞-枝晶转变特点、柱状晶体生长取向及其与力学性能相关性。

1 定向凝固镁合金组织形貌及胞-枝晶转变特点

在合金定向凝固过程中, 温度梯度、凝固速率等工艺参数以及合金元素含量等因素影响着微观组织形貌发展方式(平面、胞状、枝状), 各种定向凝固镁合金的晶体生长显示出不同的特点。

Yang等人分别研究了定向凝固Mg-2.35Gd^[8]和Mg-14.61Gd^[9]合金的组织形貌。结果表明, Mg-2.35Gd合金显微组织为胞晶, 胞晶间距(λ)随温度梯度(G)增

作者简介:

靳康帅(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为镁合金定向凝固。E-mail: 1000610@neuq.edu.cn

中图分类号: TG146.2;

TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

04-0453-10

基金项目:

国家自然科学基金项目(51775099); 河北省自然科学基金项目(E2021501019, E2022501001)。

收稿日期:

2023-04-11 收到初稿,

2023-12-11 收到修订稿。

大而减小（生长速率一定），也随生长速率（ v ）增大而减小（温度梯度一定），其拟合关系分别为 $\lambda=136.216v-0.244$ （ $G=30$ K/mm）、 $\lambda=626.563G-0.5625$ （ $v=10$ $\mu\text{m/s}$ ）；Mg-14.61Gd合金的 α -Mg呈柱状枝晶

生长，且随抽拉速率增加，枝晶界面生长方式由凸前生长向平齐生长转变，枝晶间距减小。此外，研究发现，定向凝固Mg-5.5Zn- x Gd合金^[10]的胞-枝晶转变临界生长速率随着Gd含量增加而降低，如图1所示^[10]。

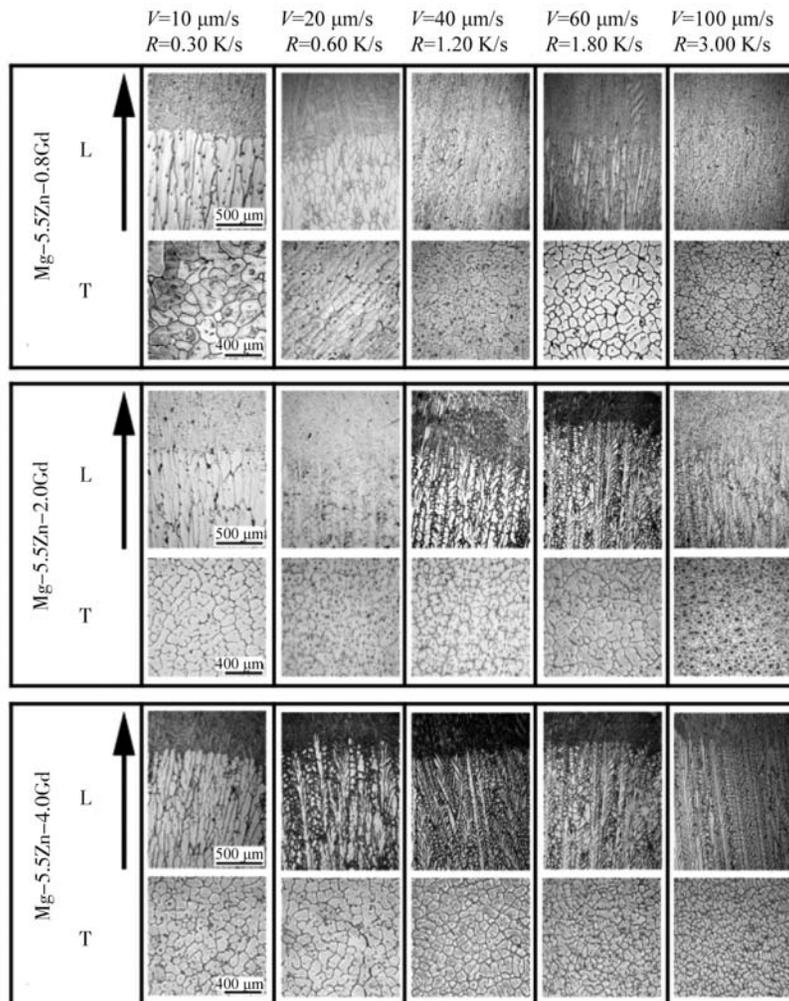


图1 不同生长速率的定向凝固Mg-5.5Zn- x Gd ($x=0.8, 2.0, 4.0$) 合金的组织 (温度梯度 $G=30$ K/mm)

Fig. 1 OM images of directionally solidified Mg-5.5Zn- x Gd ($x=0.8, 2.0, \text{ and } 4.0$) experimental alloys under $G=30$ K/mm at the different growth rates. L and T represent the longitudinal and transverse section of samples, respectively

Luo等人^[11]研究了定向凝固Mg- x Gd ($x=0.8, 1.5, 2.5\%$, 质量分数)合金枝晶组织演变规律。结果表明,凝固速率一定时,温度梯度为20 K/mm、25 K/mm和30 K/mm时,合金组织均为典型的胞状晶;温度梯度为定值,凝固速率在10~200 mm/s范围内,合金组织也均为胞状晶;胞状晶的组织间距不仅随着温度梯度或生长速率增大而减小,并且在固定的温度梯度或生长速率下也随着Gd含量增加而减小。

Wang^[12]采用不同凝固速率制备了Mg-1.5Gd合金。结果表明其凝固组织均为典型胞晶结构,胞晶间距与凝固速率的关系为: $\lambda=130.2827v-0.2228$,此结论符合Trivedi模型。Zhang^[13]研究定向凝固Mg-4%Al合金晶体微观结构时发现,生长速率小于15 m/s时,合金的凝

固组织为胞枝混合晶;生长速率大于30 m/s,凝固组织为柱状树枝晶;枝晶间距与凝固速率间关系符合Hunt-Lu模型。

Jia研究了定向凝固Mg-Zn合金晶体微观结构演变^[7]。结果表明:随生长速率增大,会发生胞晶→胞枝晶→柱状枝晶转变(温度梯度恒定);Zn含量增加能促进胞枝转变过程,降低Mg-Zn合金胞枝转变临界速率;在柱状枝晶生长范围内,一次枝晶间距随着生长速率增大而减小,变化趋势与Trivedi模型一致。Jung等人^[14]研究Zn含量对定向凝固Mg- x Zn ($x=1.5\%, 4.0\%, 5.5\%$, 质量分数)合金微观组织影响时也发现,锌含量的增加促进柱状枝晶生长,降低一次枝晶臂间距和二次枝晶臂间距。

Paliwal等人^[15-16]基于试验数据和凝固模型, 计算了定向凝固Mg-Al合金a-Mg晶体的等轴晶-胞晶-枝晶临界转变点, 绘制了定向凝固Mg-Al合金的凝固图, 可为合金凝固组织的研究提供参考, 如图2所示^[16]。任一温度梯度下, 随下拉速率增大, 其a-Mg晶体形态依次为胞晶、柱状晶和等轴晶。Al含量越高, 胞-柱转变和柱-等轴晶转变越早。当下拉速率一定时, 随温度梯度的增加, Mg-Al合金a-Mg晶体的形态依次为等轴晶、柱状晶和胞晶。要使Mg-9.0Al合金形成柱状晶和胞晶组织需要较高的温度梯度。

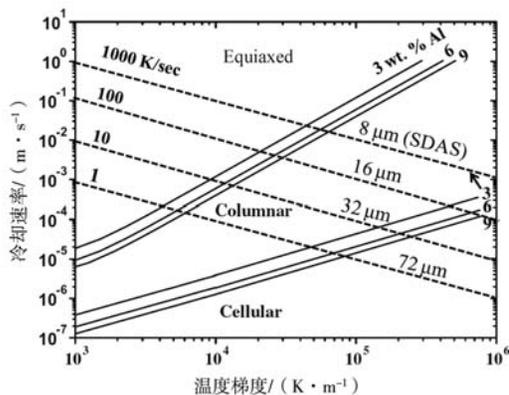
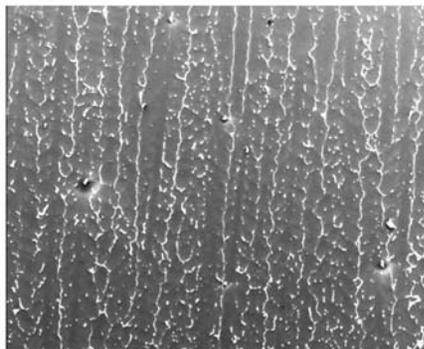
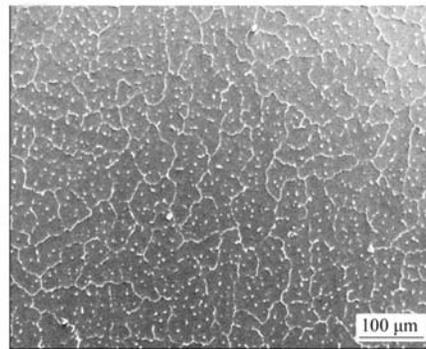


图2 温度梯度和冷却速率对定向凝固Mg-Al合金凝固组织的影响
Fig. 2 Effect of temperature gradient and cooling rate on microstructure of directionally solidified Mg-Al alloys



(a) 纵向



(b) 横截面

图3 定向凝固Mg-6.52Zn-0.67Y合金的显微组织 (SEM)

Fig. 3 SEM images of directionally solidified Mg-6.52Zn-0.67Y alloy

择优生长晶向为 $[10\bar{1}0]$ 。而肖^[22]等人的研究显示, 定向凝固AZ31合金的晶粒生长方向主要为 $[10\bar{1}2]$ 和 $[10\bar{1}3]$ 。对Mg-0.5%Al合金、Mg-1%Al合金的研究结果显示^[23], 随着Al元素的增加, 晶粒沿 $[11\bar{2}0]$ 方向生长逐渐明显。

Jia和Yang^[24]研究了定向凝固的Mg-4%Zn合金, 发现生长速率在20~200 mm/s区间, 合金的生长方向保持在 $\{0002\}$ 晶面上 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向。而Shuai^[25]等人用X射线断层扫描和电子背散射衍射 (EBSD) 技术研究了定向凝固的Mg-38Zn合金, 认为主柱状晶生长方向是 $\langle 2\bar{1}31 \rangle$, 而不是以前报道的 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$ 。但是, Shuai在观

作者课题组利用定向凝固技术 (温度梯度70 K/cm, 凝固速率10 mm/min) 制备Mg-6.52Zn-0.67Y合金^[17], 获得了一次臂近平行生长的柱状晶组织, 柱状晶横截面晶粒组织近似为胞-枝状结构, 如图3所示^[17]。此外, 课题组还研究了定向凝固Mg-xGd ($x=4\% \sim 16\%$, 质量分数) 合金的组织形貌^[18], Mg-4%Gd合金组织为凸缘较小的近胞状晶, Mg-6%Gd和Mg-8%Gd合金为二次枝晶较为明显的胞状树枝晶, 而Mg-12%Gd和Mg-16%Gd合金的组织发展成为二次枝晶发达的柱状树枝晶。

2 定向凝固镁合金一次晶轴取向及其与力学性能关联性

Pettersen^[19]较早研究了温度梯度和下拉速率对AZ91合金a-Mg晶体生长方向及形态的影响。结果表明, 在较低温度梯度 (≤ 10 K/mm) 和较高下拉速率 (0.32 mm/s) 下, a-Mg一次晶轴生长取向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (二次枝晶呈6次对称花瓣状); 在高温温度梯度 (48 K/mm) 和低下拉速率 (0.053 mm/s) 下, a-Mg一次晶轴主要沿 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$ 方向优先生长 (二次枝晶呈3次花瓣状)。

Du^[20]研究Mg-Al和Mg-Zn合金晶体生长取向时指出, a-Mg生长取向随Al含量增大逐渐由 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 转变为 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$, 随Zn量增加逐渐由 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 转变为 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$ 或 $\langle 11\bar{2}2 \rangle$ 。邹等人^[21]报道, 定向凝固AZ31合金的柱状晶

察Mg-9%Ca合金^[26]的定向凝固组织时, 发现柱状晶的生长方向仍然是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$ 。

杨等人^[9]通过试验和有限元相结合研究了抽拉速率对Mg-14.61Gd合金晶体生长取向影响。当抽拉速率从10 $\mu\text{m/s}$ 增至100 $\mu\text{m/s}$ 时, a-Mg枝晶的生长取向由 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 转变为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 其与凝固热流的偏离角由 11.0° 减小至 5.7° , 热流是影响生长取向的主导因素; 当抽拉速率从100 $\mu\text{m/s}$ 增至200 $\mu\text{m/s}$ 时, a-Mg枝晶的生长取向仍为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 但偏离角却逐渐增大至 10.6° , 如图4所示^[9]。Wang和Peng^[27]等, 利用同步X射

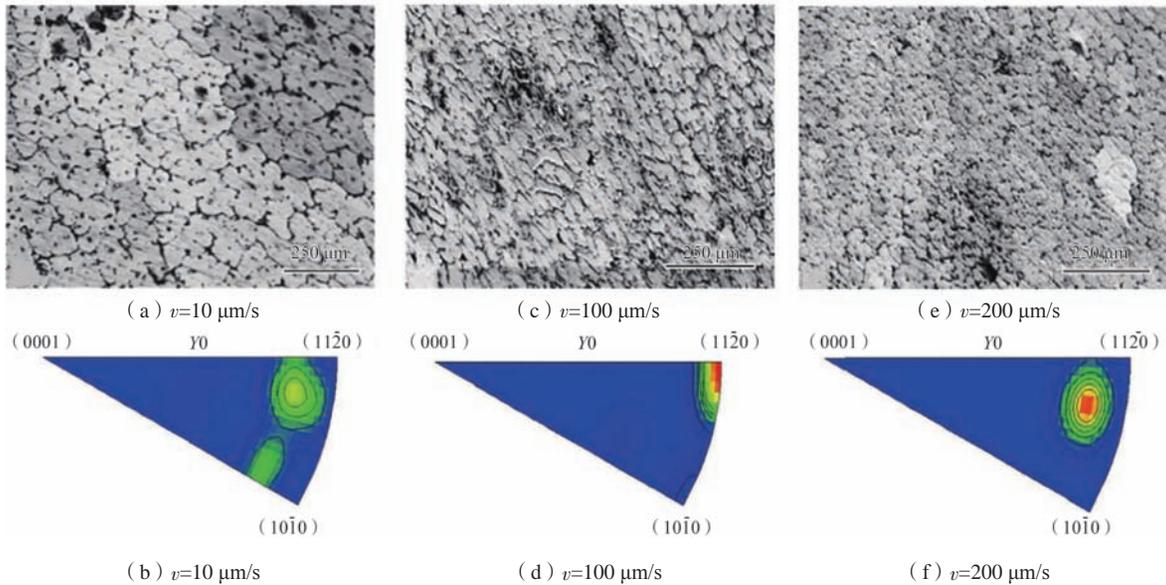


图4 定向凝固Mg-14.61Gd合金的显微组织（横截面）和反极图

Fig. 4 Transverse images and inverse pole figures of directionally solidified Mg-14.61Gd alloy

线摄影技术研究了Mg-6%Gd合金定向凝固过程中的组织演变，随着冷却速率的增加，柱状枝晶的生长方向逐渐向热梯度的方向旋转。

根据以上研究，定向凝固镁合金一次晶轴的生长取向可归纳为三类： $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向， $\langle 0001 \rangle$ - $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 连线上的 $\langle 2\bar{3}13 \rangle$ 、 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 、 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$ 或 $\langle 11\bar{2}2 \rangle$ 方向，以及 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ - $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 连线方向。上述文献探讨了定向凝固镁合金的晶体生长取向，但对一次晶轴取向与合金力学性能的相关性研究涉及较少。

目前对定向凝固镁合金力学性能的研究主要讨论温度梯度、凝固速率及合金成分影响晶粒形貌及柱状晶一次臂间距从而影响合金的力学性能^[8, 28-29]。Paliwal对定向凝固Mg-Zn^[14]和Mg-Al-Zn^[16]合金的研究表明，冷却速率增加和Zn含量的增加，都降低一次枝晶臂间距。李等人^[30]发现，随着凝固速率增大，定向凝固Mg-1.5Mn-Al合金柱状晶宽度逐渐变窄，合金抗拉强度逐渐增大。Jia等人^[31]对Mg-4%Zn合金的研究也得出了相近的结论。Luo等^[11]研究定向凝固工艺参数对Mg-Gd合金胞晶间距和力学性能影响时指出，胞晶间距(λ)随Gd含量及G/R增加而减小，合金抗拉强度随 λ 的减小而增加。对定向凝固镁合金拉伸性能的数据总结如表1所示。

作者课题组在晶体生长取向-外载荷-力学性能的相关性领域开展了一些研究。课题组制备了定向凝固Mg-6.0Gd-0.5Y合金和Mg-3.0Gd-0.5Y合金^[34]。发现Mg-6.0Gd-0.5Y合金的晶体生长取向多集中在 $\langle 22\bar{4}3 \rangle$ 时，合金具有较高的抗拉强度（107 MPa）和断后伸长率（32.56%），其变形机制以基面 $\langle a \rangle$ 滑移和 $\{10\bar{1}2\}$ 拉伸孪生为主。而Mg-3.0Gd-0.5Y合金，其晶体生长主要集中在 $\langle 1\bar{2}\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 22\bar{4}3 \rangle$ 两个取向，形变时，因晶粒取向

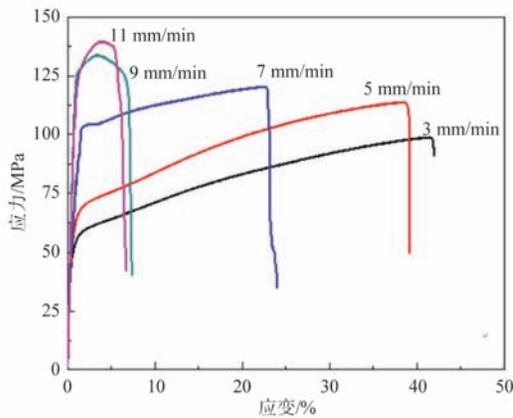
不同导致孪生机制不同，既有以 $\{10\bar{1}2\}$ 拉伸孪生协调应变的晶粒，也有以 $\{10\bar{1}1\}$ 压缩孪生协调应变的晶粒，各柱状晶协同变形能力较差，故合金室温塑性较低，断后伸长率仅有14.88%。

图5是不同下拉速率下定向凝固Mg-Gd-Y-Er合金的拉伸工程应力-应变曲线和EBSD反极图^[36]。下拉速率为5 mm/min时，晶体生长取向集中在 $\langle 2\bar{3}13 \rangle$ 方向（代表 $\langle 0001 \rangle$ - $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 连线取向），合金具有优异的塑性（断后伸长率为37.3%），但屈服强度较低。下拉速率为11 mm/min时，晶体生长取向主要集中在 $\langle 1\bar{2}\bar{1}0 \rangle$ 方向，合金的屈服强度高（125 MPa），但塑性低（伸长率仅有6.3%）。当下拉速率7 mm/min时，晶体生长取向主要集中在两个区域，分别位于 $[1\bar{2}\bar{1}0]$ - $[01\bar{1}0]$ 和 $[0001]$ - $[1\bar{2}\bar{1}0]$ 连线上，合金的屈服强度高于100 MPa，并且有较好的塑性（伸长率22.5%），这与获得了软取向/硬取向柱状晶相间排列，类似“珠光体”层状结构的组织有关。

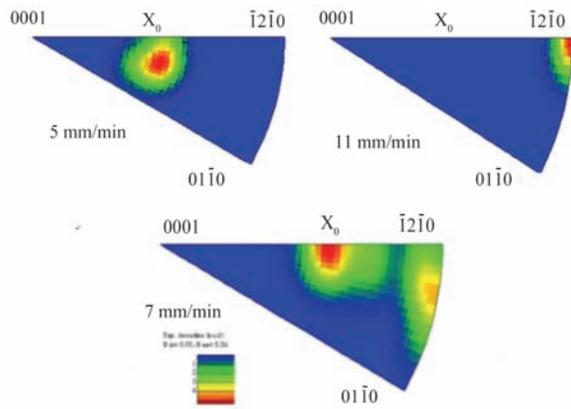
在此基础上，课题组制备了 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$ 取向的定向凝固Mg-6.0Gd-0.5Y合金的类双晶体样品，研究了拉伸应变条件下合金的晶界应变协调机制^[38]。结果表明，柱状晶以CRSS较低、Schmid因子较高的基面 $\langle a \rangle$ 滑移和 $\{10\bar{1}2\}$ 拉伸孪生为主要变形机制；在纵向晶界两侧（基面 $\langle a \rangle$ 滑移）/（基面 $\langle a \rangle$ 滑移+ $\{10\bar{1}2\}$ 拉伸孪生）组合出现协调晶界变形。随拉伸变形的进行，孪晶持续扩展、合并，形成沿纵向晶界的拉伸孪晶带，拉伸孪生形成后极易启动压缩孪生形成 $\{10\bar{1}2\}$ - $\{10\bar{1}1\}$ 双孪晶，并在压缩孪晶界处形成严重的应力集中，导致断裂。在应变协调因子低于0.5的纵向晶界两侧拉伸孪生有选择性形核的现象，且其形核与外力和应变协调因子无关，而是受晶界相容性应力的影响，如图6^[34]。

表1 定向凝固镁合金的拉伸性能
Table 1 Tensile properties of directionally solidified Mg alloys

材料	试验温度/°C	屈服强度/MPa		抗拉强度/MPa		伸长率/%	
		常规铸造	定向凝固	常规铸造	定向凝固	常规铸造	定向凝固
纯Mg ^[32]	25	21	13	80	56	6	18
	25		26		79		9.7
AZ31 ^[22]	150		25		56		34.5
	250		27		78		23.6
Mg-0.5Al ^[23]	25		104		127		3
	150		100		120		14
Mg-1Al ^[23]	25		116		153		9.5
	150		113		134		19.5
Mg-6.5Zn-0.67Y ^[17]	25		124	136	196	1.6	13
	150		86		146		27
	300				73		35
AZ91 ^[33]	25	111	176	199	290	5	10.4
	200	58	136	138	198	24.7	27
Mg-4% Zn ^[31]	室温			148.5	215.5	7.4	10.2
Mg-3.0Nd-1.5Gd ^[29]	室温			78	124	8	17
Mg-6.0Gd-0.5Y ^[34]	室温		55		107		32.56
Mg-6.0Gd-0.5Y ^[35]	200				89.35		13.5
	350				40.79		109.55
Mg-4.58Gd-0.45Y-0.01Er ^[36]	25		100		122		22.5
Mg-4.78Zn-0.45Y-0.10Zr ^[37]	室温		180		198		27



(a) 拉伸工程应力-应变曲线



(b) EBSD反极图

图5 不同下拉速率下定向凝固Mg-Gd-Y-Er合金的拉伸工程应力-应变曲线和EBSD反极图

Fig. 5 Tensile stress-strain curves, and EBSD inverse pole diagrams of the directionally solidified Mg-Gd-Y-Er alloy at different pulling rate

3 定向凝固镁合金中的LPSO相

近年来, 镁合金中的长周期堆垛结构相 (Long period stacking ordered, LPSO) 受到了科研工作者的广泛关注^[39-40]。LPSO结构具有高模量、高硬度和良好的塑性变形能力, 且与镁基体完全共格, 能够显著提高镁合金的力学性能。目前, 关于定向凝固镁合金中LPSO相的研究不多, 且都集中于Mg-Zn-Y合金。已确

认的LPSO相包括18R和14H两种类型 (R和H表示其结构类型, R表示菱面体点阵, H表示六角点阵)。

Wu等人^[41]用中子衍射方法研究定向凝固的Mg₈₅Zn₆Y₉合金的组织结构, 发现18R-LPSO相体积分数随Zn和Y含量的增加而增加, LPSO相生长42 mm后, 平行于生长方向又出现了[10i0]结构。冯等人^[42]发现定向凝固Mg98.5Zn0.5Y1合金中形成的LPSO相为14H结

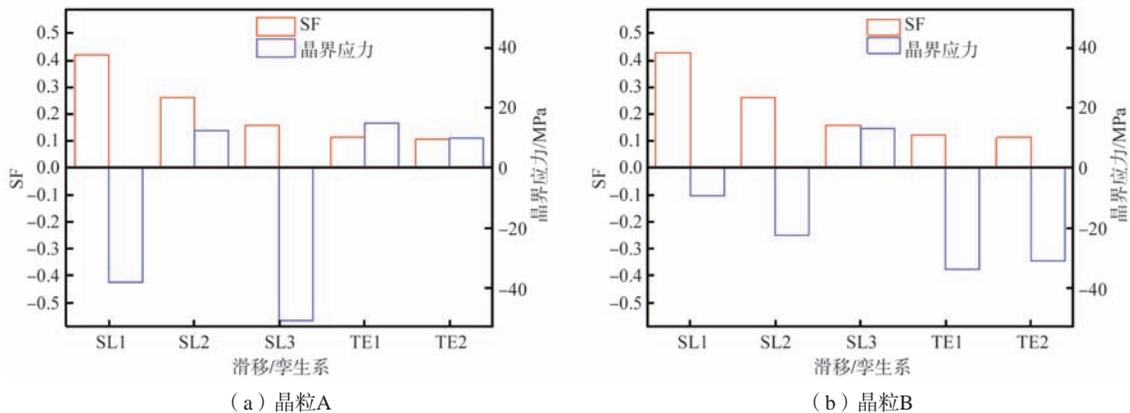


图6 晶粒A、B内各变形系统Schmid因子及晶界相容应力的分切应力
Fig. 6 The Schmid Factors of deformation systems and the resolved shear stress of grain boundary compatibility stress

构, 形貌为片层状, LPSO相之间的距离为8~15 nm, 如图7所示^[42]。Tane等人^[43]用定向凝固方法制备了Mg85Zn6Y9合金, 用超声波谱和电磁共振研究了18R-LPSO相的弹性模量, 发现LPSO相沿着<0001>方向的弹性模量大于沿着<1120>方向的弹性模量。

研究表明^[44], 只有LPSO相性能优势取向与形变方向一致, 才能充分发挥“短纤维增强”效应。然而,

普通铸造方法制备的Mg合金中LPSO相常呈网状分布于 α -Mg等轴晶界, 而且LPSO取向较杂乱, LPSO相各向异性的特点对镁合金的力学性能的改善造成了很大影响^[45-47]。因此, 用定向凝固技术控制LPSO取向将对镁合金的性能产生积极影响^[41, 48-51], 目前这方面的研究工作非常有限。

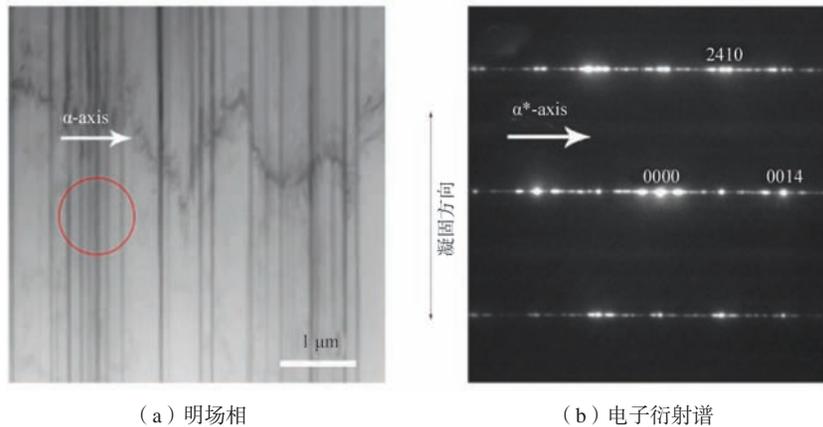


图7 定向凝固Mg_{98.5}Zn_{0.5}Y₁合金的明场相和对应的电子衍射谱

Fig. 7 TEM bright-field image and the corresponding electron diffraction pattern of the Mg_{98.5}Zn_{0.5}Y₁ alloy prepared by directional solidification

4 定向凝固镁合金的耐腐蚀性能

目前, 对定向凝固镁合金耐腐蚀性能的报道较少。对Mg-Zn^[52-55]和Mg-Ca^[56]合金的研究表明, 定向凝固镁合金的耐腐蚀性能好于常规铸造镁合金, 这与定向凝固减少了合金中的横向晶界, 并改变了第二相的分布有关。此外, 定向凝固镁合金耐腐蚀性能也具有各向异性的特点^[52, 55], 平行生长方向表面的耐蚀性能优于垂直生长方向表面, 如图8所示^[55], 定向凝固Mg-3Zn-0.2Ca合金的LD方向平面比TD方向平面有着更小的析氢量和失重, 主要原因是{0001}面的原子间结合力更强。

5 镁合金定向凝固过程数值计算和模拟

近年来, 数值计算和模拟技术作为预测合金凝固过程中组织演变的有效工具得到了快速发展。通过对铸件凝固过程的再现和组织特征的有效预测, 微观组织模拟可以定量研究工艺参数对凝固组织的影响规律, 从而优化工艺参数, 使铸件获得良好的组织和性能。

付等人^[57]基于枝晶生长的基本传输过程和元胞自动机 (Cellular Automaton, CA) 模型基本原理, 建立了符合镁合金密排六方结构特点的凝固过程形核、晶

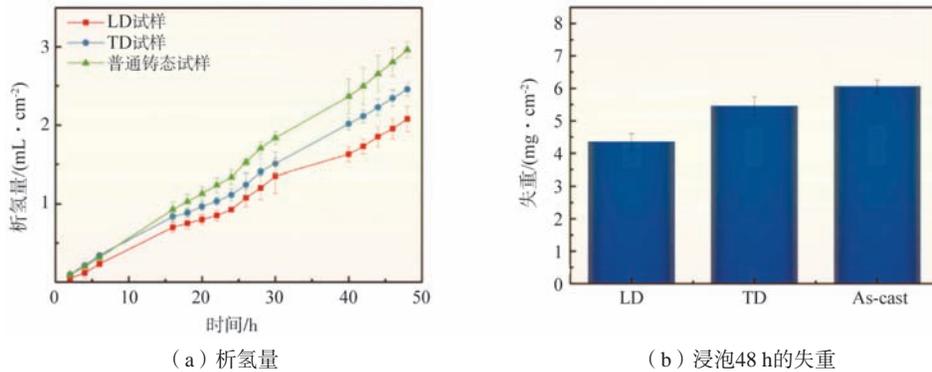


图8 定向凝固Mg-3Zn-0.2Ca合金LD (平行生长方向)和TD (垂直生长方向)平面的浸泡试验结果
Fig. 8 The results of the immersion tests for the DSed alloy on LD and TD and the cast ingot

体生长的数学模型。模型耦合宏观温度场和微观组织模拟计算,考虑溶质扩散、曲率过冷和各向异性等重要因素的影响,定义界面单元捕获规则,能够模拟枝晶生长的形态。应用本模型对AZ31镁合金定向凝固柱状晶生长进行模拟,模拟结果与试验结果吻合较好,验证了模型的正确性。吴^[58]和霍^[59]等人采用改进的CA方法,分别模拟了AM50镁合金和AZ91D镁合金定向凝固条件下的柱状枝晶生长,模拟结果与试验结果一致。图9^[6]是对定向凝固镁合金在不同温度梯度和凝固速率下的枝晶竞争生长的模拟。

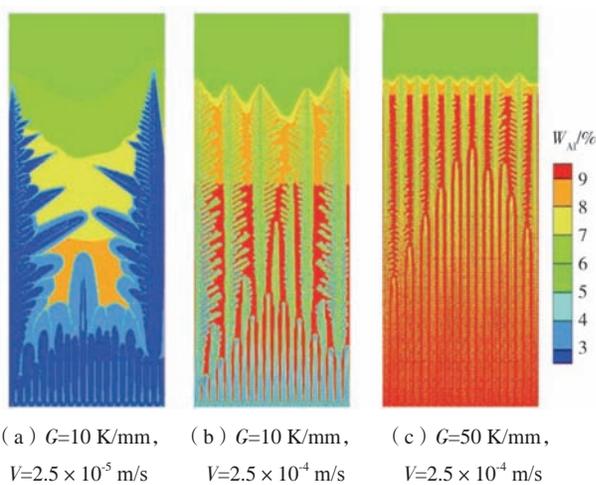


图9 定向凝固镁合金在不同温度梯度和凝固速率下的枝晶竞争生长
Fig. 9 Dendrite competition growth of Mg alloy in direct solidification with different temperature gradients and solidification rate

刘等^[60]根据HCP晶体学结构和优先生长方向,建立了铸造镁合金晶体生长的物理模型,提出了一种新的随机性模拟方法-虚拟生长中心计算模型。模型考虑了枝晶生长动力学、各向异性和二次枝晶臂粗化,采用枝晶形状函数揭示了一次枝晶和二次枝晶生长演化过程。引入坐标变换技术可更快速准确计算任意晶向枝晶的生长捕获。耦合了微观溶质场计算,得到了更准确的枝晶生长形貌和溶质分布情况。

进一步将CA算法与有限元(FE)热流计算相融合,称为CAFE模型,该模型可以在更大尺度上模拟晶粒的生长。杨等人^[9]应用该模型模拟了定向凝固Mg-14.61Gd合金在 $G=30 \text{ K/mm}$ 和不同抽拉速率下枝晶的生长和取向变化,模拟计算结果与EBSD试验分析结果吻合良好。

此外,相场法^[61, 62]也被用于模拟定向凝固镁合金的晶粒生长。Wang等人^[28]采用同步X射线摄像和相场模拟方法,研究了冷却速率对定向凝固Mg-6%Gd合金的枝晶形貌的影响。主枝晶臂间距和冷却速率呈线性关系(对数坐标),相场模拟的斜率(-0.74)和试验值(-0.71)基本一致。根据相场模拟,较低的冷却速率会导致枝晶的取向差增大,随着冷却速度的增加,溶质扩散更加完全,枝晶生长延迟,如图10所示^[28]。

6 总结与展望

(1) 目前所研究的定向凝固镁合金体系较少,而且有关定向凝固镁合金柱状晶择优生长取向及其晶界应变协调机制尚不完全明确。因此,有关晶体生长取向-外载荷-力学性能的关联性尚需大量系统的试验基础研究。

(2) 如何通过定向凝固工艺参量调控LPSO相使其沿柱状晶纵向晶界分布、并且LPSO优势取向与纵向晶界间保持小取向差,是需要深入研究的关键问题之一。

(3) 定向凝固镁合金的力学性能研究集中在室温拉伸性能,对定向凝固镁合金断裂韧性、疲劳及高温力学性能等方面的研究还鲜有报道。特别是Mg-Gd-Y合金被认为是耐热镁合金的重要发展方向,其蠕变等高温性能的研究是未来努力的方向。

我国镁资源十分丰富,其中菱镁矿储量世界第一,同时我国也是稀土大国,发展高性能镁合金符合我国的资源优势。同时,也能满足目前工程应用的迫切需求。从现有研究看,采用定向凝固技术能够有效提高镁合金的性能,是未来镁合金材料发展的重要方向。

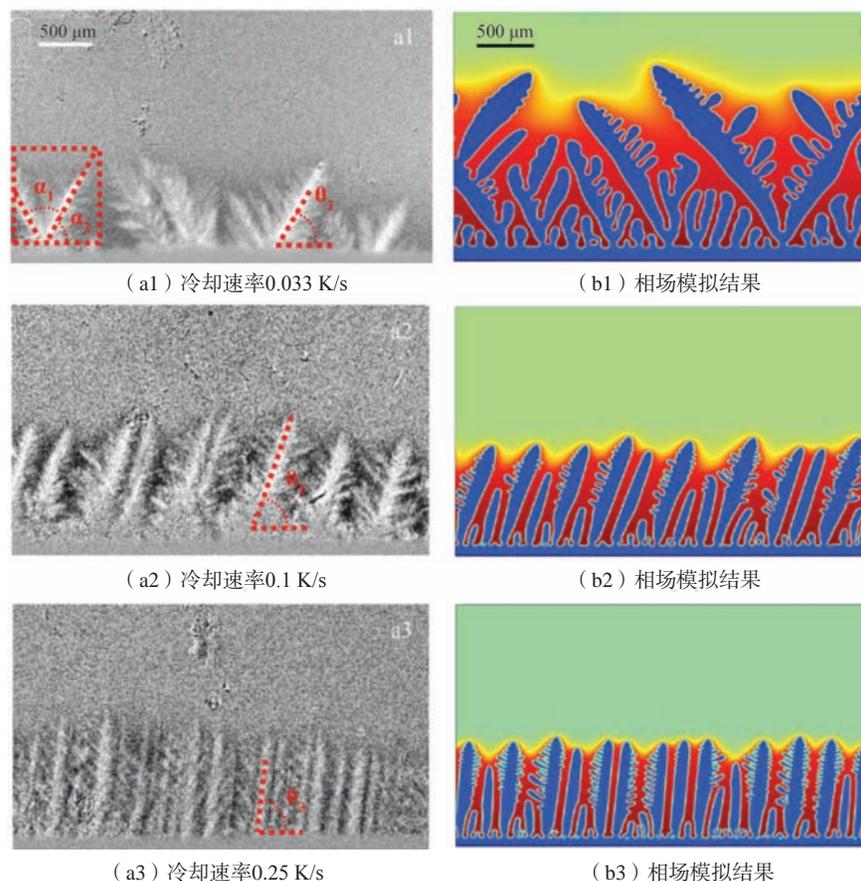


图10 Mg-6%Gd合金在三种不同冷却速率下的定向凝固枝晶形态和相场模拟结果

Fig. 10 The dendritic morphology of Mg-6wt.%Gd alloy under different cooling rates in directional solidification from the top to bottom respectively: experimental results and simulated results

参考文献:

- [1] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 等. 加速我国金属镁工业发展的建议 [J]. 材料导报, 2001, 15 (4): 5-6.
- [2] 李扬欣, 曾小勤. 高强塑韧镁稀土合金的研究进展 [J]. 航空材料学报, 2018, 38 (5): 1-9.
- [3] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 高性能镁合金凝固组织控制研究现状与展望 [J]. 金属学报, 2018, 54 (5): 637-646.
- [4] 傅恒志, 郭景杰, 刘林. 先进材料定向凝固[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [5] 唐守秋, 周吉学, 田长文, 等. 镁合金定向凝固技术研究的意义与进展 [J]. 山东科学, 2011, 24 (4): 18-22.
- [6] 肖璐. 镁合金定向凝固技术的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2015, 44 (13): 9-12.
- [7] 贾红敏, 常剑秀. 定向凝固镁合金的研究进展及应用前景 [J]. 材料导报, 2022, 36 (6): 20060149.
- [8] WANG J H, YANG G Y, LIU S J, et al. Microstructure and room temperature mechanical properties of directionally solidified Mg-2.35Gd magnesium alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2016, 26: 1294-1300.
- [9] 杨燕, 杨光煜, 罗时峰, 等. Mg-14.61Gd合金定向凝固组织及生长取向 [J]. 金属学报, 2019, 55 (2): 202-212.
- [10] YANG G Y, LUO S F, LIU S J, et al. Microstructural evolution, phase constitution and mechanical properties of directionally solidified Mg-5.5Zn-xGd (x=0.8, 2.0, and 4.0) alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725: 145-154.
- [11] LUO S F, YANG G Y, LIU S J, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of directionally solidified Mg-xGd (x=0.8, 1.5, and 2.5) alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 662: 241-250.
- [12] WANG J A, WANG J H, SONG Z X. Microstructures and microsegregation of directionally solidified Mg-1.5Gd magnesium alloy with different growth rates [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46 (1): 0012-0016.
- [13] ZHANG C, MA D, WU K S, et al. Microstructure and microsegregation in directionally solidified Mg-4Al alloy [J]. Intermetallics, 2007, 15: 1395-1400.
- [14] PALIWAL M, JUNG I H. Microstructural evolution in Mg-Zn alloys during solidification: An experimental and simulation study [J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 394: 28-38.
- [15] PALIWAL M, JUNG I H. The evolution of the growth morphology in Mg-Al alloys depending on the cooling rate during solidification [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 4848-4860.

- [16] PALIWAL M, KANG D H, ESSADIQI E, et al. The evolution of as-cast microstructure of ternary Mg-Al-Zn alloys: an experimental and modeling study [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45 (8) : 3596–3608.
- [17] 谢宏斌, 林小婷, 印策, 等. 具有柱状晶组织的镁合金高温力学性能及断裂机制 [J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27 (9) : 1862–1871.
- [18] GENG C G, FANG D R, CHAI T, et al. Correlation of crystal orientation, crystal morphology and mechanical properties of directionally solidified Mg-xGd Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166512.
- [19] PETERSEN K, LOHNE O, RYUM N. Dendritic solidification of magnesium alloy AZ91 [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21 (1) : 221–230.
- [20] DU J L, GUO Z P, ZHANG A, et al. Correlation between crystallographic anisotropy and dendritic orientation selection of binary magnesium alloys [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7 (1) : 1–13.
- [21] 邹敏强, 黄长清, 夏伟军, 等. 定向凝固AZ31镁合金晶粒取向及力学性能研究 [J]. *铸造*, 2006, 55 (9) : 890–893.
- [22] 肖璐. 定向凝固AZ31镁合金组织、晶粒取向和力学性能的研究 [J]. *热加工工艺*, 2017, 46 (15) : 112–115.
- [23] 肖璐, 易圣. 合金元素Al对定向凝固镁合金组织、晶粒取向和力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2016, 65 (10) : 955–959.
- [24] JIA H M, FENG X H, YANG Y S. Microstructure evolution and growth orientation of directionally solidified Mg-4wt.%Zn alloy with different growth rates [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2017, 30 (12) : 1185–1191.
- [25] SHUAI S S, GUO E Y, WANG M Y, et al. Anomalous α -Mg dendrite growth during directional solidification of a Mg-Zn alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47 (9) : 4368–4373.
- [26] SHUAI S S, GUO E Y, ZHENG Q W, et al. Characterisation of three-dimensional dendritic morphology and orientation selection of α -Mg in Mg-Ca alloy using synchrotron X-ray tomography [J]. *Materials Characterization*, 2016, 111: 170–176.
- [27] WANG Y B, PENG L M, JI Y Z, et al. The effect of low cooling rates on dendrite morphology during directional solidification in Mg-Gd alloys: In situ X-ray radiographic observation [J]. *Materials Letters*, 2016, 163: 218–221
- [28] WANG Y B, JIA S S, WEI M G, et al. Coupling in situ synchrotron X-ray radiography and phase-field simulation to study the effect of low cooling rates on dendrite morphology during directional solidification in Mg-Gd alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152385.
- [29] LIU S J, YANG G Y, JIE W Q. Microstructure, microsegregation, and mechanical properties of directional solidified Mg-3.0Nd-1.5Gd alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, 27 (6) : 1134–1143.
- [30] 郭璐, 李秋书, 张炎, 等. 结晶速度对Mg-1.5Mn-Al合金凝固组织和性能的影响 [J]. *铸造设备与工艺*, 2015 (3) : 35–37.
- [31] JIA H M, FENG X H, YANG Y S. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Mg-Zn alloy as a biomaterial [J]. *Materials Science and Technology*, 2019, 35 (18) : 2165–2172.
- [32] 肖璐. 大直径定向凝固纯镁晶粒组织与性能的研究 [J]. *铸造*, 2015, 64 (12) : 1214–1217.
- [33] MABUCHI M, KOBATA M, CHINO Y, et al. Tensile properties of directionally solidified AZ91 Mg alloy [J]. *Materials Transactions*, 2003, 44 (4) : 436–439.
- [34] 孙衡, 林小婷, 周兵, 等. 定向凝固Mg-xGd-0.5Y合金的微观组织及拉伸变形行为 [J]. *金属学报*, 2020, 56 (3) : 340–350.
- [35] ZHAO S S, XU Y J, GENG C G, et al. High temperature mechanical properties and strain hardening mechanism of directionally solidified Mg-Gd-Y alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2022, 833: 142337.
- [36] FANG D R, ZHAO S S, LIN X P, et al. Correlation between microstructure and mechanical properties of columnar crystals in the directionally solidified Mg-Gd-Y-Er alloy [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10: 743–755.
- [37] ZHAO S S, XU Y J, LIN X P, et al. The activation of compression twin pairs and plasticity improvement of directionally solidified Mg alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 461–469.
- [38] ZHAO S S, LIN X P, CHAI T, et al. The strain accommodation of grain boundary and deformation mechanism of directionally solidified Mg alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 782: 139272.
- [39] 李响, 毛萍莉, 王峰, 等. 长周期有序堆垛相 (LPSO) 的研究现状及在镁合金中的作用 [J]. *材料导报*, 2019, 33 (4) : 1182–1189.
- [40] HAGIHARA K, UEYAMA R, YAMASAKI M, et al. Surprising increase in yield stress of Mg single crystal using long-period stacking ordered nanoplates [J]. *Acta Materialia*, 2021, 209: 116797.
- [41] WU G, KAZUYA A, STEFANUS H, et al. Neutron diffraction on LPSO structure in Mg-Zn-Y alloys [J]. *Materials Transactions*, 2013, 54 (6) : 974–976.
- [42] 徐志超, 冯中学, 史庆南, 等. 定向凝固制备Mg98.5Zn0.5Y1合金中LPSO相的结构及其对合金电磁屏蔽性能的影响 [J]. *材料导报B*, 2018, 32 (3) : 865–869.
- [43] TANE M, NAGAI Y, KIMIZUKA H, et al. Elastic properties of an Mg-Zn-Y alloy single crystal with a long-period stacking-ordered structure [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 6338–6351.
- [44] 王策, 马爱斌, 刘欢. LPSO相增强镁稀土合金耐热性能研究进展 [J]. *材料导报*, 2019, 33 (10) : 3298–3305.
- [45] 刘欢, 薛烽, 白晶, 等. 高温退火对铸态和挤压态Mg97Y2Zn合金中长周期堆垛有序结构形态的影响 [J]. *金属学报*, 2013, 49 (10) : 1255–1263.

- [46] 曾航航, 边丽萍, 赵元亮, 等. Ca和Al对Mg-Gd-Zn合金中的LPSO相及力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48 (6): 1996-2001.
- [47] HAGIHARA K, YAMASAKI M, KAWAMURAY, et al. Strengthening of Mg-based long-period stacking ordered (LPSO) phase with deformation kink bands [J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 763: 138163.
- [48] HAGIHARA K, YOKOTANI N, UMAKOSHI Y. Plastic deformation behavior of Mg12YZn with 18R long-period stacking ordered structure [J]. Intermetallics, 2010, 18 (2): 267-276.
- [49] XU Z C, FENG Z X, SHI Q N, et al. The Microstructure of Mg98.5Zn0.5Y1 alloy with long-period stacking ordered structure [J]. Materials Transactions, 2017, 58 (6): 862-867.
- [50] ZHANG W N, FENG Z X, LI X, et al. Effect of Zr content on the distribution characteristic of the 14H and 18R LPSO phases [J]. Materials Research, 2020, 23 (1): e20190539.
- [51] 徐志超, 史庆南, 冯中学. 镁合金中LPSO相的应用研究进展 [J]. 热加工工艺, 2015, 44 (18): 22-27.
- [52] JIA H M, FENG X H, YANG Y S. Effect of crystal orientation on corrosion behavior of directionally solidified Mg-4 wt% Zn alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34: 1229-1235.
- [53] JIA H M, FENG X H, YANG Y S. Effect of grain morphology on the degradation behavior of Mg-4 wt% Zn alloy in Hank's solution [J]. Materials Science & Engineering C, 2020, 106: 110013.
- [54] JIA H M, FENG X H, YANG Y S. Microstructure and corrosion resistance of directionally solidified Mg-2wt.%Zn alloy [J]. Corrosion Science, 2017, 120: 75-81.
- [55] ZHANG Y, FENG X H, HUANG Q Y, et al. Anisotropic mechanical and corrosion properties of directionally solidified Mg-3Zn-0.2Ca alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 895: 162687.
- [56] ZHANG Y, FENG X H, HUANG Q Y, et al. Enhancing mechanical properties and degradation performance of Mg-0.8wt.%Ca alloy by directional solidification [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2023, 33: 409-421.
- [57] 付振南, 许庆彦, 熊守美. 基于概率捕获模型的元胞自动机方法模拟镁合金枝晶生长过程 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17 (10): 1567-1573.
- [58] 吴孟武, 熊守美. 基于改进CA方法的压铸镁合金微观组织模拟 [J]. 金属学报, 2010, 50: 1534-1542.
- [59] 霍亮, 韩志强, 柳百成. 基于两套网格的方法模拟铸造镁合金凝固过程枝晶形貌演化 [J]. 金属学报, 2009, 45: 1414-1420.
- [60] 刘志勇, 许庆彦, 柳百成. 铸造镁合金的枝晶生长模拟 [J]. 金属学报, 2007, 43: 367-373.
- [61] 王锦程, 郭春, 李俊杰, 等. 定向凝固晶粒竞争生长的研究进展 [J]. 金属学报, 2018, 54: 657-668.
- [62] 丁雨田, 张雪娟, 许广济, 等. 合金定向凝固相场模型数值模拟的发展 [J]. 铸造, 2007, 56 (3): 226-230.

Research Progress on Microstructure and Mechanical Properties of Directionally Solidified Magnesium Alloys

JIN Kang-shuai¹, ZHANG Hang¹, ZHANG Xu-zhao¹, LIAN Yong-qiang¹, GUO Yao-wei¹, FANG Da-ran^{1,2}, LIN Xiao-ping^{1,2}

(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)

Abstract:

The crystal orientation and microstructure of magnesium alloys can be adjusted by directional solidification, which can improve mechanical properties of Mg alloys. At present, the research on directional solidification of magnesium alloys is far from enough. In this paper, the microstructure and cell/dendrite transition in directionally solidified Mg alloys was summarized, and the correlation between the growth orientation of the primary dendrite arm and mechanical properties of alloys was discussed. Moreover, the LPSO phase and the corrosion resistance of directionally solidified Mg alloys were summarized, and the research on numerical simulation of directional solidification process was reviewed. On this basis, the research directions in directional solidification of Mg alloys were proposed.

Key words:

directional solidification; magnesium alloy; crystal orientation; mechanical properties