准晶增强 Mg-Zn-Y 合金显微组织及 凝固过程研究

叶 杰^{1, 2, 3},林小娉^{1, 2, 3},刘凤芳^{1, 2, 3},付守军⁴

(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,河北省电解质与电介质功能材料重点实验室,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;
4.中信戴卡股份有限公司工程技术研究院,河北秦皇岛 066011)

摘要:采用SEM、XRD、DSC和Factsage 8.0热力学计算软件研究了Mg-9.02Zn-1.68Y合金 的显微组织和凝固过程。研究表明,Mg-9.02Zn-1.68Y合金室温组织主要由 α -Mg、准晶 I-Mg₃Zn₆Y和Mg₇Zn₃相组成,其凝固过程为先结晶出枝晶 α -Mg,之后发生二元共晶转变形成 (α -Mg+I-Mg₃Zn₆Y)共晶组织,最后随着温度降低形成少量(α -Mg+Mg₇Zn₃)共晶组织。 由于试验合金中存在含量较高的准晶I-Mg₃Zn₆Y相,其硬度达HV70,从而为后续再加工或时 效热处理打下良好的性能基础。

关键词: Mg-Zn-Y合金; 准晶增强; 显微组织; 凝固过程

镁合金具有较低的密度、较高的比强度和比刚度,良好的铸造性能、导热性能、机械加工性能、电磁屏蔽性能、阻尼减震性能、储能性能以及可回收和循环利用等一系列优异特点,已广泛应用于航空航天、国防军工、汽车制造、生物医药以及"3C"产品等领域^[1-3]。但与钢铁和铝合金材料相比,镁合金材料在强度、刚度、断裂韧性以及性能稳定性等方面还存在明显差距,因此,镁合金材料在上述领域的应用及提高其终端产品竞争力方面仍受到严重制约^[4-5]。

近年来,Mg-Zn-Y合金由于可以形成一种具有高强度和高硬度的三元二十面体准晶I-Mg₃Zn₆Y相,对合金起到准晶增强作用,吸引了众多科研工作者的极大关注^[6-8]。除准晶I-Mg₃Zn₆Y相外,在常规铸造条件下,Mg-Zn-Y系合金通常还包含W-Mg₃Zn₃Y₂相和X-Mg₁₂ZnY相等三元相。研究表明,Mg-Zn-Y合金中的Zn、Y元素含量可以影响其相组成^[9-12]。卢庆亮^[11]研究了Y含量(原子分数)在0.3%~2.0%、Zn含量在1.7%~6.0%范围内变化时Mg-Zn-Y合金的相组成。结果表明,Mg-Zn-Y合金中第二相成分主要取决于Zn/Y原子比以及Zn含量,试验合金的抗拉强度和屈服强度均随准晶I-Mg₃Zn₆Y相体积分数的增加而增大。Hao等^[12]指出,当Zn/Y比大于6:1时,易形成I-Mg₃Zn₆Y相;当Zn/Y比大于1:1但小于6:1时,容易形成W-Mg₃Zn₃Y₂相; 当Zn/Y比小于1:1时,X-Mg₁₂ZnY相更容易形成。但上述研究并未对Mg-Zn-Y合金的凝固过程进行深入分析。由于凝固过程是制定合金成形和热处理工艺的重要依据,因此本文在调控Zn/Y比制备准晶增强Mg-Zn-Y合金的基础上,通过分析试验合金的凝固组织并结合Factsage 8.0热力学计算软件,研究准晶增强Mg-Zn-Y合金的凝固过程,从而为Mg-Zn-Y系合金的设计、制备以及研究应用提供一定的理论依据。

1 试样制备与方法

试验用Mg-Zn-Y合金采用高纯镁锭(99.9%)、高纯锌锭(99.9%)以及Mg-30%Y中间合金,采用2RRL-M8型真空电阻熔炼炉进行合金熔炼。将熔炼原料放入

作者简介:

叶杰(1986-),女,博士, 高级实验师。主要研究方 向为镁合金材料的设计、 制备及强韧化研究。E-mail: yejie9966@163.com 通讯作者: 林小娉,女,教授,博 士,博士生导师。E-mail: lxping3588@163.com

中图分类号:TG146.2 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2024) 09-1233-05

基金项目:

中央高校基本科研业务费 (N2323012);河北省自 然科学基金(E2022501001)。 收稿日期: 2023-11-09。 熔炼坩埚并置于真空电阻熔炼炉炉膛内,充入氩气进行 气体保护;熔炼温度设为740℃,保温20min,待坩埚 内原料完全熔化,合金熔液温度及成分均匀后,降温 至720℃,将合金熔液缓慢浇注到金属型模具中;待 模具冷却至室温后取出合金铸棒,并对其进行均匀化 退火。采用ICAP 6300等离子体发射光谱仪进行成分测 试。试验合金化学成分如表1所示。

表1 Mg-Zn-Y合金化学成分 Table 1 Chemical compositions of Mg-Zn-Y alloy w_B/%

合金成分	Zn	Y	Mg	
设计成分	8.5~9.5	1.5~1.7	余量	
实际成分	9.02	1.68	余量	

采用附带Oxford X-MaxN 50型能谱仪(EDS)的 ZEISS SUPRA55型扫描电子显微镜(SEM)分析试验 合金的显微组织以及检测其中Zn和Y元素的分布,并 用Smartlab 9kW型X射线衍射仪(XRD)测定合金的 相组成。采用Factsage 8.0热力学计算软件分析试验合



金的凝固过程。采用Setline DSC131差示扫描量热仪 (DSC)测定试验合金升温过程中的相变行为,升温 速率为10 ℃/min。采用MHV-50Z/V2.0型自动维氏硬度 计测试试验合金的显微硬度,加载载荷为500g,加载 时间为10s。

2 试验结果及分析

2.1 试验合金的显微组织分析

图1为试验合金的显微组织和第二相形貌。由图1a 可知,试验合金凝固组织主要由初生晶α-Mg(黑色) 和第二相(白色)组成,其中初生晶α-Mg以枝晶方式 生长,第二相多连成网状分布在α-Mg枝晶间,仅少量 以粒状形态分布于α-Mg枝晶内。图1b为晶间第二相放 大图像,可知晶间第二相主要呈现三种形貌,分别为 分布于三叉晶界处的"层片状"共晶相(图1b箭头A所 示)、连接"层片状"共晶相的实心杆状相(图1b箭头 B所示)以及α-Mg枝晶内粒状相(图1b箭头C所示), 其中分布于α-Mg枝晶内的粒状相平均直径约为2 μm。



(a)显微组织
 (b)第二相形貌
 图1 Mg-9.02Zn-1.68Y合金显微组织和第二相形貌
 Fig. 1 Microstructure and second phase morphologies of Mg-9.02Zn-1.68Y alloy

表2是试验合金中"层片状"共晶相、实心杆状相 以及 α -Mg枝晶内粒状相的EDS能谱分析结果。由表2 可知, "层片状"共晶相中Mg、Zn和Y元素的原子分 数分别为77.61%、18.76%和3.63%,其中Zn、Y原子 比约为5.17:1,而准晶I-Mg₃Zn₆Y相的Zn、Y原子比为 6:1,两者较为接近。同理,实心杆状相和 α -Mg枝晶 内粒状相的Zn、Y原子比分别约为5.43:1和5.08:1,

表2 试验合金第二相EDS能谱分析结果 Table 2 EDS results of strengthening phase of the experimental alloy

区域	原子分数/%		
	Mg	Zn	Y
"层片状" 共晶相	77.61	18.76	3.63
实心杆状相	51.45	41.01	7.54
α-Mg枝晶内粒状相	76.96	19.26	3.79

均接近准晶I-Mg₃Zn₆Y相的Zn、Y原子比6:1。

图2为Mg-9.02Zn-1.68Y合金显微组织及其EDS能谱 面扫描图像,其中Mg、Zn和Y元素分别用红色、绿色 和紫色亮点表示。由图2可知,晶间第二相中Zn元素和 Y元素亮点较为集中,而α-Mg基体中Zn元素和Y元素 亮点较为分散,表明晶间第二相中富集着较高浓度的 Zn元素和Y元素,即Zn和Y元素主要富集于晶间第二相 中,参与第二相形成。

2.2 试验合金的相组成分析

图3为Mg-9.02Zn-1.68Y合金X射线衍射图谱。通过 与标准ICDD PDF数据卡片对比可知,试验合金主要由 α -Mg、准晶I-Mg₃Zn₆Y以及Mg₇Zn₃相组成。对比各相 衍射峰强度可知,准晶I-Mg₃Zn₆Y相的衍射峰强度相对 较高,Mg₇Zn₃相的衍射峰强度相对较低,表明试验合 金中准晶I-Mg₃Zn₆Y相含量较多,Mg₇Zn₃相含量较少。



图2 Mg-9.02Zn-1.68Y合金显微组织及其EDS能谱面扫描图像 Fig. 2 Microstructure and EDS map scanning images of Mg-9.02Zn-1.68Y alloy





结合图1和表2所示,试验合金第二相形貌及EDS 分析结果可知,存在于 α -Mg枝晶间的"层片状"共晶 相(Zn、Y原子比约为5.17:1)、实心杆状相(Zn、Y 原子比约为5.43:1)以及 α -Mg枝晶内粒状相(Zn、Y 原子比约为5.08:1)均主要为准晶I-Mg₃Zn₆Y相。值得 注意的是,这些晶间第二相的Zn、Y原子比并不是完美 精确到准晶I-Mg₃Zn₆Y相的Zn、Y原子比6:1,而是与 其接近,其原因主要有以下三方面。一是已有研究资 料表明^[13-14],Mg-Zn-Y合金在凝固过程中由于是非平衡 凝固,因此形成准晶相的成分并非定值,而是在一定 范围内变化;二是Mg₇Zn₃相依附于准晶I-Mg₃Zn₆Y相形 核和长大,导致EDS分析时带入部分Mg₇Zn₃相成分信 息;三是能谱仪对元素含量的测试精度仅为半定量。

2.3 试验合金凝固过程分析

为研究Mg-9.02Zn-1.68Y合金的凝固过程,利用

Factsage 8.0热力学计算软件绘制出平衡条件下Mg-Zn-Y 三元合金的垂直截面图,如图4所示。其中Y的质量分 数为1.68%,Zn的质量分数为0~15%,图中红色实线处 为试验合金成分。





由图4可知,试验合金液相线温度为627 ℃。凝固 时,当合金液相温度下降至627 ℃时,发生匀晶转变:

$$L \rightarrow \alpha -Mg$$
 (1)

从液相中结晶出 α -Mg,进入(L+α -Mg)两相 区。当温度下降至490 ℃时,发生二元共晶转变:

$$L \rightarrow \alpha - Mg + I - Mg_3 Zn_6 Y$$
 (2)

进入(L+ α -Mg+I-Mg₃Zn₆Y)三相区(系统自由 度*f*=1),共晶转变一直持续到470℃。当二元共晶转 变结束后进入(α -Mg+I-Mg₃Zn₆Y)两相区。温度继续

1236 转进 FOUNDRY 有色合金

降低至160 ℃,遇到MgZn溶解度曲线,将从 α -Mg基 体中析出MgZn相。平衡条件下,试验合金的室温组织 主要由 α -Mg、I-Mg₃Zn₆Y和MgZn相组成。但是,由图 3所示XRD分析结果可知,试验合金的室温组织主要由 α -Mg、I-Mg₃Zn₆Y和Mg₇Zn₃相组成,与图4所示平衡条 件下试验合金的室温组织有所不同。这是由于试验合 金在实际凝固过程中熔体冷却速度较快,原子扩散过 程受到抑制,偏离平衡条件所致。

图5为采用Factsage 8.0热力学计算软件中的Scheil 模型计算出Mg-9.02Zn-1.68Y合金溶质原子在液相充分 扩散、固相无扩散条件下的凝固路径。由图5可知,试 验合金在617 ℃(液相线温度)发生匀晶转变(L→ α -Mg),475 ℃时发生二元共晶转变(L→ α -Mg+I-Mg₃Zn₆Y),之后,随着温度继续降低,I-Mg₃Zn₆Y相 析出量逐渐增多。因此,在Scheil凝固条件下,试验合 金的室温组织由 α -Mg和I-Mg₃Zn₆Y相组成,其中准晶 I-Mg₃Zn₆Y相的质量分数约为10%。



图5 Mg-9.02Zn-1.68Y合金凝固路径热力学计算 Fig. 5 Thermodynamic calculation for solidification paths of Mg-9.02Zn-1.68Y alloy

实际凝固过程中,合金液相中的溶质原子不可能 充分扩散,而固相中的溶质原子既不会象平衡凝固时 充分扩散,也不会象Scheil凝固时完全不扩散,因此试 验合金的实际凝固组织既不同于平衡结晶,也不同于 Scheil凝固。为此采用差示扫描量热法(DSC)对Mg-9.02Zn-1.68Y合金升温过程中的相变行为进行研究。图 6为Mg-9.02Zn-1.68Y合金升温过程的DSC曲线。由图6 可知,DSC曲线约340 ℃和445 ℃位置分别存在一个吸 热峰,其中340 ℃吸热峰较微弱且温度区间较窄,表明 此温度下有相变但相变量相对较少;而445 ℃吸热峰 非常显著,且温度区间较宽,表明此温度下相变量较 大。结合图3-5分析以及相关参考文献[15]可知,340 ℃ 位置的吸热峰是Mg₇Zn₃相的相变反应峰。

由图6可知, Mg-9.02Zn-1.68Y合金的实际凝固过 程应为:试验合金熔体温度降至液相线温度时,首先 从液相中结晶出初生α-Mg,α-Mg以枝晶方式生长; 随着凝固过程进行,Zn、Y原子不断在初生 α -Mg固 液界面前沿富集,当温度降至约445 ℃时,发生二元 共晶转变(L→ α -Mg+I-Mg₃Zn₆Y);共晶转变既有共 生共晶,生成"层片状"共晶相,又有离异共晶,生 成"实心杆状"共晶相(图1b所示试验合金第二相形 貌);随着准晶I-Mg₃Zn₆Y相不断析出,剩余液相中的 Y原子消耗殆尽,而Zn含量逐渐升高,当温度下降至约 340 ℃时,发生共晶转变生成(α -Mg+Mg₇Zn₃)相, 并依附于(α -Mg+I-Mg₃Zn₆Y)共晶组织形核长大。



图6 Mg-9.02Zn-1.68Y合金升温过程DSC曲线 Fig. 6 DSC curve of Mg-9.02Zn-1.68Y alloy during heating process

2.4 试验合金硬度分析

经MHV-50Z/V2.0型自动维氏硬度计测试,Mg-9.02Zn-1.68Y合金的铸态硬度为HV70,明显高于Mg-6Zn-2.5Cu^[16]、Mg-5Zn-2Er^[17]、Mg-12Zn-2Ca^[18]以及Mg-6Zn-1Gd-1Er^[19]等Mg-Zn系合金的时效初始硬度,这与 试验合金中含量较高的准晶I-Mg₃Zn₆Y相密切相关。由 于准晶I-Mg₃Zn₆Y相具有较高的强度和硬度、较低的界 面能以及与镁合金基体间良好的润湿性,并且高温时 不易粗化,因此以准晶I-Mg₃Zn₆Y相作为主要第二相的 Mg-9.02Zn-1.68Y合金铸态时就表现出较好力学性能, 这也为该合金的后续再加工和时效热处理打下良好的 性能基础。

3 结论

(1) Mg-9.02Zn-1.68Y合金室温组织主要由 α-Mg、准晶I-Mg₃Zn₆Y和Mg₇Zn₃相组成。

(2) Mg-9.02Zn-1.68Y合金凝固时首先结晶出以 枝晶方式生长的初生 α -Mg,之后发生二元共晶转变形 成(α -Mg+I-Mg₃Zn₆Y)共晶组织,最后随着温度降低 形成少量(α -Mg+Mg₇Zn₃)共晶组织。

(3) Mg-9.02Zn-1.68Y合金由于存在含量较高的 准晶I-Mg₃Zn₆Y相,使其铸态硬度达HV70,为后续再加 工或热处理打下良好的性能基础。

参考文献:

- [1] 李喜阔,程广奎,孙明,等.外加能量场在镁合金铸造过程中的晶粒细化行为研究进展[J].铸造,2023,72(6):629-640.
- [2] 李华,冯志军,占亮,等.稀土元素在铸造镁合金中的应用及研究进展[J].铸造,2023,72(4):359-364.
- [3] SATYA Prasad S V, PRASAD S B, KARTIKEY Verma, et al. The role and significance of magnesium in modern day research-A review [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10 (1): 1–61.
- [4] 李昀昊. 镁合金材料的应用现状及发展趋势研究 [J]. 世界有色金属, 2019, 12: 149-150.
- [5] SONG J F, CHEN J, XIONG X M, et al. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2021 [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10 (4): 863–898.
- [6] BAIY, YEB, GUOJ, et al. Mechanical properties and yield asymmetry of Mg-Y-Zn alloys: Competitive behavior of second phases [J]. Materials Characterization, 2020, 164: 110301.
- [7] KWAK T Y, KIM W J. Effect of refinement of grains and icosahedral phase on hotcompressive deformation and processing maps of Mg-Zn-Y magnesium alloys with different volume fractions of icosahedral phase [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35: 181–191.
- [8] 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.
- [9] LUO S Q, TANG A T, PAN F S, et al. Effect of mole ratio of Y to Zn on phase constituent of Mg-Zn-Zr-Y alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 795–800.
- [10] LEE J Y, KIM D H, LIM H K, et al. Effects of Zn/Y ratio on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys [J]. Materials Letters, 2005, 59 (29-30): 3801–3805.
- [11] 卢庆亮. 准晶增强Mg-Zn-Y合金的ECAP变形组织及力学性能 [D]. 济南:山东大学,2006.
- [12] HAO J Q, ZHANG J S, WANG H X, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y-Mn magnesium alloys with different Zn/ Y atomic ratio [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 1650–1657.
- [13] 程素玲,杨根仓,王锦程,等. Mg30Zn60Y10合金中二十面体准晶相的生长及形态演化 [J]. 铸造, 2009, 58(4): 333-337.
- [14] 崔红卫. 准晶增强合金的塑性加工及组织形成 [D]. 济南:山东大学, 2013.
- [15] 冯娟妮,郭学锋,徐春杰,等. Mg-Zn-Y系合金的铸态组织及其相变点 [J]. 中国稀土学报,2006,24(1):86–90.
- [16] 张玉,李明,杨文龙,等. 热处理工艺对Mg-6Zn-2.5Cu镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 材料热处理学报,2020,41(4): 40-46.
- [17] LI J H, DU W B, LI S B, et al. Effect of aging on microstructure of Mg-Zn-Er alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27 (6): 1042-1045.
- [18] 王博. 时效处理工艺对Mg-12Zn-2Ca合金组织与性能的影响 [J]. 锻压技术, 2020, 45 (9): 177-180.
- [19] 卢立伟,康伟,黎小辉,等.时效处理对Mg-Zn-Gd-Er稀土镁合金的组织和力学性能的影响[J].稀有金属,2011,46(9):1153-1162.

Study on Microstructure and Solidification Process of Quasicrystal Reinforced Mg-Zn-Y Alloy

YE Jie^{1, 2, 3}, LIN Xiao-ping^{1, 2, 3}, LIU Feng-fang^{1, 2, 3}, FU Shou-jun⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material Hebei Province, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 3. Key Laboratory of Advanced Metal Materials and Forming Technology in Qinhuangdao, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao, Qinhuangdao, Qinhuangdao, China; 4. CITIC Dicastal Co., Ltd., Qinhuangdao 066011, Hebei, China)

Abstract:

The microstructure and solidification process of Mg-9.02Zn-1.68Y alloy were studied by SEM, XRD, DSC and Factsage 8.0 thermodynamic calculation software. The results show that the room temperature microstructure of Mg-9.02Zn-1.68Y alloy is mainly composed of α -Mg, quasicrystalline I-Mg₇Zn₆Y and Mg₇Zn₃. The solidification process of Mg-9.02Zn-1.68Y alloy is that dendritic α -Mg is crystallized first, then binary eutectic transformation takes place to form(α -Mg+I-Mg₇Zn₆Y)eutectic structure, and finally a small amount of(α -Mg+Mg₇Zn₃)eutectic structure is formed with the decrease of temperature. Due to the high content of quasicrystalline I-Mg₃Zn₆Y phase in the experimental alloy, the hardness of the alloy is HV70, which lays a good foundation for subsequent reprocessing or heat treatment.

Key words:

Mg-Zn-Y alloy; quasicrystal strengthening; microstructure; solidification process