

# 等温热处理对 AZ91D+Ce 镁合金半固态组织的影响

胡 勇, 饶 丽, 黎秋萍, 万 强

(华东交通大学 载运工具与装备教育部重点实验室, 江西 南昌 330013)

**摘 要:** 研究了等温热处理对 AZ91D+Ce 镁合金半固态组织的影响, 获得了较理想的球状或类球状晶粒组织。结果表明, 在等温热处理的过程中, 加入稀土 Ce 会阻碍原子向固相粒子聚集和结合, 抑制固相颗粒的长大, 形成细小圆整的半固态组织。随等温热处理温度的升高, 原子活动能力增强, 熔化速度加快, 液相量增加, 固相颗粒尺寸先减小后增大。在等温初始阶段, 熔化对初生固相颗粒尺寸起决定作用, 使得颗粒尺寸减小。但是, 随等温时间的进一步增加, 由于合并粗化和 Ostwald 熟化的作用, 固相颗粒开始长大。

**关键词:** 等温热处理; AZ91D+Ce 镁合金; 半固态

**中图分类号:** TG292

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)02-0493-05

当前, 镁合金制品大部分是压铸件, 压铸时镁合金熔液以高速紊流充填型腔, 型腔中的气体难以排出, 使得气体溶解在镁合金压铸件中或形成微气孔。溶解的气体和微气孔在高温下将析出或膨胀, 使得产品变形或表面鼓泡。因此, 镁合金压铸件不能进行热处理, 也不能在高温下使用。半固态成形时金属液呈层流态、充型平稳, 无飞溅, 且在获得均匀非枝晶组织、提高性能、节约能源和近终成形等方面具有独特的优势, 被认为是 21 世纪最具前景的材料成形方法<sup>[1-3]</sup>。如何获得良好的半固态非枝晶组织, 是半固态成形技术的基础和关键。当前, 制备半固态非枝晶组织的方法有机械搅拌法<sup>[4,5]</sup>、电磁搅拌法<sup>[6]</sup>、超声振动法<sup>[7,8]</sup>、低过热度浇注法<sup>[9]</sup>和等温热处理法<sup>[10,11]</sup>等。等温热处理法省略了半固态坯料的制备, 在半固态成形前的二次加热过程中实现非枝晶组织, 其工艺简单, 无需特殊设备, 成本低廉, 生产效率高, 受到广大科技工作者的重视<sup>[10,11]</sup>。稀土元素具有独特的核外电子排布, 可以净化合金液和提高合金性能, 且我国稀土资源丰富, 因而众多学者将目光集中在稀土对镁合金的作用上<sup>[12]</sup>。稀土元素 Ce 价格低廉, 备受关注。为此, 本实验研究 AZ91D+xCe 合金在半固态等温热处理过程中的组织演变规律。

## 1 实 验

实验用材料为商用 AZ91D 镁合金和纯稀土金属 Ce。AZ91D 镁合金的固相线为 468 °C, 其液相线为 596 °C。AZ91D 镁合金的熔化在井式电阻坩埚炉中进

行, 为防止 AZ91D 镁合金的氧化燃烧, 采用自制覆盖剂对熔体进行保护。当温度达到 800 °C 时保温, 分别加入质量分数为 0%, 0.5%, 0.7% 和 1.0% 稀土金属 Ce, 为使 Ce 充分溶解和成分均匀, 对熔体保温 15 min。将温度降至 700 °C, 再将熔体浇注至已预热的钢模中。然后, 将试样在箱式炉(控温精度为 ±2 °C) 中进行等温热处理, 等温热处理温度为 560, 570, 580 和 590 °C, 等温热处理时间为 15, 30, 45 和 60 min。当试样温度到达设定温度时开始计时, 达到预定时间后取出试样进行水淬。用 5% 硝酸乙醇溶液对金相试样腐蚀, 采用金相显微镜(OM) 观察显微组织形貌。用多功能 X 射线衍射仪对试样进行物相分析(XRD), 试验条件为: Cu K $\alpha$  线, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速度为 6 °/min。利用 Image ProPlus 软件测出初生固相颗粒的尺寸和形状因子。固相颗粒尺寸通过下式计算,

$$d_0 = [\sum 2(A_0/\pi)^{1/2}] / n \quad (1)$$

式中,  $A_0$  为初生固相颗粒的面积,  $n$  为晶粒数。

形状因子通过下式计算,

$$f_0 = (\sum P_0^2 / 4\pi A_0) / n \quad (2)$$

式中,  $P_0$  为每个初生固相的周长。若初生固相颗粒为球状, 则  $f_0=1$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铸态组织

收稿日期: 2015-02-01

基金项目: 载运工具与装备省部共建教育部重点实验室项目(华东交通大学); 江西省钨铜新材料重点实验室开放基金项目(2013-KLP-07)

作者简介: 胡 勇, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 华东交通大学机电工程学院, 江西 南昌 330013, E-mail: huyong2136@163.com

图 1 为 AZ91D 镁合金的铸态组织。由图可看出，其组织由初生  $\alpha$ -Mg 相和网状分布的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相组成。向 AZ91D 镁合金中加入了稀土 Ce 之后，网状分布的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相呈弥散分布状，且合金组织中出现了杆状的化合物（图 2）。为了确定组织中杆状化合物的成分，对比了 AZ91D 镁合金和 AZ91D+Ce 合金的 XRD 图谱，其结果如图 3 所示。由图 3 可知，AZ91D+Ce 合金 XRD 图谱除了存在与 AZ91D 镁合金 XRD 谱相同的  $\alpha$ -Mg 相和  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的峰外，还存在 AZ91D 镁合金 XRD 谱中未出现的 Al<sub>4</sub>Ce 相的峰。由此可推断，加入稀土 Ce 后，合金组织中出现的杆状化合物为 Al<sub>4</sub>Ce。

### 2.2 稀土 Ce 含量对半固态组织的影响

当等温热处理温度为 580 °C，保温时间为 45 min 时，稀土 Ce 含量对 AZ91D 镁合金半固态组织的影响如图 4 所示。由图 4 可见，稀土 Ce 含量对 AZ91D 镁合金的半固态组织有显著的影响。合金的半固态组织由初生  $\alpha$ -Mg、液相及包裹在初生  $\alpha$ -Mg 中的液相组成。不含稀土 Ce 的 AZ91D 镁合金的半固态组织虽然出现了球化，但球化效果较差，存在较大的条状及块状组织，晶粒形状因子为 2.4，晶粒尺寸为 150  $\mu$ m 左右（图 4a）。当稀土 Ce 含量为 0.5% 和 0.7% 时，半固态组织

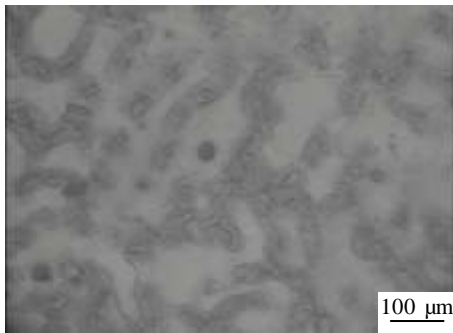


图 1 AZ91D 镁合金铸态组织

Fig.1 Microstructure of AZ91D alloy

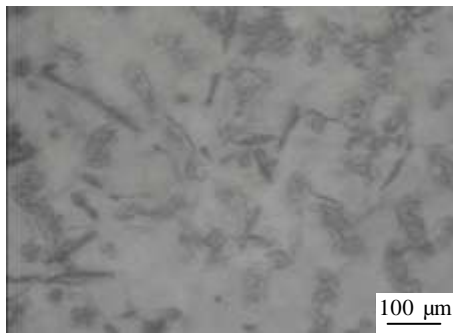


图 2 加入稀土 Ce 后 AZ91D 合金铸态组织

Fig.2 Microstructure of AZ91D+Ce alloy

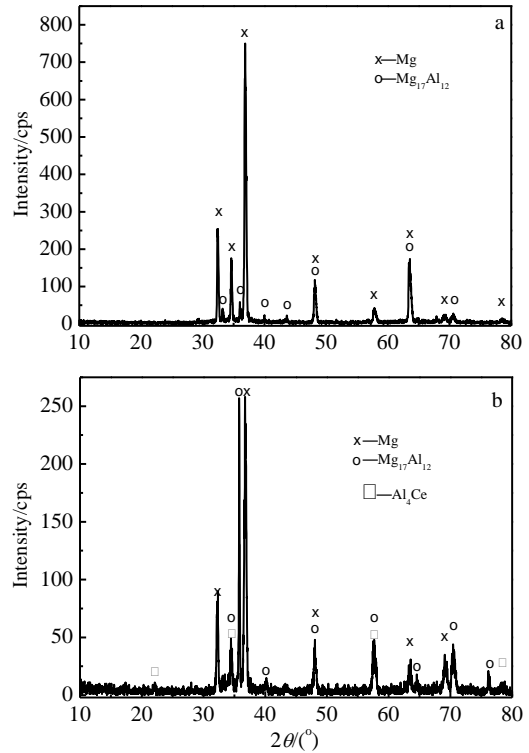


图 3 AZ91D 镁合金和 AZ91D+Ce 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AZ91D alloy (a) and AZ91D+Ce alloy (b)

球化效果非常明显，且大小均匀，晶粒形状因子分别为 1.3 和 1.4，晶粒大小为 85  $\mu$ m 左右（图 4b、4c）。进一步提高稀土 Ce 的加入量（1.0% 和 1.5%），晶粒开始粗化且圆整度下降，晶粒形状因子分别为 2.0 和 2.2，晶粒尺寸分别为 100  $\mu$ m 左右和 110  $\mu$ m 左右（图 4d、4e）。

在半固态等温热处理的过程中，晶界处的  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 和周围的  $\alpha$ -Mg 形成了低熔点的共晶组织，该低熔点共晶组织将率先熔化形成液相。在随后的等温过程中，该液相将作为液化源对未熔晶界浸渗和蔓延，加快晶界的熔化。因此，液相越来越多，并不断浸渗晶界，促成固相的粒化，从而逐渐呈现被液相隔离和包围的固相颗粒，形成由液相和固相颗粒组成的半固态组织。

根据图 2 可知，在等温热处理之前，加入稀土 Ce 的 AZ91D 镁合金中形成了高熔点的 Al<sub>4</sub>Ce 相。在等温热处理的过程中，高熔点的 Al<sub>4</sub>Ce 相将阻碍原子向固相粒子聚集和结合，抑制固相颗粒的长大，形成细小的半固态组织。同时，Ce 的原子半径为 0.182 nm，大于 Mg (0.16 nm)、Al (0.143 nm) 的原子半径，较大的 Ce 原子必然会阻碍 Mg 和 Al 原子的扩散，从而降低相变速率。在半固态等温热处理过程中，Ce 将富集在

固相颗粒间的液相中, 抑制原子扩散, 使 Ostwald 熟化进程减慢。况且, 只有当固相颗粒间的界面能  $\gamma_{ss}$  小于固液界面能  $\gamma_{sl}$  时, 两固相颗粒才能焊合在一起<sup>[13]</sup>。稀土 Ce 富集在固相颗粒间的液相中, 使  $\gamma_{sl}$  增大, 从而阻碍固相颗粒的合并, 因而经稀土 Ce 处理的 AZ91D 镁合金半固态组织更为细小和均匀。

然而, 由图 4 发现, 随稀土 Ce 含量的进一步增加, 晶粒开始粗化。这是因为随稀土 Ce 含量的增加, 生成的  $Al_4Ce$  相数量增加, 尺寸变大,  $Al_4Ce$  相发生偏聚, 使合金组织开始长大。固液界面前沿  $Al_4Ce$  相的偏聚, 使其对合金的过冷作用下降, 促使晶粒进一步长大。

研究发现, AZ91D 镁合金的半固态组织除了固相颗粒之间存在液相之外, 固相颗粒内部同时存在大量“小液池”。这主要是由于合金组织中存在大量缺陷(如空位、偏析等), 造成原子不规则排列, 从而该区域易出现能量起伏, 然后在外界能量的作用下, 液相便在缺陷较多的位置优先析出, 形成“小液池”。另外, 在 AZ91D 镁合金中添加稀土 Ce 之后, 形成了新相  $Al_4Ce$ , 该相作为形核核心存在晶粒内部, 导致晶格畸变, 使合金在热力学上处于不稳定状态, 在半固态等温处理过程中, 晶格畸变区域便将吸引和捕获溶质原子, 造成熔点降低, 从而该处率先熔化形成“小液池”。

### 2.3 等温温度对半固态组织的影响

图 5 为等温热处理时间为 45 min 时, 不同等温热处理温度对 AZ91D+0.7%Ce 合金半固态组织的影响。当温度为 560 °C 时, 半固态组织中已有液相在晶界出现, 但液相在晶界处的渗透并不完全, 初生  $\alpha$ -Mg 固相颗粒出现了球化趋势, 同时晶粒内部有少量“小液池”。当温度为 570 °C 时, 固相颗粒间的液相含量升高, 固相颗粒被液相分割开, 且固相颗粒内部“小液池”数量增加, 但  $\alpha$ -Mg 固相颗粒圆整度不高, 且晶粒大小不均匀, 晶粒形状因子为 1.7, 晶粒大小约 100  $\mu\text{m}$ 。当温度为 580 °C 时, 液相含量增多, 并向其它处扩散, 晶粒中的尖角被熔化,  $\alpha$ -Mg 固相颗粒比较圆整, 晶粒大小分布较均匀, 晶粒形状因子为 1.4, 晶粒大小为 85  $\mu\text{m}$  左右。当温度为 590 °C 时, 液相含量经“小液池”与外部液相汇集, 使原本球化的效果被破坏, 晶粒形状因子为 2.5。

随着等温温度的升高, 液相增加, 固相颗粒尺寸先减小后增大。这是由于, 随温度升高, 原子活动能力增强, 初生固相熔化速度加快, 从而液相量增加。当在较低温度进行保温处理时, 熔化对固相颗粒的尺寸起着决定作用, 因此当温度低于 580 °C 时, 随温度升高固相颗粒的尺寸减小。但是, 当温度进一步提高时, 粗化机制对固相颗粒的尺寸起了决定作用, 因而固相颗粒尺寸变大。同时, 在高温条件下保温时, 原子活动能力过强, 因而开始出现了大颗粒的熔化现象。

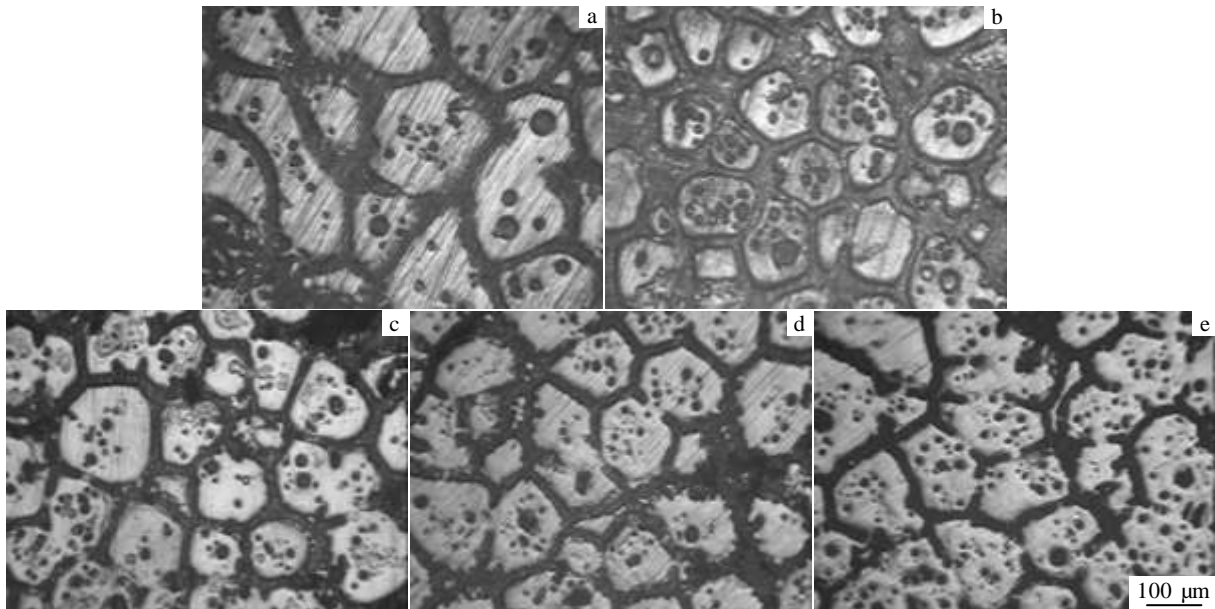


图 4 不同稀土 Ce 加入量的 AZ91D 镁合金半固态组织

Fig.4 Microstructures of semi-solid AZ91D alloy of different levels of rare earth Ce in the condition of 580 °C and 45 min: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 1.0%, and (e) 1.5%

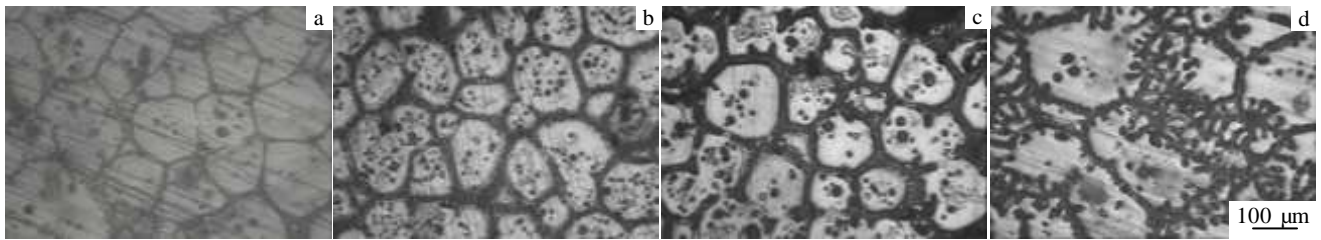


图 5 不同保温温度的 AZ91D+0.7%Ce 半固态组织

Fig.5 Microstructures of semi-solid AZ91D+0.7%Ce alloy under the conditions of 45 min and different isothermal heat treatment temperatures: (a) 560 °C, (b) 570 °C, (c) 580 °C, and (d) 590 °C

### 2.4 等温时间对半固态组织的影响

图 6 为等温热处理温度为 580 °C 时, 不同等温热处理时间对 AZ91D+0.7%Ce 合金半固态组织的影响。在 580 °C 保温 15 min 时, 出现了大块状的晶粒, 且晶界上的共晶体发生了重熔, 晶粒内部有“小液池”出现。当保温 30 min 时, 出现了被液相薄膜隔开的近球状组织, 组织内部包含有大量“小液池”, 但是总液相含量较少, 晶粒形状因子为 1.9, 晶粒大小约 110 μm。当保温时间达到 45 min 时, 组织球化程度提高, 组织内部包含的“小液池”量增多, 总液相含量增加, 晶粒形状因子为 1.4, 晶粒大小为 85 μm 左右。当保温时间为 60 min 时, 组织进一步球化, 晶粒形状因子为 1.1, 液相含量进一步增加, 同时发现球化颗粒出现了开始长大的趋势, 晶粒大小约 110 μm。从图 6 可见, 随保温时间的延长, 合金组织经历了近球状晶粒的形成、晶粒的球化和球晶的长大过程。

合金的初生固相颗粒尺寸随时间的增加发生了

很大的变化。在前 45 min 内, 颗粒平均尺寸下降, 当等温时间达到 45 min 时, 颗粒平均尺寸最小。随等温时间的进一步增加, 颗粒尺寸增大。这是因为, 在等温初始阶段, 熔化对初生固相颗粒尺寸起决定作用, 使得颗粒尺寸减小。但是, 随等温时间的增加, 固相颗粒开始粗化长大, 其粗化机制主要为合并粗化和 Ostwald 熟化。Ostwald 熟化机理表现为小尺寸颗粒熔化消失, 大尺寸颗粒长大。在无对流的情况下, 固相颗粒的尺寸遵循 LSW 理论<sup>[14]</sup>, 即

$$d_t^3 = d_0^3 + Kt$$

式中,  $d_t$  为  $t$  时刻下固相颗粒的平均尺寸,  $d_0$  为初始固相颗粒的平均尺寸,  $K$  为粗化速率常数,  $t$  为时间。根据此式可知, 随等温处理时间的延长, 固相颗粒将长大。同时, 由于界面能的作用, 曲率半径越小曲率越大, 熔点越低。因此, 固相颗粒中棱角处曲率大的部位因过热而熔化, 凸出区不断熔化而回缩, 颗粒表面曲率逐渐趋于一致, 最终实现颗粒的球状化。

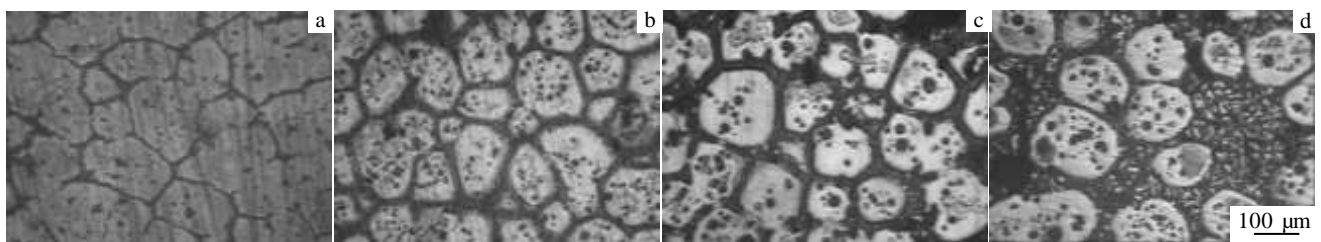


图 6 不同保温时间的 AZ91D+0.7%Ce 半固态组织

Fig.6 Microstructures of semi-solid AZ91D+0.7%Ce alloy under the conditions of 580 °C and different isothermal heat treatment time: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, and (d) 60 min

## 3 结 论

1) AZ91D+Ce 合金经等温热处理后, 其半固态组织由初生  $\alpha$ -Mg、液相及包裹在初生  $\alpha$ -Mg 中的液相(小液池)组成。

2) 向 AZ91D 镁合金中加入稀土 Ce 有利于获得细小、圆整的半固态组织。当稀土 Ce 含量为 0.5%~0.7%, 在 580 °C 等温热处理 45 min 时, 晶粒形状因子分别为 1.3 和 1.4, 晶粒大小约 85 μm。

3) 随着等温温度的升高, 液相增加, 固相颗粒尺

寸先减小后增大。

4) 随等温时间的增加, 固相颗粒尺寸先减小, 当等温温度进一步增加时, 由于 Ostwald 熟化作用固相颗粒尺寸又长大。晶粒的球化效果随等温时间的增加变好。

#### 参考文献 References

- [1] Mao Weimin(毛卫民). *Foundry*(铸造)[J], 2012, 61(8): 839
- [2] Flemings M C. *Metal Materials Transactions A*[J], 1991(22A): 957
- [3] Kang Yonglin(康永林), Mao Weimin(毛卫民), Hu Zhuanglin(胡壮麟). *Theory and Technology of Semi-solid Metal Processing*(金属材料半固态加工理论与技术)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 4
- [4] Hu Yong(胡 勇), Yan Hong(闫 洪), Chen Guoxiang(陈国香). *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2009, 37(6): 56
- [5] Haghayechi R, Zoqui E J, Halvae A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 169: 382
- [6] Zhang Xiaoli(张小立), Ling Xiangjun(凌向军), Li Tingju(李廷举) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22 (9): 2448
- [7] Wu S S, Zhong G, An P et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22 (12): 2863
- [8] Zhang L, Wu G H, Wang S H et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22 (10): 2357
- [9] Li Jingtan(李景潭), Wang Shuncheng(王顺成), Qi Wenjun(戚文军) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2011, 31 (6): 525
- [10] Feng K, Huang X F, Ma Y et al. *China Foundry*[J], 2013, 10(2): 74
- [11] Du Lei(杜 磊), Yan Hong(闫 洪). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2012, 26(2): 169
- [12] Li Quanan(李全安), Li Kejie(李克杰), Jing Xiaotian(井晓天) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012, 33(1): 100
- [13] Li Yuandong(李元东), Chen Tijun(陈体军), Ma Yin(马 颖) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(2): 321
- [14] Zhu G L, Xu J, Zhang Z F et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20 (S2): 868

## Effect of Isothermal Heat Treatment on the Microstructure of Semi-solid AZ91D+Ce Magnesium Alloy

Hu Yong, Rao Li, Li Qiuping, Wan Qiang

(Key Laboratory of Ministry of Education for Conveyance and Equipment, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** The effect of isothermal heat treatment on the microstructure of semi-solid AZ91D+Ce magnesium alloy was investigated and the ideal globular and near-globular microstructure was obtained. The results show that the rare earth Ce can hinder aggregating and associating of the primary solid particles, inhibit growing of the solid particles and form fine well-distributed round semi-solid microstructure. At higher isothermal heat treatment temperature, there is more liquid phase due to the stronger movability of atoms and faster melting rate of solid particles. The size of solid particles is decreased first and then increased. The size of solid particles is mainly decided by melting in the initial stage of isothermal heat treatment. Therefore, the size of solid particles is decreased. However, with further increasing of the isothermal heat treatment time, the size of solid particles is mainly decided by a coarsening mechanism and Ostwald ripening; therefore, the size of solid particles is increased.

**Key words:** isothermal heat treatment; AZ91D+Ce magnesium alloy; semi-solid

Corresponding author: Hu Yong, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Electronical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, P. R. China, E-mail: huyong2136@163.com