

Mg-Zn-Gd 铸造镁合金凝固组织及准晶相调控研究

王春辉, 杨光昱, 秦 贺, 阚志勇

(西北工业大学 凝固技术全国重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 利用 Thermo-Calc 软件计算了 Mg-xZn-2Gd ($x=0\sim12$, wt%) 合金的平衡凝固和 Scheil 凝固路径, 研究了冷却速率和合金成分对准晶 I 相含量的影响规律。结果表明, Zn/Gd 原子比 6.0 的合金平衡凝固组织中仅包含准晶 I 相, 而在非平衡凝固时因固相中的溶质扩散受限, W 相难以转变为 I 相, 形成 W 相与 I 相混合的组织。冷却速率和合金成分的变化均会通过影响初生相 α -Mg 凝固过程中液相的溶质富集速率, 改变次生相结晶时残余液相的溶质含量和温度, 并通过影响凝固驱动力来影响次生相的类型及含量。Mg-Zn-Gd 铸造合金制备时, 提高凝固冷却速率和增加 Zn/Gd 原子比均会抑制 W 相并促进 I 相的形成, 获得具有更高准晶 I 相含量的合金。

关键词: Mg-Zn-Gd 合金; 平衡凝固; Scheil 凝固; 凝固路径; 准晶相调控

中图法分类号: TG292; TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)07-1847-10

1 引 言

镁合金作为最轻的金属结构材料, 以低密度、高比强度、高比刚度和易回收等优势, 被广泛应用于航空航天、汽车、3C 产品等领域^[1-2]。然而, 镁合金在室温下较低的强度和塑性限制其广泛应用, 需要进一步改善其力学性能。自 Luo 等^[3-4]首次在半连续铸造 Mg-Zn-Y 系合金中发现了稳定的二十面体准晶相 (icosahedral quasicrystal phase, I 相) 以来, 许多研究通过在 Mg-Zn 二元合金中添加稀土元素 (rare earth, RE) 得到 I 相来改善合金的力学性能, 如 Mg-Zn-Y^[5-9]、Mg-Zn-Gd^[10-15]、Mg-Zn-Er^[16-17] 和 Mg-Zn-Ho^[18] 等合金。I 相的准晶体结构具有高度对称性和准周期性, 使其能与 Mg 基体保持良好的共格界面关系^[19-20]。因此, 包含准晶相的 Mg-Zn-RE 系合金表现出优异的室温和高温力学性能^[21-23]。

Mg-Zn-Gd 系合金极具发展潜力^[24-26], 探索准晶相的形成条件及其形成机制是发展准晶增强 Mg-Zn-Gd 系高性能镁合金的关键。研究表明^[27-30], 对于 Mg-Zn-Gd 系合金, 通过调控合金元素含量、制备方法和热处理工艺可以得到不同类型的第二相, 如 W 相 ($Mg_3Zn_3Gd_2$)、I 相 (Mg_3Zn_6Gd) 和 LPSO。然而, I 相通常与 W 相共存于铸造合金组织中。W 相是一种立方结构相, 与基体之间为非共格界面关系, 对于合金力学性能的提升不利^[28,31]。影响 Mg-Zn-Gd 系合金中 I 相形成的主要因素包括凝固条件和成分范围。Liu 等^[32]认为凝固条件对准晶的形成起关键作用, 高的冷却速率能促进 I 相的形核与长大。刘

少军等^[30]认为 Mg-Zn-Gd 系合金中 I 相优先在高冷却速率和较高 Zn 含量条件下形成。Liu 等^[29]发现 Zn/Gd 原子比在 1.5~40 范围内, Mg-Zn-Gd 合金可以形成 I 相, 或者当 Zn/Gd 原子比为 10 和 25 且 Zn 含量在 3at% 以上时也可以形成 I 相。Luo 等^[33]认为 Zn/Gd 原子比为 6~40 时, Mg-Zn-Gd 合金组织由 α -Mg、I 相和二元化合物组成。Huang 等^[34]研究发现, 在 Mg-xZn-yGd ($x/y=6$, at%) 合金中存在大量 I 相、微量 W 相和 Mg_2Zn_3 相, 并基于此开展了关于准晶增强 Mg-Zn-Gd 合金组织和力学性能的研究^[11,24,35]。Guo 等^[28]发现在高 Zn/Gd 原子比 (7.62、15.34) 的半连续铸造 Mg-Zn-Gd-Zr 系合金中, 除了 I 相还存在一定数量的 W 相。本课题组在 Mg-5.5Zn-xGd ($x=0.8, 2.0, 4.0$) 合金定向凝固组织中发现, Zn/Gd 原子比为 6.6 的 Mg-5.5Zn-2Gd 合金中包含 α -Mg、I 相和 W 相, Zn/Gd 原子比为 16.5 的 Mg-5.5Zn-0.8Gd 合金中包含 α -Mg 和 I 相^[36]。

以上研究表明, 准晶 I 相在 Mg-Zn-Gd 系合金组织中存在的凝固冷却条件和成分范围均仍存在争议, 其生成条件缺乏深入探讨。Guo 等^[28]研究认为, Mg-Zn-Gd 合金中的 W 相和 I 相是在 α -Mg 初生相结晶后, 残余熔体通过共晶反应或包晶反应形成的, 并推测合金的凝固条件和化学成分等因素会在共晶反应开始时影响残余熔体的 Zn/Gd 比, 从而影响 I 相和 W 相的形成倾向。而这些工作尚需进一步探讨。

本工作以 Mg-Zn-Gd 合金为研究对象, 采用 Thermo-Calc 软件计算了 Mg-xZn-2Gd ($x=0\sim12$, wt%) 合金在平衡

收稿日期: 2024-07-04

基金项目: 国家科技重大专项 (J2019-VI-0004-0118); 国家自然科学基金 (51771152); 国家重点研发计划 (2018YFB1106800)

作者简介: 王春辉, 男, 1995 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术全国重点实验室, 陕西 西安 710072, E-mail: wachuihui@mail.nwpu.edu.cn

条件和 Scheil 条件下的凝固路径,分析了不同冷却速率和不同合金成分条件下合金凝固过程中溶质变化规律及次生相结晶行为,研究了冷却速率和合金成分条件对合金凝固过程中 W 相和 I 相形成的影响规律,为原位自生准晶增强 Mg-Zn-Gd 系合金的组织调控和工业应用提供参考。

2 实验

采用 Thermo-Calc 2021a 软件对 Mg-Zn-Gd 系合金进行热力学计算,计算用数据库为 TCMG6 和 MOBMG2。选取合金成分为 Mg-xZn-2Gd($x=0\sim12$, wt%),计算过程中考虑了液相、 α -Mg、W 相、I 相、LPSO、MgZn 相、 $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ 相、 Mg_5Gd 相。使用三元系计算器计算得到平衡态三元相图的等温截面图。使用平衡计算器和 Scheil 计算器分别计算合金的平衡凝固过程和 Scheil 凝固过程。凝固过程计算从 750℃ 开始,平衡凝固在 25℃ 终止计算,Scheil 凝固在剩余液相为 0.01wt% 时终止计算。

经典的 Scheil 模型基于 Scheil-Gulliver 模型,假设固相中溶质扩散为零,液相中溶质混合均匀。而在不同冷却速率条件下 Scheil 凝固过程的计算时,假设液相中的溶质混合均匀,固相中的初生相中溶质为有限扩散,使用来自溶质迁移率数据库 MOBMG2 的扩散数据计算初生相中溶质的背扩散,设置冷却速率范围为 0.001~1000 K/s,在 Scheil 计算器中计算得到。

3 结果与讨论

3.1 平衡凝固与 Scheil 凝固组织

图 1 为 Mg-Zn-Gd 合金在 25℃ 等温截面条件下的富 Mg 区摩尔比三元相图和对应的元素质量比三元相图。可以看到,三元相图由 4 个主要的区域构成:(I) α -Mg+LPSO+ Mg_5Gd 相,(II) α -Mg+W 相+LPSO,(III) α -Mg+I 相+W 相,(IV) α -Mg+I 相+MgZn 相。I 和 II 被由 α -Mg+LPSO 组成的区域隔开,该区域相应的 Zn/Gd 原子比为 0.2;II 和 III 被由 α -Mg+W 相组成的区域隔开,其相应的 Zn/Gd 原子比为 2.5;III 和 IV 被由 α -Mg+I 相组成的区域隔开,其相应的 Zn/Gd 原子比为 6.0。从图中可知,Zn/Gd 原子比大于 6.0 的合金位于区域 IV,说明该区域成分合金凝固组织中存在 I 相而不存在 W 相。先前的研究^[29,33-34]通常也认为在 Zn/Gd 原子比大于 6.0 的合金中出现大量的 I 相和微量的 W 相,并将该比例用于准晶强化的 Mg-Zn-Gd 系铸造合金和挤压合金的设计与制备中。然而,Guo 等^[28]的研究发现 Zn/Gd 原子比大于 6.0 的合金中仍存在大量 W 相,并认为初始合金的 Zn/Gd 原子比并不是影响 I 相形成的直接原因。这种结果的出现,是因为上述三元相图只能反映在平衡凝固后室温组织中的组织组成,而在实际铸造过程中,合金通常在非平衡凝固条件下制备得到。因此,在常规铸造条件下以研究

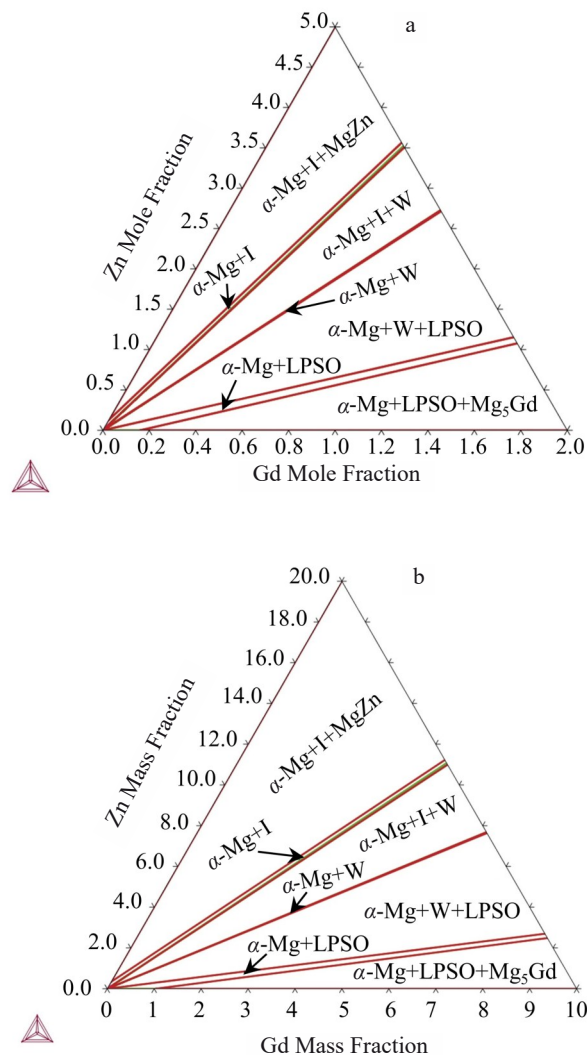


图 1 Mg-Zn-Gd 富镁区三元相图在 25℃ 的等温截面平衡相图
Fig.1 Ternary equilibrium phase diagram of isothermal cross-section of the Mg-Zn-Gd alloy in the Mg-rich region at 25°C: (a) mole fraction and (b) mass fraction

者^[11,24,34-35]认为的以 Zn/Gd 原子比约等于 6.0 制备原位自生准晶增强的 Mg-Zn-Gd 的合金可能会引入部分 W 相。对于合金的非平衡凝固,Scheil-Gulliver 方程假设溶质在液相中能完全扩散而在固相中无法扩散,能够描述非平衡凝固过程中的溶质再分配定律^[36-38]。Zeng 等^[39-40]研究发现合金的实际凝固路径位于平衡凝固路径和 Scheil 凝固路径之间,镁合金的重力铸造过程更接近 Scheil 凝固而不是平衡凝固。

图 2 为计算得到的 Mg-xZn-2Gd($x=0\sim12$, wt%) 合金平衡凝固和经典 Scheil 凝固(未考虑固相 α -Mg 中的溶质扩散)的相组成。从图 2a 中可以看出,在平衡凝固时,W 相的质量分数随着 Zn 含量的增加先增加后降低,当 Zn 含量为 2.495% 时 W 相的质量分数达到最大值 4.803%,

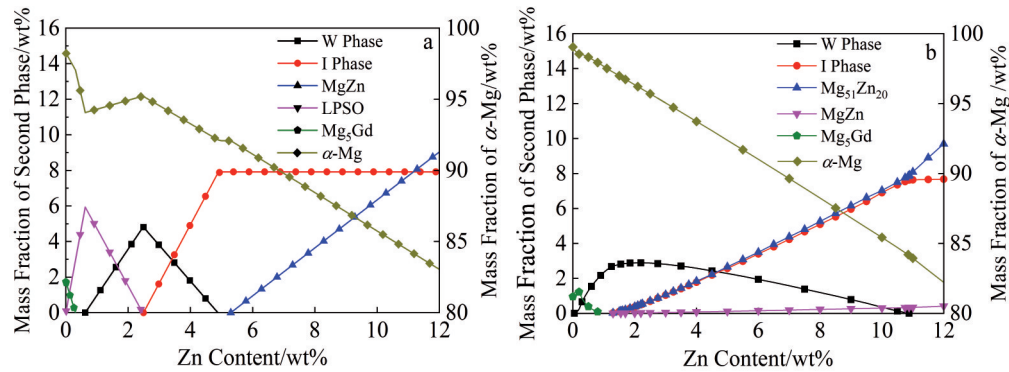


图2 Mg-xZn-2Gd 合金中第二相质量分数随 Zn 含量变化曲线

Fig.2 Variations of mass fraction of second phase of Mg-xZn-2Gd alloy with Zn content: (a) equilibrium solidification and (b) Scheil solidification

当 Zn 含量大于 4.884% 时 W 相消失。I 相的质量分数随着 Zn 含量的增加而增加,当 Zn 为 5.0% 时 I 相的质量分数增加至 7.917%,随后几乎不再增加。W 相消失且 I 相含量不再明显增加时对应的 Zn/Gd 原子比约为 6.09。而在图 2b 所示 Scheil 凝固的相组成中,W 相的质量分数在 Zn 含量为 2.1% 时达到最大值 2.891%,在 Zn 含量大于 10.89% 时消失。而 I 相则在 Zn 含量为 1.3% 时出现,随着 Zn 含量的增加 I 相的质量分数逐渐增加至 7.675%,而当 Zn 含量大于 10.89% 后 I 相含量几乎不再增加,其对应的 Zn/Gd 原子比约为 13.03。由此可知,不同 Zn 含量合金在平衡凝固和非平衡凝固时的凝固组织明显不同。制备准晶增强 Mg-Zn-Gd 系镁合金时,合金的组织组成会受到初始合金的 Zn/Gd 比和凝固条件共同影响。

随后,选择了上述平衡凝固和非平衡凝固时出现的 2 个成分转折点之间的 2 种合金成分进行凝固路径及凝固组织分析。对于 Zn/Gd 原子比约为 6.54 的 Mg-5.5Zn-2Gd 合金,在平衡凝固时 I 相的质量分数为 7.917%,不存在 W 相;而在 Scheil 凝固时则由 2.281% 的 W 相和 2.572% 的 I 相组成。对于 Zn/Gd 原子比约为 9.67 的 Mg-8Zn-2Gd 合金,在平衡凝固时组织中 I 相的质量分数为 7.917%,而在 Scheil 凝固时则由 5.088% 的 I 相和 1.190% 的 W 相组成。这说明,尽管这 2 种 Zn/Gd 原子比大于 6 的合金在平衡凝固时具有相同含量的高比例 I 相,且不包含 W 相,但是在 Scheil 凝固条件下依旧存在 W 相,这与 Guo 等^[28]的实验研究结果一致。

图 3 为 Mg-5.5Zn-2Gd 和 Mg-8Zn-2Gd 合金的平衡凝固路径和 Scheil 凝固路径。可以看出,Mg-5.5Zn-2Gd 和 Mg-8Zn-2Gd 合金的在平衡凝固和 Scheil 凝固时次生相均为 W 相,随后 I 相才通过 Liquid+W→I+α-Mg 的包晶反应形成,或由 W 相直接相变形成,或从液相中直接结晶形成。Qi 等^[37]研究认为,Mg-Zn-Gd 合金凝固过程中先出现 W 相,随后 I 相可以通过 Liquid+W→I+α-Mg 包晶反应出现。Chen 等^[41]认为由于 Scheil 凝固中假设溶质在固

相中无法扩散,即已经凝固的固相被“冷冻”,随后的凝固计算过程主要集中于剩余液相的凝固,模拟计算的凝固路径必须遵循共晶凝固路径而绕过包晶反应的边界。因此,Zn/Gd 原子比大于等于 6.0 的合金 Scheil 凝固组织中存在 W 相的原因可解释为:对于 Mg-5.5Zn-2Gd 和 Mg-8Zn-2Gd 合金来说,在初生相 α-Mg 凝固结束而次生相开始结晶时,由于残余液相的溶质含量并不满足 I 相的结晶条件,而是满足 W 相的结晶条件,因此 W 相作为次生相结晶。在平衡凝固过程中,由于固相中溶质能充分扩散,先结晶的 W 相能通过包晶反应或相变转变为 I 相,部分液相也可以直接结晶为 I 相,最终得到包含 I 相的凝固组织。而在 Scheil 凝固过程中,先结晶的 W 相因溶质在固相中无法扩散而被“冷冻”,W 相无法相变为 I 相,凝固路径会绕过包晶反应,直至残余液相发生共晶反应形成 I 相,最终组织由 W 相和 I 相组成,且 W 相和 I 相的比例受到合金成分的影响。因此,Zn/Gd 原子比大于等于 6.0 的合金在非平衡凝固时依然会存在部分的 W 相。

3.2 冷却速率对凝固组织的影响

如前所述,凝固冷却速率与合金成分均会影响 Mg-Zn-Gd 系合金的组织组成。为此,选择了 4 种分别为 Mg-4Zn-2Gd (Zn/Gd 原子比为 4.84)、Mg-5.5Zn-2Gd (Zn/Gd 原子比为 6.54)、Mg-8Zn-2Gd (Zn/Gd 原子比为 9.67) 和 Mg-11Zn-2Gd (Zn/Gd 原子比为 13.15) 的合金用于不同冷速条件下的 Scheil 凝固组织分析。图 4 为计算得到的 4 种合金最终的 Scheil 凝固组织中 I 相、W 相、Mg₅₁Zn₂₀ 相和 MgZn 相的质量分数随冷却速率的变化曲线。随着冷却速率的增加,4 种合金的 I 相分别增加了 1.709%、2.921%、2.633% 和 1.862%; W 相分别减少了 0.722%、1.344%、1.276% 和 0.919%; Mg₅₁Zn₂₀ 相分别增加了 1.731%、2.999%、5.205% 和 3.505%; MgZn 相分别增加了 0.072%、0.128%、0.222% 和 0.342%。由此可见,冷却速率的增加能明显提高合金中 I 相的质量分数,降低 W 相的质量分数,然而会增加 Mg₅₁Zn₂₀ 相和 MgZn 相的质

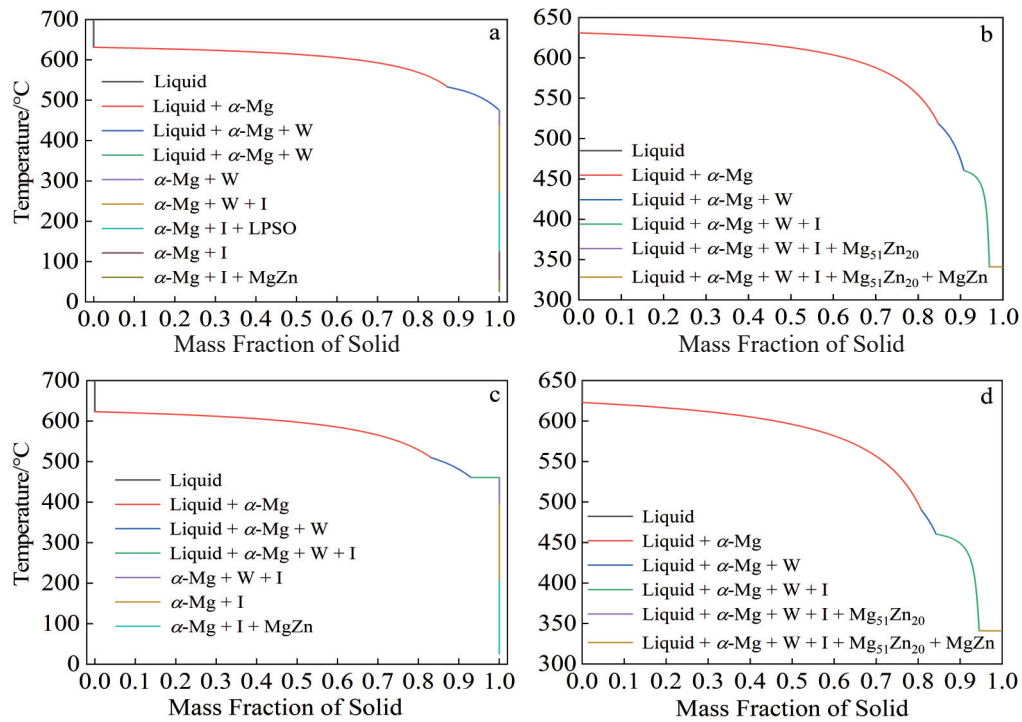


图3 Mg-5.5Zn-2Gd及Mg-8Zn-2Gd合金平衡凝固路径

Fig.3 Equilibrium solidification paths (a, c) and Scheil solidification paths (b, d) of Mg-5.5Zn-2Gd (a-b) and Mg-8Zn-2Gd (c-d) alloys

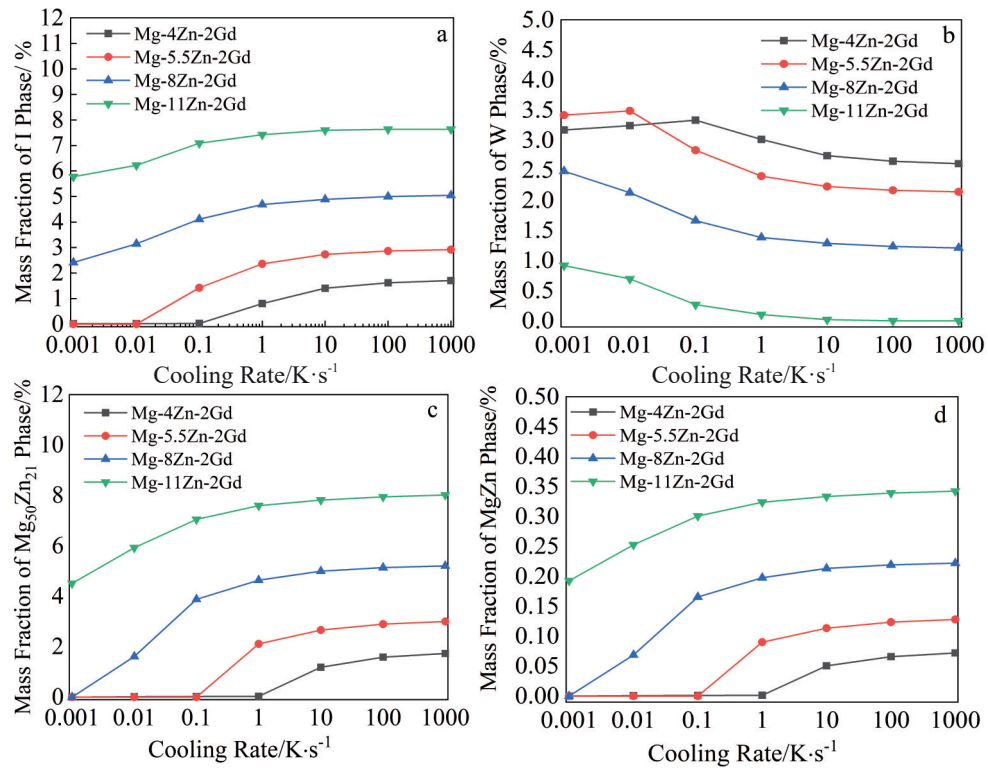


图4 Mg-(4, 5.5, 8, 11)Zn-2Gd合金不同冷速时最终凝固组织中第二相质量分数

Fig.4 Mass fraction of the second phase in final solidification structure of Mg-(4, 5.5, 8, 11)Zn-2Gd at different cooling rates: (a) I phase, (b) W phase, (c) $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ phase, and (d) MgZn phase

量分数。同时,随着Zn含量的增加,冷却速率对I相分数的影响效果降低。其中,冷却速率的变化对Mg-5.5Zn-2Gd合金中I相和W相的质量分数影响最大,这可能是因为该合金的成分接近准晶I相的理论Zn/Gd原子比6.0。

在镁合金的凝固时,随着初生相 α -Mg的长大,液相中的溶质不断富集,当液相的溶质富集至一定值时,次生相开始结晶,而液相和初生相的溶质含量会影响次生相的类型。图5a和图5b分别为不同冷却速率条件下的Mg-5.5Zn-2Gd合金在凝固过程中液相和 α -Mg中溶质含量随温度的变化曲线。图5a中所示液相溶质变化曲线出现明显拐点之前的阶段,代表初生相 α -Mg长大、液相逐渐减少和液相中溶质不断富集的过程。可以看到,不同冷却速率条件下的液相中溶质含量沿着一定的斜率变化。随着冷却速率的增加,溶质富集过程中的曲线下降趋势明显增大,液相中溶质的富集速率增加。拐点的出现意味着液相中的溶质含量达到了次生相开始结晶的条件,此时次生相开始结晶。统计得到了不同冷速条件下拐点所对应的液相中溶质含量和相对应的温度,如表1所示。同时在图6中重新绘制的图5中的溶质含量变化的投影图,统计了图6合金在 α -Mg生长过程中的液相中的溶质变化的斜率,列于表2中。可以看到,随着冷却速率的增加,次生相开始结晶时残余液相中Gd元素含量增

加而Zn元素含量减小,Zn/Gd原子比升高,溶质总含量增加,拐点所对应的温度下降。由于拐点处所代表的次生相结晶的温度与液相溶质含量有关,而液相溶质含量又受到液相中溶质富集速率的影响。可以认为,冷却速率的变化会影响初生相长大过程中液相的溶质富集速率,从而改变次生相开始结晶时的溶质含量和温度。从图5b及图6b中可以看到,凝固过程中初生相 α -Mg中的溶质含量变化呈弧线变化,随着冷却速率的增加, α -Mg中的溶质浓度快速增加。这是因为非平衡凝固时,固相中溶质的扩散速率较低,后凝固的 α -Mg中的溶质含量高于先凝固的 α -Mg。随着冷却速率的增加,固相中溶质扩散速率降低,这种溶质含量差异更加明显,导致 α -Mg中的溶质含量急剧变化。因此,冷却速率的变化会改变初生相 α -Mg长大过程中液相和 α -Mg中的溶质富集过程,从而会影响次生相类型及含量。

次生相开始结晶时,残余液相中的溶质含量是影响次生相类型及含量的关键因素。相变是否发生取决于两相间的吉布斯自由能之差(ΔG),在恒温恒压下,通常将摩尔吉布斯自由能的净降低量 ΔG_m^T 称为相变驱动力。 ΔG_m^T 是临界吉布斯自由能,只有当两相的摩尔吉布斯自由能之差 ΔG_m 大于 ΔG_m^T 时,相变才会发生。图7a~7c分别为550、490和460℃时W相和I相从液相结晶的归一化驱动力随成分的变化曲线。归一化驱动力为0表示

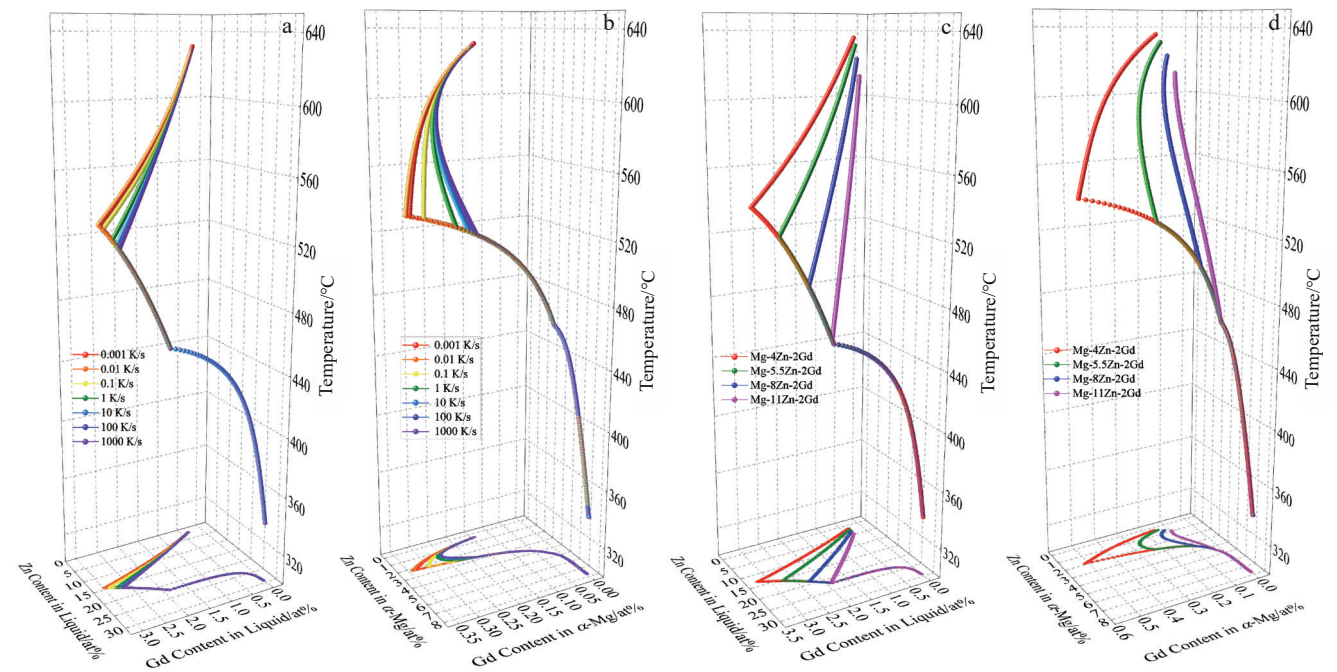


图5 Mg-5.5Zn-2Gd合金不同冷却速率时Scheil凝固过程中液相溶质含量变化及 α -Mg中溶质含量变化;Mg-xZn-2Gd合金在冷却速率为1 K/s时Scheil凝固过程中液相溶质含量变化及 α -Mg中溶质含量变化

Fig.5 Solutes content of liquid phase (a) and α -Mg phase (b) of Mg-5.5Zn-2Gd alloy in Scheil solidification at different cooling rates; solutes content of liquid phase (c) and α -Mg phase (d) of Mg-xZn-2Gd alloy in Scheil solidification at the cooling rate of 1 K/s

表 1 图 5a 和图 5b 中拐点处的溶质含量与温度

Table 1 Solutes content and temperature at the turning point in Fig.5a, and Fig.5b

Phase	Cooling rate/K·s ⁻¹	Gd content/at%	Zn content/at%	Zn/Gd mole ratio	Temperature/°C
Liquid	0.001	2.96171	14.48112	4.89	533.00
	0.01	2.97837	14.39348	4.83	533.64
	0.1	2.91008	14.75750	5.07	530.96
	1	2.76062	15.59724	5.65	524.45
	10	2.69255	16.00530	5.94	521.13
	100	2.66287	16.18452	6.08	519.64
	1000	2.64881	16.27344	6.14	518.90
α -Mg	0.001	0.32994	2.22555	6.74	533.00
	0.01	0.33968	2.20286	6.48	533.64
	0.1	0.30114	2.29699	7.63	530.96
	1	0.22766	2.52123	9.11	524.45
	10	0.20044	2.61595	13.05	521.13
	100	0.18719	2.68144	14.32	519.64
	1000	0.18205	2.70371	14.85	518.90

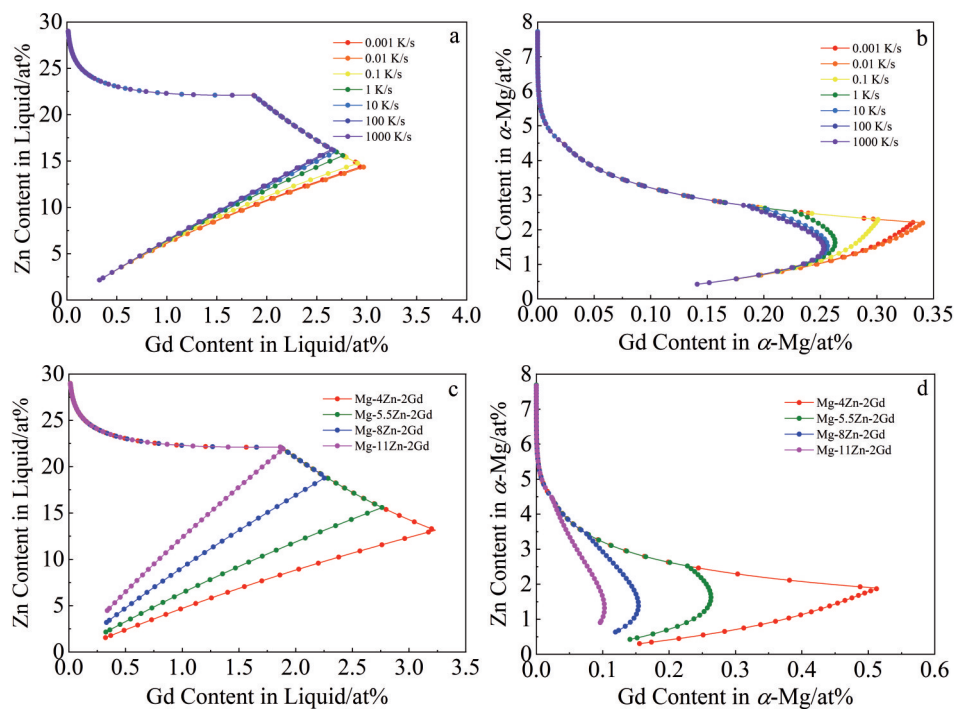


图 6 与图 5 相对应的溶质变化曲线投影图

Fig.6 Projection maps corresponding to the curves in Fig.5: (a–b) Mg-5.5Zn-2Gd and (c–d) cooling rate of 1 K/s

$\Delta G_m = \Delta G_m^T$, 而大于零则表示 $\Delta G_m > \Delta G_m^T$, 反之亦然。可以看出, 不同冷却速率的 Mg-5.5Zn-2Gd 合金在 550 °C 时, 液相的溶质含量均未达到 W 相结晶的驱动力条件; 当温度为 490 °C 时液相的溶质含量已经处于 W 相结晶的成分条件; 在 460 °C 时, 已经处于 I 相结晶的成分条件且已出现 I 相结晶。次生相的类型和含量与残余液相中的溶质含量及温度有关, 不同冷却速率的 Mg-5.5Zn-2Gd

合金凝固时次生相均为 W 相, 液相中的溶质含量在 W 相结晶过程中又会被调整, 可能沿着 W 相驱动力为 0 的溶质含量曲线变化, 直至残余液相的溶质含量满足 I 相可以从液相中结晶的条件时 I 相开始结晶。从图 5a 可知, I 相结晶时的液相成分是 Gd 含量为 1.866at%, Zn 含量为 22.122at%, 对应温度为 460.29 °C。当次生相开始结晶时液相溶质含量不满足 I 相的结晶条件而是满足 W 相时,

W相会首先结晶,随着W相的结晶,液相中溶质含量得到调整,从而满足I相的结晶条件,I相开始结晶。随着冷却速率的增加,次生相开始结晶时残余液相中Gd元素含量增加而Zn元素含量减小,Zn/Gd原子比升高,溶质总含量增加,拐点所对应的温度下降。在更高的冷却速率下凝固会使得次生相开始结晶时的残余液相更接近I相从残余液相中结晶的成分条件和温度条件,缩短W相的结晶阶段。凝固冷却速率的变化会通过改变初生相凝固时液相中的溶质富集速率,影响次生相开始结晶时残余液相中的溶质含量,改变残余液相的温度,并通过影响凝固驱动力来影响次生相的类型及含量。因此,提高凝固冷却速度会促进I相的形成而抑制W相的形成。

3.3 Zn/Gd比对Scheil凝固组织的影响

冷却速率的增加能够提高Mg-Zn-Gd合金的I相分数和降低W相分数,然而对于Zn/Gd原子比为6.54的Mg-5.5Zn-2Gd合金,在平衡凝固条件尽管可以得到几乎单一I相增强的镁合金,然而在非平衡凝固过程中,在极高的冷速时I相的分数依然小于平衡凝固,说明冷却速率的增加引起I相的分数的增加效果的存在着一定的极限。在平衡凝固条件时,要得到单一I相增强的镁合金,仅需保证中间过渡相W相通过包晶反应或其他方式转

变为I相。而在非平衡凝固过程中,冷却速率快,固相的溶质扩散速率较低,W相因无法发生相变而被“冷冻”保留在最终组织中。Ohhashi等^[42]在Mg-Cd-Yb系合金的研究中认为液相可以直接通过共晶反应获得准晶I相。因此,为了制备单一准晶I相增强的镁合金,需要在次生相开始结晶时绕过W相结晶阶段,确保I相可以作为次生相直接从残余液相中通过共晶反应结晶。当残余液相的溶质含量和温度满足I相直接结晶的驱动力时,就可以直接通过共晶反应形成。对于Mg-5.5Zn-2Gd合金,在常规铸造条件下(冷却速率约为0.5~10 K/s),提高冷却速率能够增加I相分数减少W相分数,但其效果有限。而调整合金成分也是调控第二相类型和含量的有效途径,从图2b可知,在经典的Scheil凝固过程中,当Mg-xZn-2Gd合金中的Zn含量大于10.89wt%时,W相消失而I相的质量分数几乎不再增加,这说明在初始合金成分的设计时,可将试图提高合金中的Zn/Gd原子比来满足I相直接从液相中结晶的条件。从图4中可以发现,Mg-11Zn-2Gd合金在较低的冷却速率时,最终凝固组织中依旧包含部分的W相,这说明在冷却速率和Zn/Gd原子比对第二相分数是交互影响的,有必要研究常规铸造条件下合金元素含量对于凝固组织的影响。

表2 图5c和图5d中拐点处的溶质含量与温度
Table 2 Solutes content and temperature at the turning point in Fig.5c, and Fig.5d

Phase	Alloy	Gd content/at%	Zn content/at%	Zn/Gd mole ratio	Temperature/°C
Liquid	Mg-4Zn-2Gd	3.23043	13.14333	4.07	542.15
	Mg-5.5Zn-2Gd	2.76062	15.59724	5.65	524.45
	Mg-8Zn-2Gd	2.25210	18.77458	8.34	495.93
	Mg-11Zn-2Gd	1.88007	21.80994	11.60	463.67
α -Mg	Mg-4Zn-2Gd	0.51374	1.88817	3.67	542.15
	Mg-5.5Zn-2Gd	0.22766	2.52123	9.11	524.45
	Mg-8Zn-2Gd	0.07576	3.44032	45.41	495.93
	Mg-11Zn-2Gd	0.02553	4.38941	171.93	463.67

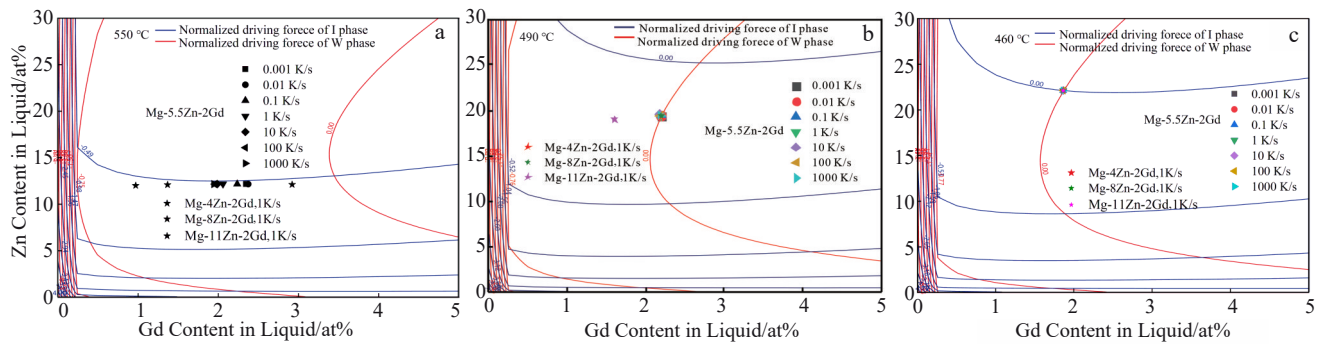


图7 不同温度时W相和I相从中结晶归一化驱动力

Fig.7 Normalization driving force of W phase and I phase crystallized from Liquid at different temperatures: (a) 550 °C, (b) 490 °C, and (c) 460 °C

表3 图6a和图6b中的溶质变化斜率
Table 3 Solutes enrichment slope in Fig.6a, and Fig.6b

Cooling rate/K·s ⁻¹	Mg-4Zn-2Gd	Mg-5.5Zn-2Gd	Mg-8Zn-2Gd	Mg-11Zn-2Gd
0.001	3.52973	4.68598	6.65380	9.23396
0.01	3.42869	4.61682	6.64078	9.53536
0.1	3.57453	4.93579	7.46884	10.64705
1	4.01003	5.53976	8.09372	11.19349
10	4.32663	5.86171	8.40351	11.45177
100	4.47190	6.00361	8.53899	11.57965
1000	4.54366	6.07281	8.60566	11.63584

如图4所示,当冷却速率为1 K/s时,Mg-4Zn-2Gd合金中的I相和W相含量分别为0.80%和3.01%;Mg-5.5Zn-2Gd合金中的I相和W相分别为2.36%和2.40%;Mg-8Zn-2Gd合金中的I相和W相分别为4.69%和1.38%;Mg-11Zn-2Gd合金中的I相和W相分别为7.42%和0.10%。随着Zn含量的增加,W相的分数减少而I相的分数增加,且Mg₅₁Zn₂₀相和MgZn相含量的增加。这说明在常规铸造条件下,提高合金中的Zn含量或增加Zn/Gd原子比能促进I相的形成而抑制W相的形成,获得包含大量I相和微量W相的组织,从而满足最初的准晶增强镁合金设计。随后,对比研究了冷却速率为1 K/s时Mg-(4,5.5,8,11)Zn-2Gd合金的凝固过程。图5c和5d所示为4种不同Zn含量合金冷却速率为1 K/s时凝固过程中液相和 α -Mg中溶质变化规律,图6c和6d分别为图5c和5d所对应的投影图,且拐点所对应的溶质含量和温度及溶质变化斜率也被分别列于表2和表3中。可以看出,不同Zn含量的合金凝固过程中溶质含量变化趋势与基本一致,随着Zn含量的增加,溶质富集过程中的曲线下降趋势明显增大,液相中溶质的富集速率增加。从表2中可知,随着Zn含量的增加,次生相开始结晶时所对应的液相中Zn含量增加,而Gd元素含量减小,且溶质总含量增加。从表3可知,Zn含量的增加导致液相在初生相 α -Mg长大过程中的溶质变化斜率明显增大,说明合金中Zn含量的增加能有效提高液相中的溶质富集速率。随着溶质富集速率的提高,次生相开始结晶时残余液相中的溶质含量更接近I相从液相中直接结晶的成分条件,从而导致W相分数减少。如图7b所示,冷却速率为1 K/s时,Mg-11Zn-2Gd合金在490℃时液相的溶质含量未达到W相的结晶条件,但此时液相中Gd元素含量较低,这意味着该合金的W相结晶阶段较少,少量的W相结晶后I相可以从液相中直接结晶。综上所述,随着Zn含量的变化,初始合金熔体的Zn/Gd原子比将发生变化,引起凝固过程中液相中溶质富集程度改变,导致次生相开始结晶时的残余液相中溶质含量不同,又通过影响第二相的凝固驱动力来影响第二相的类型和含量,提高合金Zn/Gd比能够促进I相的形成而减少W相的形成。

为了在Mg-Zn-Gd合金凝固组织中得到更多的准晶I相,有必要提高初始合金的Zn/Gd原子比,并尽可能提高冷却速率。然而,尽管Zn/Gd原子比的提高能够增加凝固组织中的I相分数,但是较高的Zn/Gd原子比却会引起合金中Mg-Zn化合物的显著增加。Mg-Zn化合物的存在会使得合金力学性能降低并带来耐热性下降,并引起合金密度增大。在冷却速率为1 K/s的条件下,当Zn/Gd原子比小于6.54时,W相含量显著高于I相;当Zn/Gd原子比为6.54时,W相和I相含量基本一致;当Zn/Gd原子比大于6.54时,I相含量高于W相;当Zn/Gd原子比大于13.15时,W相含量极低,且I相含量随着Zn/Gd原子比的增加不再明显变化。此外,随着凝固冷却速率的增加,W相含量减少而I相含量增多。因此,在Mg-Zn-Gd系准晶增强合金的实际铸造过程中,建议将Zn/Gd原子比控制在6.54~13.15的范围内,同时尽可能提高凝固冷却速率。

不可忽视的是,Scheil凝固依然存在着一定的局限性,因为在合金的实际凝固中,液相中的溶质扩散并不充分,表现为固-液界面附近溶质含量较高而远端较低的非均匀分布,且固相中溶质存在微弱的扩散。此外,凝固冷却速率、合金成分偏差和其他微量元素的添加也均会影响合金中W相和I相在凝固过程中的结晶行为。

综上所述,在准晶增强的Mg-Zn-Gd系合金的设计时需要适当提高Zn/Gd原子比,制备时适当提高凝固冷却速率来获得更多的准晶I相。

4 结 论

1) Zn/Gd原子比为6.0的Mg-Zn-Gd合金在平衡凝固时只存在准晶I相。而在非平衡凝固时,固相中的溶质扩散受限,先凝固的W相被“冷冻”,无法通过包晶反应转变为I相,被保留在最终组织中,形成W相和I相混合的组织。

2) 凝固冷却速率和合金成分的变化会改变初生相凝固时液相中的溶质富集速率,影响次生相结晶时残余液相中的溶质含量,改变残余液相的温度,并通过影响凝固驱动力来影响第二相的类型及含量。

3) 凝固冷却速率和合金成分交互影响Mg-Zn-Gd合

金凝固组织中的准晶含量,提高冷却速率和增加 Zn/Gd 原子比均能抑制 W 相的形成,促进 I 相形成。

参考文献 References

- [1] Pan Hucheng, Qin Gaowu, Huang Yunmiao *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 149: 350
- [2] Li Yang(李阳), Liu Qu(刘瞿), Long Fei(龙飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 692
- [3] Luo Zhiping, Zhang Shaoqing, Tang Yali *et al. Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 28(12): 1513
- [4] Luo Zhiping, Zhang Shaoqing, Zhao Dongshan *et al. Chinese Physics Letters*[J], 1995, 12(8): 465
- [5] Gröbner J, Kozlov A, Fang X Y *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(17): 5948
- [6] Wan Diqing(万迪庆), Hu Yinglin(胡莹琳), Li Zhumin(利助民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 71
- [7] Liu J F, Yang Z Q, Ye H Q. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 621: 179
- [8] Luo Yulun(罗宇伦), Zhang Dingfei(张丁非), Hua Jianrong(华建荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 54
- [9] Wang Ziyi(王子怡), Chen Xianhua(陈先华), Shu Yankai(舒彦凯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J] 2022, 51(9): 3138
- [10] Gröbner J, Kozlov A, Fang X Y *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 90: 400
- [11] Tian Yuan, Huang Hua, Yuan Guangyin *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 626: 42
- [12] Li J H, Barrirero J, Sha G *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 108: 207
- [13] Yu Haiyang, Yan Hongge, Chen Jihua *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 586: 757
- [14] Liu Yong, Yuan Guangyin, Lu Chen *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(10): 919
- [15] Zeng Qi(曾崎), Zhang Yingbo(张英波), Zhuang Ye(庄野) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2625
- [16] Liu Ke, Wang Qingfeng, Du Wenbo *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(10): 2863
- [17] Li Han, Du Wenbo, Li Shubo *et al. Materials & Design*[J], 2012, 35: 259
- [18] Singh A, Somekawa H, Mukai T. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(11): 935
- [19] Bae D H, Lee M H, Kim K T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 342(1–2): 445
- [20] Singh A, Nakamura M, Watanabe M *et al. Scripta Materialia*[J], 2003, 49(5): 417
- [21] Singh A, Watanabe M, Kato A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 385(1–2): 382
- [22] Bae D H, Kim S H, Kim W T *et al. Materials Transactions*[J], 2005, 42(10): 2144
- [23] Kim Y K, Sohn S W, Kim D H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 549: 46
- [24] Huang Hua, Kato Hidemi, Chen Chunlin *et al. Materials Letters*[J], 2012, 79: 281
- [25] Yuan Guangyin, Liu Yong, Ding Wenjiang *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 474(1–2): 348
- [26] Singh A, Osawa Y, Somekawa H *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 64(7): 661
- [27] Yin Siqu, Zhang Zhiqiang, Liu Xuan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 695: 135
- [28] Guo Feng, Fang Liqiang, Zhao Xueping *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 862: 158543
- [29] Liu Yong, Yuan Guangyin, Zhang Song *et al. Materials Transactions*[J], 2008, 49(5): 941
- [30] Liu Shaojun(刘少军), Yang Guangyu(杨光昱), Jie Wanqi(介万奇). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(5): 580
- [31] Srinivasan A, Huang Y, Mendis C L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 595: 224
- [32] Liu Yong, Yuan Guangyin, Yin Jian *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2008, 99(9): 973
- [33] Luo Lan, Liu Yong, Duan Meng. *Materials*[J], 2018, 11(8): 1351
- [34] Huang Hua, Yuan Guangyin, Tong Jian *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2013, 104(4): 380
- [35] Huang Hua, Yuan Guangyin, Chen Chunlin *et al. Materials Letters*[J], 2013, 107: 181
- [36] Yang Guangyu, Luo Shifeng, Liu Shaojun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 725: 145
- [37] Qi H Y, Huang G X, Bo H *et al. Journal of Materials Science*[J], 2011, 47: 1319
- [38] Hack K. *The SGTE Casebook: Second Edition: Thermodynamics at Work*[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2008: 343
- [39] Deng Yangchao, Zeng Guang, Xian Jingwei *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 186: 111807
- [40] Zeng G, Xian J W, Gourlay C M. *Acta Materialia*[J], 2018, 153: 364
- [41] Chen Shuanglin, Yang Ying, Chen Sinnwen *et al. Journal of Phase Equilibria Diffusion*[J], 2009, 30: 429
- [42] Ohhashi S, Suzuki K, Kato A *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 68: 116

Solidification Structure and Quasicrystal Regulation of Mg-Zn-Gd Casting Alloys

Wang Chunhui, Yang Guangyu, Qin He, Kan Zhiyong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The I phase ($\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd}$, icosahedral quasicrystal phase) is widely considered as the strengthening phase in Mg-Zn-Gd system alloys, providing more significant improvements in the mechanical properties compared to the W phase ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$, cubic phase). However, both the W phase and the I phase typically coexist in the as-cast Mg-Zn-Gd alloy, thereby weakening its mechanical properties. There has been limited systematic research dedicated to investigating the crystallization mechanism of these phases during solidification. In this study, the equilibrium solidification and Scheil solidification paths of $\text{Mg}-x\text{Zn}-2\text{Gd}$ ($x=0-12$, wt%) alloys were calculated by Thermo-Calc software. The effects of cooling rate and alloy composition on the fraction of the I phase were studied. The results show that the equilibrium solidification structure of the alloy with a Zn/Gd atomic ratio of 6.0 only contains the I phase. In contrast, limited solute diffusion in the solid phase hampers the transformation of the W phase into the I phase during non-equilibrium solidification, forming a mixed structure composed of both the W phase and the I phase. The variation of cooling rate and alloy composition affects the solute enrichment rate in the Liquid during the solidification process of the primary α -Mg phase and alters the solute content and temperature of the residual Liquid when the secondary phase begins to crystallize, and influences the type and fraction of the secondary phase as determined by the solidification driving force. The increased solidification cooling rates and Zn/Gd atomic ratio inhibit the W phase and promote the formation of the I phase during Mg-Zn-Gd alloy preparation, resulting a higher proportion of the I phase in the alloy.

Key words: Mg-Zn-Gd alloys; equilibrium solidification; Scheil solidification; solidification path; quasicrystal regulation

Corresponding author: Yang Guangyu, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: ygy@nwpu.edu.cn