

等温处理对 Mg-7Zn-xLa 镁合金半固态组织的影响

张展裕¹, 邱媛媛¹, 王伟军¹, 党瑞东¹, 刘向东¹, 黄晓锋²

(1. 新疆理工学院机电工程学院, 新疆阿克苏 843100;

2. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点试验室, 甘肃兰州 730050)

摘要: 采用等温热处理法制备Mg-7Zn-xLa ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, \text{wt.}\%$) 合金的半固态坯料。探索La元素及其含量对Mg-7Zn-xLa合金半固态组织的影响, 分析La元素对固相颗粒粗化常数值的影响。结果表明: 在相同的等温热处理工艺下, 随La元素含量的增加, 固相颗粒的平均尺寸和形状因子先减小后增加。当合金中La元素含量为0.3 wt.%时, 对半固态组织的优化效果最佳。同时, 添加La元素可以有效降低固相颗粒的粗化常数值, 抑制固相颗粒的粗化。此外, 通过分析二次凝固组织发现: 随初生固相颗粒的部分熔化, 液相中的Mg含量增加, 导致次生 $\alpha_2\text{-Mg}$ 的数量和晶粒尺寸均明显增加。

关键词: Mg-7Zn-xLa镁合金; 等温热处理; 半固态组织; 粗化常数

作者简介:

张展裕 (1997-), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为高性能轻合金材料、轻合金半固态成形。电话: 13370373390, E-mail: 13370373390@163.com

通讯作者:

邱媛媛, 女, 硕士, 讲师。电话: 19899072728, E-mail: qyy_0417@163.com

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

05-0603-09

基金项目:

原位自生 Mg_2Si 镁基复合材料半固态成形研究 (ZQ202402); 新疆理工学院科研平台项目 (PT202103)。

收稿日期:

2023-03-31 收到初稿,
2024-03-12 收到修订稿。

半固态触变成形技术是镁合金的成形技术之一, 该技术中的半固态坯料制备是关键环节^[1]。常用牌号镁合金制备半固态坯料存在非枝晶组织粗大或热处理强化能力较弱等问题, 无法充分发挥半固态加工技术的优势。寻求半固态组织符合半固态成形工艺要求且热处理强化能力较强的镁合金是能否发挥半固态成形优势的关键。目前, 常用的制备半固态坯料的技术有再结晶重熔法 (RAP)、应变诱导激活法 (SIMA) 和等温热处理法 (SSIT) 等^[2-3]。其中, SIMA法和SSIT法是镁合金中最常用的半固态坯料制备方法。相比于SIMA法, SSIT法在铸态坯料的重熔过程中完成半固态坯料的制备, 无需其他特殊工艺, 因而具有明显的商业优势, 受到广泛的关注与研究^[4-5]。

SSIT法制备半固态坯料依赖于较宽的半固态温度范围, Mg-Zn系合金凝固区间较大且具有良好的时效硬化行为^[6-7], 因此, 可以其为基体进行适用于半固态成形的新型镁合金的开发。利用SSIT法制备Mg-xZn二元合金半固态坯料的研究表明: 相比于其他Mg-Zn二元合金, Mg-7Zn合金可以制备更理想的半固态坯料, 其固相颗粒较细小且圆整^[7]。但是, Mg-Zn二元合金因其晶粒比较粗大、显微组织容易出现疏松等缺点, 在实际生产中应用较少^[8]。合金化是改善合金组织和性能的有效方法。稀土元素是镁合金中优异的合金化元素, 能够显著改善合金的显微组织和力学性能, 受到广泛关注和研究^[9-10]。Du Y Z等研究发现: La元素可以有效细化铸态Mg-6Zn合金的晶粒尺寸^[11], 显著提高合金的塑性。王丽萍等通过研究SSIT法制备AZ91D-Y合金半固态坯料发现: 等温热处理后期形成的不规则粗大固相颗粒是由多个固相颗粒合并长大形成的^[12], 而固相颗粒粗化最终会降低半固态制件的力学性能。

本工作通过添加La元素来进一步提高Mg-7Zn合金半固态坯料的质量, 探索La元素对Mg-7Zn合金半固态组织的影响, 特别是La元素含量影响固相颗粒尺寸和圆整度的规律, 并分析La元素含量对固相颗粒粗化速率的影响, 以为半固态成形镁合金的开发设计提供理论依据和实践指导。

1 试验过程

以纯度均大于99.9%的Mg锭、Zn块及Mg-30%La中间合金为原料，用KSW-3型恒温控制箱来控制SG2-7.5 kW井式电阻炉进行熔炼，制备Mg-7Zn-xLa镁合金，成分如表1所示。镁合金熔炼过程中使用RJ-2覆盖剂和氩气保护合金熔体，防止过度氧化和烧损。熔体使用 C_2Cl_6 （与合金质量比约1:500）精炼。精炼结束后将熔体静置20~25 min，待熔体温度逐渐下降到710 ℃时，将金属液浇注进预热至150 ℃的模具。

表1 Mg-7Zn-xLa合金成分
Table 1 Chemical compositions of Mg-7Zn-xLa magnesium alloys $w_B/\%$

合金	Zn	La	Mg
Mg-7Zn	7	0	余量
Mg-7Zn-0.1La	7	0.1	余量
Mg-7Zn-0.3La	7	0.3	余量
Mg-7Zn-0.5La	7	0.5	余量

半固态坯料的制备在箱式电阻炉中进行。在浇注完成的铸件上切取尺寸为 $\Phi 18\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 试样；将试样在605 ℃保温不同时间（30 min、60 min、90 min和120 min）和在不同试验温度（595 ℃、605 ℃和615 ℃）

保温30 min，随后取出试样并迅速水淬以保留其半固态组织。试样用8%硝酸水溶液腐蚀6~8 s，利用LSM800激光共聚焦显微镜、JSM-6700F扫描电镜观察合金半固态组织并利用能谱仪进行成分分析。利用Image-pro Plus软件测量半固态组织中的固相率 S 、固相颗粒的平均颗粒尺寸 D_0 和形状因子 f_0 ，计算公式如下：

$$S = nA_0/A_s \quad (1)$$

$$D_0 = [\sum 2(A_0/\pi)^{\frac{1}{2}}] / n \quad (2)$$

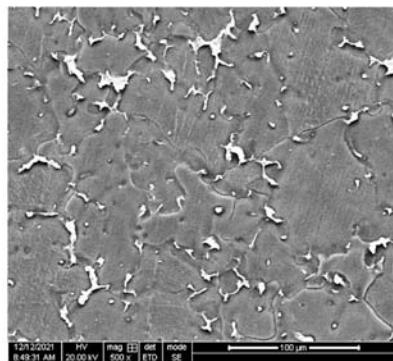
$$f_0 = (\sum P_0^2 / 4\pi A_0) / n \quad (3)$$

式中， A_0 为一个固相的颗粒面积， A_s 为固液相的面积之和， P_0 为固相颗粒的周长， n 为固相颗粒数目。 f_0 愈趋近于1，表明得到的颗粒愈圆整。

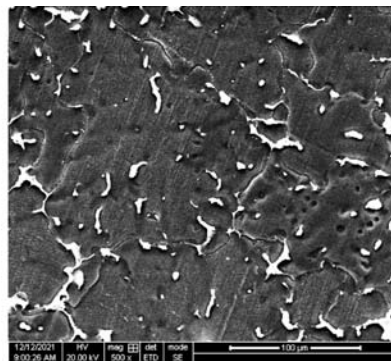
2 结果与分析

2.1 铸态显微组织分析

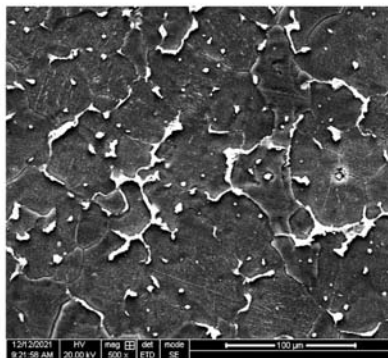
铸态Mg-7Zn-xLa合金显微组织的SEM照片如图1所示。Mg-7Zn-xLa合金的显微组织随La元素含量增加发生显著改变。图1a所示，Mg-7Zn合金的晶粒异常粗大，晶粒内部存在大量粒状第二相，Mg-7Zn合金中沿晶界分布的第二相主要呈孤岛状；图1b所示，在Mg-7Zn合金中添加0.1 wt.% La后使得沿晶界分布的孤岛状第二相趋于半连续状，合金的晶粒有所细化，但仍比较粗大；图1c所示，Mg-7Zn-0.3La合金的晶粒尺寸显



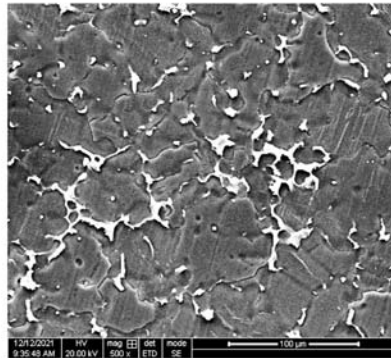
(a) Mg-7Zn



(b) Mg-7Zn-0.1La



(c) Mg-7Zn-0.3La



(d) Mg-7Zn-0.5La

图1 铸态Mg-7Zn-xLa合金的SEM形貌

Fig. 1 SEM micrographs of the Mg-7Zn-xLa alloys

著变小,且显微组织均匀,第二相呈半连续状沿晶界分布;图1d所示,当La元素含量增加到0.5 wt.%时,La元素对晶粒的细化效果减弱,合金的晶粒尺寸变大,同时,可以发现半连续状第二相开始偏聚。因此,随La元素含量的增加,晶粒尺寸先减小后增加。这主要是因为,在凝固过程中,加入的Zn、La溶质原子富集在 α -Mg表面使合金在凝固过程中的成分过冷增加,晶粒细化;其次,加入La元素后使得孤岛状第二相逐渐转变为半连续状,可以抑制 α -Mg的长大,使得晶粒细化。但Mg-7Zn-0.5La合金中第二相开始偏聚,使得细

化效果减弱,导致晶粒尺寸变大。

2.2 La元素和保温时间对半固态组织的影响

利用SSIT法制备合金的半固态坯料,探讨La元素及其含量变化对试验合金半固态组织及其固相颗粒粗化常数的影响。在等温热处理时,通常需要较长的保温时间来研究固相颗粒的粗化。图2所示为Mg-7Zn-xLa合金在605 °C下分别保温30 min、90 min和120 min后的半固态组织照片。由图2可以看出,La元素对Mg-7Zn合金半固态组织产生显著影响。纵向对比图2发现,添

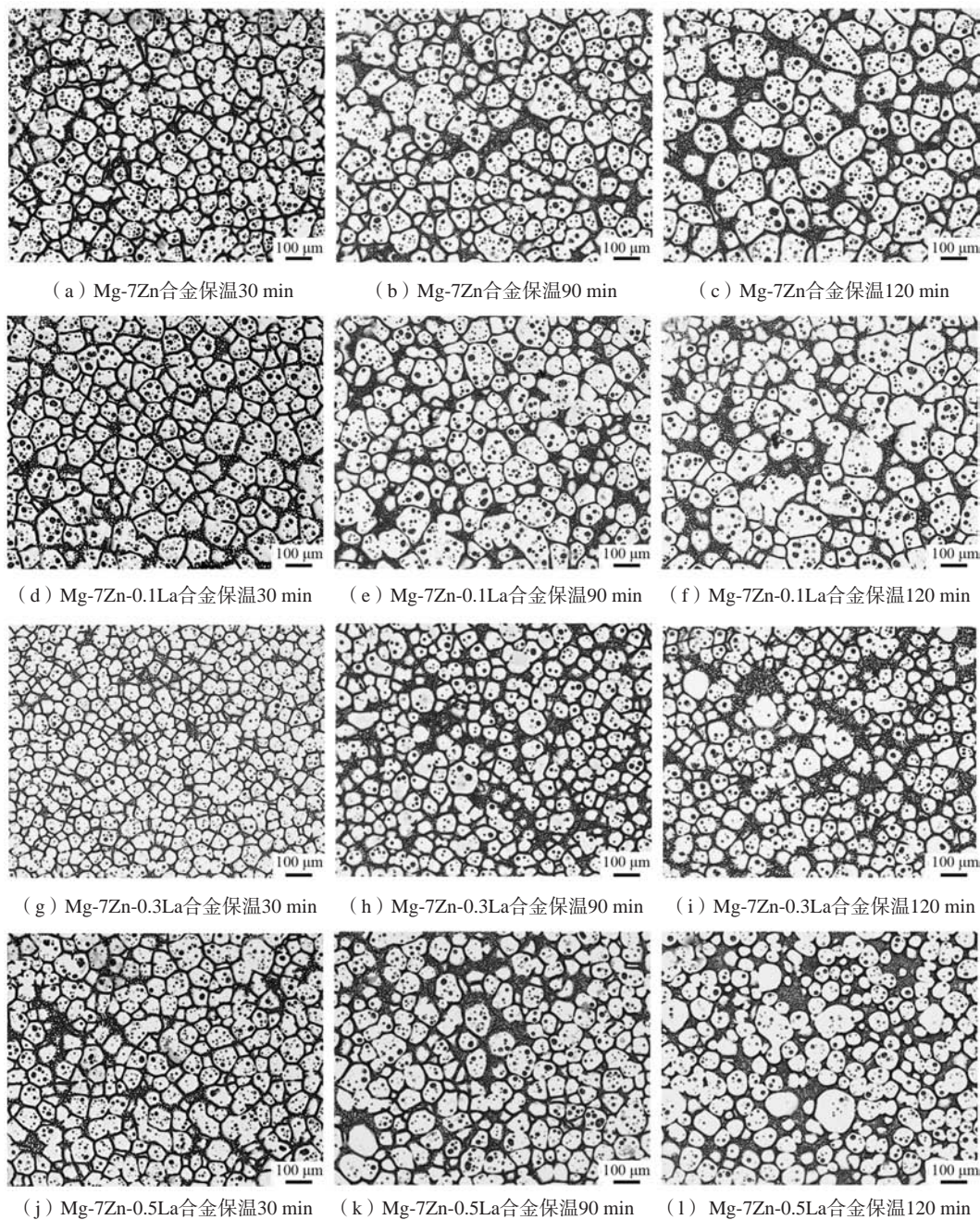


图2 Mg-7Zn-xLa合金在605 °C保温30 min、90 min和120 min的半固态组织

Fig. 2 Semi-solid microstructures of Mg-7Zn-xLa alloys treated at 605 °C for different time

加La元素使得固相颗粒尺寸逐渐变小, Mg-7Zn-0.3La合金在605 °C下保温30 min、90 min和120 min后的半固态组织均比其他三种试验合金的半固态组织理想。当添加的La含量为0.5wt.%时, 合金的半固态组织开始恶化, 这说明Mg-7Zn合金中添加一定量的La元素有利于固相颗粒的细化。横向对比发现, 四种试验合金的固相颗粒随保温时间增加而粗化, 同时, 半固态组织中液相含量增加。

由图2a可以看出, Mg-7Zn合金保温30 min时, 其半固态组织中固相颗粒较为粗大。保温90 min后, 其半固态组织整体表现为少量粗大且不规则的固相颗粒周围分布较细小的固相颗粒, 且伴随着固相颗粒间的合并现象(图2b所示)。图2d-f所示, 相比于Mg-7Zn合金, Mg-7Zn-0.1La合金的半固态组织中固相颗粒尺寸有所减小, 细小的固相颗粒的数量增加, 但其半固态组织中仍包含大量粗大的固相颗粒。因此, 加入La含量为0.1wt.%时, 并不能使半固态显微组织产生明显变化。图2g-i所示, 相比于其他试验合金, 加入La元素含量为0.3wt.%时, 合金的半固态组织中的固相颗粒尺寸普遍较小, 且随保温时间延长出现少量粗大的固相颗粒。图2g所示, Mg-7Zn-0.3La合金保温30 min时, 其半固态组织中的固相颗粒细小且均匀, 保温90 min后, 可以看到合金的半固态组织中出现极少量异常粗大的固相颗粒, 同时可以观察到细小的固相颗粒间存在合并现象(图2h所示)。保温120 min时, 如图2i所示, 其半固态组织中异常粗大的固相颗粒的数量明显增加, 可以观察到明显的合并长大现象。图2j-l所示, 相对于Mg-7Zn-0.3La合金, Mg-7Zn-0.5La合金在保温30 min、90 min和120 min时获得的固相颗粒均有所粗化, 且随保温时间延长, 可以明显观察到固相颗粒的粗化和合并长大现象(图2l所示)。

2.2.1 固相颗粒尺寸和形状因子

为分析La元素含量变化和保温时间对试验合金半

固态显微组织和固相颗粒粗化常数的影响, 对Mg-7Zn- x La合金半固态显微组织中的固相颗粒尺寸和形状因子进行统计分析, 结果如图3所示。图3a为Mg-7Zn- x La合金在等温热处理后其固相颗粒尺寸与保温时间的关系。图3b为Mg-7Zn- x La合金在等温热处理后其固相颗粒形状因子与保温时间的关系。通过图3a可以看出, 保温时间相同时, 添加不同含量的La元素使Mg-7Zn合金的固相颗粒尺寸有不同程度的细化, 当La含量为0.3wt.%时, 合金的固相颗粒尺寸最小。究其原因, 原始铸态组织对等温热处理半固态组织有显著影响。铸态Mg-7Zn合金晶粒粗大, 且合金中的第二相呈孤岛状分布于基体上(如图1a所示), 等温热处理时先熔化的孤岛状第二相并不利于粗大的晶粒分离, 因而其半固态组织中的固相颗粒粗大。当添加0.1wt.%的La时, 分布于晶界的孤岛状第二相趋于半连续状且铸态组织的晶粒尺寸有所减小, 这都有利于等温热处理时固相颗粒细化。铸态Mg-7Zn-0.3La合金铸态组织的晶粒更加细小(如图1c所示), 而细小的铸态组织更易获得细小的固相颗粒。此外, 等温热处理时呈半连续网状分布于晶界的第二相熔化后会包裹着基体, 液相能沿晶界和亚晶界浸渗, 促进固相颗粒组织分离, 有利于获得细小的固相颗粒。铸态Mg-7Zn-0.5La合金的晶粒尺寸相对增加且第二相偏聚。等温热处理时, 偏聚的第二相熔化后形成的液相也聚集在一起, 使得固相颗粒间相互接触, 在保温过程中固相颗粒合并长大, 导致固相颗粒粗化。总之, 等温热处理后固相颗粒尺寸与铸态组织密切相关, 晶粒尺寸越小越有利于获得细小的固相颗粒, 同时, 沿晶界分布的第二相在等温热处理时最先熔化为液相, 包裹着固相颗粒沿晶界和亚晶界浸渗, 能够有效促进固相颗粒分解, 以获得细小的固相颗粒。同时, 通过图3a可以看出, 四种试验合金的固相颗粒尺寸均随保温时间的延长而逐渐增加。这是因为随保温时间延长, 系统能量升高, 固相颗粒通过Ostwald熟化和合并长大来减少界面能, 使

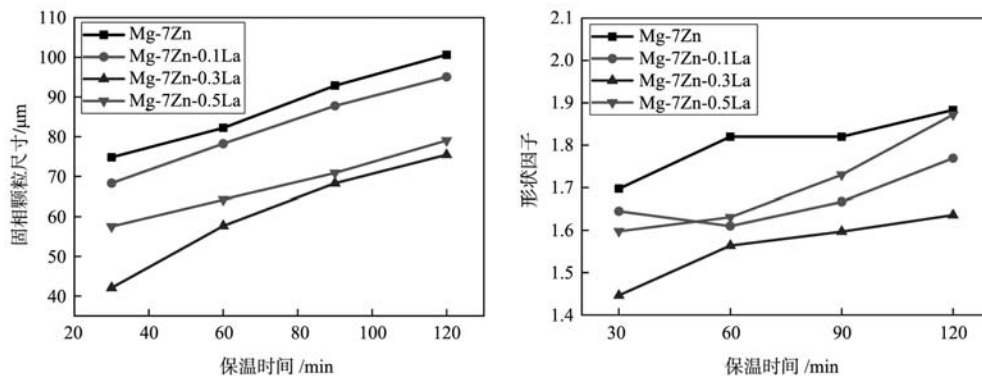


图3 La含量和保温时间对固相颗粒尺寸和形状因子的影响

Fig. 3 Effect of La contents and holding time on particle size and shape factor of Mg-7Zn- x La alloys

系统处于能量较低状态^[13]。

由图3b可知,相比于Mg-7Zn合金,添加La元素使固相颗粒的形状因子有所降低,并且随着等温时间的延长,固相颗粒的形状因子呈升高的趋势。主要是因为等温时间过长会导致团聚的固相颗粒合并长大。合并在一起的固相颗粒在等温热处理过程中逐渐演变为形状不规则的粗大固相颗粒,最终导致固相颗粒的形状因子增加^[13]。

由图3可知,保温30 min时,试验合金的固相颗粒平均尺寸和形状因子最小。此时,Mg-7Zn合金的固相颗粒尺寸和形状因子分别为74.8 μm 和1.70; Mg-7Zn-0.1La合金的固相颗粒尺寸和形状因子分别为68.3 μm 和1.65; Mg-7Zn-0.3La合金的固相颗粒尺寸和形状因子是四种试验合金最小的,分别为42.0 μm 和1.45。Mg-7Zn-0.5La合金的固相颗粒尺寸和形状因子分别为57.5 μm 和1.60。因此,当La含量为0.3wt.%时,对合金的半固态组织的优化效果最佳。

2.2.2 固相颗粒粗化机制

通过上述对固相颗粒尺寸的研究发现:随着保温时间的延长,由于固相颗粒的粗化或合并长大,导致Mg-7Zn-xLa合金的固相颗粒尺寸均有不同程度的增加。处于粗化阶段的半固态组织可以观察到Ostwald熟化现象:细小的固相颗粒越来越细小,而粗大的固相颗粒越来越粗大。同时,聚集在一起的固相颗粒通过合并长大连接在一起(图2)。这是由于保温时间的延长,使系统内能量升高,固相颗粒通过合并长大和Ostwald熟化来减少界面能从而使系统处于较低能量的稳定状态。值得注意的是,镁合金属于密排六方的晶体结构(HCP),晶粒尺寸对屈服强度有显著影响。因此,固相颗粒的粗化不但影响显著固相颗粒的大小和形貌,而且会恶化半固态成形件的力学性能^[14]。在利用SSIT法制备半固态坯料的过程中希望合金的固相颗粒不仅要细小,而且具有较低的粗化常数值也是非常必要的。等温热处理过程中固相颗粒的粗化对时间依赖性可以用LSW理论描述^[15]:

$$D_t^3 - D_0^3 = Kt \quad (4)$$

式中, D_t 为 t 时刻的平均颗粒尺寸, D_0 为初始固相颗粒的平均颗粒尺寸, K 为粗化常数, $\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。线性拟合结果如图4所示,合金的粗化常数值 K 为相关直线的斜率。结果表明,Ostwald熟化机制可以用来描述固相颗粒的粗化过程。图4可以看出,在Mg-7Zn合金中加入La元素后,固相颗粒的 K 值显著降低。Mg-7Zn合金的固相颗粒的 K 值为 $115.5 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,Mg-7Zn-0.1La合金的固相颗粒的 K 值为 $102.0 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,添加0.3 wt.% La元素后,相比于Mg-7Zn合金,Mg-7Zn-0.3La合金的固相

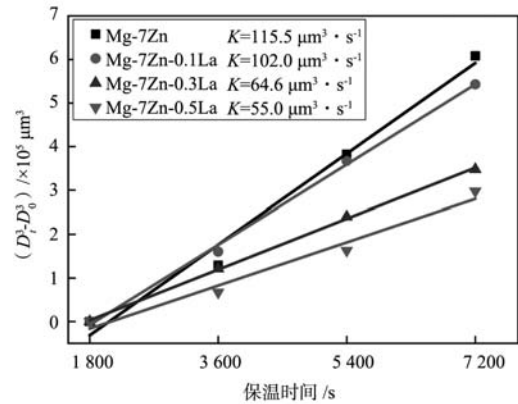


图4 Mg-7Zn-xLa合金在605 °C等温时固相颗粒粗化的线性拟合
Fig. 4 Linear fitting of primary particle coarsening of Mg-7Zn-xLa alloys with the isothermal temperature at 605 °C

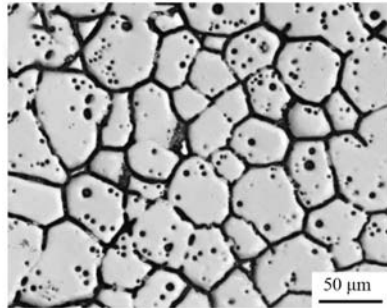
颗粒的 K 值由 $115.5 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 显著降低至 $64.6 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。Mg-7Zn合金的 K 值大约是Mg-7Zn-0.3La合金的1.8倍,Mg-7Zn-0.5La合金的固相颗粒的 K 值为 $55.0 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。添加La元素能显著降低 K 值的可能原因是:La元素是表面活性元素,添加La元素能使得半固态坯料中固-液界面能显著降低,使得半固态坯料中固相颗粒粗化的驱动力减小,因此固相颗粒的 K 值不断降低,有效抑制固相颗粒的粗化^[12]。可以看出随着La元素的添加,固相颗粒的 K 值不断降低,使得固相颗粒的粗化过程减缓。相比于Mg-7Zn-0.3La合金,继续增加La元素添加量到0.5wt.%后, K 值有所减小,但减小程度不明显,说明添加La元素对 K 值的影响有限,即对固相颗粒的粗化过程的抑制作用有限。同时,由于Mg-7Zn-0.5La合金的铸态显微组织明显恶化,使得等温处理获得的Mg-7Zn-0.5La合金的半固态组织比Mg-7Zn-0.3La合金的半固态组织明显粗大。因此,虽然Mg-7Zn-0.5La合金的固相颗粒的 K 值更小,对固相颗粒的粗化抑制作用更强,但由于固相颗粒在粗化前已经比较粗大,使得半固态组织不理想。试验合金中Mg-7Zn-0.3La合金的半固态组织粗化前最为细小,固相颗粒的 K 值较小,更具研究价值。

综上,相比于其他试验合金,Mg-7Zn-0.3La合金可以通过SSIT法获得比其他试验合金更理想的半固态组织,同时,Mg-7Zn-0.3La合金在保温过程中固相颗粒的粗化常数也较小。

2.2.3 固相率

在等温热处理过程中,固相颗粒部分熔融机制对半固态组织的演变起着至关重要的作用。半固态坯料中固相分数的变化情况可以直接反应固相颗粒的部分熔化情况。Mg-7Zn-xLa合金的半固态组织中固相分数随等温时间的变化规律如图5所示。从图中可以看出,

当保温时间从0增加到60 min时, 固相率明显降低, 而当保温时间超过60 min时, 半固态坯料中的固相分数趋于稳定。这是由于等温热处理时, 低熔点的第二相最先熔化, 此时, 液相中Zn、La原子浓度较高, 在等温热处理过程中会逐渐扩散到溶质原子浓度低的固相颗粒中。随等温时间延长, 溶质原子通过扩散使得固相颗粒边缘因溶质原子含量升高而熔点降低, 导致固相颗粒边缘逐渐熔化。当保温时间超过60 min时, 由于部分固相颗粒的不断熔化, 使液相中Mg原子的含量持续增加、溶质原子的浓度持续降低, 导致溶质原子扩散引起的固相颗粒的部分熔化变得困难, 因此, 半固态坯料中的固相分数不再显著降低。同时, 这一理论也可以解释固相颗粒内部“小液池”的扩大现象(如图6所示)。这是由于“小液池”是等温热处理前期截留



(a) 5 min

在固相颗粒内部的液相或晶粒内部的第二相熔化形成的, 因此“小液池”中溶质原子浓度比固相颗粒中的

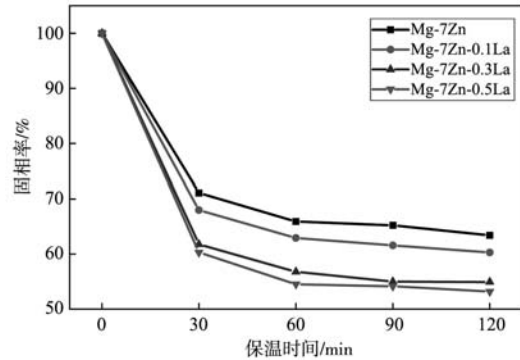
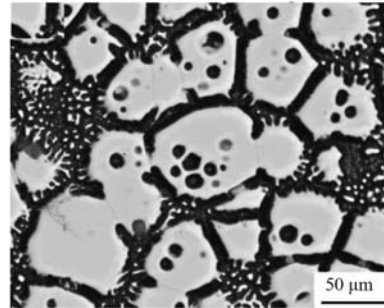


图5 Mg-7Zn-0.3La合金半固态组织中固相分数随保温时间的变化
Fig. 5 Variation of solid fraction with holding time for semi-solid Mg-7Zn-0.3La alloy



(b) 60 min

图6 “小液池” 随保温时间延长而扩大

Fig. 6 The liquid pool expands with the extension of holding time

高, 溶质原子也会通过扩散进入“小液池”周围的固相中, 使包裹在“小液池”周围的固相熔点降低而熔化, 导致“小液池”扩大。

2.3 二次凝固组织分析

2.3.1 二次凝固组织特征分析

图7为Mg-7Zn-0.3La合金在605 °C下保温30 min的SEM照片, 表2为图7b中所标各点EDS结果。图7a标注所示, 等温热处理后, 半固态组织中的液相呈现三种形态: ①固相颗粒内部的“小液池”; ②“熔池”; ③包裹固相颗粒的“液态薄膜”。液相在水淬

表2 图7 b中各点EDS结果

Table 2 EDS analysis results of points in Fig.7b at.%

点位置	Mg	Zn	La
A	99.0	1.0	0
B	98.2	1.8	0
C	96.8	3.1	0.1
D	86.9	13.0	0.1
E	86.5	13.4	0.1

时迅速凝固, 熔池在凝固后形成“蜂窝状”组织, 而固相颗粒边缘出现“毛刺状”组织^[6]。图7b所示, 通常将等温热处理时合金部分熔化形成的初生固相颗粒称为 α_1 -Mg (A点所示), 水淬时液相二次凝固形成的次生等轴晶称为 α_2 -Mg (B点所示), 而附着初生 α_1 -Mg固相颗粒生长的晶粒称为 α_3 -Mg (C点所示)。对各点EDS分析发现: α_2 -Mg和 α_3 -Mg中的Zn元素含量较 α_1 -Mg固相颗粒中的含量高, 这是因为液相在水淬时迅速凝固, α_2 -Mg和 α_3 -Mg在形核、长大的过程中溶质原子不能及时排出造成的。而对颗粒内部“小液池”和颗粒外部“液态薄膜”进行成分分析, 发现两者成分没有明显差异。这是因为颗粒内部的“小液池”为截留在固相颗粒内部的液相或晶粒内部的第二相熔化形成的, 两者并无明显成分差异。

溶质原子扩散是等温热处理过程中液相增加的主要原因^[17]。等温热处理时, 低熔点的第二相最先熔化, 此时液相中溶质原子含量较高, 在保温时通过扩散进入固相颗粒, 固相颗粒边缘溶质含量增高使熔点降低而熔化^[18]。为进一步分析溶质原子的分布及扩散情况, 对合金半固态组织进行面扫分析。Mg、Zn、La

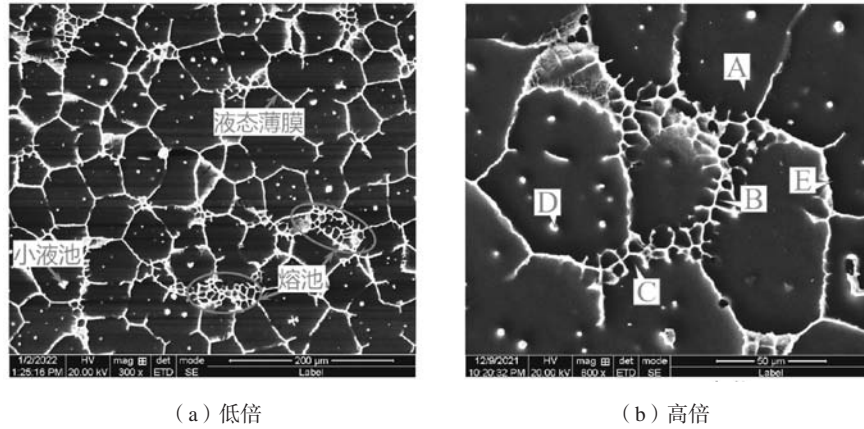


图7 Mg-7Zn-0.3La合金605 °C下保温30 min的SEM照片
Fig. 7 SEM images of Mg-7Zn-0.3La alloy treated at 605 °C for 30 min

原子分布情况如图8所示。可以看出Mg原子主要分布于 α_1 -Mg、 α_2 -Mg和 α_3 -Mg中。Zn原子主要富集于熔池区域和“小液池”中。“蜂窝状”组织中Zn原子的分

布并没有因 α_2 -Mg和 α_3 -Mg的形成而发生明显改变。同时，Mg原子明显聚集在 α_2 -Mg和 α_3 -Mg中，可以看出“蜂窝状”组织中的元素分布符合之前的分析。

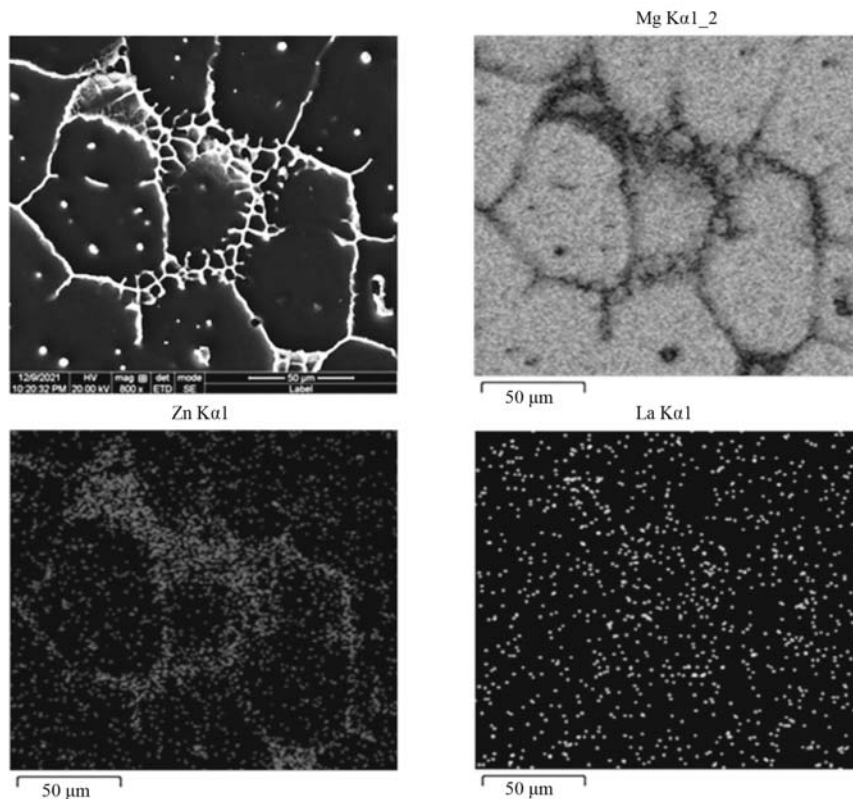


图8 Mg-7Zn-0.3La合金605 °C保温30 min半固态组织SEM和EDS面扫描
Fig. 8 SEM image and EDS Surface scanning images of Mg-7Zn-0.3La alloy heat-treated at 605 °C for 30 min

2.3.2 α_2 -Mg和 α_3 -Mg的形成及长大

通过对二次凝固组织的分析发现液相在二次凝固时会形成次生 α_2 -Mg和 α_3 -Mg晶粒。等温热处理时，由于结构起伏、能量起伏和成分起伏使液相中存在晶坯，半固态组织中初生存在固相颗粒，使液相凝固时

晶核的形成以非均匀形核为主。水淬时，液相迅速凝固，依附在初生固相颗粒表面的晶核长大后成为附着在固相颗粒上的 α_3 -Mg，悬浮在液相中的晶核长大，成为被共晶相包裹的 α_2 -Mg等轴晶。Mg-7Zn-0.3La合金分别在595 °C、605 °C和 615 °C保温30 min的显微

组织如图9所示。可以看出,在595 °C保温30 min时,半固态组织中的液相含量较少,熔池主要分布于固相颗粒间的三角区域(图9a所示)。随保温温度继续升高,半固态组织中液相率增加,熔池区域进一步扩大(图9b-c所示)。为进一步分析半固态组织中液相含量与二次凝固形成的 α_2 -Mg之间的联系,对 α_2 -Mg等轴晶的数量和晶粒尺寸进行统计分析,结果如图10所示。图9a和图10显示,等温温度较低时,半固态坯料中的液相主要是低熔点的共晶相熔化后形成的,液相中Mg的含量较低,使二次凝固形成的 α_2 -Mg的数量较少、尺寸较小。而当试样在较高温度保温使合金半固

态组织中的初生固相颗粒部分熔化,导致进入液相中的Mg含量增加,使二次凝固形成的 α_2 -Mg的数量较多、尺寸较大(图9c、图10所示)。可以推断,由于等温时间的延长导致初生固相颗粒部分熔化,液相中Mg含量增加,同样会使液相二次凝固形成的 α_2 -Mg的数量和平均晶粒尺寸增加。因此,二次凝固组织中 α_2 -Mg的数量和大小主要取决于液相中Mg的含量。等温热处理时,初生固相颗粒的部分熔化使液相中Mg含量增加,导致液相二次凝固形成的 α_2 -Mg的数量增多、晶粒尺寸增大。

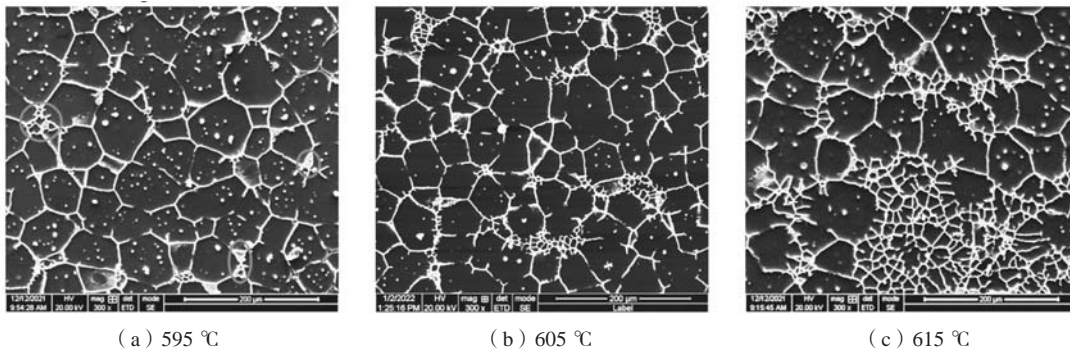


图9 Mg-7Zn-0.3La合金保温30 min的SEM照片

Fig. 9 SEM images of Mg-7Zn-0.3La alloy treated for 30 min

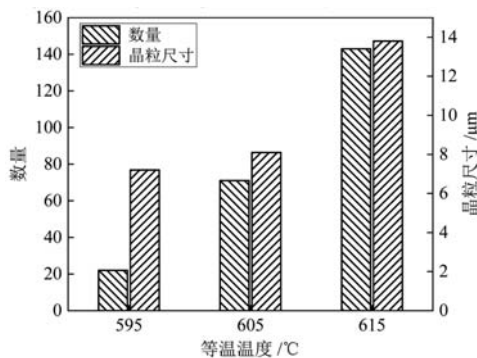


图10 α_2 -Mg的数量和晶粒尺寸

Fig. 10 Quantity and grain size of α_2 -Mg

3 结论

(1) La元素及其含量变化对Mg-7Zn-xLa合金半

固态组织产生显著影响。La元素含量为0.3wt.%时,可以显著细化固相颗粒、提高圆整度,对Mg-7Zn合金半固态组织的优化效果最显著。

(2) Mg-7Zn合金中添加0.5wt.%的La元素后,固相颗粒的K值由 $115.5 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 显著降低至 $55.0 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,Mg-7Zn-0.3La合金固相颗粒的K值为 $64.6 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,La元素的加入可以有效地降低固相颗粒的K值,抑制固相颗粒的粗化。

(3) 液相在水淬时形成二次凝固组织,二次凝固组织中存在 α_2 -Mg和 α_3 -Mg。二次凝固时液相迅速凝固,溶质原子不能迅速排出,使得次生 α_2 -Mg和 α_3 -Mg中溶质原子含量明显高于初生 α_1 -Mg固相颗粒。其次 α_2 -Mg的数量和大小主要取决于液相中Mg的含量,当液相中Mg含量增加会使得 α_2 -Mg的数量和大小均明显增加。

参考文献:

- [1] LIU W, YANG D D, QUAN G F, et al. Microstructure evolution of semisolid Mg-2Zn-0.5Y alloy during isothermal heat treatment [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45 (8): 1967-1972.
- [2] 陈刚, 郑顺奇, 王岩, 等. 镁合金半固态浆料制备与成形技术研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2018, 41 (3): 116-120.
- [3] LUO S J, JIANG Y Z, KANG Y L. Theory and application research development of semi-solid forming in China [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20 (9): 1805-1814.
- [4] PRASAD S V S, PRASAD S B, VERMA K, 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.

- [5] ZHU C L, WU X Q, QIU S C, et al. Microstructure and Gd-rich phase evolution of as-cast AZ31- x Gd magnesium alloys during semi-solid isothermal heat treatment [J]. Journal of Central South University, 2021, 28 (1), 1-15.
- [6] 王诗蒙, 杨文朋, 崔红保, 等. Mg-Zn系合金沉淀硬化研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34 (S1): 312-315.
- [7] 秦牧岚. 热处理对Mg- x Zn合金及其半固态水淬组织的影响 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
- [8] 张丁非, 齐福刚, 赵霞兵, 等. Mg-Zn系高强度镁合金的研究进展 [J]. 重庆大学学报, 2010, 33 (11): 53-61.
- [9] ZHANG Z Y, HUANG X F, YANG F, et al. Effect of La addition on semi-solid microstructure evolution of Mg-7Zn magnesium alloy [J]. China Foundry, 2022, 19 (5): 403-410.
- [10] 曾小勤, 史泉颖. 稀土镁合金强韧性设计与开发 [J]. 航空材料学报, 2017, 37 (1): 18-25.
- [11] DU Y Z, ZHENG M Y, QIAO X G, et al. Effect of La addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-6wt% Zn alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 673: 47-54.
- [12] WANG L P, CHEN T, JIANG W Y, et al. Grain coarsening in semi-solid state and tensile mechanical properties of thixoformed AZ91D-RE [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31 (3): 319-326.
- [13] ZHAO Z D, CHEN Q, KANG F, et al. Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoformed AZ91D magnesium alloy with the addition of yttrium [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482 (1): 455-467.
- [14] NAMI B, SHABESTARI S G, MIRESMAEILI S M, et al. The effect of rare earth elements on the kinetics of the isothermal coarsening of the globular solid phase in semisolid AZ91 alloy produced via SIMA process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 489 (2): 570-575.
- [15] LOUE W R, SUERY M. Microstructural evolution during partial remelting of Al-Si₇Mg alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 203 (1): 1-13.
- [16] 黄晓锋, 尚文涛, 杨剑桥, 等. Mg-7Zn-1Cu-0.1Mn-0.1Cr合金半固态组织演变 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31 (6): 1452-1462.
- [17] HUANG X F, Ma Y J, ZHANG Q Q, et al. Effects of trace Cr on as-cast microstructure and microstructural evolution of semi-solid isothermal heat treatment ZC61 magnesium alloy [J]. China Foundry, 2019, 16 (1): 53-62.
- [18] 李春, 崔乐, 负永军, 等. 二次重熔工艺对ZA92镁合金半固态浆料固相颗粒的影响 [J]. 铸造, 2015, 64 (11): 1069-1073.

Effect of Isothermal Treatment on Microstructure of Mg-7Zn- x La Alloys

ZHANG Zhan-yu¹, QIU Yuan-yuan¹, WANG Wei-jun¹, DANG Rui-dong¹, LIU Xiang-dong¹, HUANG Xiao-feng²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xinjiang Institute of Technology, Aksu 843100, Xinjiang, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Lanzhou, China)

Abstract:

Semi-solid billets of Mg-7Zn- x La($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, wt.%) alloys were prepared by semi-solid isothermal heat treatment. The effects of the La element on the semi-solid microstructure of Mg-7Zn- x La alloys were investigated. The influence of La element on the coarsening rate constants of solid particles was analyzed. The results show that at the same isothermal heat treatment process, the average size and shape factor of solid particles decrease firstly and then increase with the increase of La content. The optimum effect was achieved when the addition amount of La was 0.3wt.%. Meanwhile, the addition of La element could effectively decrease the coarsening rate of solid particles and restrict the growth of solid particles. It was also found that the amount and particle size of α_2 -Mg formed by secondary solidification increased obviously when the liquid phase increased with the partial melting of the primary solid particles.

Key words:

Mg-7Zn- x La magnesium alloys; isothermal heat treatment; semi-solid microstructure; coarsening rate constant