

Al₄C₃ 对 AZ91D 镁合金铸态显微组织与性能的影响

刘生发, 王小虎, 韩 辉, 刘林艳, 李 波, 苏 伟

(武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)

摘要: 借助 SEM、EDS、XRD、DTA 研究 Al₄C₃ 对 AZ91D 镁合金铸态显微组织与性能的影响。结果表明, 少量 Al₄C₃ 对合金铸态组织具有明显的细化作用, 而且共晶组织形貌发生明显改变, 由完全离异的骨骼状 β 共晶组织和共生生长的层片状共晶组织 $\alpha+\beta$ 转变为蜂窝状的部分离异共晶组织 $\alpha+\beta$, 同时 β 相的尺寸变小、分布更趋弥散。通过能谱分析、差热分析以及错配度的计算, 证实 Al₄C₃ 可成为初生 α -Mg 的良好异质核心。显微组织的细化使强度性能明显提高, 延伸率的提高幅度有限, 耐腐蚀性能改善。

关键词: AZ91D 镁合金; Al₄C₃; 晶粒细化; 力学性能; 腐蚀性能

中图分类号: TG146.2⁺²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1246-04

镁合金具有密度小、比强度和比刚度高等优点。目前, Mg-Al 系中的 AZ91D 铸造镁合金应用最广泛, 但其结晶温度区间较宽, 晶粒有明显的粗化倾向, 且容易产生热裂和显微疏松等铸造缺陷, 对力学性能和耐蚀性能不利。研究表明, 晶粒细化能有效地减少铸造缺陷, 是提高镁合金强韧性的有效措施^[1,2]。

目前应用于镁合金的晶粒细化方法可归结为熔体变质法和强外场法, 其中加碳变质法被认为是 Mg-Al 系镁合金很有效的晶粒细化方法。可作为镁合金晶粒细化剂的含碳化合物很多, 但容易产生一些有毒的挥发性物质, 对环境不利。此外, 存在细化效果不佳、操作不便等缺点, 而且生成的 Al₄C₃ 含量无法定量控制^[3-5]。本实验则直接加入 Al₄C₃ 粉末研究其对 AZ91D 镁合金显微组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响, 并探讨其细化机制。

1 实验

实验采用工业用 AZ91D 镁合金锭, 其化学成分(质量分数, 下同)为: Al 18.6895%, Zn 0.6691%, Mn 0.2314%, 其余为 Mg。Al₄C₃ 粉末由美国 Alfa Aesar A Matthey Company 生产, 平均粒度为 4.26 μm 。合金熔炼采用井式坩埚电阻炉, 并以 RJ2 熔剂保护, Al₄C₃ 粉末用铝箔包裹加入到 720 $^{\circ}\text{C}$ 的合金熔体内, 搅拌均匀后浇入预热温度约 200 $^{\circ}\text{C}$ 的金属模具($\Phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$)中。

采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射(XRD)仪观察合金的铸态显微组织、元素分布和相组成。使用 Imagetool 软件测定晶粒尺寸和晶粒面积。采用型号为 DTA7 系列的差热分析仪测定试样的冷却曲线。尺寸为 $\Phi 8 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的拉伸试样进行 T6 处理: 415 $^{\circ}\text{C}$, 10 h(水淬)+200 $^{\circ}\text{C}$, 10 h(空冷), 采用 RG-100 微机控制电子万能拉伸试验机进行拉伸试验。极化曲线的测定采用标准的三电极测试体系, 电解质为 3.5%NaCl 溶液, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 电位扫描区间为 -200~+200 mV, 扫描速度为 0.5 mV/s。

2 结果与分析

2.1 铸态组织

图1和图2分别为 AZ91D 合金的低倍和高倍显微组织。由图1a和图2a可知, 基体 AZ91D 合金的铸态显微组织由粗大的树枝状的 α -Mg 固溶体、不均匀分布在晶界周围的粗大骨骼状离异共晶 β -Mg₁₇Al₁₂ 相和少量层片状的 $\alpha+\beta$ 共晶组织组成。加入 0.3% Al₄C₃ 后, α -Mg 基体明显变细, 粗大骨骼状 β 相变得细小, 部分在晶界处呈现网状分布, 同时层片状的 $\alpha+\beta$ 共晶数量相对减少(图1b和图2b)。加入 0.6% Al₄C₃ 后, α -Mg 细化程度提高且均匀性较好, 部分骨骼状的 β 相变成了岛状, 共晶 β 内的粒状 α -Mg 相数量增多, 层片状的共晶 $\alpha+\beta$ 相明显减少(图1c和图2c)。添加 Al₄C₃ 至 0.9%, α -Mg 进一步细化, 有粒状 β 相出现。Al₄C₃ 增至 1.2% 时, α -Mg 显著细化,

收到初稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-08-15

基金项目: 湖北省科技攻关项目(2007AA101C37)

作者简介: 刘生发, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 武汉理工大学材料学院, 湖北 武汉 430070, 电话: 027-87664610, E-mail: liusfa@163.com

绝大多数共晶 β 相已经从粗大的骨骼状变成岛状或粒状, 共晶 β 相内部有大量的颗粒状共晶 α -Mg存在, 层

片状的共晶 $\alpha+\beta$ 相基本消失, 最终形成蜂窝状的 $\alpha+\beta$ 共晶组织(图1d和图2d)。

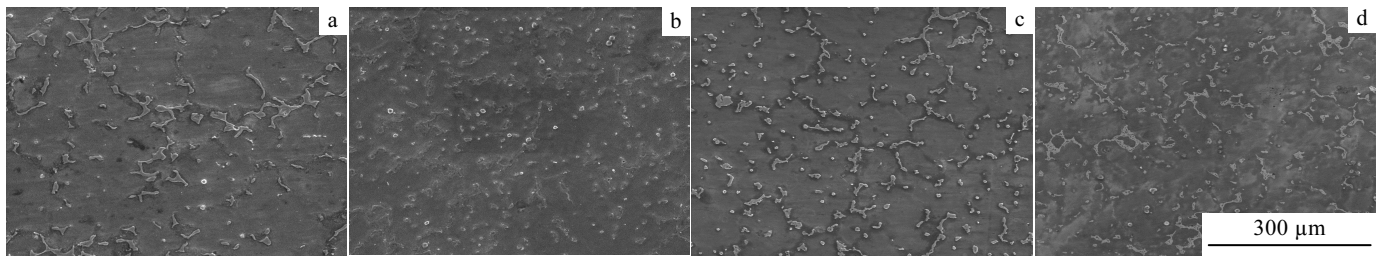


图1 不同 Al_4C_3 含量下 AZ91D 合金的铸态显微组织

Fig.1 Effect of Al_4C_3 content on as-cast microstructure of AZ91D alloy: (a) 0% Al_4C_3 ; (b) 0.3% Al_4C_3 ; (c) 0.6% Al_4C_3 ; and (d) 1.2% Al_4C_3

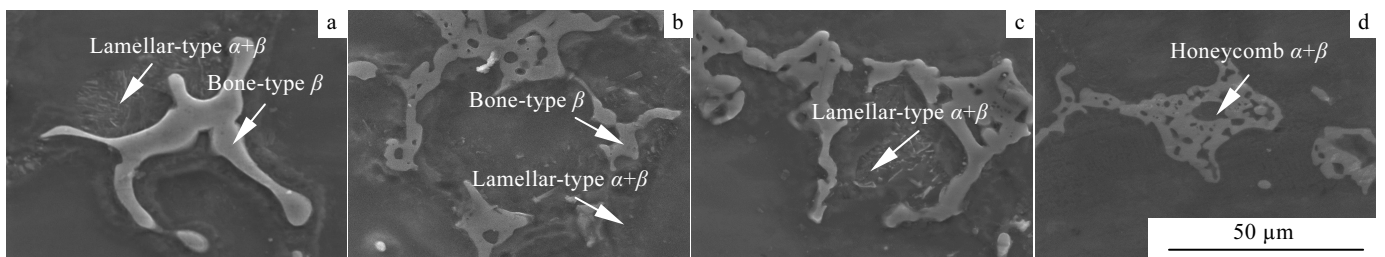


图2 不同 Al_4C_3 含量下 AZ91D 合金中第二相形貌

Fig.2 Morphologies of β phase in AZ91D alloy with different contents of Al_4C_3 : (a) 0% Al_4C_3 ; (b) 0.3% Al_4C_3 ; (c) 0.6% Al_4C_3 ; and (d) 1.2% Al_4C_3

Al_4C_3 颗粒的加入, 一方面作为初生 α -Mg的形核基底, 另一方面多余的 Al_4C_3 颗粒被富集在剩余液相中, 当初生 α -Mg形成骨架后, 未凝固的区域形成许多小熔池, 熔池内富集大量的 Al_4C_3 颗粒, 在共晶凝固时作为共晶 α -Mg相的形核基底, 且随着 Al_4C_3 含量的增加, 所形成的核心数量增加, 最终形成蜂窝状的 $\alpha+\beta$ 的共晶组织, 如图2d所示。对加入1.2% Al_4C_3 后的合金进行XRD分析表明, 合金中无新相生成, 仍由 α -Mg和 β 两相组成。

利用 Imagetool 软件测量晶粒平均尺寸和平均面积。当加入 0.3% Al_4C_3 后, 晶粒的平均晶粒尺寸和面积分别由基体合金的 $86 \mu\text{m}$ 和 $5411 \mu\text{m}^2$ 降至 $66 \mu\text{m}$ 和 $3400 \mu\text{m}^2$ 。随着 Al_4C_3 含量进一步增加到 0.6%和 0.9%, 平均晶粒尺寸则减小至 65 和 $57 \mu\text{m}$, 面积降至 3396 和 $3000 \mu\text{m}^2$ 。加入 1.2% Al_4C_3 时, 晶粒的平均晶粒尺寸和面积最低降至 $50 \mu\text{m}$ 和 $2320 \mu\text{m}^2$, 降低幅度达 42%和 57%。

2.2 细化机制

2.2.1 Al_4C_3 的异质形核作用

图3为加入 0.6% Al_4C_3 后合金的 SEM 照片和能谱

分析。与周围的基体相比, 白色微粒中富含较多的 C、Al、O 元素, 证实了 Al_4C_3 颗粒可成为初生 α -Mg 的异质晶核。 Al_4C_3 与 α -Mg 均为六方晶系, 两者的晶格常数(Al_4C_3 : $a=0.33388 \text{ nm}$, $c=0.49900 \text{ nm}$; Mg: $a=0.32088 \text{ nm}$, $c=0.52107 \text{ nm}$)相近, 且 Al_4C_3 是高熔点(2100°C)高稳定化合物, 因此, 熔体中大量弥散的 Al_4C_3 颗粒可成为初生 α -Mg 的异质晶核, 导致 AZ91D 合金的晶粒细化。

Al_4C_3 作为初生 α -Mg 的形核基底的潜力可以通过晶体学的计算来验证。基于 Bramfitt 的二维点阵错配度理论模型^[6], 计算结果表明, Mg 和 Al_4C_3 在低指数晶面(0001)上沿 3 个低指数晶向的面错配度为 3.79%, 并且 $(10\bar{1}0)_{\text{Mg}} // (10\bar{1}0)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ 有最小的二维点阵错配度, 为 3.35%, 这两组晶格错配度都小于 6%, 由此可见, Al_4C_3 是 α -Mg 相非常有效的异质晶核。

2.2.2 DTA 分析

图4为基体合金和加入 0.6% Al_4C_3 后合金的 DTA 分析, 其特征值发生了明显变化。 Al_4C_3 加入对合金凝固曲线的影响主要表现在以下几个方面: (1) α -Mg 开始析出温度 T_N 和最大形核温度 T_G 都有提高。 T_N 的提

高表明 Al_4C_3 作为异质晶核, 使合金在较高的温度时发生 $L \rightarrow L + \alpha-Mg$ 转变; (2) 合金的过冷度 $\Delta T(T_N - T_G)$ 由 $2.9\text{ }^\circ\text{C}$ 减小至 $1.8\text{ }^\circ\text{C}$, 表明异质核心的存在, 熔体在较小的过冷条件下可获得细晶组织; (3) 初生 α 相开始析出到最大析出的时间段由 17.4 s 缩短到 10.5 s , 在 DTA 曲线上表现为曲线变得陡峭, 表明此时有大量热量放出, 即产生了大量晶核, 使得生长呈爆发型; (4) 初生 α 相开始析出到析出终止这段时间由 83.7 s 延长到 117.7 s , 表明 Al_4C_3 的加入对 $\alpha-Mg$ 生长有强烈的阻碍作用。

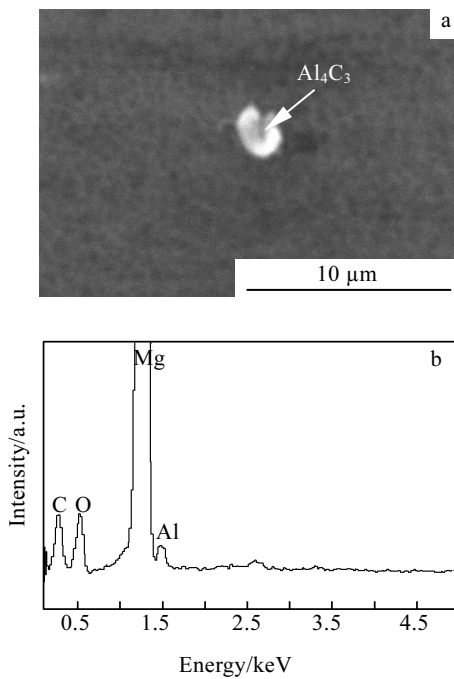


图 3 Al_4C_3 加入量 0.6% 合金的 SEM 照片和能谱分析
Fig.3 SEM image (a) and EDS analysis (b) of AZ91D alloy with $0.6\%Al_4C_3$ addition

2.3 力学性能与腐蚀性能

合金(T6 状态)在室温下的力学性能见表 1。由表可知, 合金的抗拉强度和硬度随着 Al_4C_3 含量的增加而提高, 延伸率有所增加。当 Al_4C_3 含量达到 1.2% 时, 其抗拉强度增加 34.2% , 硬度增加 38.6% , 但延伸率变化有限。力学性能的提高可归结于细晶强化。

合金极化曲线的 Tafel 拟合结果见表 2。由表 2 可知, Al_4C_3 的加入使得 AZ91D 合金极化曲线的阳极 Tafel 斜率 b_A 逐渐增大, 自腐蚀电位(E_{corr})升高, 自腐蚀电流(I_{corr})减小。在加入 $0.6\%Al_4C_3$ 后, 合金的耐蚀性明显提高, 腐蚀电流密度由 0.7424 A/cm^2 锐减到 0.1079 A/cm^2 , 合金的腐蚀速率也由 8.7 mm/a 下降到 2.4 mm/a 。由此可知, Al_4C_3 的加入可以改善 AZ91D

合金的耐腐蚀性能。

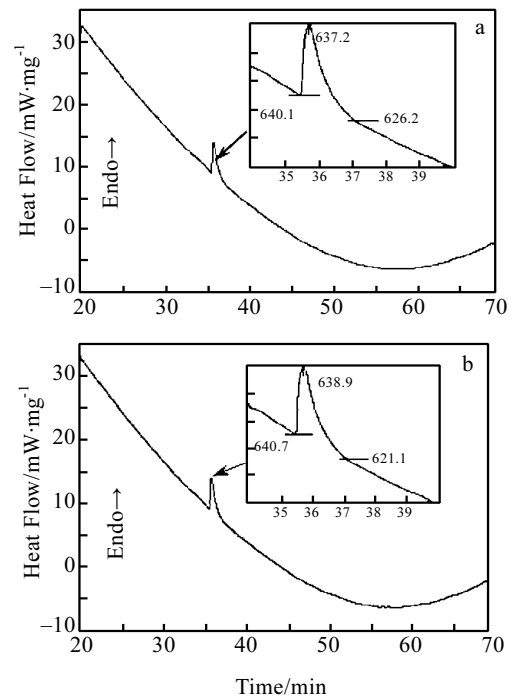


图 4 不同 Al_4C_3 含量 AZ91D 镁合金的 DTA 曲线
Fig.4 DTA curves of AZ91D alloy without Al_4C_3 (a) and with $0.6\%Al_4C_3$ (b)

表 1 Al_4C_3 加入量对 AZ91D 合金力学性能的影响
Table 1 Effect of Al_4C_3 on the mechanical properties of AZ91D alloy

$Al_4C_3/\%$	Mechanical property (T6)		
	σ_b/MPa	$\delta/\%$	HB/MPa
0	158	1.2	570
0.6	180	1.4	660
1.2	212	1.6	790

表 2 合金极化曲线的 Tafel 拟合结果

Table 2 Tafel fitting results of polarization curve of alloys

$Al_4C_3/\%$	Corrosion performance				
	b_A/mV	b_c/mV	$I_{corr}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V	Corrosion rate/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
0	40.76	1183.46	0.7424	-1.5117	8.7
0.6	44.68	333.15	0.1079	-1.5241	2.4
1.2	47.55	91.56	0.1238	-1.5679	2.7

3 结 论

1) 在 AZ91D 镁合金中加入(0.3%~1.2%) Al_4C_3 可明显细化 α -Mg 晶粒, 晶粒尺寸由未细化前的 86 μm 降至到约 50 μm , 同时 β 相的形貌发生明显改变, 分布更趋弥散。

2) Al_4C_3 对显微组织的细化有利于合金力学性能的提高和耐蚀性的改善。

参考文献 References

- [1] Kubota K, Mabuchi M, Higashi K. *J Mater Sci*[J], 1999, 34(10): 2255
- [2] Aliravci C A, Gruzleski J E, Dimaylga F C. *AFS Trans*[J], 1992, 353
- [3] Yano E, Tamura Y, Motegi T *et al.* *Mater Trans*[J], 2003, 44(1): 107
- [4] Lu L, Dahle A K, StJohn D H. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53: 517
- [5] Liu S F, Liu L Y, Kang L G. *J Alloy Compd*[J], 2008, 450(1~2): 546
- [6] Bruce L Bramfitt. *Metall Trans*[J], 1970, 1(5): 1987

Effect of Al_4C_3 on the As Cast Microstructure and Properties of AZ91D Magnesium Alloy

Liu Shengfa, Wang Xiaohu, Han Hui, Liu Linyan, Li Bo, Su Wei

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The effects of Al_4C_3 on the microstructure and performances of AZ91D alloy are studied by using SEM, EDS, EDS and DTA. It is found that a small amount Al_4C_3 addition to AZ91D magnesium alloy leads to the α -Mg grain size obvious decreasing, causes the eutectic microstructure morphology marked change from the fully-divorced β eutectic phase and lamellar $\alpha+\beta$ eutectic structure to honeycomb partially-divorced $\alpha+\beta$ eutectic structure, and the β -phases diminution of size and tendency to dispersed distribution. Based on the analysis of EDS, DTA and the calculation of disregistry between Al_4C_3 and Mg, it is found that the Al_4C_3 particles can act as the heterogeneous nuclei. The strength properties are significantly improved due to the microstructural refinement of AZ91D alloy, but a little change of elongation percentage, and slight increase of corrosion resistance.

Key words: AZ91D magnesium alloy; Al_4C_3 ; grain refinement; mechanical properties; corrosion properties

Biography: Liu Shengfa, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, Tel: 0086-27-87664610, E-mail: liusfa@163.com