

熔体过热处理对 AZ91D 镁合金组织与性能的影响

陈淑英, 陈智麟, 邵秉川, 武洋, 常国威

(辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 采用自制的电阻炉研究熔体过热温度对 AZ91D 镁合金凝固组织和力学性能的影响规律。结果表明: AZ91D 镁合金的铸态组织随着熔体过热温度的提高由树枝晶形态向等轴晶转变, 晶粒尺寸逐渐减小, 超过 850 °C 后晶粒尺寸变化不大。AZ91D 镁合金的抗拉强度、条件屈服强度和伸长率均随熔体过热温度的提高呈先增大后减小的变化趋势, 力学性能在 850 °C 时达到最大值。DSC 分析表明, 提高熔体温度使凝固开始点温度降低, 凝固区间缩小, 临界晶核半径减小, 增加了熔体中的过冷度, 提高了熔体中非均匀形核率, 是镁合金晶粒细化的主要原因。熔体过热温度的提高导致共晶温度提高, 使共晶相粗大。

关键词: AZ91D 镁合金; 熔体过热处理; 晶粒细化; 力学性能

中图分类号: TG146.2²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1620-05

AZ91 镁合金是目前研究最多的铸造镁合金^[1], 但是其结晶温度范围较宽, 导致晶粒比较粗大, 力学性能下降, 严重阻碍了其广泛应用。细化晶粒是提高铸造镁合金强韧性的最有效手段。目前铸造镁合金的晶粒细化方法有变质法、合金化、外场处理、电磁搅拌。研究表明, 添加碳及含碳变质剂, 如 $MgCO_3$, C_2Cl_6 , CaC_2 等是细化镁铝基合金的有效方法^[2,3], C 在溶液中与 Al 化合形成大量弥散的 Al_4C_3 质点作为形核剂细化晶粒。在 Mg-Al 合金中添加少量的 Sr^[4], 或者微量的 Ca、Si、Sb、La、Nd^[5-7], 在不含 Al 的镁合金中添加 Zr^[8], 都起到了细化晶粒的作用。其中价格最低而且效果较好的是碳或含碳化合物变质, 但是大量含碳变质剂的使用会造成环境污染严重。Yang Yuansheng 等人^[9]研究了外场对 AZ91 镁合金凝固组织的影响, 取得了一定的细化效果。

熔体过热处理也是一种有效的晶粒细化方法, 过热处理使铝合金^[10]、Ni 基超耐热合金^[11]的铸态组织得到了显著细化。由于镁合金容易氧化等问题, 过热处理对铸造镁合金的凝固组织及力学性能的影响研究较少, 并且其细化镁合金晶粒的机理仍然存在争议。本实验主要研究熔体过热处理对 AZ91D 镁合金凝固组织和力学性能的影响规律, 并从凝固的角度探讨晶粒细化机理。

1 实验

实验所用材料为商业用 AZ91D 镁合金, 其化学成分如表 1 所示。采用自制的电阻炉^[12]在低碳钢坩锅中进行熔炼, 熔炼过程中采用 99.5% CO_2 +0.5% SF_6 的混合气体对镁合金熔体进行保护。将 AZ91D 镁合金分别加热到 750, 800, 850, 900 °C 并保温 5 min 后, 将带有保护气体的坩锅盖盖到坩锅上, 将坩锅移到事先准备好的水冷装置中进行冷却。在每个铸锭的中心区域分别取 3 个尺寸为 $\Phi 8$ mm×40 mm 拉伸试样。在 CMT5305 电子万能拉伸试样机上进行拉伸试验, 拉伸的速率为 2 mm/min。在拉伸试样的端部未变形区截取微观试样, 对试样进行粗磨和精磨后进行电解抛光, 电解液为 1:5 的硝酸和甲醇, 电解时间为 10 s, 电压为 5 V。采用 Axiovert200MAT 金相显微镜, S-3000N 扫描电子显微镜观察镁合金的显微组织。采用平均截线法测量晶粒尺寸。使用日本理学 D/max-RB 12kW 转靶 X 射线衍射仪对 AZ91D 镁合金中的物相进行分析。利用 Setaram 综合热分析仪进行差热分析实验, 研究熔体过热温度对 AZ91D 镁合金凝固过程的影响。

表 1 AZ91D 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of AZ91D magnesium alloy

(wt%)						
Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Si	Mg
8.78	0.63	0.19	0.0004	0.025	0.05	Bal.

收稿日期: 2015-06-20

基金项目: 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划 (LJQ2014062); 辽宁省自然科学基金 (20092197)

作者简介: 陈淑英, 女, 1974 年生, 博士, 副教授, 辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001, 电话: 0416-4199650, E-mail: jinzhouchenshuaying@126.com

2 结果与分析

2.1 熔体过热温度对 AZ91D 镁合金初生相的影响

图1为AZ91D镁合金在850 °C时的XRD图谱。可以看出，AZ91D镁合金中主要存在初生相 α -Mg和离异共晶相 $Mg_{17}Al_{12}$ ，同时组织中还存在微量的 Al_4C_3 ，分析认为是由于高温下Mg与保护气中的 CO_2 反应生成C原子，C原子与Al化合生成 Al_4C_3 ， Al_4C_3 可以作为非均匀形核的核心。

图2为不同熔体过热温度下AZ91D铸态显微组织。结合图1可知，图2中灰色物质为初生相 α -Mg，黑色物质为 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相。从图2a可以看出，当过热温度为750 °C时，AZ91镁合金中初生相 α -Mg为较粗大的树枝晶，随着过热温度的提高，初生相的形态发生了较大的变化，树枝状的初生相明显减少，二次枝晶臂变得很小，初生相向各个方向的一次枝晶基本相等，呈等轴晶形态。

图3为熔体过热温度对AZ91D镁合金平均晶粒尺寸的影响曲线。可以看出， α -Mg相平均晶粒尺寸呈逐渐减小的变化趋势，减小的幅度逐渐降低。当熔体温度由750 °C升高到850 °C时， α -Mg相晶粒尺寸由198 μm 快速减小到90 μm ，减小了49%。当熔体温度由850 °C升高到900 °C时，晶粒尺寸缓慢减小到82 μm ，

比850 °C时减小了8.8%。这说明，提高熔体的过热温度，可以细化镁合金的铸态组织，但是超过850 °C后，晶粒进一步细化的效果不明显。

2.2 熔体过热温度对 AZ91D 镁合金共晶相的影响

图4为不同过热温度下AZ91D镁合金的SEM照片。图中白色的物质为共晶相 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 。从图中可以看出，当过热温度为750 °C时， β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相呈树枝状分布，有明显的方向性。熔体温度提高到800 °C时， β - $Mg_{17}Al_{12}$ 呈断续的网状、板条状分布在晶界处，

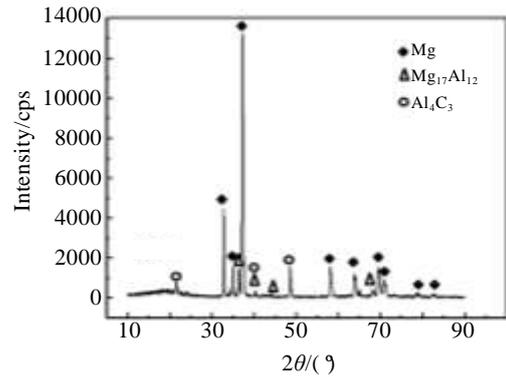


图 1 AZ91D 镁合金在 850 °C 下的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of AZ91D magnesium alloy at 850 °C

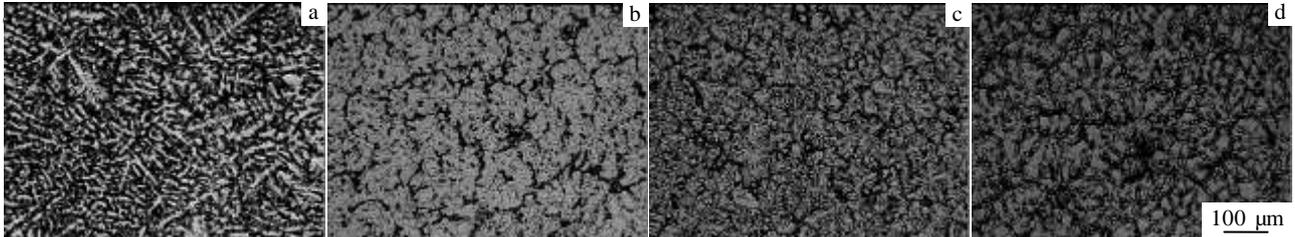


图 2 不同过热温度下 AZ91D 镁合金的铸态显微组织

Fig.2 As-cast microstructures of AZ91D magnesium alloy at different superheating temperatures: (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C, and (d) 900 °C

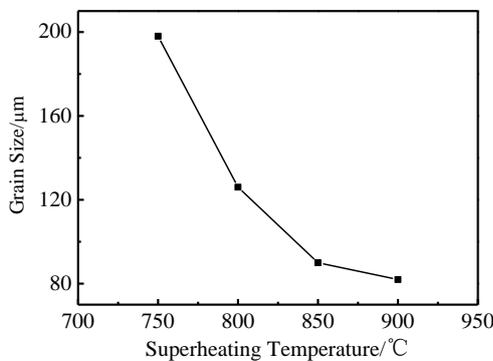


图 3 过热温度对 AZ91D 镁合金平均晶粒尺寸的影响

Fig.3 Effects of superheating temperature on the average grain size of AZ91D magnesium alloy

晶粒内部有少量的块状 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 存在，共晶相有明显的偏聚现象，这将会导致合金的力学性能降低。当熔体过热温度为 850 °C 时，共晶相由断续的网状变成均匀分布的板条状、短棒状，晶粒内部的块状的共晶相增多，而且共晶相的尺寸明显细化。当进一步提高熔体温度到 900 °C 时，组织中的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 又变成连续的网状，而且有明显的粗化现象。

2.3 熔体过热温度对 AZ91D 镁合金力学性能的影响

图 5 为 AZ91D 镁合金的抗拉强度、条件屈服强度和伸长率随熔体过热温度的变化曲线。从图中可以看出，三者均随熔体过热温度的提高呈先提高后降低的变化趋势，在 850 °C 时抗拉强度、条件屈服强度和伸

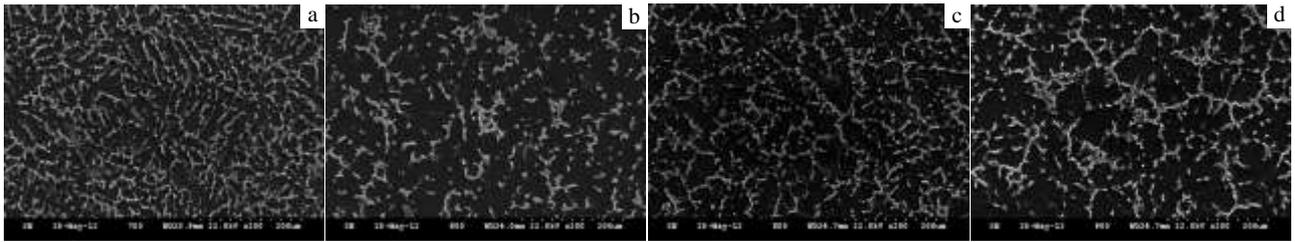


图 4 不同过热温度下 AZ91D 镁合金的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of AZ91D magnesium alloy at different superheating temperatures: (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C, and (d) 900 °C

长率达到最大值，分别为 280 MPa、139 MPa 和 7.4%；而国外常用 AZ91 镁合金的抗拉强度和伸长率分别为 250 MPa 和 7%^[13]。这是因为提高熔体过热温度后使镁合金晶粒明显细化，因此提高了合金的抗拉强度和伸长率。

从图中还可以看出，熔体温度为 900 °C 时，AZ91D 镁合金的力学性能大幅度降低，甚至低于 750 °C 时的对应值。分析认为，尽管在 900 °C 过热时初生 α -Mg 晶粒明显细化（如图 2），但是组织中 β -Mg₁₇Al₁₂ 出现了明显的粗化现象（如图 4），而且又呈连续的网状存在，在外力作用下粗大的 β -Mg₁₇Al₁₂ 本身会发生断裂，同时尖角处产生应力集中，也会导致裂纹的产生，因此降低了 AZ91D 镁合金的力学性能。

2.4 AZ91D 镁合金的拉伸断口形貌

图 6 为不同过热温度下 AZ91D 镁合金的室温拉伸断口 SEM 形貌。AZ91D 镁合金的断口形貌为准解理断裂。当过热温度为 750 °C 时（图 6a），组织中存在许多的准解理面，解理面比较小，撕裂棱很小，韧窝少而浅。温度提高到 800 °C 时（图 6b），撕裂棱明显增多。温度提高到 850 °C 时，断口组织中出现了很多比较大而且深的韧窝，并且撕裂棱比较明显，而且撕裂棱的厚度比较大。当温度提高到 900 °C 时（图 6d），断口中出现了明显的沿晶断裂，这是由于 β -Mg₁₇Al₁₂ 以粗大的网状存在于晶界上，降低了晶界的强度。

2.5 讨论

关于过热处理细化镁合金的机理一直存在争议，目前主要存在以下几种说法^[14,15]：（1）熔体中的 Mn、

Fe 与 Al 形成的金属间化合物作为结晶核心细化凝固组织；（2）温度-溶解度理论，熔体中颗粒的尺寸随着温度的升高而减小，这些细小的颗粒作为结晶核心细化了晶粒；（3）钢坩埚壁会溶解一部分 C 进入到熔体中，C 原子与 Al 原子形成的 Al₄C₃ 颗粒作为结晶核心细化了晶粒；（4）熔体过热处理过程中形成的 MgO、Al₂O₃ 或者其它非金属夹杂物作为结晶核心细化晶粒。

本研究通过测量试样的 DSC 曲线分析熔体温度对凝固过程的影响规律，结果如图 7 所示。图 7a~7d

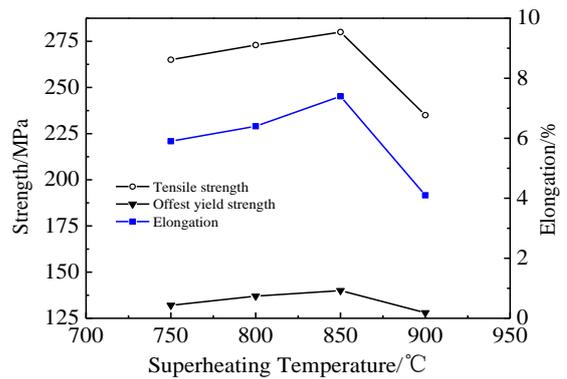


图 5 AZ91D 镁合金力学性能随熔体过热温度的变化曲线
Fig.5 Mechanical properties of AZ91D magnesium alloy vs melt superheating temperature

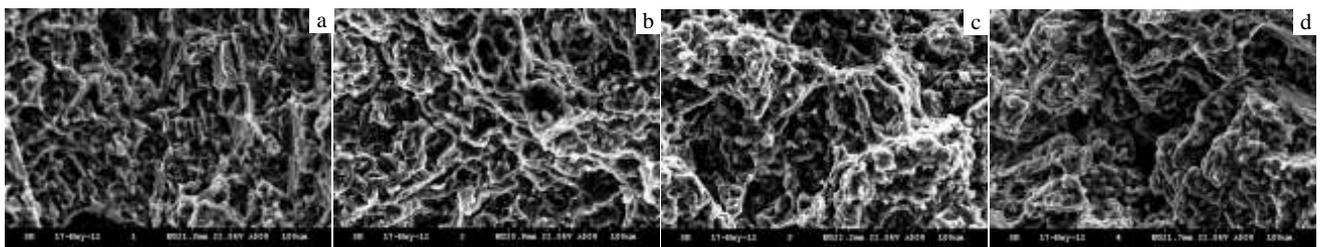


图 6 不同过热温度下 AZ91D 镁合金的拉伸断口形貌

Fig.6 Tensile fractographs SEM morphologies of AZ91D at different superheating temperatures: (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C, and (d) 900 °C

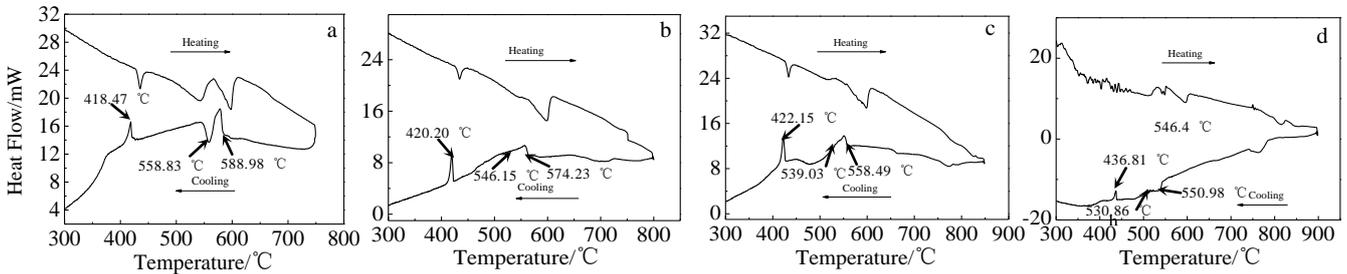


图 7 不同过热温度下 AZ91D 镁合金的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of AZ91D magnesium alloy at different superheating temperatures: (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C, and (d) 900 °C

分别为固态 AZ91D 镁合金以 10 °C/min 的速率从 400 °C 分别加热到 750, 800, 850 和 900 °C 后, 以 5 °C/min 的速率冷却的 DSC 曲线。从图中可以看出, 提高熔体过热温度, 使凝固开始温度降低, 凝固区间减小, 共晶相析出温度升高。

熔体温度对初生 α -Mg 的形核开始温度、过冷度及共晶相形核温度的影响结果如图 8 所示。从图 8a 中可以看出, 随着熔体温度的提高, α -Mg 相的形核开始温度逐渐降低, 过冷度逐渐增加, 熔体温度超过 850 °C 后变化幅度明显减小。当熔体过热温度由 750 °C 提高

Fig.8 Effects of superheating temperature on onset nucleation temperature and degree of supercooling (a) and the eutectic nucleation temperature (b)

到 850 °C 时, α -Mg 相的形核开始温度由 588.98 °C 降低到 558.49 °C, 降低了 30.49 °C, 过冷度由 8.93 °C 增加到 35.16 °C, 增加了 26.23 °C; 当熔体温度从 850 °C 提高到 900 °C 时, α -Mg 相的形核温度降低了 4.62 °C, 过冷度增加了 2.81 °C。以上数据说明, 提高熔体的过热温度, 降低了初生相的形核温度, 增大了过冷度, 增加了形核率, 因此细化了镁合金的初生相, 但是过热温度超过 850 °C 后, 由于过冷度随熔体温度提高而增大的幅度明显减小, 因此晶粒的细化效果不明显。从图 8b 可以看出, 共晶 β -Mg₁₇Al₁₂ 的形核温度随熔体过热温度的提高而提高, 尤其是超过 850 °C 后, β -Mg₁₇Al₁₂ 的形核温度明显提高, 原子扩散充分, 使 β -Mg₁₇Al₁₂ 有充足的时间长成粗大的网状结构, 降低材料的力学性能。

3 结论

1) AZ91D 镁合金的铸态组织随着熔体过热温度的提高由树枝晶形态向等轴晶转变, 晶粒尺寸逐渐减小, 超过 850 °C 后晶粒尺寸变化不大。

2) AZ91D 镁合金的抗拉强度、条件屈服强度和伸长率均随熔体过热温度的提高呈先增大后减小的变化趋势, 力学性能在 850 °C 时达到最大值。

3) 提高熔体温度使形核温度降低, 凝固区间缩小, 临界晶核半径减小, 增加了熔体中的过冷度, 提高了熔体中非均匀形核率, 是镁合金晶粒细化的主要原因。熔体过热温度的提高导致共晶温度提高, 使共晶相粗大。

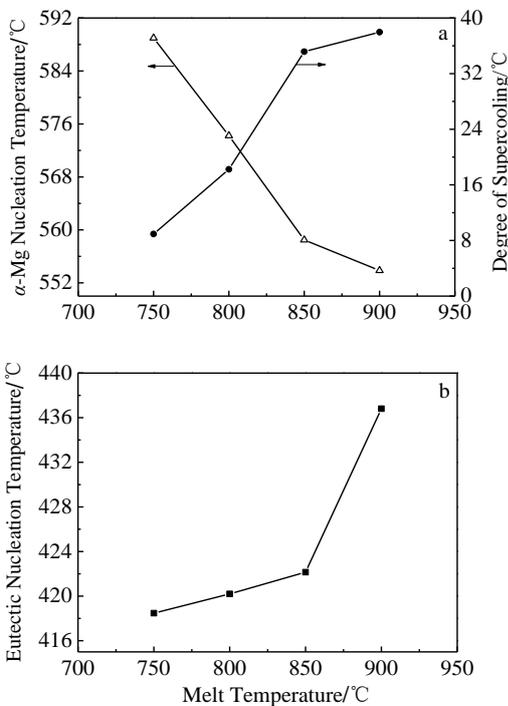


图 8 熔体过热温度对初生相开始形核温度、过冷度和共晶相形核温度的影响

参考文献 References

- [1] Zhao Zhanyong, Guan Renguo, Wang Xiang *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (E)*[J], 2013, 26(4): 447
- [2] Li Ke, Wang Fei, Wang Qian *et al.* *Journal of Shanghai Jiaotong University(Science)*[J], 2012, 17(3): 301
- [3] Liu Shengfa(刘生发), Wang Xiaohu(王小虎), Han Hui(韩辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(7): 1246
- [4] Liu Shengfa(刘生发), Wang Huiyuan(王慧源). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(6): 970
- [5] Srinivasan A, Pillai U T S, Pai B C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(8): 2235
- [6] Nami B, Razavi H, Mirdamadi S *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41(8): 1973
- [7] Zhao Yuanhua(赵源华), Chen Yungui(陈云贵), Zhao Dong(赵冬) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(8): 1470
- [8] Pan Fusheng, Yang Mingbo, Shen Jia *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(13-14): 4292
- [9] Wang Bin, Yang Yuansheng, Zhou Jixue *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China* [J], 2008, 18(3): 536
- [10] Jie Wanqi, Chen Zhongwei, Reif W *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34(3): 799
- [11] Pei Zhongye, Zhao Minghan, Tian Yanwen *et al.* *Rare Metals*[J], 2009, 28(2): 193
- [12] Chen Shuying, Chang Guowei, Huang Yuduo *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China* [J], 2013, 23(6): 1602
- [13] Zhang Jin(张津), Zhang Zonghe(章宗和). *Magnesium Alloys and Applications(镁合金及应用)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 53
- [14] Lee Y C, Dahle A K, StJohn D H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31(11): 2895
- [15] Cao P, Qian M, StJohn D H. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(7): 633

Influences of Melt Superheating Treatment on Microstructure and Properties of AZ91D Magnesium Alloy

Chen Shuying, Chen Zhilin, Shao Bingchuan, Wu Yang, Chang Guowei
(Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: The influences of the melt superheating temperature on the solidification structure and mechanical properties of AZ91D magnesium were studied by a home-made electrical resistance furnace. The results show that with the increase of melt superheating temperature, the as-cast structure of AZ91D alloy changes from dendrite morphology into equiaxed grain morphology, the grain size gradually decreases, while the change of the grain size is not obvious when the melt superheating temperature exceeds 850 °C. With the enhancement of melt superheating temperature, the tensile strength, offset yield strength and specific elongation increase firstly and then decrease. The mechanical properties of AZ91D reach the maximum at 850 °C. The analysis of DSC shows that increasing the melt superheating temperature reduces the beginning solidification temperature, shrinks the freezing range, decreases the critical nucleus radius, increases the degree of supercooling of the melt and enhances the heterogeneous nucleation rate, which are the primary reason of grain refinement in magnesium alloy. The higher superheating temperature increases the eutectic transformation temperature, and hence the eutectic phase becomes coarse.

Key words: AZ91D magnesium alloy; melt superheating treatment; grain refinement; mechanical properties

Corresponding author: Chen Shuying, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, P. R. China, Tel: 0086-416-4199650, E-mail: jinzhouchenshuying@126.com