



Al-Mn 相在 AZ 系镁合金中的分布和形成

王 杰^{1,2}, 童文辉¹, 高恩志¹, 周吉学²

(1. 沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110136;

2. 齐鲁工业大学(山东省科学院)新材料研究所 山东省轻质高强金属材料重点实验室, 济南 250014)

摘 要: 以 AZ 系镁合金(AZ31、AZ80 和 AZ91)中的 Al-Mn 相作为研究对象, 利用 OM、SEM 和 EPMA 等方法研究 Al-Mn 相在 AZ 系镁合金中的分布和形成, 讨论 Al-Mn 相在晶内、晶界及氧化物夹杂处的组成, 及 Al-Mn 相在氧化物夹杂处析出机理。结果表明: AZ 系镁合金中的 Al-Mn 相主要为颗粒状、棒状和不规则块状, 尺寸均小于 30 μm , 主要分布在初生 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和晶界处, 呈弥散分布形态; Al-Mn 相为 Al_8Mn_5 或 $\text{Al}_8(\text{Mn}, \text{Fe})_5$ 。AZ 系合金中的氧化物夹杂 MgO 能够诱发 Al_8Mn_5 相在其周围以聚集分布的形式析出; 通过分析 Al_8Mn_5 相在 MgO 夹杂处形成、富集机理, 获得 Al_8Mn_5 相在 AZ 系镁合金中 MgO 夹杂处形核长大的析出模式。

关键词: AZ 系镁合金; Al-Mn 相; 氧化物夹杂; 分布; 形成机理

文章编号: 1004-0609(2021)-02-0310-12

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 王 杰, 童文辉, 高恩志, 等. Al-Mn 相在 AZ 系镁合金中的分布和形成[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 310–321. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37762

WANG Jie, TONG Wen-hui, GAO En-zhi, et al. Distribution and formation of Al-Mn phases in AZ series magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 310–321. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37762

镁及镁合金具有密度低、比强度和比刚度高、减震性好、电子屏蔽性能优异及易回收等一系列的优点, 在汽车、电子、航空航天、国防军工等领域具有重要的应用价值和广阔的应用前景, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”^[1-2]。

镁合金中的 Mg-Al 合金系是最早用于铸件的合金系列, 是目前牌号最多、应用最广泛的系列。为了提高 Mg-Al 系镁合金的耐腐蚀性能, 一般在 Mg-Al 系合金中加入少量的锰元素来去除合金在制备过程中会引入的杂质元素。一部分 Mn 会与合金中杂质元素 Fe 反应形成含铁的 $\text{Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_5$ 相^[3-4], 而 $\text{Al}_8(\text{Mn}, \text{Fe})_5$ 相在合金制备过程中部分沉积在坩埚底部; 另一部分剩余的 Mn 可以和 Al 生成 Al-Mn 相颗粒, 其在凝固期间残留在镁合金铸件中^[5]。Al-Mn 相是 Mg-Al 系列中常见相, 依凝固条件的不

同而大小形状各异, Al-Mn 相的平均尺寸在 0.1~30 μm 之间, 其常见形态有球状、针状、块状和花卉状^[6-8]。在含 Mn 的 Mg-Al 合金系, 如在 AM50、AM60、AM20 和 AZ91 中, Al-Mn(-Fe)颗粒会分布在基体 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 还有 Al-Mn 相颗粒分布在晶界上^[7-10]; 另外, 有研究发现在液态 AZ91 合金冷却过程中, 析出并沉降的 Al_8Mn_5 相会被卷入合金中的氧化夹杂拦截, 同时也会在氧化夹杂物上形核长大^[11], 但未给出形核原因。在 AZ 系镁合金性能影响方面, Al-Mn(-Fe)金属间化合物的生成和去除有利于提高镁合金的耐腐蚀性能。Al-Mn(-Fe)相是合金中的有效阴极, Al-Mn 相粒子周围的蚀坑会成为腐蚀疲劳裂纹源^[12]。同时, Mn 元素的添加对 Mg-Al 系合金的晶粒尺寸有重要的影响, Mn 元素与 Al 生成的 $\tau\text{-Al-Mn}$ 相、 $\varepsilon\text{-AlMn}$ 相和 Mn-Al-Mg

化合物可以细化晶粒^[7, 13-18], 提高合金的力学性能。因此, Al-Mn 相和 AZ 系镁合金组织和性能有密切联系。

AZ 系镁合金(AZ31, AZ80, AZ91)在合金熔炼、合金化处理、合金液传输及铸造等过程中极易氧化及引入各类非金属夹杂(如 MgO、Mg₃N₂ 等)和金属夹杂(如 Fe、Ni、Cu 等)^[19-20]。通过对 AZ 系镁合金的显微组织观察发现, Al-Mn 相在合金基体内分布不均匀, 而在合金中氧化物夹杂位置, 尤其条带状的氧化物夹杂处也有聚集分布的现象。根据已有文献, AZ 系镁合金中 Al-Mn 相在氧化物夹杂位置有高密度的聚集现象研究报道很少。本文研究 Al-Mn 相在 AZ 系合金中的形态、分布, 尤其在氧化物夹杂处的析出、分布现象, 可以更有利 AZ 系镁合金组织优化, 为改善 AZ 系合金力学性能和耐腐蚀性能提供有力依据。

1 实验

本实验原料为三种商用 AZ 系镁合金, 分别为 AZ31、AZ80 和 AZ91(实验用合金化学成分见表 1)。采用 CO₂+0.5%SF₆ 混合气体(体积分数)保护, 在 720~740 °C 熔化, 待其完全熔化均匀后, 静止, 扒渣、浇铸; 采用金属模重力铸造, 模具预热至 200 °C, 浇注成 d 50 mm×150 mm 的圆锭。将获得的铸锭试样切割成实验用样品, 尺寸为 1 cm×1 cm×1 cm。将所制得的金相试样经过预磨、抛光, 然后将抛光好后的试样表面用无水乙醇冲洗干净, 并吹干。微观凝固组织样品的腐蚀剂为 2%硝酸酒精溶液。采用蔡司多功能显微镜(ZEISS Observer Z1m)和 SIGMA 型扫描电镜进行金相显微组织观察分析, 采用能谱分析仪 EDS(X-Maxⁿ)进行合金的微区成分分析和物相判别; 采用型号为 EPMA1610 的电子探针(EPMA)分析合金中相、夹杂的化学成分以及元

素分布。

2 结果与分析

2.1 AZ 系合金中 Al-Mn 相的形貌和分布

典型的 AZ 系镁合金(AZ31, AZ80 和 AZ91)显微组织金相照片如图 1 所示。Al-Mn 相在 AZ 系合金金相组织照片中呈深灰色。AZ31 合金中的 Al-Mn 相为细小颗粒和短棒状, 颗粒状 Al-Mn 相尺寸小于 10 μm, 短棒状 Al-Mn 相尺寸小于 20 μm; 两种形状的 Al-Mn 相在晶内和晶界处呈弥散分布状态分布(见图 1(a)), 且没有明显的聚集现象。AZ80 合金典型微观组织(见图 1(b))中的 Al-Mn 相主要为不规则块状和圆形的小颗粒状, 其尺寸均小于 10 μm, 在初生 α-Mg、β-Mg₁₇Al₁₂ 相、晶界处以 2~4 个颗粒聚集态分布。在 AZ91 镁合金中(见图 1(c)), Al-Mn 相主要为圆形的小颗粒、不规则块状和短棒状, 其尺寸大小不均, 均小于 20 μm, 在初生 α-Mg 内有圆形颗粒状的和短棒状的多个 Al-Mn 相聚集态的, 也存在多个不规则形状 Al-Mn 相聚集分布, 同时也有在 β-Mg₁₇Al₁₂ 相和晶界处呈弥散分布的 Al-Mn 相。AZ91 镁合金中短棒状 Al-Mn 相分布状态较 AZ31 和 AZ80 合金中短棒状 Al-Mn 相更为聚集。

图 2 所示为 AZ91 合金中不同形态 Al-Mn 相的 SEM 像和 EDS 分析结果。在 SEM 像中, 颗粒状和棒状的 Al-Mn 相呈亮白色; 依据 A 点和 B 点 EDS 分析数据, 去除 Mg₁₇Al₁₂ 化合物中 Al 含量的影响, 则剩余 Al 与 Mn 的摩尔比分别为 1.59 和 1.63, 此结果 Al 与 Mn 摩尔比接近 1.6(Al₈Mn₅), 推测试验合金中 Al-Mn 相为 Al₈Mn₅ 相。

AZ 系镁合金中存在的 Al₈Mn₅ 相是合金熔液中游离的 Mn 元素与 Al 元素结合发生化学反应自发形核生成的。在合金冷却的过程中, Al₈Mn₅ 相优先于 α-Mg 析出, 形成的 Al₈Mn₅ 相长大一定程度就会发

表 1 实验用 AZ 系镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of magnesium alloys used in experiments

Alloy	Mass fraction/%						
	Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Mg
AZ31	2.82	0.91	0.36	<0.005	<0.005	<0.005	Bal.
AZ80	8.46	0.36	0.25	0.001	0.001	<0.001	Bal.
AZ91	8.89	0.62	0.32	0.0017	0.0005	0.0067	Bal.

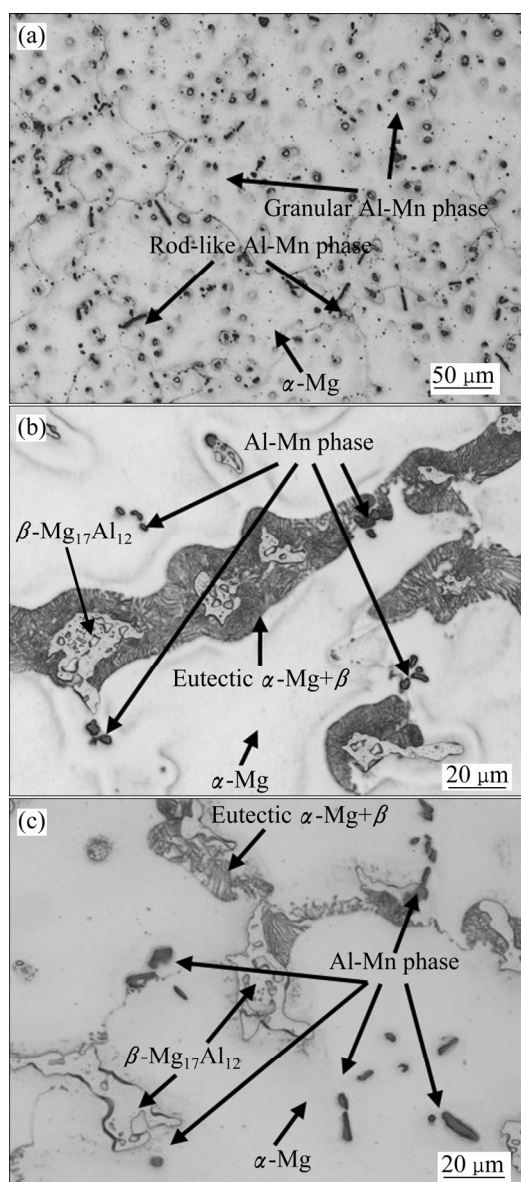


图1 典型的AZ31、AZ80和AZ91合金显微组织金相照片

Fig. 1 Typical optical micrographs of AZ31, AZ80 and AZ91 alloys: (a) AZ31 alloy; (b) AZ80 alloy; (c) AZ91 alloy

生沉降,但是由于合金在浇注在模具中以后冷却速度加快抑制了 Al_8Mn_5 相颗粒的沉降^[11]。 Al_8Mn_5 低指数密排面与 $\alpha\text{-Mg}$ 的低指数密排面之间的点阵错配度均大于15%^[5, 21],此二者之间的点阵错配度较大。在初生 $\alpha\text{-Mg}$ 形成过程中, $\alpha\text{-Mg}$ 会把 Al_8Mn_5 相往边界处排斥。因为点阵错配度越大, $\alpha\text{-Mg}$ 基体与 Al_8Mn_5 相之间表面的比表面能也就越高,并且 Al_8Mn_5 相与基体的比热容不同势必产生很大的

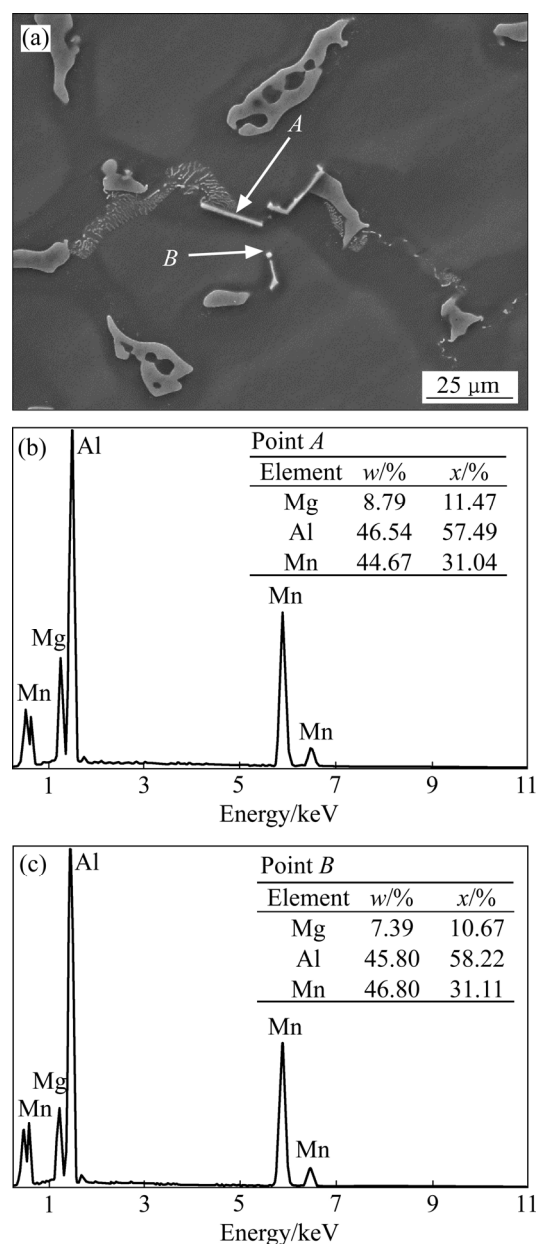


图2 AZ91合金中Al-Mn相的SEM像和EDS谱

Fig. 2 SEM image and EDS pattern of Al-Mn phases in AZ91 alloy: (a) SEM image of Al-Mn phases; (b) EDS analysis of point A; (c) EDS pattern of point B

弹性形变,所以降低系统能量的角度考虑 Al_8Mn_5 相会被排斥到 $\alpha\text{-Mg}$ 的边界处,很少一部分会留在枝晶臂内部。随着合金凝固过程中温度的降低,有少量的来不及沉降的 Al_8Mn_5 相被 $\alpha\text{-Mg}$ 包裹在枝晶臂边部区域。由于 Al_8Mn_5 相与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相之间的错配度很小^[5], $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相能够作为 Al_8Mn_5 相的形核核心。因此, Al_8Mn_5 相在 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相上及附近会有析出和富集现象。

2.2 AZ 系合金中的夹杂对 Al-Mn 相的形态和分布的影响

2.2.1 AZ31 合金中的夹杂对 Al-Mn 相的影响

AZ31 合金是 AZ 系合金中镁含量相对较多的合金, 熔炼和浇铸过程中容易引入各种夹杂^[20], 如条状、团簇状和颗粒状夹杂, 这些夹杂的尺寸从几十微米到几个毫米不等。

在 AZ31 合金中的条状夹杂和夹杂形成的疏松处存在 Al-Mn 相聚集的现象(见图 3)。合金中存在的圆形的颗粒状 Al-Mn 相沿着条状夹杂的边界处具有一定间距的密集分布, Al-Mn 相尺寸均小于 10 μm ; 同时, 圆形的颗粒状的 Al-Mn 相还会沿着条状夹杂形成的疏松周边聚集分布, 此处的 Al-Mn 相尺寸也小于 10 μm (见图 3(a)中箭头所示)。同样, Al-Mn 相也在较长的条形夹杂边界处按一定间距聚集分布(见图 3(b)箭头所示), 其平均尺寸也小于 10 μm 。因此, 根据上述现象可知, 合金中夹杂的存在以及夹杂形成的显微疏松会影响 Al-Mn 相的析出和分布, 夹杂使得 Al-Mn 相在夹杂处聚集, 从而对合金的力学性能和耐腐蚀性能产生影响。

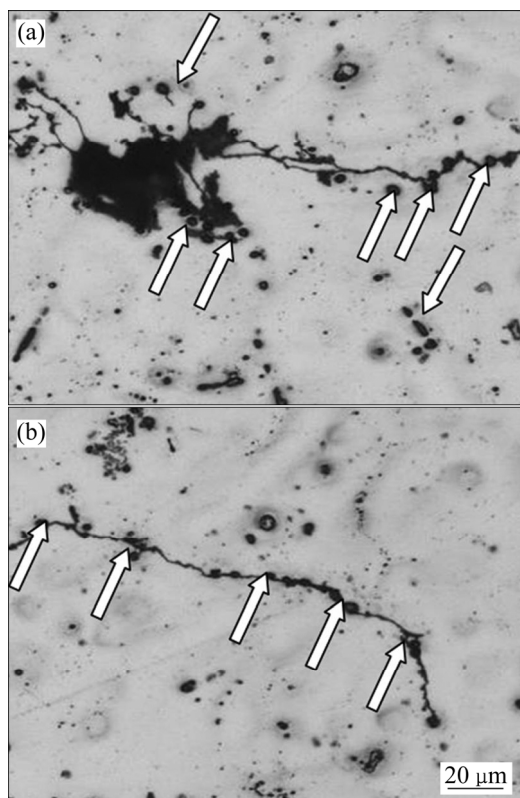


图3 AZ31 合金中夹杂处 Al-Mn 相的形貌和分布
Fig. 3 Morphology and distribution of Al-Mn phases on inclusions in AZ31 alloy

2.2.2 AZ80 合金中的夹杂对 Al-Mn 相的影响

在 AZ80 合金中的夹杂处发现, 细小的不规则形状 Al-Mn 相按照一定间距分布在不规则的条形夹杂边界处(见图 4(a)箭头所示), 其尺寸均小于 10 μm ; 同时, 在其他长条形夹杂边界处也观察到 Al-Mn 相聚集析出的情况, Al-Mn 相多数为短棒状, 也存在少数不规则形状的 Al-Mn 相(见图 4(b)箭头所示), 其尺寸为 10~20 μm ; 在夹杂形成的疏松边界处也观察到圆形颗粒状和不规则块状的 Al-Mn 相析出的情况, 不规则块状的 Al-Mn 相是沿着疏松的边界处弥散分布, 圆形颗粒状的 Al-Mn 相呈聚集分布状态(见图 4(c)箭头所示), 其尺寸均小于 10 μm ; 合金中 Al-Mn 相还会沿着较大的疏松边界上聚集分布(见图 4(d)箭头所示), 但是此处 Al-Mn 相分布数量较其他夹杂处更少, 其尺寸也均小于 10 μm 。

2.2.3 AZ91 合金中的夹杂对 Al-Mn 相影响

在 AZ91 合金中也发现有 Al-Mn 相在夹杂边界处分布。在条状夹杂边界处弥散分布着短棒状的 Al-Mn 相(见图 5(a)箭头所示), 其间距较大, 尺寸为 10~20 μm 部分颗粒状 Al-Mn 相尺寸大小存在较大差异; 在不规则条状夹杂及夹杂形成的小尺寸显微疏松的边界上, 分布着尺寸大小不一的圆形颗粒状 Al-Mn 相(见图 5(b)、(c)箭头所示), 在条状夹杂边界上析出的圆形颗粒状 Al-Mn 相尺寸差异小, 均小于 10 μm ; 而在形成的疏松边界处的圆形颗粒状 Al-Mn 相尺寸差异大(见图 5(c)箭头所示), 但也均小于 10 μm 。同样, Al-Mn 相还会沿着较大的疏松边界上析出, Al-Mn 相分布数量较其他夹杂处更少, 其尺寸也均小于 10 μm (见图 5(d)箭头所示)。这些夹杂聚集现象都会造成 Al-Mn 相的分布不均匀。

通过对比 AZ31、AZ80 和 AZ91 合金中夹杂处 Al-Mn 相的形貌和分布发现: 三种合金中存在的 Al-Mn 相在夹杂处聚集情况相似, 合金中沿着条状夹杂分布的圆形颗粒状 Al-Mn 相平均尺寸都小于 10 μm , 短棒状 Al-Mn 相平均尺寸为 10~20 μm , 且均按照一定间距分布, 圆形颗粒状 Al-Mn 相分布间距小于短棒状 Al-Mn 相分布间距; 在夹杂形成的疏松边界处, Al-Mn 相多为圆形颗粒状, 有很少数量的不规则形状的 Al-Mn 相, 其主要呈小范围聚集态, 而在较大疏松边界处分布的圆形颗粒状 Al-Mn 相更加弥散, 没有聚集态形成。但是有一点值得注意: 颗粒状的 Al-Mn 相较短棒状的 Al-Mn 相更易于在

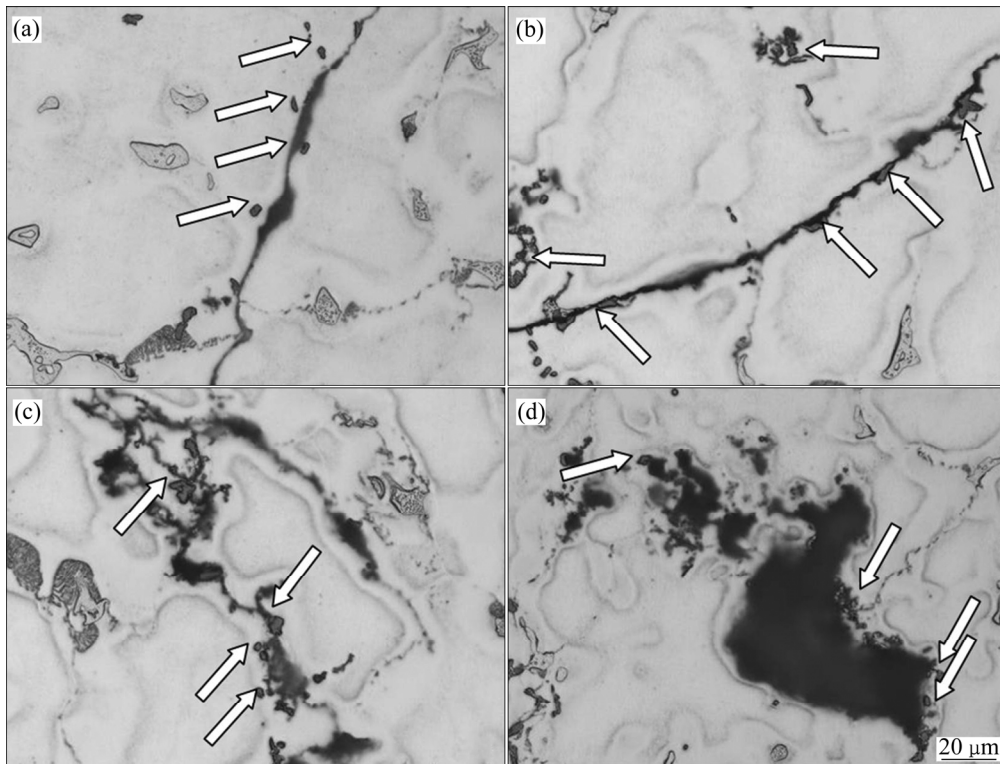


图 4 AZ80 合金中夹杂处分布的 Al-Mn 相

Fig. 4 Al-Mn phases on different inclusions in AZ80 alloy: (a) Irregular strip inclusion; (b) Strip inclusion; (c) Porosity with inclusions; (d) Porosity

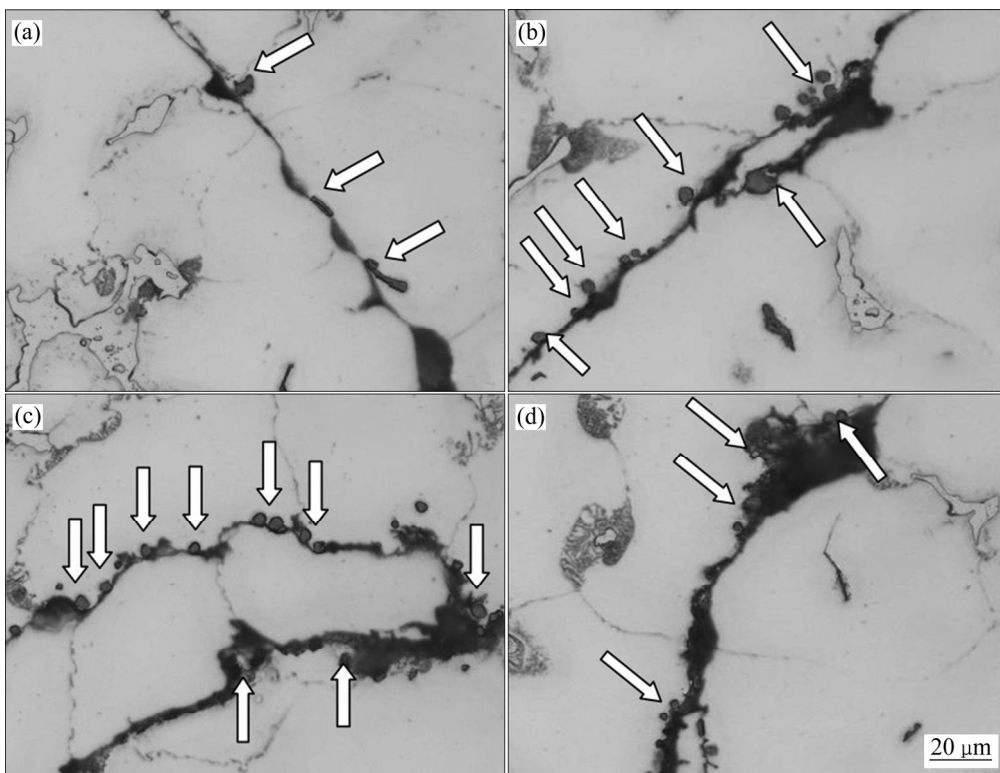


图 5 AZ91 合金中夹杂处分布的 Al-Mn 相

Fig. 5 Al-Mn phases on different inclusions in AZ91 alloy: (a) Strip inclusion; (b) Irregular strip inclusion; (c) Porosity with inclusions; (d) Porosity

夹杂处析出, 数量上更占优势; 不是条状夹杂所有位置均易于 Al-Mn 相析出, 夹杂上凹孔和褶皱多的地方析出 Al-Mn 相更多, 而条状夹杂上较为平直的位置很少或没有 Al-Mn 相析出(见图 4(b)和图 5(a))。

AZ 系合金中易于富集 Al-Mn 相的夹杂符合镁合金中氧化物夹杂特征: 一般以薄膜状、粒子状或团簇状的形态残留在镁合金铸件的基体或晶界上^[22]。圆形颗粒状的 Al-Mn 相在 BSE 照片呈亮白色(见图 6 中箭头所示), 其在条状夹杂物上及边界

处聚集分布。对条状夹杂上聚集的圆形颗粒状 Al-Mn 相进行 EDS(见图 6(c))分析, 去除 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 化合物中 Al 含量的影响, 则剩余 Al 与 Mn 的摩尔比为 1.78, 此结果 Al/Mn 原子比接近 1.6(Al_8Mn_5), 推测夹杂处 Al-Mn 相为 Al_8Mn_5 。条状夹杂的 EDS 分析结果(见图 6(b))表明, 该夹杂主要为 MgO, 该类夹杂的存在不利于 AZ 系合金力学性能^[23], 但有利于 Al_8Mn_5 相的分布。

2.3 Al-Mn 相中杂质元素的分析

AZ 系合金在熔炼过程中会加入 Mn 除 Fe, Fe 和 Mn 形成的金属间化合物颗粒 Al-Mn-Fe 相在合金静止处理和缓慢冷却过程中会沉积到铸锭底部^[4]。在 AZ 系合金实际熔炼和制备中, 合金冷却速度较平衡凝固快, 无论是 Al_8Mn_5 相或 Al-Mn-Fe 相^[4, 11]都不能完全沉降。在 AZ 系合金中初生 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相及晶界处分布的各种形状的 Al-Mn 相主要为 Al_8Mn_5 相, 但在合金中仍然发现有少量的 Al-Mn-Fe 相存在(见图 7 和 8)。

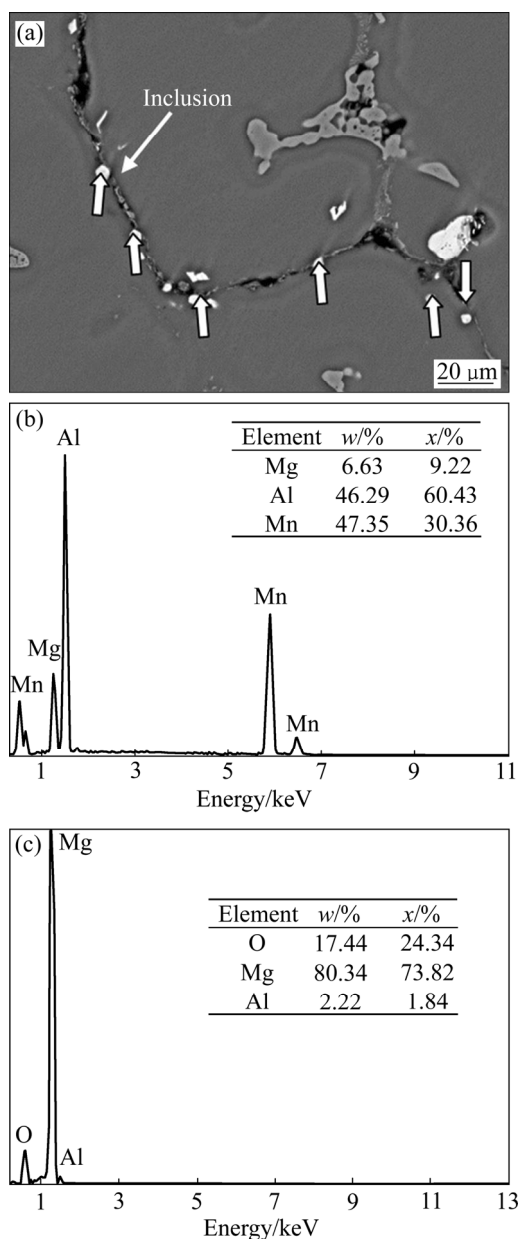


图 6 AZ91 合金中夹杂处的 Al-Mn 相

Fig. 6 Al-Mn phases on inclusions in AZ91 alloy: (a) BSE image of Al-Mn phases; (b) EDS analysis of Al-Mn phase; (c) EDS analysis of strip inclusion

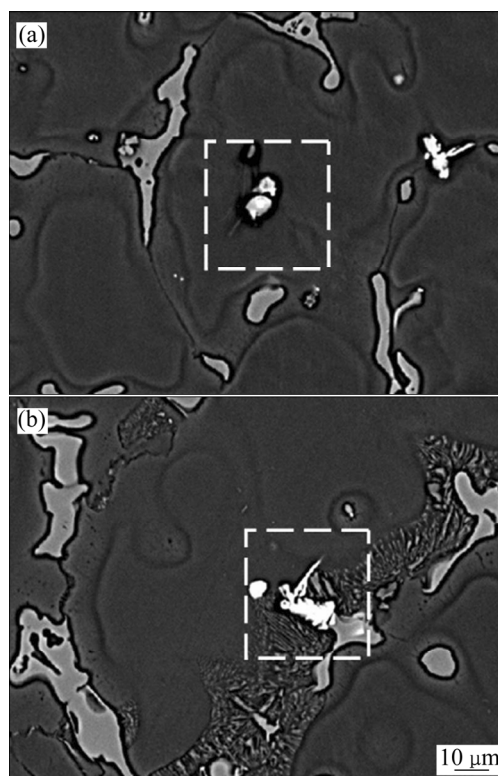


图 7 AZ80 合金中初生 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相处的 Al-Mn 相

Fig. 7 Al-Mn phases on $\alpha\text{-Mg}$ and $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase of AZ80 alloy: (a) Al-Mn phase on $\alpha\text{-Mg}$; (b) Al-Mn phase on $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase

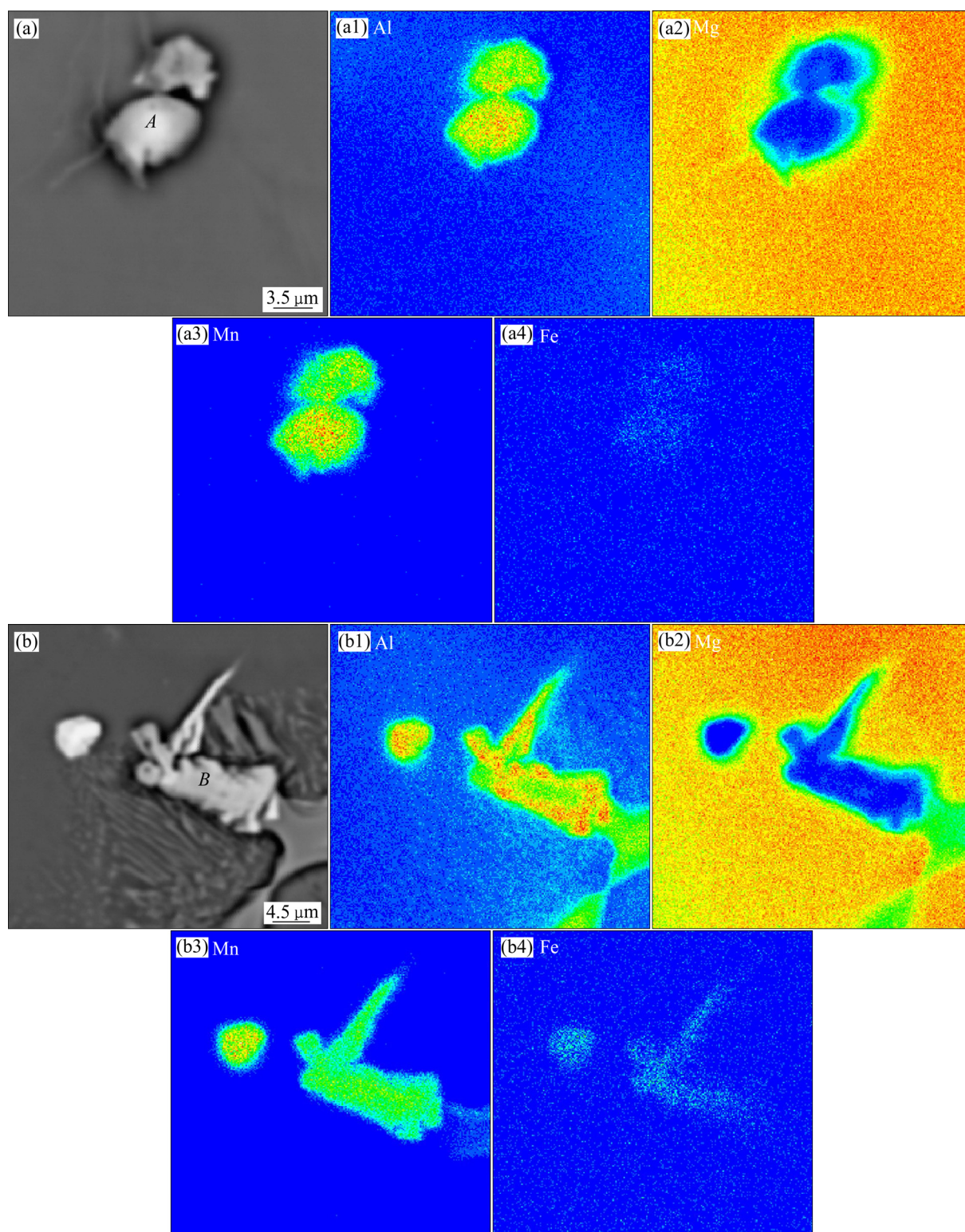


图 8 初生 α -Mg 和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相处 Al-Mn 相的 EPMA 分析

Fig. 8 EPMA analysis of Al-Mn phases on α -Mg((a1)–(a4)) and β -Mg₁₇Al₁₂((b1)–(b4)) phase: (a) Point A; (b) Point B

选取 AZ80 合金中初生 α -Mg 和离异共晶 β -Mg₁₇Al₁₂ 相处的圆形颗粒状和不规则形状的 Al-Mn 相(见图 7 选取的区域)进行 EPMA 分析(见图 8)。图 8(a)中 A 点的 Al-Mn 相呈圆形颗粒状, 尺寸

约 10 μ m, 分布在初生 α -Mg 和晶界上; 由 EPMA 分析分析结果可知, 该相主要由 Al 和 Mn 组成, 此外还含有少量的 Fe, 其 Al 和(Mn+Fe)的摩尔比近似为 1.66(见表 2), 与稳定相 Al₈(Mn,Fe)₅ 成分接近。

图 8(b)中 *B* 点处 Al-Mn-Fe 相为不规则块状, 具有短棒状和不规则形状特征, 尺寸在 10~30 μm 之间, 且该相与 β-Mg₁₇Al₁₂ 相和层片状共晶组织辅生长; 由 EPMA 分析分析结果可知, 该相同样主要由 Al 和 Mn 组成, 此外还含有少量的 Fe, 去除 Mg₁₇Al₁₂ 化合物中 Al 含量的影响, 其中 Al 和(Mn+Fe)的摩尔比近似为 1.52(见表 2), 也与稳定相 Al₈(Mn,Fe)₅ 成分接近。根据以上分析结果, 可以推测合金中 Al-Mn-Fe 相颗粒主要相为 Al₈(Mn,Fe)₅。

表 2 α-Mg 和 β-Mg₁₇Al₁₂ 相处 Al-Mn 相成分分析
Table 2 Composition analysis of Al-Mn phases on α-Mg and β-Mg₁₇Al₁₂ phases shown in Fig. 8

Position	Mole fraction/%				
	Al	Mn	Fe	Zn	Mg
<i>A</i>	51.04	30.00	0.66	0.11	18.19
<i>B</i>	59.18	35.70	1.38	0.01	3.73

除了在初生 α-Mg、与层状共晶组织伴生的离异共晶 β-Mg₁₇Al₁₂ 相和晶界处发现 Al-Mn 相分析外, 还在多处晶界处 β-Mg₁₇Al₁₂ 相上及附近处发现

了 Al-Mn 相, 并对其形貌、分布和成分进行了分析。在合金中与 β-Mg₁₇Al₁₂ 相共生在一起的 Al-Mn 相呈短棒状和不规则块状(见图 9(a)和(b)), 其尺寸均小于 10 μm; 在合金中与 β-Mg₁₇Al₁₂ 相非共生在一起的 Al-Mn 相多数呈不规则块状(见图 9(c)和(d)), 其尺寸均小于 10 μm, 分布 β-Mg₁₇Al₁₂ 相附近区域。根据 *A*、*B*、*C*、*D* 四点的 EPMA 成分分析结果(见表 3)可知, 此四点的 Al 和(Mn+Fe)的摩尔比分别为 1.51, 1.22, 1.64, 1.61, 四点的分析结果都接近 1.6, 可以判断 Fe 元素富集的 Al-Mn 相为 Al₈(Mn,Fe)₅。

表 3 不同形态 Al-Mn 相成分分析
Table 3 Composition analysis of Al-Mn phases with different morphologies shown in Fig. 9

Position	Mole fraction/%				
	Fe	Mn	Al	Zn	Mg
<i>A</i>	0.63	23.73	36.85	0.23	38.56
<i>B</i>	2.02	36.90	47.45	0.08	13.55
<i>C</i>	2.55	29.58	52.59	0.00	15.28
<i>D</i>	0.88	31.55	52.12	0.19	15.25

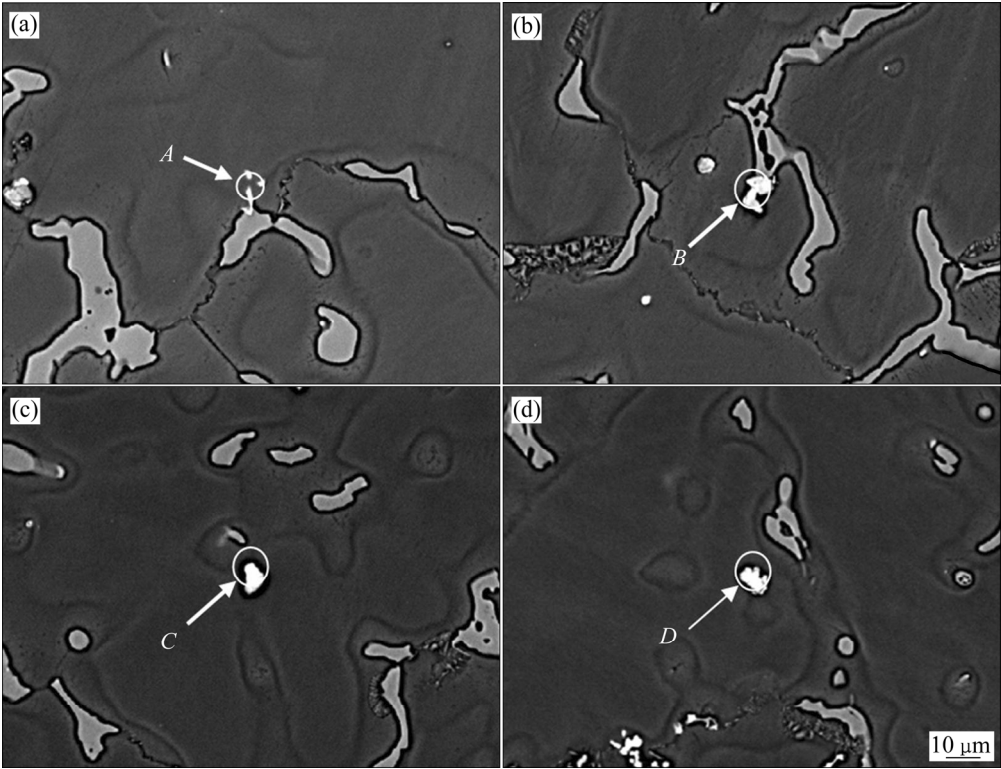


图 9 合金中不同形态 Al-Mn 相
Fig. 9 Al-Mn phases with different morphologies: (a) Short rod Al-Mn phase; (b) Irregular bulk Al-Mn phase; (c) Irregular bulk Al-Mn phase; (d) Irregular bulk Al-Mn phase

根据已有分析结果可以推断, AZ 系合金中残存的含 Fe 元素的 $\text{Al}_8(\text{Mn,Fe})_5$ 相主要分布在初生 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和晶界处。 $\text{Al}_8(\text{Mn,Fe})_5$ 相, 实际上是 Al_8Mn_5 的置换固溶体, 其中一些 Mn 原子被 Fe 取代。由于 Mn 和 Fe 的原子半径非常接近, 用 Fe 代替 Mn 不会引起晶格参数的显著变化。因此, $\text{Al}_8(\text{Mn,Fe})_5$ 相可以看作具有 Al_8Cr_5 型斜六方晶体结构的 Al_8Mn_5 相^[24]。又由于 Al_8Mn_5 相与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相之间的错配度很小^[5], 因此, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相也能够作为 $\text{Al}_8(\text{Mn,Fe})_5$ 相的形核核心。结合前面夹杂物对 Al-Mn 相分布影响结果可知, $\text{Al}_8(\text{Mn,Fe})_5$ 相不易在氧化物夹杂处形核析出, 即氧化物夹杂的存在与分布对不含 Fe 元素的 Al_8Mn_5 相析出与分布的影响更大。

2.4 Al-Mn 相在夹杂附近富集生长机理分析

实验结果显示, MgO 夹杂处会形成聚集分布的 Al_8Mn_5 颗粒。这表明 MgO 夹杂可能成为 Al_8Mn_5 相异质形核的基底。 MgO 夹杂在合金熔炼、浇注过程中形成并进入到了熔体中, 在合金溶液开始凝固时, 合金中 MgO 夹杂随着固液界面的移动会进入晶粒内部, 或停留在晶界处。而合金中的 Al_8Mn_5 相优先于 $\alpha\text{-Mg}$ 在 $642\text{ }^\circ\text{C}$ 以上开始形核长大^[25], 且在 $598\sim 642\text{ }^\circ\text{C}$ 之上都是稳定存在的^[21]。 Al_8Mn_5 相在晶粒内、晶界处和 MgO 夹杂处同时长大, 且在 MgO 夹杂处 Al_8Mn_5 相的颗粒数目密度更大, 与 PENG 等^[11]的研究结果相符。

由金属凝固形核理论可知, 晶核/基体间的界面结构特性及其位向匹配关系是决定晶核是否具有形核能力的关键因素。一方面, 根据非均匀形核模型^[26](见图 10)可知, 异质形核晶核与夹杂的接触角(或浸润角)为 θ , 则其界面张力间有以下平衡关系:

$$\sigma_{\text{ls}} = \sigma_{\text{c}} + \sigma_{\text{lc}} \cos \theta \quad (1)$$

由式(1)可知, σ_{ls} 、 σ_{lc} 变化不大时, $\cos \theta$ 越大, 即 θ 尽可能小, 则异质形核晶核与夹杂间的界面张力 σ_{cs} 越小。Al-Mn 相晶核和夹杂间的界面张力 σ_{cs} 越小, 越有利于非均质形核。根据界面能产生原因, 两个相互接触的晶面结构越近似, 它们之间的界面能越小, 形核能越小。

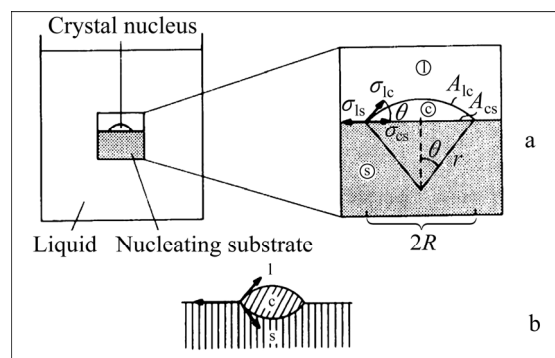


图 10 非均匀形核模型^[26]

Fig. 10 Heterogeneous nucleation model^[26]

Al_8Mn_5 相在 MgO 夹杂处是异质形核, 而对于异质形核的必要条件就是形核相与起形核作用的基底要存在共格或半共格界面, 因为共格或半共格界面的形核能要小于非共格界面。因此, 本实验采用晶格匹配方法分析了 MgO 和 Al_8Mn_5 相的界面。根据 BRAMFITT^[27]建立的二维点阵错配度理论模型, 异质形核时, 错配度小于 6% 的核心最为有效, 而大于 15% 的核心无效。 Al_8Mn_5 相为斜六方晶体结构, 晶格常数为($a=1.2645\text{ nm}$, $c=1.5855\text{ nm}$)^[28]; MgO 晶体结构为 NaCl 结构(FCC), 晶格常数为($a=0.42112\text{ nm}$)^[29]。 MgO 和 Al_8Mn_5 相最密排原子方向是 $(111)_{\text{MgO}}$ 面上的 $[110]_{\text{MgO}}$ 方向和 $(0001)_{\text{Al}_8\text{Mn}_5}$ 面上的 $[\bar{1}210]_{\text{Al}_8\text{Mn}_5}$ 方向。则最有可能的晶格方向关系为: $\langle 110 \rangle \{111\}_{\text{MgO}} // \langle \bar{1}210 \rangle \{0002\}_{\text{Al}_8\text{Mn}_5}$ 。计算获得的沿 $\text{Mg}[110]$ 和 $\text{Al}_8\text{Mn}_5[\bar{1}210]$ 密排方向的原子错配度为 5.80%, 小于 6%^[30]。因此, 从实验结果和晶格分析可以确定在合金凝固过程中, MgO 能够作为 Al_8Mn_5 相形核质点或基底。

另一方面, 夹杂基底表面形态不同, 形成临界晶核的体积不同, 如图 11 所示。在形成具有相同临界半径和接触角的晶核时, 凹形基底的夹杂形成临界晶核的体积最小, 形核最容易, 形核率最高。镁的氧化物有颗粒状、条状, 在镁合金熔体内不会熔化。合金处理过程中, 这些夹杂会碰撞、聚集。由于其表面不致密, 在熔体中会随着熔体的流动而发生形状改变, 表面就会形成凹孔和褶皱等, 凹形基底的夹杂形成临界晶核的体积最小, 形核最容易, 形核率最高。夹杂的凹表面就可为形核提供有利位置。

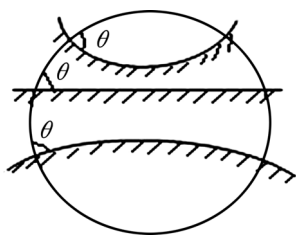


图 11 MgO 夹杂基底表面形态对 Al_8Mn_5 相形核影响^[31]

Fig. 11 Effect of substrate morphology of MgO inclusions on nucleation of Al_8Mn_5 phase^[31]

根据 AZ 系合金中夹杂特性、夹杂基底表面形态影响^[32], 可以推断 Al_8Mn_5 相在 MgO 夹杂处形核长大有三种模式(见图 12): 一种模式为表面多凹孔的长条状 MgO 夹杂时, 圆形颗粒状的 Al_8Mn_5 相易于在其附近形核聚集(见图 12(a)); 第二种模式是棒状的 Al_8Mn_5 相在有凹孔的长条状 MgO 夹杂处形核富集(见图 12(b)), 其析出数量少于圆形颗粒状 Al_8Mn_5 相数量; 第三种模式为 MgO 夹杂表面较平直、少有凹孔, Al_8Mn_5 相不易在其附近形核析出(见图 12(c))。

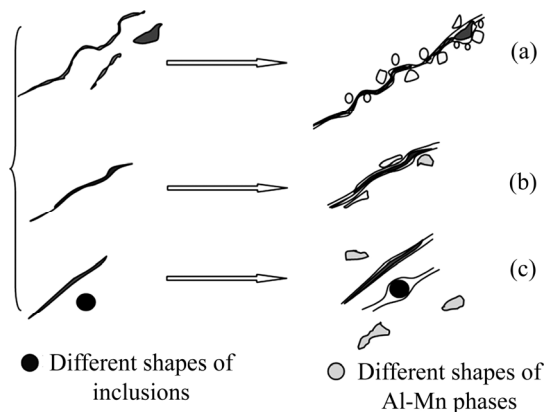


图 12 Al-Mn 相在 MgO 夹杂基底的形核模式

Fig. 12 Nucleation models of Al-Mn phases on MgO inclusion substrates

3 结论

1) AZ 系合金中存在的 Al-Mn 相呈圆形颗粒状、短棒状和不规则块状, 主要分布在初生 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和晶界处, 其组成为 Al_8Mn_5 , 尺寸均小于 $30\ \mu\text{m}$ 。

2) AZ 系合金中的长条状 MgO 夹杂以及夹杂形成的显微疏松处分布着尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒状和

尺寸为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 棒状的 Al_8Mn_5 相。

3) AZ 系合金中存在的含 Fe 元素的 $\text{Al}_8(\text{Mn}, \text{Fe})_5$ 相分布在初生 $\alpha\text{-Mg}$ 、离异共晶 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和晶界处, 尺寸在 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 之间。

4) 由于 Al_8Mn_5 相与 MgO 夹杂有较小的晶格错配度、MgO 夹杂表面的凹孔和褶皱, MgO 夹杂为 Al_8Mn_5 相提供有效的异质形核核心, 并得到 Al_8Mn_5 相在 MgO 夹杂处形核长大的三种模式。

REFERENCES

- [1] 童文辉, 刘雨林, 刘玉坤, 等. Ca-Y 复合变质对高硅 Mg-Si-Zn 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 27–34.
TONG Wen-hui, LIU Yu-lin, LIU Yu-kun, et al. Effects of Ca-Y compound modification on microstructure and properties of Mg-Si-Zn alloy with high Si content[J]. Hot Working Technology, 2019, 29(1): 27–34.
- [2] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 高性能镁合金凝固组织控制研究现状与展望[J]. 金属学报, 2018, 54(5): 637–646.
WU Guo-hua, CHEN Yu-shi, DING Wen-jiang. Current research and future prospect on microstructures controlling of high performance magnesium alloys during solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(5): 637–646.
- [3] SCHARF C, DITZE A. Iron pickup of AZ91 and AS31 magnesium melts in steel crucibles[J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 7: 566–571.
- [4] ZENG G, XIAN J W, GOURLAY C M. Nucleation and growth crystallography of Al_8Mn_5 on $B2\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})$ in AZ91 magnesium alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 153: 364–376.
- [5] PAN F S, FENG Z X, ZHANG X Y, TANG A T. The types and distribution characterization of Al-Mn phases in the AZ61 magnesium alloy[J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 833–839.
- [6] APACHITEI I, FRATILA-APACHITEI L E, DUSZCZYK J. Microgalvanic activity of an Mg-Al-Ca-based alloy studied by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. Scripta Materialia, 2007, 57: 1012–1015.
- [7] SIN S L, DUBE D, TREMBLAY R. Characterization of Al-Mn particles in AZ91D investment castings[J]. Materials Characterization, 2007, 58: 989–996.
- [8] TAMURA Y, YAGI J, MOTEGI T, et al. Manganese-bearing

- particles in liquid AZ91 magnesium alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 419/422: 703–706.
- [9] LIU C P, PAN F S, WANG W Q. Phase analysis of Al-Mn compounds in the AZ magnesium alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546/549: 395–398.
- [10] WEI L Y, WESTENG H, AUNE T K. Characterisation of manganese-containing intermetallic particles and corrosion behavior of die cast Mg-Al-based alloys[C]// *Magnesium Technology 2000*. Pennsylvania: John Wiley & Sons, Inc. 2000: 12–16.
- [11] PENG L, ZENG G, SU T C, et al. Al_3Mn_5 particle settling and interactions with oxide films in liquid AZ91 magnesium alloys[J]. *JOM*, 2019, 71(7): 2235–2244.
- [12] 曾荣昌, 韩恩厚, 柯伟, 等. 挤压镁合金 AM60 的腐蚀疲劳[J]. *材料研究学报*. 2005, 19(1): 1–7.
- ZENG Rong-chang, HAN En-hou, KE Wei, et al. Corrosion fatigue of as-extruded AM60 magnesium alloy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2005, 19(1): 1–7.
- [13] 吴国华, 卢晨, 翟春泉, 等. MnCl_2 对镁合金废旧料组织性能的影响[J]. *铸造*, 2003, 52(12): 1166–1169.
- WU Guo-hua, LU Chen, ZHAI Chun-quan, et al. Effect of MnCl_2 on the structure and properties of magnesium alloy wastes[J]. *Foundry*, 2003, 52(12): 1166–1169.
- [14] 王益志. 杂质对高纯镁合金耐腐蚀性的影响[J]. *铸造*, 2001, 50(2): 61–65.
- WANG Yi-zhi. Influence of impurities on the anticorrosion of high purity magnesium alloys[J]. *Foundry*, 2001, 50(2): 61–65.
- [15] KHAN S A, MIYASHITA Y, MUTOH Y, et al. Influence of Mn content on mechanical properties and fatigue behavior of extruded Mg alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 420(1/2): 315–321.
- [16] 王飞, 李克, 廖健南, 等. Mn-25Al 中间合金对 Mg-6Al 镁合金的晶粒细化的影响[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(13): 11–13.
- WANG Fei, LI Ke, LIAO Jian-nan, et al. Effects of Mn-25Al intermediate alloy on grain refinement of Mg-6Al magnesium alloys[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(13): 11–13.
- [17] CAO P, QIAN M, STJOHN D H. Effect of manganese on grain refinement of Mg-Al based alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 1853–1858.
- [18] QIU D, ZHANG M X, TAYLOR J A, et al. A novel approach to the mechanism for the grain refining effect of melt superheating of Mg-Al alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 1863–1871.
- [19] BAKKE P. Measurement and removal of inclusions and hydrogen in magnesium[D]. Dissertation. NTH, Trondheim, Norway, 1992.
- [20] HU H, LUO A. Inclusions in molten magnesium and potential assessment techniques[J]. *JOM*, 1996, 48(10): 47–51.
- [21] WANG Y, XIA M, FAN Z, et al. The effect of Al_3Mn_5 intermetallic particles on grain size of as-cast Mg-Al-Zn AZ91D alloy[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(8): 1683–1689.
- [22] GRIFFITHS W D, LAI N W. Double oxide film defects in cast magnesium alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(1): 190–196.
- [23] WANG J, DONG X G, YANG Y S. Influence of melt purification on mechanical properties of AZ31 magnesium alloy[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2012, 25(3): 165–169.
- [24] ZHANG M X, KELLY P M, QIAN M, et al. Crystallography of grain refinement in Mg-Al based alloys[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 3261–3270.
- [25] ZENG G, NOGITA K, BELYAKOV S, et al. Real-time observation of AZ91 solidification by synchrotron radiography[C]// *Magnesium Technology 2017*. Switzerland: Springer International Publishing, 2017: 597–603.
- [26] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of solidification[M]. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1984: 181–182.
- [27] BRAMFITT B L. Planar lattice disregistry theory and its application on heterogeneous nuclei of metal[J]. *Metallurgical Transactions*, 1970, A1(7): 1987–1995.
- [28] JCPDS. International centre for diffraction data (#32–0021) [S].
- [29] THADDEUS B M. Binary alloy phase diagrams[M]. 2nd ed. Ohio 44073, USA: American Society for Metals, Metals Park, 1996: 2531.
- [30] FAN Z, WANG Y, XIA M, et al. Enhanced heterogeneous nucleation in AZ91D alloy by intensive melt shearing[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 4891–4901.
- [31] 胡汉起, 沈宁福, 姚山, 等. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2017: 92.
- HU Han-qi, SHEN Ning-fu, YAO Shan, et al. The metal

- solidification principle[M]. Beijing: China Mechane Industry Publishing House, 2017: 92.
- [32] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 491–494.
- PAN Jin-sheng, TONG Jian-min, TIAN Min-bo. Fundamentals of materials science[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 491–494.

Distribution and formation of Al-Mn phases in AZ series magnesium alloys

WANG Jie^{1,2}, TONG Wen-hui¹, GAO En-zhi¹, ZHOU Ji-xue²

(1. School of Material Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China;

2. Shandong Key Laboratory for High Strength Lightweight Metallic Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Ji'nan 250014, China)

Abstract: The distribution and formation of Al-Mn phase in AZ series magnesium alloys (AZ31, AZ80, and AZ91) were investigated by OM, SEM and EPMA. The composition of Al-Mn phase on grains, grain boundary and oxide inclusions, as well as the precipitation mechanism of Al-Mn phase on the oxide inclusions was discussed. The results show that the Al-Mn phases in AZ system magnesium alloys are mainly granular, rod-like and irregular block, with size of less than 30 μm . Al_8Mn_5 or $\text{Al}_8(\text{Mn},\text{Fe})_5$ are dispersed on the primary $\alpha\text{-Mg}$, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase and grain boundary. The entrained MgO in AZ series alloys can induce the precipitation of Al_8Mn_5 particles which cluster around MgO. The mechanism of formation and enrichment of Al_8Mn_5 on MgO is analyzed, and the precipitation modes of nucleation and growth of Al_8Mn_5 phase on MgO in the AZ series magnesium alloys are obtained.

Key words: AZ Series magnesium alloys; Al-Mn phase; oxide inclusion; distribution; formation

Received date: 2020-03-20; Accepted date: 2020-06-23

Corresponding author: WANG Jie; Tel: +86-18040030237; E-mail: 20113227@sau.edu.cn

(编辑 王 超)