

Sr 对 AZ91 镁合金组织及力学性能的影响

白 星^{1,2}, 胡文俊², 张立强², 王 冠², 李落星^{1,2}

- (1. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082;
2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用光学显微镜、扫描电子显微镜和X射线衍射仪等研究Sr对AZ91 镁合金组织及力学性能的影响。结果表明: 添加微量Sr可以细化并离散AZ91 合金的铸态共晶组织, 在合金晶界处Sr与Al生成多角块状或杆状的Al₄Sr 高熔点相; 当Sr含量为 0.2%时, AZ91-0.2Sr合金的综合力学性能最优, AZ91-Sr合金的时效进程与AZ91 合金相比明显被抑制。由于这些析出相及合金晶界附近Al₄Sr高熔点相的强化作用, AZ91-0.2Sr合金经T6 处理后的室温和高温力学性能皆优于原AZ91 合金的。

关键词: AZ91 镁合金; 镥; 合金化; T6 处理; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effect of Sr on microstructures and mechanical properties of AZ91 Mg alloys

BAI Xing^{1,2}, HU Wen-jun², ZHANG Li-qiang², WANG Guan², LI Luo-xing^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacture for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The effect of Sr on microstructures and tensile properties of AZ91 Alloys were investigated by optical microscope, scan electron microscope and X-ray diffraction analyzer. The results show that Sr addition can refine and disperse the net-distributed eutectic structure, high-melting point Al₄Sr phase with rob or blocky shaped morphology is observed at the grain boundaries of as-cast AZ91 alloy with Sr additions. AZ91-0.2Sr alloy obtains the best tensile properties comparing with AZ91 and other AZ91-Sr alloys. Comparing with AZ91 alloy, the occurrence of peak hardness of AZ91-0.2Sr alloy is delayed during the aging process. Because of the hard effects of the defined precipitated phase and high-melting point Al₄Sr phase, AZ91-0.2Sr alloy after T6-treated also obtains the better tensile properties than that of the former AZ91 alloy at room temperature and 175 .

Key words: AZ91 Mg alloy; Sr; alloying; T6 treatment; microstructure; mechanical properties

AZ91 镁合金具有良好的铸造性能和综合力学性能, 已成为目前镁合金领域研究和应用的重点^[1]。然而, 对于实际结构件的应用要求, 其仍存在室温及高温性能不够优异及耐蚀性差等缺点, 从而使其在汽车和航空等领域的轻量化应用受到很大程度的限制^[2]。为此, 研究者针对AZ91 合金做了大量的合金化改性工作。已有研究表明^[3-4]: 合金中添加混合稀土(RE)、

Sb、Th和Ag等元素, 可在一定程度上改善AZ91 镁合金的室温和高温性能及蠕变性能。但该类合金化元素普遍昂贵, 开发出合金的成本较高。碱土元素价格低廉, 且其在镁合金合金化过程中具有细化组织、生成高熔点强化相等优良特性, 成为近年来国内外开发低成本、高性能镁合金的研究热点^[5-6]。汤彬等^[7]、BAI等^[8]和HIRAI等^[9]已研究了Ca和Sr复合合金化及不

同 Al 含量对镁铝系合金组织和性能的影响, 结果表明: Ca 可提高合金的耐热性, 但合金的抗热裂性却大幅降低; Sr 虽然可对加 Ca 合金组织中块状析出物起到变质和修复等作用, 但合金抗热裂性的改善却不明显; 在加 Ca 和 Sr 的合金中降低 Al 含量虽然可以改善合金的耐热性, 却使得高 Al 含量镁合金易于铸造的优势明显降低。基于以上研究背景, 本文作者拟选取 AZ91 合金为基体, 单独添加碱土元素 Sr, 在镁合金易于铸造的前提下, 研究了其对 AZ91 合金铸态和 T6 态组织和力学性能的影响规律, 旨在为开发成本低、铸造性能好、综合力学性能优异的镁合金提供指导。

1 实验

本研究的合金成分如表 1 所列。合金的主要原料为: 镁(99.98%)、铝(99.6%)、锌(99.9%)、电解锰(95.0%), 铈以 Al-10%Sr 中间合金的形式加入。熔炼过程中采用 RJ2 号熔剂阻燃、精炼合金液。合金在 720 ℃ 下保温 20 min 后浇注到 250 ℃ 预热的金属模中。

T6 处理在箱式电阻炉中进行, 炉内温差为 ± 2 ℃。为防止试样氧化, 将处理试样用铝箔包覆, 埋于石墨粉中。合金在 410 ℃ 下固溶, 保温 20 h 后在 25 ℃ 的水中淬火。时效在 180 ℃ 下进行, 保温 0~175 h 后出炉空冷。

将样品经打磨、抛光后用作组织分析, 用 4%硝酸酒精(硝酸 4%, 酒精 96%, 体积分数; 腐蚀时间为 10 s)或苦味酸钠溶液(苦味酸 1.5 g, 乙醇 25 mL, 乙酸 5 mL, 腐蚀时间 15 s)腐蚀。利用 Leitz-MM-6 卧式金相显微镜和 JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)分析合金的组织形貌, 并用该扫描电子显微镜附带的能谱仪(EDS)对颗粒相进行成分分析。采用 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计测定合金的硬度。使用 WDW-E3200 微机控制电子万能试验机测试合金的室温(25 ℃)和高温(175 ℃)力学性能, 试样的标距尺寸为 18 mm $\times$ 6 mm $\times$ 2 mm。物相分析使用德国

SIEMENS D5000 X射线衍射仪, 加速电压为 30 kV, 电流为 20 mA, 衍射靶为 Cu K_{α} , 步进扫描步长为 0.02°, 扫描范围为 20°~90°。

2 结果与讨论

2.1 Sr 对 AZ91 合金铸态组织及力学性能的影响

图 1 所示为不同 Sr 含量对 AZ91 合金显微组织的影响。由图 1 可看出, AZ91 合金的显微组织主要由呈白色的初生 α -Mg 相和晶界处深色网状连续分布的共晶相组成, 该共晶组织具有典型的离异共晶特征^[10](见图 1(a)); 当 Sr 含量为 0.05% 和 0.1% 时, 合金的共晶组织被细化且其体积分数明显减少, 共晶组织也由连续网状趋向离散分布(见图 1(b)和(c)); 当 Sr 含量增至 0.2% 和 0.3% 时, 共晶体的体积分数没有明显变化(见图 1(d)和(e))。AZ91 合金添加 0.2% Sr 后的 XRD 谱如图 2 所示。分析得出, AZ91-0.2Sr 合金中除了含有 α -Mg 和 β -Mg₁₇Al₁₂ 两相外, 组织中还出现了 Al₄Sr 新相, 但其峰强较弱。对 AZ91-0.2Sr 合金的组织进行 SEM 和 EDS 分析, 其结果如图 3 所示。由图 3 可看出, A、B 两处为 α 相和 β 相; C 处存在一定量的 Mn 和 Al, 由文献[11]可判定其为 AlMn 相; D 处含有一定量的 Sr(见图 3(b)), 结合 XRD 分析结果可知, 该白色块状物为 Al₄Sr 相。

Sr 是表面活性元素, 在合金的凝固过程中一般偏聚在固/液界面前沿, 其生长限制因子(GRF)值为 3.51^[12], 因此, Sr 能阻碍晶粒生长, 细化共晶组织。据文献[13]报道, 在相同的冷却条件下, Sr 可使合金凝固过程的过冷度减小。根据 Kufman 理论, 过冷度的减小也意味着合金组织的细化。Sr 在基体 Mg 中的溶解度仅为 0.11%, 且在基体中固溶的 Al 原子会使 Sr 的固溶度更低。PEKGULERYUZ 等^[14]研究 Mg-Al-Sr 合金的微观组织得出, 当 $w(\text{Sr})/w(\text{Al})$ 值低于 0.3 时, 合金中主要存在 Al₄Sr 相。另外根据 PARVEZ 等^[15]对 22 种 Mg-Al-Sr 系合金的研究结果可以认定, 当 Sr 含量在 0.3% 以内时, 固溶后多余的 Sr 与 Al 化合生成了 Al₄Sr 相, 而没有 Mg-Al-Sr 三元相。由图 3 可知, Al₄Sr 相主要偏聚在晶界附近, 形态呈多角块状和杆状, 大小不一。

图 4 所示为不同 Sr 含量对 AZ91 合金室温和高温力学性能的影响。由图 4(a)可知, 添加 Sr 总体上提高了 AZ91 合金的室温力学性能, 当 Sr 含量为 0.2% 时, 综合力学性能最优, 其抗拉强度和伸长率分别增至 210 MPa 和 6.0%; 随着 Sr 含量的变化, 合金高温性

表 1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys

Alloy	Mass fraction/%				
	Al	Zn	Mn	Sr	Mg
AZ91	8.7	0.8	0.3		Bal
AZ91-0.05Sr	8.7	0.8	0.3	0.05	Bal
AZ91-0.1Sr	8.7	0.8	0.3	0.10	Bal
AZ91-0.2Sr	8.7	0.8	0.3	0.20	Bal
AZ91-0.3Sr	8.7	0.8	0.3	0.30	Bal

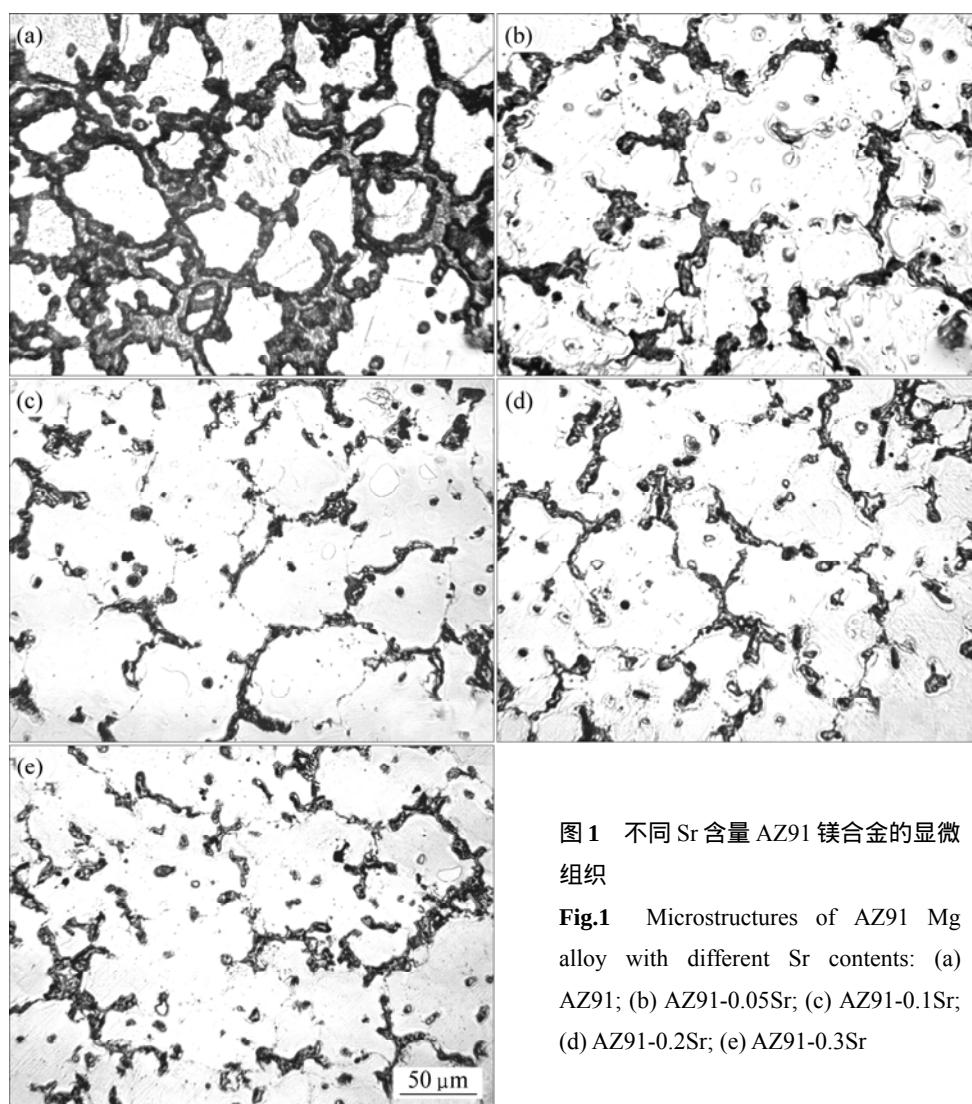


图1 不同 Sr 含量 AZ91 镁合金的显微组织

Fig.1 Microstructures of AZ91 Mg alloy with different Sr contents: (a) AZ91; (b) AZ91-0.05Sr; (c) AZ91-0.1Sr; (d) AZ91-0.2Sr; (e) AZ91-0.3Sr

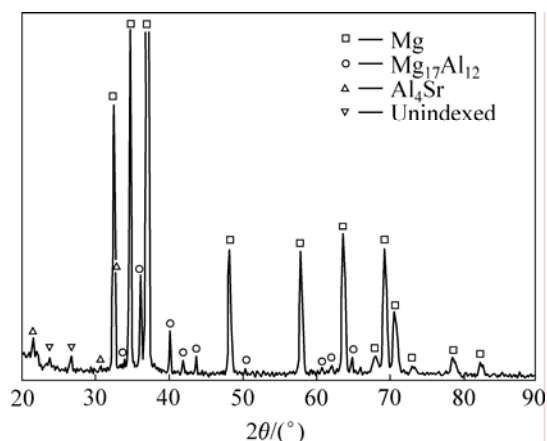


图2 AZ91-0.2Sr 合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of AZ91-0.2Sr alloy

能的变化趋势与室温下一致, AZ91-0.2Sr合金也具有最优的高温力学性能(见图 4(b)). 固溶强化和二次相粒子的晶界强化是提高镁合金性能的主要措施^[16]。在

本研究的合金中, Sr和Al的固溶使晶格畸变程度增加, 合金基体得到增强。晶界上 Al_4Sr 粒子相能增强基体和晶界相的约束, 阻止位错在晶界上的扩展, 特别是在高温情况下钉扎了晶界并阻止晶界处 β 相的滑移, 最终增强了AZ91 合金。另外, Sr使枝晶得到了细化, 晶间共晶体网状被打断且体积分数减少, 均减弱了脆性共晶组织对基体的束缚作用, 有利于进一步发挥基体的塑性, 也使合金的强度增加; 但随Sr含量的进一步增加, 晶界附近会产生较多的 Al_4Sr 硬脆相, 由此增加了合金的脆性, 降低了合金的韧性和强度(见图 4), AZ91-0.3Sr合金的抗拉强度和伸长率都有所的下降。

2.2 Sr 对 AZ91 合金 T6 态组织及力学性能的影响

图 5 所示为 AZ91 和 AZ91-0.2Sr 合金的硬度随时效时间的变化。由图 5 可看出, AZ91-0.2Sr 合金的硬度随时效时间的延长增加较慢, 时效峰值出现的时

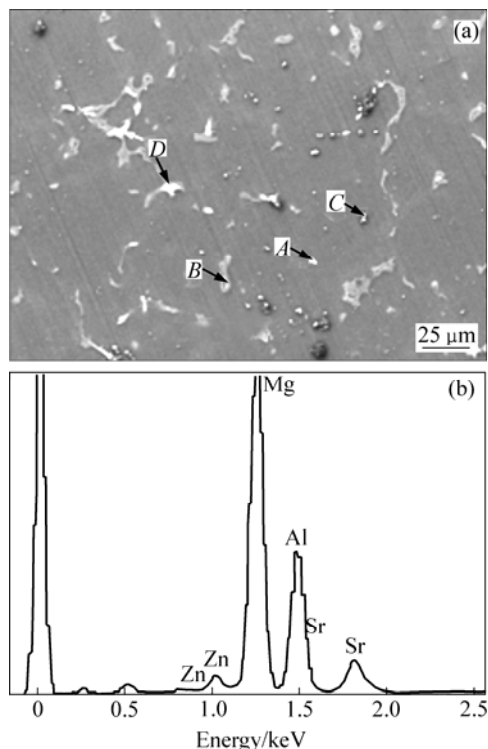


图 3 AZ91-0.2Sr 合金的背散射电子形貌及 D 点能谱分析
Fig.3 BSE image of AZ91-0.2Sr alloy(a) and EDS analyses of D point(b)

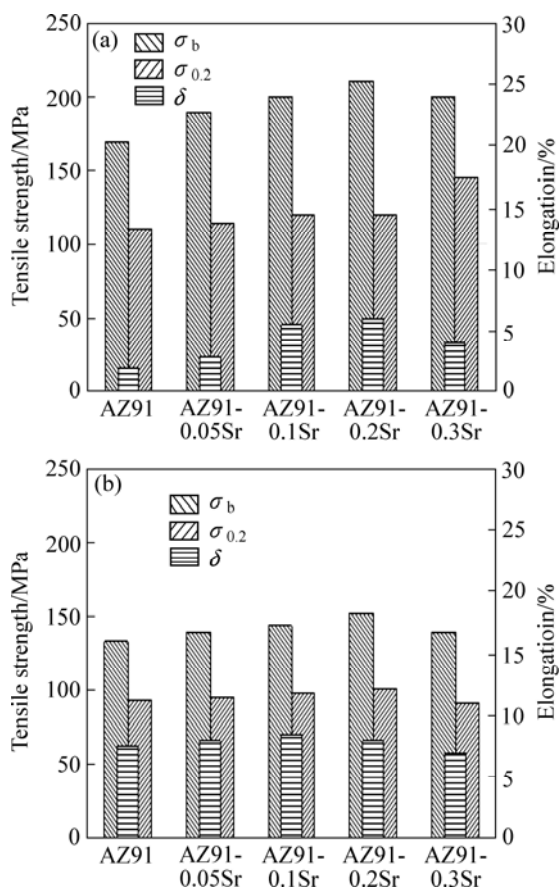


图 4 Sr 含量对 AZ91 合金拉伸性能的影响
Fig.4 Effects of Sr contents on tensile properties of AZ91 alloy at different temperatures: (a) RT; (b) 175

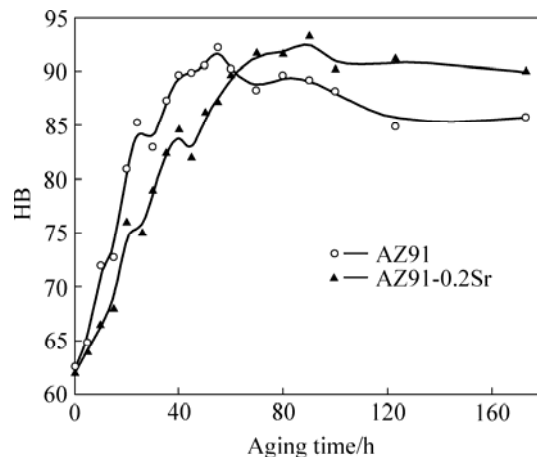


图 5 180 °C 时效时合金硬度随时间的变化
Fig.5 Changes of hardness of AZ91 and AZ91-0.2Sr alloys with ageing time at 180 °C

间由 AZ91 的 55h 左右延迟到 90 h。图 6 所示为 AZ91 和 AZ91-0.2Sr 合金时效初期(16 h 后)的金相组织。由图 6 可看出, AZ91-0.2Sr 合金晶界处 β 相的非连续析出在一定程度上受到了抑制。

镁铝合金的时效过程实际上是 $Mg_{17}Al_{12}$ 相从过饱和固溶体中形核并长大的过程, 这一过程受 Al 原子和 Mg 原子的扩散速度控制^[17]。根据 Fick 扩散第二定律,

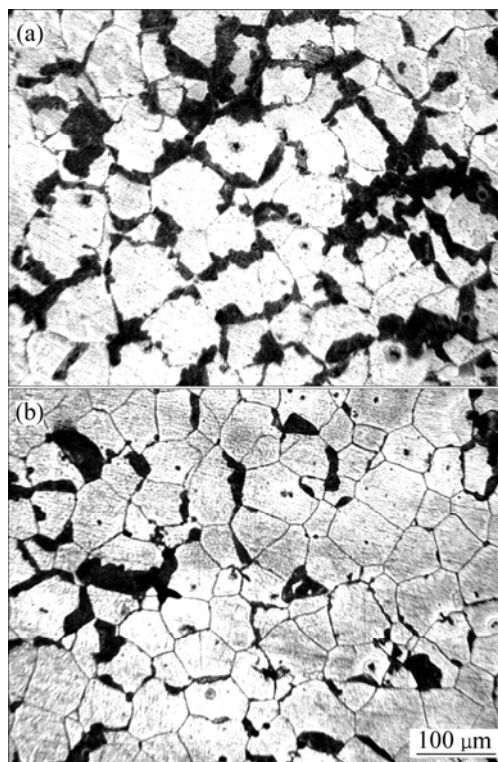


图 6 合金于 180 °C 时效 16 h 后的显微组织
Fig.6 Microstructures of alloys aged at 180 °C for 16 h: (a) AZ91 alloy; (b) AZ91-0.2Sr alloy

扩散速度与溶质浓度成正比,即扩散速度随固溶体中溶质浓度的增加而增加^[18]。对于本研究的AZ91 和 AZ91-0.2Sr合金来说:在固溶处理后AZ91 合金中Al全部固溶到了基体中,而AZ91-0.2Sr合金中有一部分Al由于与Sr形成不能固溶的 Al_4Sr 高熔点相,因而该合金基体中Al的固溶量相对较少,扩散速度也就较低,Sr元素原子半径又比Mg和Al的都大,降低了Al原子的扩散系数,阻制了晶界的迁移;时效析出时,晶界附近的 Al_4Sr 高熔点相占据了晶界上较多有利于 β 相形核的台阶及其它晶体缺陷,其还对 β 相的形核和长大还有一定的钉扎作用。综合上述Sr对合金组织 3 个方面的影响机制,在时效过程中,Sr能够阻碍AZ91-0.2Sr合金晶界处 β 相的析出,从而延缓了镁合金的时效进程。

图 7 所示为AZ91-0.2Sr合金时效初期、峰值时刻和过时效时的析出组织。由图 7 可看出,时效初期(5 h后),晶界上只有小部分非连续析出的片层状 β 相(见图 7(a)中L区);时效峰值态时(90 h后),非连续析出的 β 相数目大量增加,晶内均匀分布着大量扁平或细小片状相(见图 7(b)中的M区),由文献[17]可知,这些即为合金晶内连续析出的 β 相。由于较多量的连续和非连续析出相共同强化,合金此时的硬度值大幅提高到93HB;时效时间延长至175 h后,晶界和晶内析出相的数量未出现明显变化,但晶界附近的非连续析出相则明显粗化(见图 7(c)N区)。在峰值态后的这一时效阶段,合金硬度并没有明显下降,而是保持在一个较高的水平上,这与CELOTT^[19]的研究结果类似。这种现象可能是由于晶界处少量小幅粗化的 β 相不足以引起应力集中效应而恶合金的拉伸性能。

合金时效峰值态时的拉伸性能如表 2 所列。由于时效峰值态时组织中 β 析出相的弥散强化作用,两种合金的室温和高温强度以及伸长率与铸态时相比(见图 4)都有较大幅度提高。且 AZ91-0.2Sr合金 T6 处理后峰值态时的室温和高温力学性能皆优于原 AZ91 合金的。这主要是由于在时效组织中 β 相弥散强化作用

的基础上,AZ91-0.2Sr合金晶界处还存在一定量的 Al_4Sr 高熔点相,其对位错和晶界起到了较强的钉扎和阻碍作用。

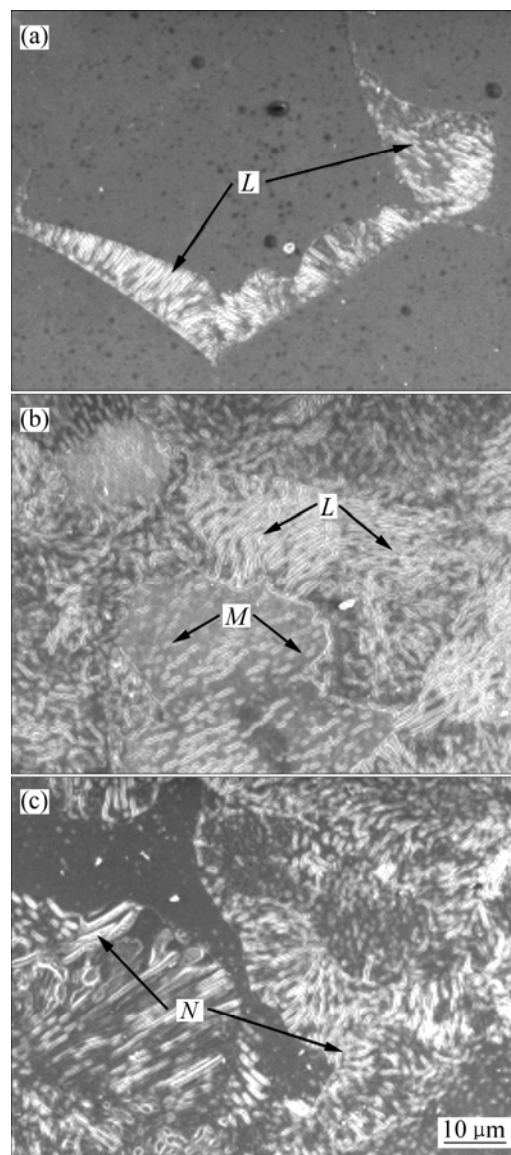


图 7 合金 AZ91-0.2Sr 在 180 °C 时效析出相的形貌
Fig.7 Morphologies of precipitates in AZ91-0.2Sr alloy aged at 180 °C for different times: (a) 5 h, under-aged; (b) 90 h, peak-aged; (c) 175 h, over-aged

表 2 合金时效峰值态的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of peak-aged alloys

Alloy	RT				175		
	HB	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
AZ91	92.5	274	192	4.5	203	143	15.4
AZ91-0.2Sr	93.1	292	204	9.8	226	159	17.3

3 结论

1) 微量Sr能够细化AZ91合金的铸态共晶组织, 使连续网状的共晶组织趋于离散分布, 且在合金晶界附近处生成多角块状或杆状的 Al_4Sr 高熔点相; 当Sr含量为0.2%时, Sr的固溶强化和 Al_4Sr 相的晶界强化等因素使合金的室温和高温抗拉强度分别增至210 MPa和152 MPa, 伸长率分别增至6.0%和8.0%; 但当Sr含量为0.3%时, 合金抗拉强度和塑性都会下降。

2) 合金经T6处理后, 由于Sr在基体内固溶和 Al_4Sr 高熔点相在晶界存在等因素, AZ91-0.2Sr合金的时效进程被抑制。时效组织中连续和非连续析出相的弥散强化以及一定量的 Al_4Sr 高熔点相对位错和晶界较强的钉扎和阻碍作用, 使得AZ91-0.2Sr合金T6处理后峰值态时的室温和高温力学性能皆优于原AZ91合金的。

REFERENCES

- [1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium properties-application-potential[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A302(1): 37–45.
- [2] YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, DING Wen-jiang. Effects of Sb addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. *Scripta Mater*, 2000, 43(11): 1009–1013.
- [3] WANG Ying-xin, GUAN Shao-kang, ZENG Xiao-qin, DING Wen-jiang. Effects of RE on the microstructure and mechanical properties of Mg-8Zn-4Al magnesium alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, A416(1/2): 109–118.
- [4] XUE S, SUN Y S, DING S S, BAI Q, BAI J. Effects of calcium additions on microstructure and creep behaviour of AE42 alloy[J]. *Mater Sci Technol*, 2005, 21(7): 847–853.
- [5] PEKGULERYUZ M O, BARIL E. Creep resistant magnesium diecasting alloys based on alkaline earth elements[J]. *Mater Trans*, 2001, 42(7): 1258–1267.
- [6] BARIL E, LABELLE P, PEKGULERYUZ M O. Elevated temperature Mg-Al-Sr: Creep resistance, mechanical properties, and microstructure[J]. *JOM*, 2003, 55(11): 34–39.
- [7] 汤 彬, 李培杰, 曾大本. 钙、锶对 AZ91D 合金组织及性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2004(5): 1–3.
TANG Bin, LI Pei-jie, ZENG Da-ben. Effects of Ca and Sr on microstructures and properties of AZ91D Mg alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2004(5): 1–3.
- [8] BAI Jing, SUN Yang-shan, XUN Shan, XUE Feng, ZHU Tian-bai. Microstructure and tensile creep behavior of Mg-4Al based magnesium alloys with alkaline-earth elements Sr and Ca additions[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, A419(1/2): 181–188.
- [9] HIRAI K, SOMEKAWA H, TAKIGAWA Y, HIGASHI K. Effects of Ca and Sr addition on mechanical properties of a cast AZ91 magnesium alloy at room and elevated temperature[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, A403(1/2): 276–280.
- [10] DAHLE A K, LEE Y C, NAVE M D, SCHAFER P L, STJOHN D H. Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminum alloys[J]. *Journal of Light Metals*, 2001, 1(1): 61–72.
- [11] 王业双, 王渠东, 马春江, 丁文江, 朱燕萍. Zn和RE对Mg-Al合金热裂倾向性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(1): 40–43.
WANG Ye-shuang, WANG Qu-dong, MA Chun-jiang, DING Wen-jiang, ZHU Yan-ping. Hot-tearing susceptibility of Mg-9Al-xZn-yRE alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 40–43.
- [12] LEE Y C, DAHLE A K, STJOHN D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. *Metal Mater Trans*, 2000, 31A(11): 2895–2906.
- [13] 刘生发, 王慧源. Sr对AZ91镁合金铸态组织的影响及其细化机制[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(6): 970–973.
LIU Sheng-fa, WANG Hui-yuan. The influence of Sr addition on the microstructure of AZ91 magnesium alloy and its refinement mechanism[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(6): 970–973.
- [14] PEKGULERYUZ M O, BARIL E. Development of creep resistant Mg-Al-Sr alloys[C]//HRYN J. Magnesium technology 2001. New Orleans, Louisiana, USA: Metals and Materials Society, 2001: 119–125.
- [15] PARVEZ M A, MEDRAJ M, ESSADIQI E. Experimental study of the ternary magnesium-aluminum-strontium system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 402 (2): 170–185.
- [16] 刘 正, 张 奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 25–32.
LIU Zheng, ZHANG Kui, ZENG Xiao-qin. The basic theory and application of magnesium alloys[M]. Beijing: China Machine Press, 2002: 25–32.
- [17] 肖晓玲, 罗承萍, 聂建峰. AZ91 Mg-Al合金中 β -($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)析出相的形态及其晶体学特征[J]. *金属学报*, 2001, 37(1): 1–7.
XIAO Xiao-ling, LUO Cheng-ping, NIE Jian-feng. Morphology and crystallography of β -($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) precipitate in an AZ91 magnesium-aluminum alloy[J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2001, 37(1): 1–7.
- [18] BALASUBRAMANI N, SRINIVASAN A, PILLAI U T S, PAI B C. Effect of Pb and Sb additions on the precipitation kinetics of AZ91 magnesium alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 457(1/2): 275–281.
- [19] CELOTTO S. TEM study of continuous precipitation in Mg-9%Al-1%Zn alloy[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(8): 1775–1787.

(编辑 李艳红)