

# Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金在 AZ91D 镁合金中的细化效果及机理

刘生发, 李 波, 韩 辉, 康柳根, 王小虎, 苏 伟

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘 要:** 采用 SEM、EDS 和 XRD 等测试手段研究粉末原位合成法制备的 Mg-50%Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金对 AZ91D 镁合金显微组织的细化效果。结果表明: 中间合金的加入可显著细化 AZ91D 镁合金的  $\alpha$ -Mg 晶粒。当 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的含量为 1.0% 时,  $\alpha$ -Mg 晶粒的尺寸由基体合金的 142.9  $\mu\text{m}$  降至 63.2  $\mu\text{m}$ , 降低幅度约为 56%, 且共晶组织形貌发生明显改变, 由完全离异的骨骼状  $\beta$  共晶组织和共生生长层片状  $\alpha+\beta$  共晶组织转变为蜂窝状的  $\alpha+\beta$  部分离异共晶组织, 同时  $\beta$  相的尺寸变小、分布更趋弥散。通过能谱分析、面错配度计算及差热分析, 证实 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 可成为初生  $\alpha$ -Mg 晶粒的良好异质核心。此外, 显微组织的细化导致合金力学性能的提高。

**关键词:** AZ91D 镁合金; Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金; 晶粒细化; 力学性能

**中图分类号:** TG 146

**文献标识码:** A

## Refinement effect and mechanism of Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> master alloy in AZ91D Mg alloy

LIU Sheng-fa, LI Bo, HAN Hui, KANG Liu-gen, WANG Xiao-hu, SU Wei

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The refinement effect of Mg-50%Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (mass fraction) master alloy on microstructures of AZ91D magnesium alloy was studied using SEM, EDS and XRD, and so on. The results show that the grain size of  $\alpha$ -Mg in AZ91D alloy is apparently reduced after adding Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> master alloy. When the content of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> is 1.0%, the average grain size of the  $\alpha$ -Mg grain decreases from about 142.9  $\mu\text{m}$  of AZ91D base alloy to 63.5  $\mu\text{m}$ , the reduced extent is about 56%. Meanwhile, the eutectic morphologies obviously change from the fully-divorced  $\beta$  eutectic and lamellar  $\alpha+\beta$  eutectic structure into honeycomb  $\alpha+\beta$  partially-divorced eutectic structure, and the size of  $\beta$  phase diminishes and tends to dispersed distribution. Based on the analysis of EDS, DTA and calculation of the planar disregistry between Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> and Mg, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> particles can act as the heterogeneous nucleus of primary  $\alpha$ -Mg phase. In addition, the addition of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> improves the mechanical properties of AZ91D alloy obviously.

**Key words:** AZ91D Mg alloy; Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> master alloy; grain refinement; mechanical properties

镁合金具有密度小, 比强度和比刚度高, 减震性和切削加工性好等优点, 在汽车、通讯和航空航天工业等领域得到日益广泛的应用。AZ91D 镁合金是目前工业上应用最广泛的铸造镁合金, 由于凝固时结晶温度区间较大, 晶粒有粗化倾向, 易产生疏松和热裂等铸造缺陷<sup>[1-4]</sup>。实践证明, 晶粒细化可有效减少组织缺陷, 提高力学性能<sup>[5-9]</sup>。

迄今为止, 镁合金尚没有商业化的晶粒细化剂。目前, 碳质孕育法是 Mg-Al 系合金主要的细化方法, 普遍接受的细化机理是熔体中形成的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 颗粒作为初生  $\alpha$ -Mg 的异质晶核。但现有工艺(如添加 CaCO<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 及纯碳粉等)的存在对镁合金熔体和环境易造成污染, 熔体中所形成的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 含量还无法定量控制等缺点<sup>[10-13]</sup>。为此, 本研究采用粉末原位合成法, 通过

基金项目: 湖北省科技攻关资助项目(2007AA101C37))

收稿日期: 2008-05-19; 修订日期: 2008-11-29

通讯作者: 刘生发, 副教授, 博士; 电话: 027-87664610; E-mail: liusfa@163.com

有效控制反应物的含量及反应温度与时间, 制备了具有确定 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 含量的 Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金, 研究 Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金对 AZ91D 镁合金细化作用及室温水力学性能的影响, 并分析细化作用的机制。

## 1 实验

中间合金的制备采用 Mg 粉(粒径为 50 μm, 纯度为 99.6%)、Al 粉(粒径为 60 μm, 纯度为 99.8%)和石墨 C 粉(粒径为 60 μm, 纯度为 99.6%), 按化学计量法进行配比原位合成 Mg-50%Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金。选用工业用 AZ91D 镁合金锭为研究对象, 其化学成分为 Al 8.69%, Zn 0.67%, Mn 0.23%, Fe 0.002 1%, Si 0.042 6%, Cu 0.002 3%, Ni 0.000 2%, Pb 0.000 5%, Be 0.001 8%, Mg 余量。合金在井式坩埚电阻炉中熔炼, 采用 RJ2 为保护熔剂。在 720 °C 时将自制的中间合金加入 AZ91D 镁合金熔体中, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的加入量分别为 0.1%、0.3%、0.6%、1.0%和 1.2%, 搅拌均匀后并保温一段时间, 然后, 浇入预热温度约 200 °C 的 d50 mm×70 mm 金属模具中。

采用 LEICAMEF4M 光学显微镜和带能谱(EDS)的 QUANTA-400 型扫描电镜(SEM)进行显微组织及相成分分析。使用 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪进行物相鉴别。利用 Imagetool 软件测定晶粒尺寸和晶粒面积。采用 Diamond DSC TG-DTA 6300 型差热分析仪测定合金的冷却曲线, 差热分析仪采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为参比, 保护气氛为氩气, 升温 and 降温速率均为 10 °C/min。在 RG-100 微机控制电子万能拉伸试验机上进行拉伸实验, 拉伸速度为 10 mm/min, 拉伸试样尺寸为 d8 mm×50 mm。采用 HB3000 型布氏硬度计测量硬度。

## 2 结果与分析

### 2.1 Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金

#### 2.1.1 热力学分析

表 1 Mg-Al-C 三元体系的吉布斯自由能方程

Table 1 Gibbs free energy equations of Mg-Al-C trinary system

| Chemical reaction equation                      | Gibbs free energy equation                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4Al(l)+3C(s)=Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s) | $\Delta G_T^\ominus = -27.44T \ln T + 43.99 \times 10^{-3} T^2 + 18.77 \times 10^5 T^{-1} - 8.68 \times 10^{-6} T^3 + 118.43T - 224\ 598.78$ (1) |
| Mg(l)+2C(s)=MgC <sub>2</sub> (s)                | $\Delta G_T^\ominus = -53.22T \ln T + 53.01 \times 10^{-3} T^2 + 10.31 \times 10^5 T^{-1} - 8.69 \times 10^{-6} T^3 + 286.22T - 56\ 778.36$ (2)  |
| 2Mg(l)+3C(s)=Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (s) | $\Delta G_T^\ominus = -38.41T \ln T + 35.69 \times 10^{-3} T^2 + 6.05 \times 10^5 T^{-1} - 5.8 \times 10^{-6} T^3 + 234.17T - 75\ 223.09$ (3)    |

依据 Gibbs-Helmholtz 方程  $d\left(\frac{\Delta G_T^\ominus}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^\ominus}{T^2} dT$ ,

计算 Mg-Al-C 三元体系在反应温度 933~1 100 K 范围内的吉布斯自由能表达式, 其结果如表 1 所列。可见, 在 933~1 100 K 温度范围内, 其中反应式(1)的吉布斯自由能为负值, 而反应式(2)和(3)的吉布斯自由能为正值。因此, 在热力学上反应(1)唯一可能发生, 反应式(2)和(3)不可能发生, 从而为制备 Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金提供了必要的热力学条件。

#### 2.1.2 XRD 谱与组织形貌

粉末原位合成法制备 Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金的 XRD 谱和微观形貌如图 1 所示。由图 1(a)可看出, 原位合成的 Mg-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金由 Mg 和 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 两相组成。因此, 可以通过控制工艺参数保证中间合金不产生 Mg 与 C 的化合物。由图 1(b)可看出, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 主要以典型的多边形为主, 并镶嵌在纯 Mg 基体中。

### 2.2 铸态组织

加入不同含量 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 后, AZ91D 合金的低倍与高倍铸态显微组织如图 2 和图 3 所示。由图 2 和图 3 可知, AZ91D 基体合金的铸态显微组织由粗大的树枝状 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-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相和少量层片状的 α+β 共晶组织组成(见图 2(a)和 3(a)); 当加入 0.1% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 后, α-Mg 晶粒尺寸明显变小, 但均匀性仍较差, 大块骨骼状 β 相变得细小, 同时, 层片状的 α+β 共晶组织数量相对减少(见图 2(b)和 3(b)); 加入 0.3% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 后, α-Mg 细化程度进一步提高且均匀性较好, 部分骨骼状的 β 相变成蜂窝状, 层片状的共晶 α+β 相明显减少(见图 2(c)和 3(c)); 随着 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 含量的增加至 0.6%~1.0%时, α-Mg 显著细化, 绝大多数共晶 β 相已经从粗大的骨骼状变成岛状或粒状, 层片状的共晶 α+β 相基本消失, 最终形成蜂窝状的 α+β 共晶组织(见图 2(e)和 3(e)); 当 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 增至 1.2%时, 合金晶粒有粗化倾向(见图 2(f)和 3(f))。由于 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 是高熔点强稳定性化合物, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 加入后只

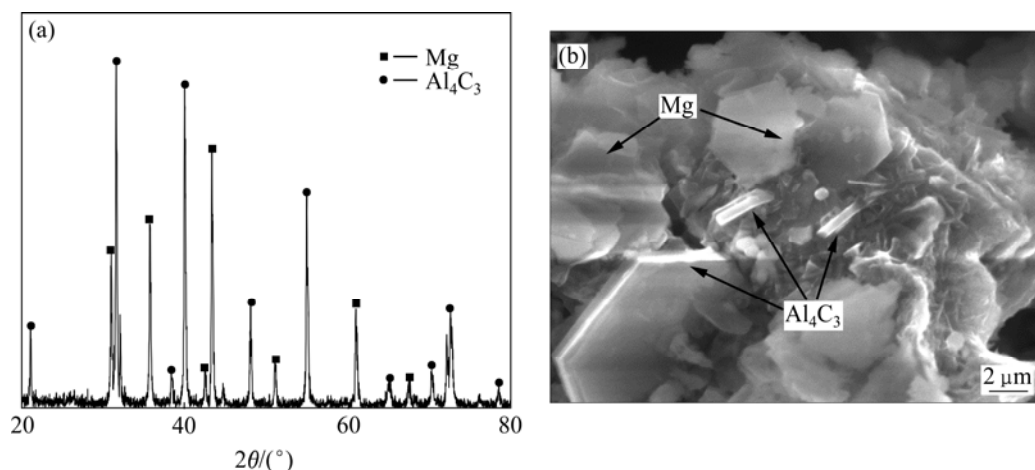


图 1 Mg- $\text{Al}_4\text{C}_3$  中间合金的 XRD 谱和 SEM 像

Fig.1 XRD pattern(a) and SEM image(b) of Mg- $\text{Al}_4\text{C}_3$  master alloy

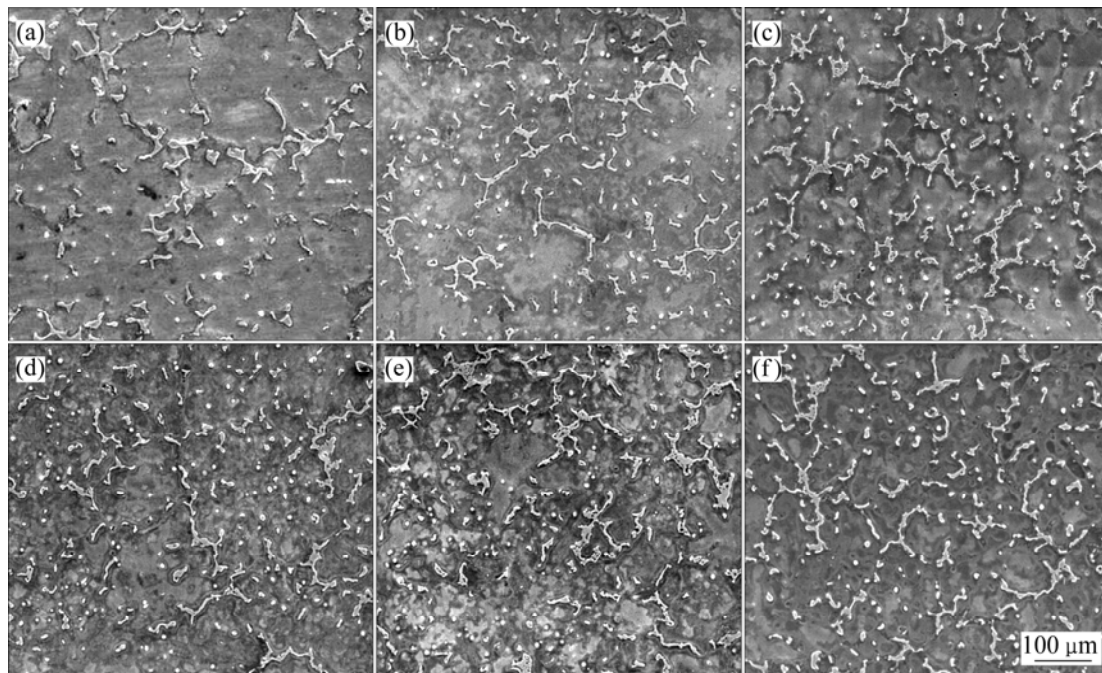


图 2 不同  $\text{Al}_4\text{C}_3$  加入量的 AZ91D 的铸态显微组织

Fig.2 As-cast microstructures of AZ91D with different  $\text{Al}_4\text{C}_3$  contents: (a) 0%  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; (b) 0.1%  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; (c) 0.3%  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; (d) 0.6%  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; (e) 1.0%  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; (f) 1.2%  $\text{Al}_4\text{C}_3$

有部分作为初生  $\alpha\text{-Mg}$  的异质核心, 剩余的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  颗粒被富集在固/液界面前沿的剩余液相中, 当初生  $\alpha\text{-Mg}$  形成骨架后, 未凝固的区域形成许多小熔池, 熔池内富集的大量  $\text{Al}_4\text{C}_3$  颗粒在共晶凝固时作为共晶  $\alpha\text{-Mg}$  相的形核基底, 最终形成具有蜂窝状的共晶组织。

综上所述,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  加入导致合金组织显著细化, 且共晶组织发生明显变化,  $\beta$  相趋于细小、弥散分布。在本研究条件下, 加入 1.0%  $\text{Al}_4\text{C}_3$  合金的细化效果最好。

图 4 所示为加入 1.0%  $\text{Al}_4\text{C}_3$  后合金的枝晶组织。图

中白色枝晶为含 Al 和 Zn 的  $\alpha\text{-Mg}$  固溶体, 具有六重对称结构, 一次枝晶臂彼此呈  $60^\circ$  夹角; 二次枝晶臂与一次枝晶臂也呈  $60^\circ$  夹角, 且二次枝晶臂间距约为  $47\ \mu\text{m}$ 。枝晶间被黑色轮廓线所包围的白色相为非平衡凝固产生的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  离异共晶体。由此可见,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的加入没有改变基体合金中初生  $\alpha\text{-Mg}$  相的凝固生长方式, 仅仅是减小一次枝晶臂长度和二次枝晶臂间距。

利用 Imagetool 软件测量合金的平均晶粒尺寸和平均晶粒面积, 其结果如表 2 所列。由表 2 可知, 平

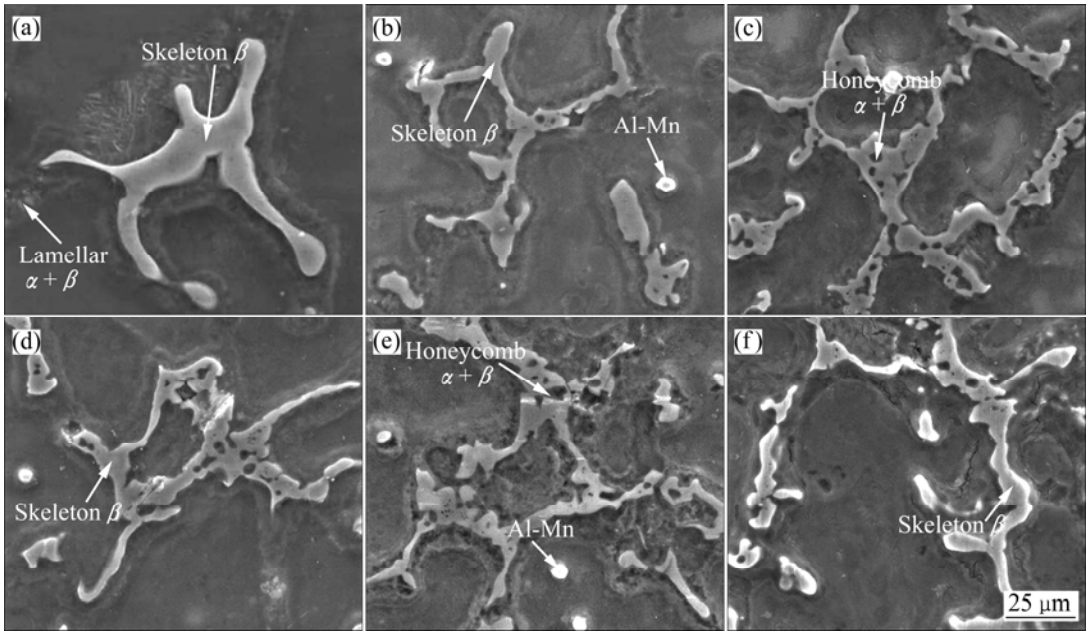


图 3 不同 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 含量 AZ91D 合金中  $\beta$  相的形貌

**Fig.3** Morphologies of  $\beta$  phases with different Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> contents: (a) 0% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; (b) 0.1% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; (c) 0.3% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; (d) 0.6% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; (e) 1.0% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; (f) 1.2% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>

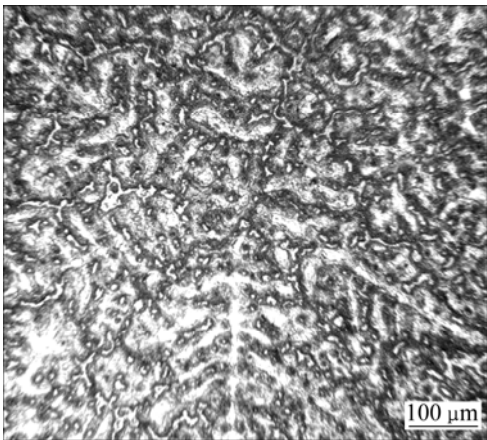


图 4 含 1.0% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> AZ91D 合金中枝晶的显微组织

**Fig.4** Microstructure of dendritic of AZ91D alloy with 1.0% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>

均晶粒尺寸和平均晶粒面积随 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 加入量的增加而减小, 当加入量为 1.0% 时,  $\alpha$ -Mg 晶粒的尺寸由基体合金的 142.9  $\mu\text{m}$  降至 63.2  $\mu\text{m}$ , 降低幅度约为 56%。同时, 平均晶粒面积也减小至 1 396  $\mu\text{m}^2$ 。当加入量进一步增加时, 晶粒有粗化倾向。

### 2.3 细化机制

#### 2.3.1 异质形核

图 5 所示为加入 0.1% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 后 AZ91D 镁合金的 SEM 像和  $\alpha$ -Mg 相形核基底能谱点分析。由图 5 可见,

表 2 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 含量对 AZ91D 镁合金平均晶粒尺寸、面积和力学性能的影响

**Table 2** Effects of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> contents on average grain size, area and mechanical properties of AZ91D alloy

| Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> content/% | Average grain size/ $\mu\text{m}$ | Average grain area/ $\mu\text{m}^2$ | $\sigma_b/\text{MPa}$ | $\delta/\%$ | HB   |
|------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------|------|
| 0                                        | 142.9                             | 3 575                               | 173.0                 | 1.0         | 56.5 |
| 0.1                                      | 111.6                             | 3 040                               | 199.4                 | 1.1         | 71.8 |
| 0.3                                      | 92.5                              | 2 689                               | 210.5                 | 1.2         | 74.9 |
| 0.6                                      | 85.1                              | 2 420                               | 220.2                 | 1.3         | 79.9 |
| 1.0                                      | 63.2                              | 1 396                               | 220.1                 | 1.4         | 80.4 |
| 1.2                                      | 86.1                              | 2 163                               | 221.9                 | 1.3         | 78.2 |

暗灰色为基体  $\alpha$ -Mg 相, 其内部镶嵌有一厚度约为 0.5  $\mu\text{m}$  的亮灰色条状物; 点 A 核心富含 Al、C、O 和 Mg 元素, Mg 元素为基体引起, 而 O 元素可能是合金熔铸时带入, 可以推测亮灰色条状物为 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>。由此可见,  $\alpha$ -Mg 基体与 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 之间界面清晰、平整、光滑, 没有界面反应发生, 基体组织与形核基底间具有良好的界面接触。

根据 Bramfitt 建立的二维点阵错配度理论模型, 其计算公式为<sup>[14]</sup>

$$\delta_{(hkl)s}^{(hkl)n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uvw]_s^i \cdot \cos \theta - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i} \times 100\%$$

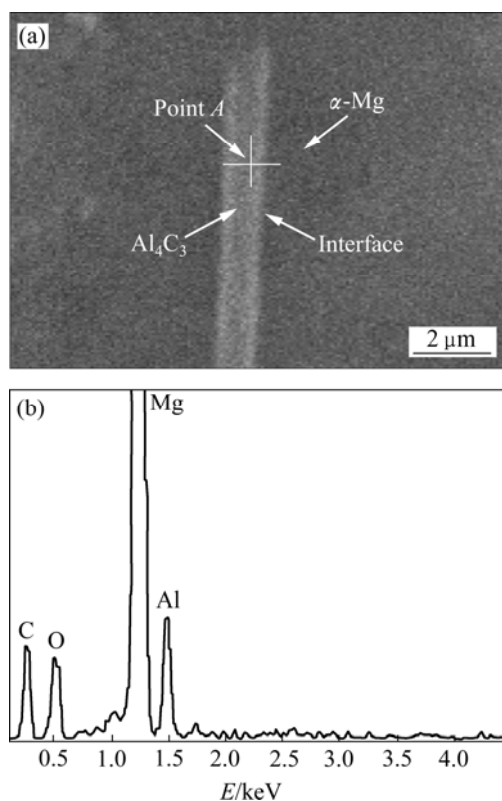


图 5 含 0.1% $\text{Al}_4\text{C}_3$  AZ91D 镁合金的 SEM 像和  $\alpha$ -Mg 相形核基底能谱分析

Fig.5 SEM image of AZ91D Mg alloy with 0.1% $\text{Al}_4\text{C}_3$  (a) and EDS spectrum of nucleation substrate of  $\alpha$ -Mg phase(b)

式中  $(hkl)_s$  为基底的低指数晶面;  $[uvw]$  为  $(hkl)_s$  晶面上的低指数晶向;  $(hkl)_n$  为晶核的低指数晶面;  $d[uvw]_s$  和  $d[uvw]_n$  分别为沿  $[uvw]_s$  和  $[uvw]_n$  晶向的阵点间距;  $\theta$  为  $[uvw]_s$  和  $[uvw]_n$  的夹角。Bramfitt 的结果表明, 在非均质形核时,  $\delta < 6\%$  的核心最有效,  $\delta$  为  $6\% \sim 15\%$  的核心中等有效, 而占  $\delta > 15\%$  的核心无效。

$\text{Al}_4\text{C}_3$  和 Mg 都为密排六方晶体结构, 其晶格常数分别为  $(0.320\ 94\ \text{nm}, 0.521\ 05\ \text{nm})$  和  $(0.333\ 10\ \text{nm}, 0.499\ 00\ \text{nm})$ 。由此可计算出  $(0001)_{\text{Mg}} // (0001)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ 、 $(10\bar{1}0)_{\text{Mg}} // (0001)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ 、 $(10\bar{1}0)_{\text{Mg}} // (10\bar{1}0)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  3 组典型低指数晶面的二维点阵错配度, 如表 3 所列。由表 3 可看出, Mg 和  $\text{Al}_4\text{C}_3$  在低指数晶面  $(0001)$  上的二维点阵错配度为  $3.79\%$ , 且  $(10\bar{1}0)_{\text{Mg}} // (10\bar{1}0)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  具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  $6\%$ , 从而在理论上进一步证明了  $\text{Al}_4\text{C}_3$  颗粒为  $\alpha$ -Mg 相有效的异质晶核。

### 2.3.2 差热分析

图 6 所示为 AZ91D 基体合金和加入  $1.0\%$   $\text{Al}_4\text{C}_3$  后合金从  $993\ ^\circ\text{C}$  起至室温的差热分析(DTA)降温曲线。由图 6 可看出, II 为初生  $\alpha$ -Mg 相凝固曲线的局部

表 3 Mg 与  $\text{Al}_4\text{C}_3$  点阵错配度

Table 3 Calculation values of planar mismatch  $\delta$  phase between Mg and  $\text{Al}_4\text{C}_3$

| Matching interface                                                 | $[hkl]_{\text{Mg}}$  | $[hkl]_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ | $\theta/^\circ$ | $\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n}/\%$ |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|
| $(0001)_{\text{Mg}} // (0001)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$             | $[\bar{2}110]$       | $[\bar{2}110]$                  | 0               | 3.79                            |
|                                                                    | $[\bar{1}100]$       | $[\bar{1}100]$                  | 0               |                                 |
|                                                                    | $[\bar{1}2\bar{1}0]$ | $[\bar{1}2\bar{1}0]$            | 0               |                                 |
| $(10\bar{1}0)_{\text{Mg}} // (0001)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$       | $[001]$              | $[\bar{1}010]$                  | 0               | 20.03                           |
|                                                                    | $[011]$              | $[\bar{2}110]$                  | 1.630           |                                 |
|                                                                    | $[010]$              | $[\bar{1}2\bar{1}0]$            | 0               |                                 |
| $(10\bar{1}0)_{\text{Mg}} // (10\bar{1}0)_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ | $[001]$              | $[010]$                         | 0               | 3.35                            |
|                                                                    | $[011]$              | $[011]$                         | 2.094           |                                 |
|                                                                    | $[010]$              | $[010]$                         | 0               |                                 |

放大图, 其特征值如表 4 所列。 $\text{Al}_4\text{C}_3$  的加入对合金凝固曲线影响主要表现在以下几个方面: 1)  $\alpha$ -Mg 开始析出温度  $T_L$ 、最大形核率温度  $T_U$  以及生长终止温度  $T_S$  都有所提高。 $T_L$  的提高表明  $\text{Al}_4\text{C}_3$  作为异质晶核, 使合金更早地进入  $L \rightarrow L + \alpha\text{-Mg}$  的转变; 2)  $\Delta T$  为合金的过冷度 ( $\Delta T = T_L - T_U$ ), 由表可知,  $\Delta T$  变小, 表明加入  $\text{Al}_4\text{C}_3$  后, 合金的过冷度降低。这一结果与 Kurfman 理论结果相符<sup>[15]</sup>, 该理论认为: 合金熔体形成粗晶时在冷却曲线上会呈现过冷, 而形成细晶时不出现过冷。借助晶粒细化剂, 熔体中的形核速度和形核数量将会增加, 因此, 熔体不需要过冷或在很小的过冷条件下获得细晶组织; 3)  $t$  为  $\alpha$ -Mg 析出所耗时间,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  加入延长了初生  $\alpha$ -Mg 的析出时间, 表明  $\text{Al}_4\text{C}_3$  能有效阻碍初生  $\alpha$ -Mg 的生长。

综上所述,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  细化合金晶粒的机理可归结为:

1) 高熔点弥散分布的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  颗粒在合金凝固时可作为初生  $\alpha$ -Mg 良好的异质晶核; 2)  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的存在使得初生  $\alpha$ -Mg 在较高温度下形核; 3) 结晶过程中富集在固/液界面前沿的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  可阻碍初生  $\alpha$ -Mg 枝晶的长大。

### 2.4 力学性能

T6 条件下  $\text{Al}_4\text{C}_3$  含量对 AZ91D 合金拉伸性能及布氏硬度的影响如表 2 所列。由表 2 可知, 随着  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的加入, 合金的抗拉强度和布氏硬度明显增大; 当  $\text{Al}_4\text{C}_3$  加入量为  $0.6\%$  时, 其抗拉强度和布氏硬度分别增加了  $27.7\%$  和  $41.4\%$ 。此后再继续添加  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , 合金的抗拉强度和布氏硬度变化不大。此外,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的加入对合金伸长率绝对值的增加有限。

力学性能的改善可归结为如下原因: 1) 晶粒细化: 根据 Hall-Petch 公式和改进的 Taylor 理论可知,

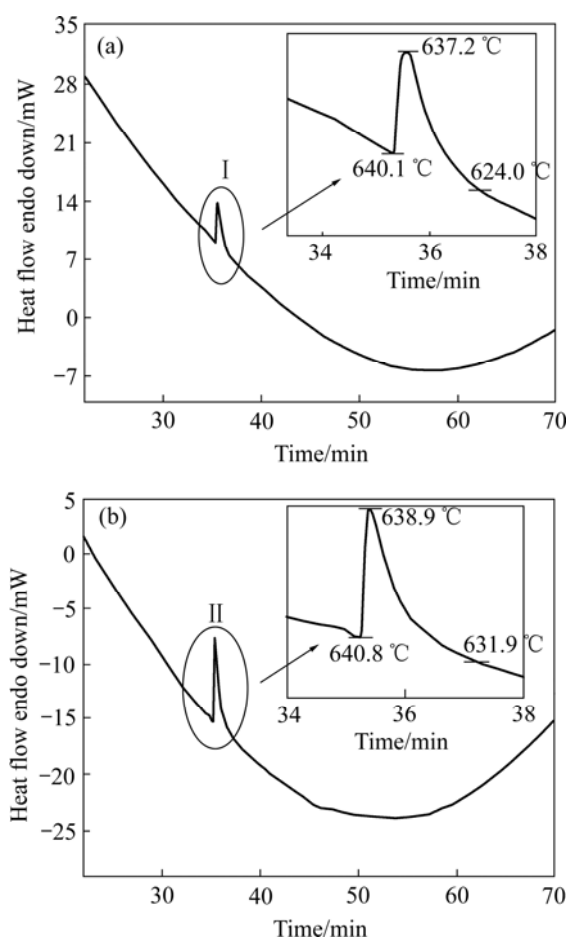


图 6 AZ91D 合金中加入 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 前后的差热分析曲线

Fig.6 DTA curves of AZ91D alloys without Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (a) and with 1.0% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (b)

表 4 DTA 曲线分析结果

Table 4 Analysis results of DTA curves

| Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub><br>content/% | $\theta_L/^\circ\text{C}$ | $\theta_U/^\circ\text{C}$ | $\theta_S/^\circ\text{C}$ | $\Delta\theta/^\circ\text{C}$ | $t/\text{min}$ |
|---------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------|
| 0                                           | 640.1                     | 637.2                     | 624.0                     | 2.9                           | 1.6            |
| 1.0                                         | 640.8                     | 638.9                     | 631.9                     | 1.9                           | 1.9            |

具有较少滑移系六方结构金属的晶界对晶粒的滑移变形具有强烈的阻碍作用, 因此, 晶粒细化可显著提高 AZ91D 镁合金的强度性能; 2) 时效强化: Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 加入除细化铸态合金中初生  $\alpha$ -Mg 相外, 还极大地改善了  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的形貌及分布, 这有利于提高热处理效率和增强第二相的时效强化作用。

### 3 结论

1) 粉末原位合成法制备的 Mg-50%Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 中间合金对 AZ91D 镁合金晶粒具有显著的细化效果。同时,

$\beta$  相由大块骨骼状完全离异的共晶演变成  $\beta$  相内部存在共晶  $\alpha$ -Mg 相的蜂窝状部分离异共晶, 且  $\beta$  相尺寸变小、分布趋于弥散。组织细化有利于合金力学性能的提高。

2) 凝固过程中初生  $\alpha$ -Mg 以细小弥散的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 颗粒为异质晶核, 并在较高的温度下形核。此外, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 可阻碍晶粒的长大, 最终导致合金组织的明显细化。

### REFERENCES

- [1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties—applications—potential[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A302: 37–45.
- [2] MAGERS D M. A global review of magnesium parts in automobiles[J]. Light Metal Age, 1997, 8(8): 72–75.
- [3] EDWARD J, VINARCI K. Light metal advances in the automotive industry[J]. Light Metal Age, 2001, 59(4): 22–27.
- [4] POLMEAR I J. Magnesium alloys and applications[J]. Mater Sci Tech, 1994, 10(1): 1–16.
- [5] LIU S F, LIU L Y, KANG L G. Refinement role of electromagnetic stirring and strontium in AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 450(1/2): 546–550.
- [6] TAMURA Y. Grain refining mechanism and casting structure of Mg-Zr alloy[J]. Journal of Light Metals, 1998, 48(8): 185–189.
- [7] LEE Y C, DAHLE A K, STJOHN D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. Metall Mater Trans, 2000, 31A(11): 2895–2906.
- [8] BAMBERGER M. Structural refinement of cast magnesium alloys[J]. Mater Sci Tech, 2001, 17(1): 15–24.
- [9] KUBOTA K, MABUCHI M, HIGASHI K. Review-processing and mechanical properties of fine-grained magnesium alloys[J]. Journal of Material Science, 1999, 34(10): 2255–2262.
- [10] YANO E, TAMURA Y, MOTEGI T. Effect of carbon powder on grain refinement of an AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Light Metal, 2001, 51(11): 599–603.
- [11] LIU Y H, LIU X F, BIAN X F. Grain refinement of Mg-Al alloys with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-SiC/Al master alloy[J]. Materials Letters, 2004, 58(8): 1282–1287.
- [12] TAMURA Y, KONO N, MOTEGI T. Grain refinement of cast Mg-Al alloys[J]. Journal of Light Metals, 1998, 48(8): 395–399.
- [13] LU L, DAHLE A K, STJOHN D H. Grain refinement efficiency and mechanism of aluminium carbide in Mg-Al alloys[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(5): 517–522.
- [14] BRAMFFIT BRUCE L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. Metallurgical Transaction A, 1970, 1(7): 1987–1995.
- [15] KURFMAN V B. Light alloy grain size control and super cooling measurements[J]. AFS Transactions, 1961, 69(1): 234–239.

(编辑 李艳红)