

双辊铸轧 AZ31 镁合金板坯的物相分析

唐 宁¹, 汪明朴¹, 娄花芬^{1,2}, 李 周¹, 郭明星¹, 雷 前¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中铝洛阳铜业有限公司, 洛阳 471039)

摘 要: 采用双辊铸轧技术制备 AZ31 镁合金板坯, 利用 X 射线衍射、金相显微镜、扫描电子显微镜以及能谱分析等技术对该板坯的物相进行分析。结果表明: 双辊铸轧 AZ31 镁合金板坯中的物相主要有 α -Mg 枝晶、枝晶间富溶质 α -Mg 和不规则的块状 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相组成的离异共晶以及弥散分布于晶内的星形细小 Al_8Mn_5 相; 在双辊铸轧过程中, 随着 Mg 液温度的降低, 过饱和的 Mn 以 Al_8Mn_5 相的形式从 Mg 液中析出, 而后细小的 Al_8Mn_5 相随着 α -Mg 初晶的长大进入枝晶胞内部; α -Mg 初晶长大的同时, Al、Zn 等元素在枝晶间未凝固的液相中富集, 最终在枝晶间形成依附于初晶的富溶质 α -Mg 和不规则的块状 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相组成的离异共晶。

关键词: AZ31 镁合金; 双辊铸轧; 物相

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Phases analysis of twin-roll casting AZ31 Mg alloy plate blank

TANG Ning¹, WANG Ming-pu¹, LOU Hua-fen^{1,2}, LI Zhou¹, GUO Ming-xing¹, LEI Qian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. CHINALCO Luoyang Copper Co. Ltd., Luoyang 471039, China)

Abstract: AZ31 Mg alloy plate was fabricated successfully by twin-roll casting technology, and the phases in the plate were analyzed by X-ray diffraction, metallographic microscope, scanning electron micrograph and an energy dispersion X-ray spectroscopy. The results show that the phases of twin-roll casting AZ31 Mg alloy are composed of α -Mg dendritic, divorced eutectic with α -Mg and irregular massive $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$, and fine star-shaped Al_8Mn_5 . During the twin-roll casting process, the supersaturated Mn precipitates from the melt in the form of Al_8Mn_5 phases, and then the little Al_8Mn_5 phases enter into the dendritic with the α -Mg primary crystals growing up with temperature decreasing. At the same time, Al and Zn enrich in the remaining melt between dendritics, which leading to the formation of the divorced eutectic composed of enriched α -Mg leeching on the primary crystal and irregular massive $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ phases in the interdendritic.

Key words: AZ31 Mg alloy; twin-roll casting; phase

镁合金具有比强度和比刚度高、阻尼减震性好、电磁屏蔽效果好、机加工性能优良、零件尺寸稳定、易于回收等一系列优异性能, 其在汽车、电子和航空航天等领域的应用日趋广泛^[1-3]。由于镁为密排六方(HCP)结构, 滑移系少, 其相对较差的室温加工性能^[4]

拉长了传统的板带材的生产流程, 由此带来的高昂的制造成本制约了变形镁合金的推广应用。双辊铸轧(Twin-roll casting, TRC)是一种新型的短流程板带坯生产技术, 液态金属输入旋转方向相向的两个铸辊之间, 经历凝固和一定程度的变形之后, 直接加工成板带

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BAE04B02)

收稿日期: 2008-07-18; **修订日期:** 2008-10-30

通讯作者: 李 周, 教授, 博士; 电话: 0731-8830264; E-mail: lizhou6931@gmail.com

坯^[5-6]。采用 TRC 技术生产的镁合金板带坯^[7-12]，克服了传统工艺生产流程长的缺点，具有广阔的商业应用前景。

金属材料的使用性能与其相的结构、形态、分布密切相关，为进一步优化 TRC 工艺和指导板坯的后续加工以及热处理，本文作者对 TRC 技术制备的 AZ31 镁合金板坯的物相进行了研究。

1 实验

实验采用工业纯镁、纯铝、纯锌在电阻坩锅内熔炼，熔炼温度为 720~750 °C，熔炼时通入高纯 N₂ 和 SF₆ 气体保护以防止氧化；熔体经静置处理后在气体保护下输送到双辊铸轧机进行连续铸轧成型。TRC 板坯规格为 6 mm×620 mm。AZ31 镁合金成分如表 1 所列。

表 1 AZ31 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of AZ31 Mg alloy (mass fraction, %)

Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Mg
2.8	0.88	0.2	0.0031	0.001	0.001	Bal.

利用 D/max 2500 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析该镁合金板坯的相组成及其晶格常数，实验采用 Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 250 mA，扫描速度 8 (°)/min。对所得的 XRD 谱，使用 MDI Jade 5.0 软件进行分析。板坯试样经锯切、镶嵌、研磨和抛光后，用 5 mL 硝酸+95 mL 无水乙醇侵蚀剂显示其组织。使用 Leica DM ILM HC 金相显微镜观察侵蚀后试样的显微组织，并采用扫描电镜(Scanning Electron Micrograph, SEM)及其配备的 X 射线能谱仪(energy dispersion X-ray spectroscopy, EDX)对该试样的元素分布和物相进行观察和分析。

2 结果与讨论

2.1 AZ31 镁合金的 XRD 分析

图 1 所示为 TRC AZ31 镁合金的 XRD 谱。MDI Jade 5.0 软件的分析结果表明，合金的主要相组成为六方结构的 α -Mg，各衍射峰所对应的晶面指数如图 1 所示。除此之外的第二相含量很少，以至于不能从

XRD 谱中反映出来。

将 TRC AZ31 镁合金的衍射谱与纯 Mg 的 PDF 卡片(65-3365)对照，发现衍射峰向高角方向略有偏移。根据晶体衍射的布拉格定律，这是由于原子半径较小的 Al、Zn 等合金元素固溶到纯 Mg(PDF 卡片： $a=0.320\ 89\ \text{nm}$ ， $c=0.521\ 01\ \text{nm}$)中，使其晶格常数减小(实验合金： $a=0.319\ 97\ \text{nm}$ ， $c=0.519\ 60\ \text{nm}$)，从而其衍射峰相对于纯 Mg 向高角方向偏移。

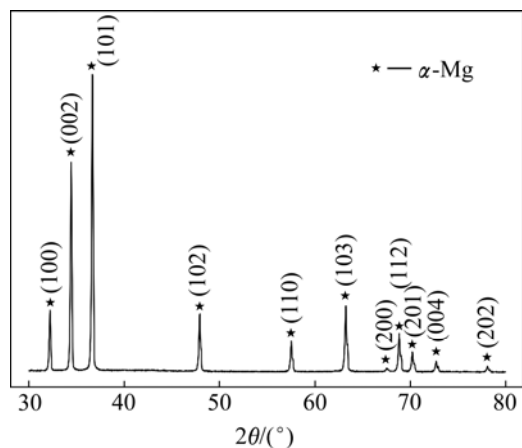


图 1 TRC AZ31 镁合金的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of TRC AZ31 Mg alloy

2.2 AZ31 镁合金的微观组织分析

图 2 所示为 TRC AZ31 镁合金板坯轧面和侧面的微观组织，照片的水平方向与轧制延伸方向一致。

由图 2 可以看出，该组织主要由白色的 α -Mg 初晶和枝晶间灰、黑色相组成，但是板坯的轧面与侧面具有截然不同的形貌。轧面组织呈典型树枝晶形貌，晶粒粗大($>100\ \mu\text{m}$)，且呈现轻微的变形。侧面具有明显的剪切变形特征，基体与第二相沿轧制方向变形呈流线状，凝固形成的树枝晶在经历了变形破碎之后，不再具备枝晶形貌。

2.3 合金的 SEM 观察与 EDX 分析

图 3 所示为该合金的 SEM 像以及 4 种主要元素的面分析结果。由图 3 可以看出，在 α -Mg 基体上，分布着一些形状不规则的白色衬度第二相。面分析的结果表明：Al、Zn 在这些第二相的位置及其周围区域富集，而 Mg 在这些位置的含量比基体低，说明这是一种富含 Al、Zn 的相。

图 4 所示为该合金板坯的 SEM 像及其元素的线分析。由图 4 可以看出，在灰暗的 α -Mg 枝晶胞(在光学显微镜下呈白色)和白色富 Al、Zn 的第二相(对应光学显微镜下呈黑色的相)之间，还存在灰白色区域(对

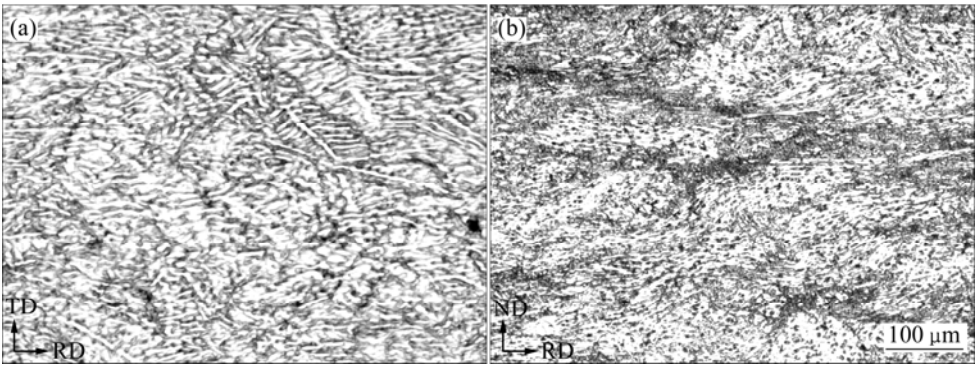


图 2 双辊铸轧 AZ31 镁合金板坯的微观组织

Fig.2 Microstructures of TRC AZ31 Mg alloy plate blank: (a) Rolling plane; (b) Longitudinal section

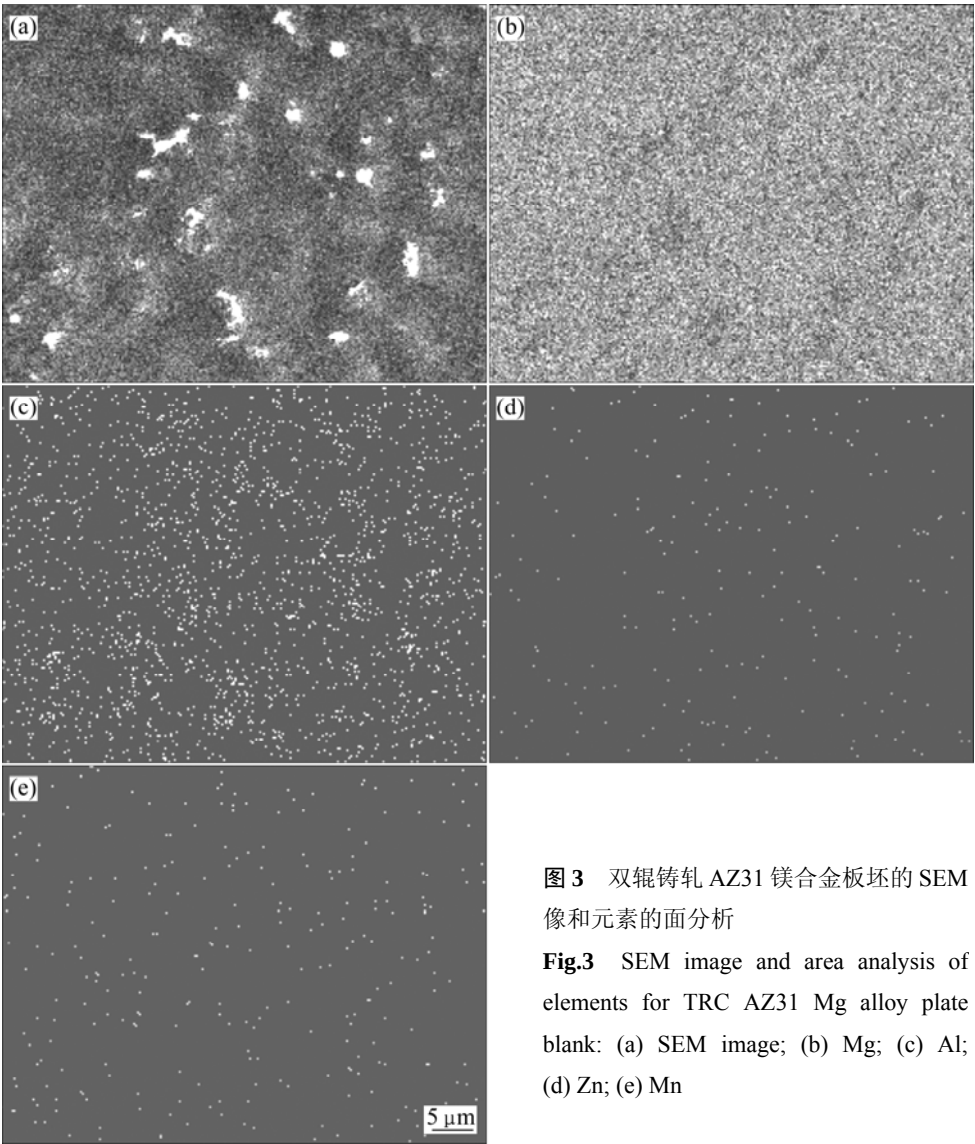


图 3 双辊铸轧 AZ31 镁合金板坯的 SEM 像和元素的面分析

Fig.3 SEM image and area analysis of elements for TRC AZ31 Mg alloy plate blank: (a) SEM image; (b) Mg; (c) Al; (d) Zn; (e) Mn

应光学显微镜下灰黑色区域)。图 4 中黑色直线为贯穿该区域线分析的扫描路径, 白色曲线为对应各元素沿黑线的含量变化趋势。各元素所对应的含量曲线明显

地验证了 Al、Zn 在枝晶间的富集, 而 Mn 成分的变化规律却不同于 Al、Zn, 这是由于枝晶胞内局部存在的细小 Al-Mn 相造成 Mn 元素含量曲线的波动。

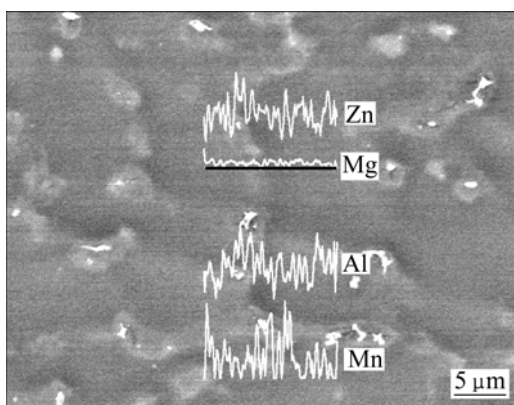


图 4 双辊铸轧 AZ31 镁合金板坯元素的线分析

Fig.4 Line analysis of elements for TRC AZ31 Mg alloy plate blank

在 SEM 下仔细观察该 TRC 板坯的组织发现, 合金中除了在枝晶胞之间存在大量较粗大(2~3 μm)、形状不规则的富 Al、Zn 相之外, 还存在少量呈星形的细小(约 1 μm)第二相, 如图 3 所示。对该区域进一步放大观察(图 5(a)), 并对图中的第二相逐点进行能谱分析。结果表明, 形状不规则的粗大第二相均由 Mg、Al、Zn 3 种元素组成, 其成分比例相近; 星形的细小第二相则含有较多的 Al、Mn 元素和极少的 Zn 元素。图 5(b)、(c)所示分别为图 5(a)中 1、2 两处的能谱分析结果。

一般认为, AZ 系列镁合金中主要含有的第二相为 $Mg_{17}Al_{12}$ 相^[1, 12-15], 但也有文献报道其中存在其扩展相 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 。金头男等^[16]利用 TEM-EDX 技术, 从电子衍射和能谱分析两方面对浸渍挤压 (SiC+B₄C)/Mg(AZ91) 复合材料中的块状化合物进行了系统的研究, 最终鉴定该相为 $Mg_{17}Al_{12}$ 的扩展相 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 。屠怡范等^[17]也报道了铸造 AZ31 镁合金中的 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 相。这种相是 Zn 取代了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中部分的 Al 而形成的, 它与 $Mg_{17}Al_{12}$ 相具有相同的晶体结构(体心立方结构, 点阵参数 $a=1.054$ nm)。表 2 所列为本研究结果与文献报道的对比, 虽然本研究中的第二相 Al+Zn 含量偏低, 但是考虑到与文献 [16-17] 的检测手段或第二相大小的不同, 本文作者认为这种差异是由 SEM-EDX 相对 TEM-EDX 较低的分辨率所造成的。SEM-EDX 在检测较小第二相的同时, 会收集到来自其周围 α -Mg 基体的信号, 使得检测结果 Al+Zn 含量相对偏低。

同理, 若排除第二相过于细小而造成的 α -Mg 基体对能谱分析的干扰, 图 5(a)中区域 2 处的摩尔比为 $x(Al):x(Mn)=8:4.81$, 该成分与 Al_8Mn_5 相符。为提高合

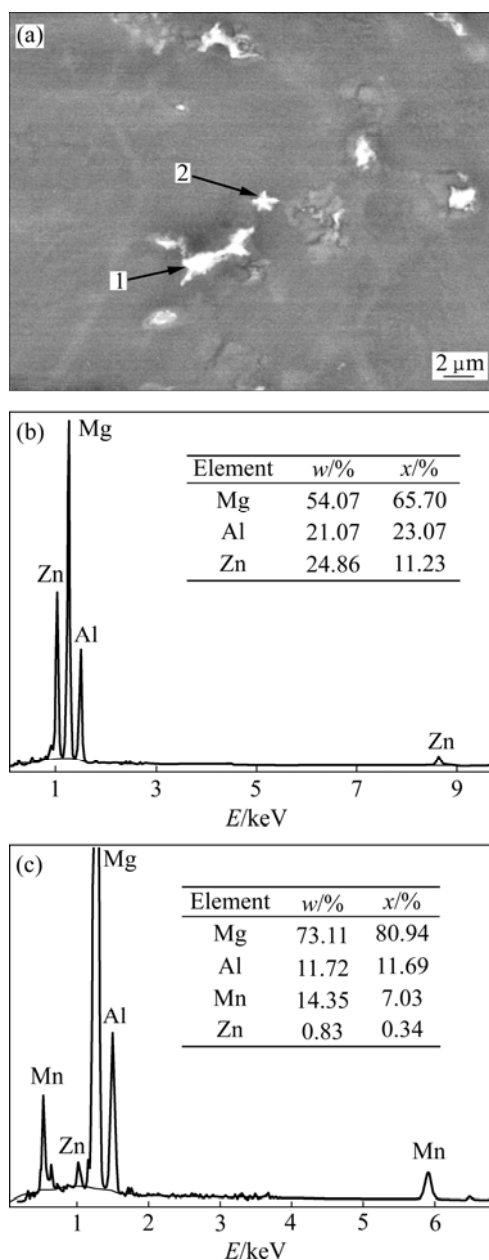


图 5 双辊铸轧 AZ31 镁合金板坯第二相的能谱分析

Fig.5 EDX results of second phases in TRC AZ31 magnesium alloy plate blank: (a) SEM image; (b) EDX result of phase 1; (c) EDX result of phase 2

金的耐蚀性能, Mn 被广泛地添加到 AZ 系列合金中, Mn 除一部分与严重损害镁合金耐蚀性能的杂质 Fe 形成高熔点化合物而从熔体中沉淀出来^[1, 18], 一部分溶入 α -Mg 形成固溶体之外, 富余的 Mn 多以 Al_8Mn_5 相的形式存在^[15, 19-21]。

由上述可知, TRC AZ31 镁合金板坯中主要存在的第二相为大量分布在枝晶间的不规则块状 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 相, 以及少量弥散分布于枝晶胞内部的细小星形 Al_8Mn_5 相。

表 2 文献报道的 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相与本文研究结果的对比

Table 2 Comparison of $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ phase in literatures and in this paper

Alloy	Size of second phase/ μm	Test method	$x(\text{Mg}):x(\text{Al}+\text{Zn})$
AZ91	1~3	TEM-EDX	17:11.62 ^[16]
AZ31	>20	SEM-EDX	17:14.74, 17:14.18 ^[17]
AZ31	2~3	SEM-EDX	17:8.88

2.4 TRC 过程中物相的形成

AZ31 镁合金是 AZ 系列镁合金中合金元素含量较少的一种,在平衡凝固的条件下所含的第二相较少。但在 TRC 过程中,凝固过程是非平衡的, α -Mg 枝晶在生长的同时向邻近液相排出溶质,最终造成了 Al、Zn 等溶质元素在枝晶间未凝固的液相中富集。参考 Mg-Al 二元合金的平衡相图^[1],Mg-Al 合金在 437 ℃ 将发生由液相转变为 α -Mg 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的共晶反应。可以认为在 TRC 过程中,随着温度的降低和 Al、Zn 在枝晶间的液相中富集到达一定程度后也将发生共晶反应,在枝晶间形成离异共晶,即依附于 α -Mg 初晶的富溶质 α -Mg 和不规则的块状 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相。

而 Al_8Mn_5 相的情况则不一样。Mn 在 Mg 合金中的固溶度较低,在 α -Mg 结晶之前,Mn 在液相中达到过饱和,开始形成 Al_8Mn_5 相。当 α -Mg 开始结晶时,除一部分较粗大的 Al_8Mn_5 颗粒沉淀到熔体底部以外,熔体中细小的 Al_8Mn_5 颗粒则随着 α -Mg 初晶的长大而进入枝晶胞内部^[18-19]。

3 结论

1) 双辊铸轧 AZ31 镁合金板坯中的物相主要有 α -Mg 枝晶、枝晶间富溶质 α -Mg 和不规则的块状 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相组成的离异共晶以及弥散分布于晶内的星形细小 Al_8Mn_5 相。

2) 在 TRC 过程中,随着 Mg 液温度的降低,过饱和的 Mn 开始以 Al_8Mn_5 相的形式从 Mg 液中析出,当温度降到 α -Mg 开始结晶的温度之后,细小的 Al_8Mn_5 相随着 α -Mg 初晶的长大进入枝晶胞内部; α -Mg 初晶长大的同时,向邻近液相中排出溶质,造成 Al、Zn 等元素在枝晶间未凝固的液相中富集,温度降至共晶温度时,剩余的液相发生共晶反应,在枝晶间形成依附于初晶的富溶质 α -Mg 和不规则的块状 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相组成的离异共晶。

REFERENCES

[1] 黎文献. 镁及镁合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 1-10.
LI Wen-xian. Magnesium and magnesium alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 1-10.

[2] 訾炳涛, 王 辉. 镁合金及其在工业中的应用[J]. 稀有金属, 2004, 28(1): 229-232.
ZI Bing-tao, WANG Hui. Magnesium alloys and its application in industry[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(1): 229-232.

[3] 张同俊, 李星国. 镁合金的应用和中国的镁工业[J]. 材料导报, 2002, 16(7): 11-13.
ZHANG Tong-jun, LI Xing-guo. Applications of magnesium alloys and progress of metallic magnesium industry in China[J]. Materials Review, 2002, 16(7): 11-13.

[4] 余 琨, 黎文献, 王日初, 马正青. 变形镁合金研究、进展及应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277-287.
YU Kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu, MA Zheng-qing. Research, development and application of wrought magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 277-287.

[5] 娄花芬, 李 周, 李宏磊, 马可定, 李向宇, 汪明朴. 变形镁合金连续铸轧技术研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(4): 58-60.
LOU Hua-fen, LI Zhou, LI Hong-lei, MA Ke-ding, LI Xiang-yu, WANG Ming-pu. Deformation magnesium continue roll cast[J]. Materials Review, 2005, 19(4): 58-60.

[6] 丁道培, 蒋 斌, 杨春楣, 方 亮. 薄带连铸技术的发展现状与思考[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 192-196.
DING Pei-dao, JIANG Bin, YANG Chun-mei, FANG Liang. Development and thought of thin-strip continuous casting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 192-196.

[7] WATARI H, HAGA T, KOGA N, DAVEY K. Feasibility study of twin roll casting process for magnesium alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 300: 192-193.

[8] PARK S S, BAE G T, KANG D H, JUNG I H, SHIN K S, KIM N J. Microstructure and tensile properties of twin-roll cast Mg-Zn-Mn-Al alloys[J]. Scripta Materialia, 2007, 57: 793-796.

[9] PARK S S, OH Y S, KANG D H, KIM N J. Microstructural evolution in twin-roll strip cast Mg-Zn-Mn-Al alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 449/451: 352-355.

- [10] SONG S X, HORTON J A, KIM N J, NIEH T G. Deformation behavior of a twin-roll-cast Mg-6Zn-0.5Mn-0.3Cu-0.02Zr alloy at intermediate temperatures[J]. *Scripta Materialia*, 2007(56): 393–395.
- [11] MINO T, ASAKAWA M, LEE D, FUJIWARA T, MATSUZAKI K, KOBAYASHI M. Twin-roll strip casting of AZ61 magnesium alloy and improvement of formability by structure-control rolling[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 177: 534–538.
- [12] JU D Y, HU X D. Effect of casting parameters and deformation on the microstructure evolution of twin-roll casting magnesium alloy AZ31[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(s1): s874–s877.
- [13] 肖晓玲, 罗承萍, 聂建峰, MUDDLE B C. AZ91 Mg-Al 合金中 β -(Mg₁₇Al₁₂)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, MUDDLE B C. Morphology and crystallography of β -(Mg₁₇Al₁₂) precipitate in an AZ91 magnesium-aluminum alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(1): 1–7.
- [14] WANG Y, LIU G, FAN Z. Microstructural evolution of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy during heat treatment[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 689–699.
- [15] 徐锦锋, 翟秋亚. 快速凝固 AZ91D 镁合金的相结构及位错[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(8): 835–838.
XU Jin-feng, ZHAI Qiu-ya. Phase structure and dislocations in rapidly solidified AZ91D magnesium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(8): 835–838.
- [16] 金头男, 聂祚仁, 李斗星. 浸渍挤压(SiC_w+B₄C_p)/Mg(AZ91)复合材料的微观组织[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 110–114.
JIN Tou-nan, NIE Zuo-ren, LI Dou-xing. Microstructure of (SiC_w+B₄C_p)/AZ91 magnesium alloy composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(1): 110–114.
- [17] 屠怡范, 陈晶益, 张波萍, 李鹏喜, SUZUKI H G. AZ31 铸造镁合金的物相和显微组织[J]. *铸造*, 2006, 55(5): 509–512.
TU Yi-Fan, CHEN Jing-Yi, ZHANG Bo-Ping, LI Peng-Xi, SUZUKI H G. Phases and microstructure of as-cast AZ31 magnesium alloy[J]. *Foundry*, 2006, 55(5): 509–512.
- [18] YE Hai-zhi, LIU Xing-yang. In situ formation behaviors of Al₃Mn₅ particles in Mg-Al alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419: 54–60.
- [19] SIN S L, TREMBLAY D D R. Characterization of Al-Mn particles in AZ91D investment castings[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58: 989–996.
- [20] LASER T, NURNBERG M R, JANZ A, HARTIG C, LETZIG D, SCHMID-FETZER R, BORMANN R. The influence of manganese on the microstructure and mechanical properties of AZ31 gravity die cast alloys[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 3033–3041.
- [21] WANG R M, ELIEZER A, GUTMAN E. Microstructures and dislocations in the stressed AZ91D magnesium alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 344: 279–287.

(编辑 李向群)