

文章编号: 1004-0609(2006)08-1361-07

P 变质对 Si 合金化 AZ91 镁合金显微组织和力学性能的影响^①

张金山¹, 高义斌², 裴利霞¹, 杜宏伟¹, 许春香¹, 韩富银¹

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 山西电力科学研究院, 太原 030001)

摘 要: 采用 X 射线衍射、高分辨透射电镜等现代分析测试手段研究了 Al-P 中间合金变质处理对 AZ91+0.7% Si 合金的显微组织和力学性能的影响。研究表明: AZ91+0.7% Si 合金中加入一定量的 Al-P 中间合金变质处理后, Mg_2Si 的形貌发生了显著变化, 由汉字状变为细小的颗粒状, 其颗粒的平均尺寸为 6~10 μm , 且基体组织的平均晶粒尺寸由原来的 100 μm 减小到 45 μm 左右, $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相出现不同程度的断网, 从而使 AZ91+0.7% Si 合金的力学性能得到显著提高。说明 Al-P 中间合金对 Si 合金化的 AZ91 镁合金具有很好的变质强化功效, 是一种 Mg_2Si 化合物的强化粒化剂。

关键词: 合金化 AZ91; Mg_2Si ; 显微组织; Al-P 中间合金; 变质处理; 力学性能

中图分类号: TG 146.22

文献标识码: A

Effect of P modifying on microstructures and mechanical properties of Si alloying AZ91 magnesium alloys

ZHANG Jinshan¹, GAO Yibin², PEI Lixia¹, DU Hongwei¹,
XU Chunxiang¹, HAN Fuyin¹

(1. College of Materials Science and Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Electric Power Research Institute, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The microstructures and mechanical properties of AZ91 containing 0.7% Si alloys modified by Al-P master alloy were observed using XRD and TEM. The results show that addition of certain amount Al-P master alloy into AZ91 containing 0.7% Si alloys leads to morphology change of Mg_2Si phase from Chinese script to fine particle with the average particle size between 6 and 10 μm . The average grain size of the matrix reduces from 100 μm to 45 μm . The morphology of $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ phase varies from continuous nets to discontinuous nets. Consequently, the mechanical properties of AZ91 containing 0.7% Si alloys are improved dramatically. It indicates that the Al-P master alloy has excellent modifying and strengthening effects on AZ91 containing 0.7% Si alloys and is a effective grainning additive.

Key words: alloying AZ91; Mg_2Si ; microstructure; Al-P master alloy; modification; mechanical properties

随着交通工具向节能、轻量化方向发展, 镁合金作为一种轻质结构材料在汽车及航空航天工业中获得越来越多的应用。AZ91 镁合金具有优良的铸造性能和良好的常温力学性能, 而成为使用最广泛

的一类镁合金。但是 AZ91 镁合金较差的耐高温性能限制了其使用范围。研究表明: AZ91 镁合金的抗拉强度随着温度上升而下降, 150 $^{\circ}C$ 时的抗拉强度比 25 $^{\circ}C$ 时的下降约 30%^[1]。为提高其高温

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571073); 山西省自然科学基金资助项目(20051052)

收稿日期: 2005-11-28; 修订日期: 2006-05-23

通讯作者: 张金山, 教授; 电话: 0351-6018154; 传真: 0351-6018398; E-mail: Jinshansx@tom.com

性能, 国内外研究人员在 AZ91 镁合金中添加成本较高的稀有金属如 MM、Ag、Y、Nd 和少量廉价合金元素(如 Sb、Sn、Bi、Pb、Si^[2, 3] 等) 来提高耐热性。在 AZ91 基础上添加 Si 元素的成本较低, 但在结晶组织中会出现汉字状 Mg₂Si, 恶化了其力学性能, 增加了其脆性^[4, 5]。因此, 在向 AZ91 镁合金中添加 Si 的同时, 需要加入微量 Ca、P、Sb、Sr 或 Bi 来改善 Mg₂Si 相的形态, 提高合金的韧性^[6~10]。本文作者从 AZ91+ 0.7%Si 合金入手, 通过添加自制新型绿色变质剂(Al-3% P 中间合金) 使汉字状 Mg₂Si 形貌发生改变, 从而改善其力学性能。

1 实验

采用 AZ91+ 0.7% Si 和 AZ91+ 0.7% Si+ Al-3% P 两种合金, 合金序号及成分如表 1 所列。配料时考虑了合金元素的收得率, 因此所得合金的实际成分与设计成分基本相符。所用原材料分别为纯镁锭含 99.98% Mg、纯铝锭含 99.97% Al、纯锌锭含 99.98% Zn 及 Mg-9% Mn、Al-20% Si 和 Al-3% P 中间合金。在井式电阻炉中采用 RJ-2 熔剂保护熔炼。熔体经过精炼变质于 760 ℃下保温 15 min 后浇注到金属型铸模中(预热到 200 ℃左右), 试样为 $d\ 20\ \text{mm} \times 120\ \text{mm}$ 的圆柱体。在浇注所得试样距底部 10 mm 处截取金相试样; X 射线衍射分析在 Y-2000 旋转阳极 X 衍射仪上进行; 显微硬度在 Lec: M-400-HL 型显微硬度仪上进行测定; 用高分辨透射电镜进行显微组织结构分析。

表 1 AZ91+ 0.7% Si 和 Al-3% P 变质 AZ91+ 0.7% Si 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of AZ91+ 0.7% Si and AZ91+ 0.7% Si with Al-3% P modification (mass fraction, %)

Alloy No	Al	Zn	Mn	Si	P	Mg
0	9	0.8	0.25	0	0	Bal.
1	9	0.8	0.25	0.7	0	Bal.
2	9	0.8	0.25	0.7	0.03	Bal.

2 结果与分析

2.1 显微组织

图 1 所示为合金 0、1 和 2 的铸态 X 射线衍射谱。由图 1(a) 可知, 合金 0 是由 $\alpha\text{Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

两相所组成。由图 1(b) 和(c) 可看出, 合金 1 和 2 的结晶组织是由 $\alpha\text{Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{Mg}_2\text{Si}$ 三相所组成。

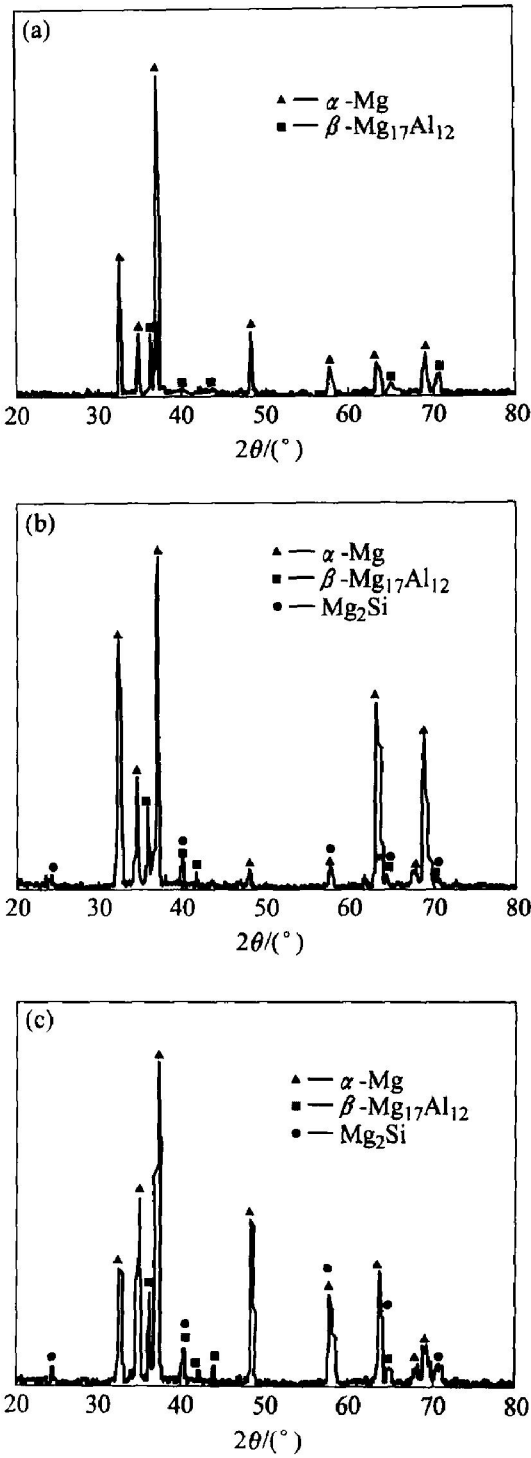


图 1 铸态合金的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of as-cast alloys
(a) —Alloy 0; (b) —Alloy 1; (c) —Alloy 2

图 2 所示为合金 1 和 2 的金相显微组织。由图 2 可看出, 合金 1 的微观组织主要由 αMg 基体和骨骼状的离异共晶析出相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 及大块汉字状相的 Mg_2Si 组成。另外, 还出现 αMnAl 偏析相, 它是铝溶入锰形成的固溶体, 较多分布于晶内(图 2

(a))。图 2(b) 所示为合金 2 的显微组织, Mg_2Si 的形貌发生显著变化, 由汉字状变为细小的颗粒状, 颗粒的平均尺寸约为 $6\text{ }\mu\text{m}$, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相也由原来的连续网状出现不同程度的断网。图 2(c) 和 (d) 所示为合金 1 和 2 铸态试样在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 固溶处理 28 h 的显微组织。由图 2(c) 和 (d) 可看出, 几乎晶界上所有的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相都固溶进基体中, 只剩下汉字状 (图 2(c)) 和颗粒状 (图 2(d)) 的 Mg_2Si 相分布于晶界附近; Mg_2Si 的形貌和尺寸几乎没有变化。说明 Mg_2Si 相具有很高的热稳定性。由图 2(c) 和 (d) 可

见, 基体平均晶粒尺寸由原来的 $100\text{ }\mu\text{m}$ 减小为 $45\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 基体组织也得到了细化。

2.2 Mg_2Si 形貌变质机理

图 3 所示为合金 2 Mg_2Si 颗粒相的 SEM 像。从图 3(a) 可见, Mg_2Si 颗粒内部有一核心 (箭头所指)。由 EDS 分析结果 (图 3(b)) 表明, 其为富含磷、铝的化合物, 同时富集有少量的锰和氧。由于 AIP 化合物熔点高 ($1\text{ }114\text{ }^\circ\text{C}$)、热稳定性好^[11], Al-3%P 中间合金加入合金熔体后, AIP 化合物的变

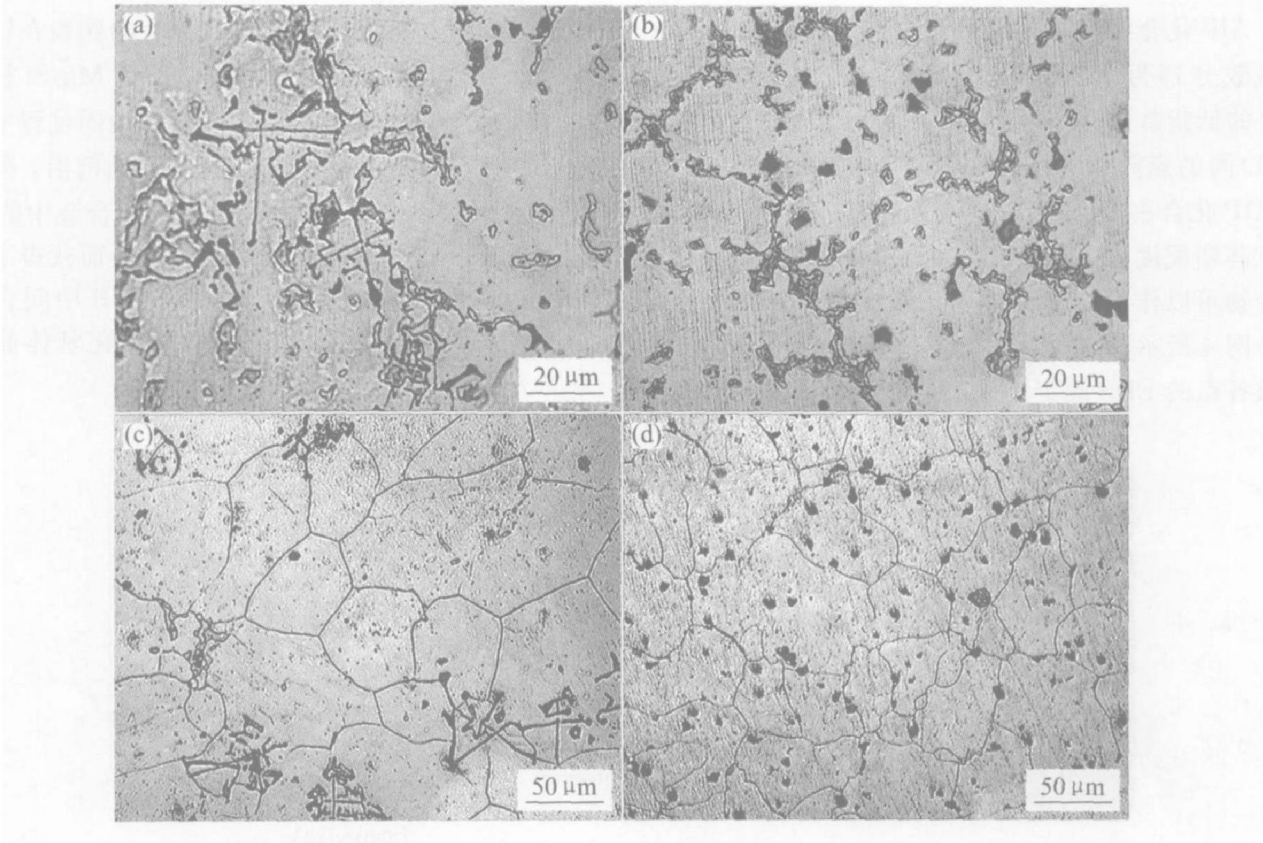


图 2 合金的铸态和固溶态显微组织

Fig. 2 As-cast and solution-treatment microstructures of alloy 1 and 2

(a) —As-cast alloy 1; (b) —As-cast alloy 2;
(c) —Solution-treatment alloy 1; (d) —Solution-treatment alloy 2

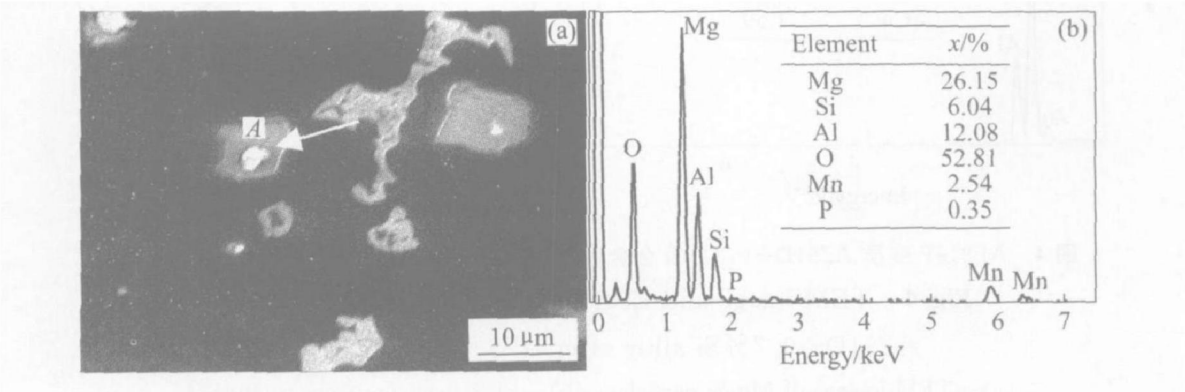


图 3 合金 2 中 Mg_2Si 颗粒的 SEM 像及其核心部位 A 的 EDS 能谱

Fig. 3 SEM image of Mg_2Si particles (a) and EDS spectrum of particle core A (b) in alloy 2

化只是分散成更细小的 AIP 化合物小质点。由此可以断定,该核心为 AIP 化合物。

一般认为^[12],异质形核能力的大小取决于形核基底与结晶相间的界面能。影响界面的主要因素主要包括形核基底与结晶相间的点阵错配度,形核基体的表面形态、化学性质以及形核基底与结晶相间的静电位。Bramfitt^[13]提出,错配度的计算应该使晶核的低指数基面与作为基底物质的低指数晶面重合。根据 Bramfitt 建立的二维点阵错配度模型计算公式,在非均匀形核时,只有错配度 $\delta < 15\%$ 的核心才有效。

AIP 化合物与 Mg_2Si 同属面心立方结构,其点阵常数分别为 0.545 和 0.635 nm,经计算得到 AIP 的低指数面(111)与 Mg_2Si 的低指数面(100)、(111)间的点阵错配度分别为 24.17% 和 14.24%,而 AIP 化合物的(111)面与 Mg_2Si 的(111)面间的点阵错配度为 14.24% ($< 15\%$)。由此说明,AIP 化合物可以作为 Mg_2Si 的异质形核核心。

图 4 所示为合金 2 中 Mg_2Si 颗粒的 TEM 明场像及各点的 EDS 测定结果。由图 4(a) 可见, Mg_2Si

颗粒内部不存在核心。对颗粒 EDS 分析表明(图 4(b)),黑色块状 Mg_2Si 相同时含有 Mg、Si 和 P 元素。刘相法等^[14]研究发现,在 Al-P 中间合金对共晶和过共晶 Al-Si 合金的变质机制中发现 Si 相的变质机理有两种:1) AIP 作为 Si 相的异质形核机理;2) P 以固溶态形式存在 Si 相中,影响 Si 相呈多面体或短杆状的固溶机理。本研究也存在 P 以固溶态形式存在 Mg_2Si 颗粒相中,由于 P 的存在改变了 Mg_2Si 汉字状的晶体生长速度,促进 Mg_2Si 相呈颗粒状,其影响机理地有待进一步研究。

合金中加入 Al-3%P 中间合金变质剂能有效细化合金晶粒,可以理解为 AIP 化合物颗粒在镁液中分散分布形成大量的异质核心,而后 Mg_2Si 初生相以 AIP 化合物为核心长大。这样在凝固过程中大量细小的初生 Mg_2Si 相弥散富集于界面前沿,阻碍了合金液中铝和锌原子的扩散,使基体合金中的 α -Mg 相和 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相长大受到阻碍,从而获得了更为细小的基体组织。由此可见,Al-3%P 中间合金变质剂同时起到了变质 Mg_2Si 相和细化基体晶粒组织的双重作用。

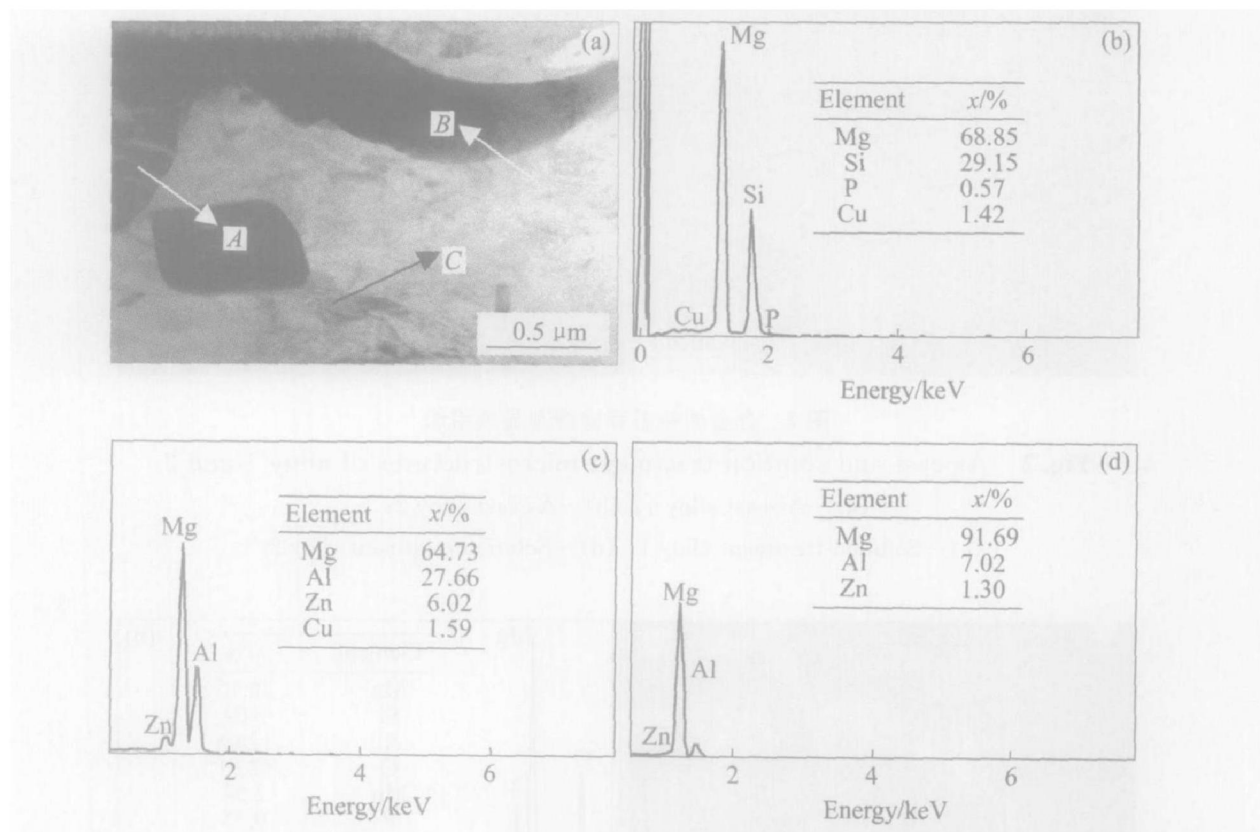


图 4 Al-3%P 变质 AZ91D+0.7%Si 合金后 Mg_2Si 颗粒的 TEM 像及各点的 EDS 能谱

Fig. 4 TEM image and EDS spectra of Mg_2Si particles in AZ91D+0.7%Si alloy after Al-3%P modification

- (a) —TEM images of Mg_2Si particles; (b) —EDS spectrum from position A;
(c) —EDS spectrum from position B; (d) —EDS spectrum from position C

2.3 Al-3%P 中间合金对 AZ91+ 0.7%Si 合金变质前后铸态力学性能的影响

2.3.1 变质前后合金基体的显微硬度和合金的冲击韧性

图 5 所示为不同 AZ91 镁合金显微硬度。由图 5 可看出, AZ91 镁合金基体的显微硬度为 60 HK; AZ91 加 Si 合金化后和 AZ91 加 Si 合金化并用 Al-3%P 中间合金变质后合金基体的显微硬度分别为 60.1 和 61 HK, 三者间基体的显微硬度没有明显的变化。从 Mg-Si 二元相图上可看出, Si 在 Mg 中的最大固溶度仅为 0.003% (摩尔分数), 加入的 Si 基本上全部与 Mg 形成 Mg_2Si 金属间化合物, 没有对基体起到固溶强化的作用。

AZ91 用 Si 合金化和 AZ91 用 Si 合金化后再用 Al-3%P 中间合金变质后对冲击韧性的影响如图 6

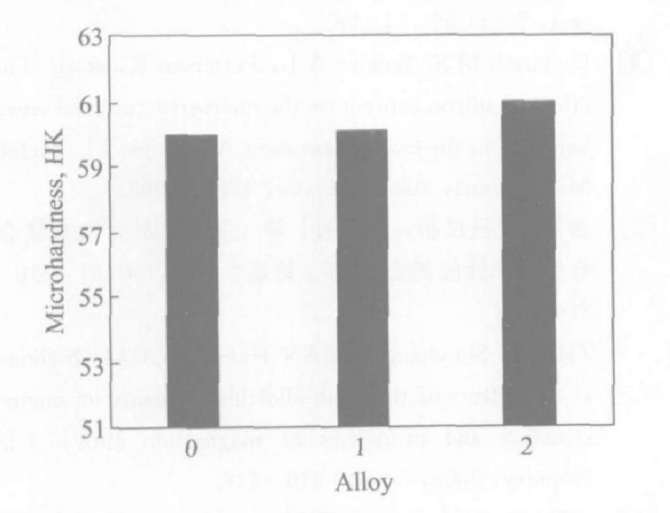


图 5 不同 AZ91 镁合金的显微硬度值
Fig. 5 Microhardness value of different AZ91 alloys

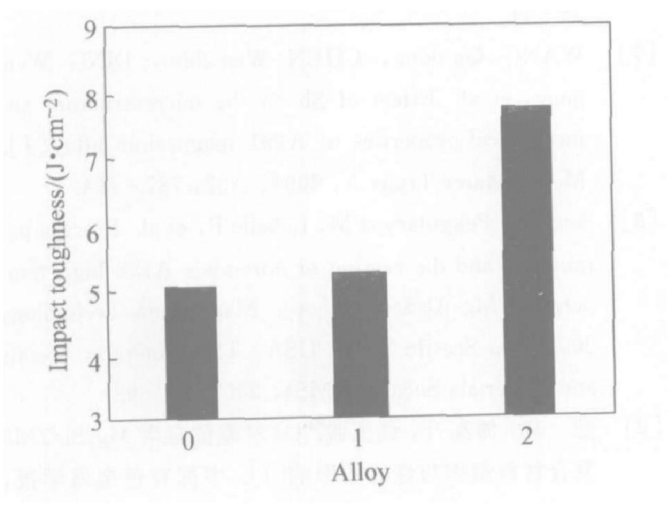


图 6 不同 AZ91 镁合金的冲击韧性
Fig. 6 Impact toughness of different AZ91 alloys

所示。由图 6 可看出, AZ91 镁合金中加入 Si 后, 合金的冲击韧性略微有所提高, 达到 5.24 J/cm², 提高了近 4%。这主要是由于 Si 对 AZ91 镁合金有一定的细化作用, Si 与 Mg 形成的 Mg_2Si 相呈粗大的汉字状, 合金在受到冲击载荷作用时, 这种汉字状相与基体的界面处易产生裂纹, 导致合金的冲击韧性提高不明显。但 AZ91+ 0.7%Si 经 Al-3%P 中间合金变质后, 冲击韧性值达到 7.73 J/cm², 比 AZ91+ 0.7%Si 合金的冲击韧性提高了 47%。 Mg_2Si 的形貌由汉字状变为细小的颗粒状, 消除了汉字状对基体的割裂作用, 同时基体的晶粒也得到了细化。

2.3.2 变质前后合金的拉伸力学性能

表 2 所列为 Al-3%P 中间合金对 AZ91+ 0.7%Si 合金变质后铸态合金的常温力学性能。作为对比也列出了合金 AZ91 的室温力学性能。由表 2 可以看出, 由于 Al-3%P 中间合金的变质作用, 使得 AZ91+ 0.7%Si 合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率明显提高。其抗拉强度、屈服强度和延伸率分别提高了 7.5%、13% 和 50%。合金力学性能提高的主要原因为: 1) 合金中 Mg_2Si 形貌的改变, 加入 Al-3%P 中间合金后, Mg_2Si 相的形貌由粗大的汉字状变为细小的颗粒状, 消除了汉字状的影响; 2) 另外生成的细小 Mg_2Si 颗粒也可以提高材料的强度。这应该从以下几个方面来考虑: 1) 根据 Orowan 模型^[15, 16], 第二相粒子越小, 分布越均匀, 间距越小, 材料的力学性能就越高。本研究中的合金经 Al-3%P 中间合金变质后, 合金中第二相 Mg_2Si 颗粒的平均尺寸由原来约 45 μm 减小为 10 μm 左右, 且分布较为均匀, 故变质后的强化效果比较明显; 2) Arsenault 等^[17]的研究表明: 粒子周围高密度位错会引起位错增强。合金基体和 Mg_2Si 粒子的热膨胀率分别为 $29 \times 10^{-6} K^{-1}$ 和 $7.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ^[18], 由

表 2 Al-3%P 中间合金对 AZ91D+ 0.7%Si 合金变质后铸态合金的常温力学性能

Table 2 Mechanical properties of as-cast AZ91+ 0.7% Si alloy at room temperature after Al-3% P modification			
Alloy No	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%
0	171	110	3.5
1	186	115	3.0
2	200	130	4.5

于热膨胀率的差异,在粒子的周围会形成密度较高的位错区,因此,在增强相 Mg_2Si 周围的高密度位错会引起诱导屈服增强,这有利于强化基体合金; 3) 由于合金晶粒细化的作用,加入 $\text{Al-3\%P}$ 中间合金后,合金的组织发生了明显的细化。由图 2 可看出,根据 Hall-Petch 公式^[16]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2}$$

式中 σ_y 为材料的屈服强度; σ_0 为一常数; d 为晶粒平均尺寸; k 为表征晶界对材料屈服强度影响程度的系数。

上式反映的是晶粒尺寸对屈服强度影响的一般规律。Anussbaum 等研究表明,对于六方结构的镁合金而言,晶粒细化对强度的影响要远比立方结构的材料大得多。根据 Armstrong 等^[18]对 Taylor 理论的改进, Hall-Petch 关系式中常数 k 与 Taylor 因子 M 的关系可表示为

$$k \propto M^2 \tau_c$$

式中 τ_c 为剪切应力。

M 与材料滑移系呈反比。由于六方结构的金属滑移系少于立方结构的,因此六方结构材料的 M 值就要比面心和体心立方的大得多,及具有较少滑移系的六方结构金属晶界对晶粒的滑移形变具有强烈的阻碍作用。因此,对镁合金而言,晶粒的细化将显著提高其屈服强度。

3 结论

1) 当 Si 在 AZ91 镁合金中的含量为 0.7% 时, Mg_2Si 相的形貌为粗大的汉字状,加入 $\text{Al-3\%P}$ 中间合金后,粗大的汉字状 Mg_2Si 相变为细小、弥散分布的颗粒状;当 P 加入量为 0.03% 时, Mg_2Si 颗粒的平均尺寸达到最小为 6 μm ,且基体组织的平均晶粒尺寸由原来的 100 μm 减小到 45 μm 左右, Al-P 中间合金同时起到了变质 Mg_2Si 相和细化基体晶粒组织的双重作用。

2) $\text{Al-3\%P}$ 中间合金中的 AlP 化合物相作为 Mg_2Si 的异质形核核心,且 P 以固溶态形式存在于 Mg_2Si 颗粒相中改变其生长形貌。

3) $\text{Al-3\%P}$ 中间合金变质后的 AZ91+0.7%Si 合金的力学性能显著提高,其冲击韧性比 AZ91 和 AZ91+0.7%Si 合金的分别提高 53% 和 47%,抗拉强度、屈服强度和延伸率也分别提高了 7.5%、13% 和 50%。 $\text{Al-3\%P}$ 中间合金是一种强效变

质剂。

REFERENCES

- [1] 张诗昌,魏伯康,林汉同. 耐高温压铸镁合金的发展及研究现状[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(12): 150 - 152.
ZHANG Shi-chang, WEI Bo-kang, LIN Han-tong. Research and development of die cast magnesium alloy for elevated temperature[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(12): 150 - 152.
- [2] Lü Y Z, Wang Q D, Zeng X Q, et al. Effects of silicon on microstructure, fluidity, mechanical properties, and fracture behaviour of Mg-6Al alloy[J]. Materials Science and Technology, 2001, 17(2): 207 - 215.
- [3] Yuan G Y, Liu Z L, Wang Q D, et al. Microstructure refinement of Mg-Al-Zr-Si alloys[J]. Materials Letters, 2002, 56: 53 - 58.
- [4] Dargusch M S, Bowles A L, Pettersen K, et al. The effect of silicon content on the microstructure and creep behavior in die cast magnesium AS alloys[J]. Metall Mater Trans, 2004, A35(6): 1905 - 1909.
- [5] 张诗昌,段汉桥,蔡启舟,等. 主要合金元素对镁合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2001, 50(6): 310 - 316.
ZHANG Shi-chang, DUAN Han-qiao, CAI Qi-zhou, et al. Effects of the main allotting elements on microstructure and properties of magnesium alloys[J]. Foundry, 2001, 50(6): 310 - 316.
- [6] YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, DING Wei-jiang. Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A308: 38 - 44.
- [7] WANG Qu-dong, CHEN Wei-zhou, DING Wei-jiang, et al. Effect of Sb on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Metall Mater Trans A, 2001, A32: 787 - 794.
- [8] Argo D, Pekgulyuz M, Labelle P, et al. Process parameters and die casting of noranda's A152 high temperature Mg-Al-Sr alloy[A]. Magnesium Technology 2002[C]. Seattle W A, USA: The Minerals, Metals and Materials Society(TMS), 2002. 87 - 93.
- [9] 陈晓,傅高升,钱匡武. Ca 对原位自生 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{ZM5}$ 复合材料组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 410 - 414.
CHEN Xiao, FU Gao-sheng, QIAN Kuang-wu. Influence of Ca addition on microstructure and mechanical properties of in-situ $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{ZM5}$ magnesium matrix

- composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 410 - 414.
- [10] Kim J J, Kim D H, Shin K S, et al. Modification of Mg_2Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zn-Si alloy by Ca or P addition[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(3): 333 - 340.
- [11] 齐广慧, 刘相法. “绿色”高效 Al-Si 合金变质剂—Al-P 中间合金[J]. 材料科学工艺, 2001, 9(2): 211 - 214.
- QI Guang-hui, LIU Xiang-fa. Green and high effective modifier for eutectic and hypereutectic Al-Si alloys-Al-P master alloys[J]. Materials Science and Technology, 2001, 9(2): 211 - 214.
- [12] Bamberger M. Structural refinement of cast magnesium alloys[J]. Materials Science and Technology, 2001, 17(1): 15 - 24.
- [13] Bramfitt B L. Effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. Met Trans, 1970, 1(7): 1987 - 1995.
- [14] 刘相法, 乔进国, 刘玉先, 等. Al-P 中间合金对共晶和过共晶 Al-Si 合金的变质机制[J]. 金属学报, 2004, 40(5): 471 - 476.
- LIU Xiang-fa, QIAO Jin-guo, LIU Yu-xian, et al. Modification performance of the Al-P master alloy for eutectic and hypereutectic Al-Si alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(5): 471 - 476.
- [15] 杨德庄. 位错与金属强化机制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991.
- YANG De-zhuang. Dislocation and Metallic Strengthening Mechanism[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1991.
- [16] Arsenault R J, Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion[J]. Mater Sci Eng A, 1986, A81: 175 - 187.
- [17] Lu Y Z, Wang Q D, Zeng X Q, et al. Effect of Si on the precipitation behavior of Mg-6Al alloy[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 397 - 399.
- [18] 哈宽富. 金属力学性质的微观理论[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- HA Kuan-fu. Micro-theory of Metallic Mechanical Properties[M]. Beijing: Science Press, 1983.

(编辑 李艳红)