

文章编号: 1004-0609(2004)12-2003-06

## Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金对 AZ91D 镁合金组织及力学性能的影响<sup>①</sup>

龚丽勤<sup>1</sup>, 李建国<sup>1</sup>, 周 鹏<sup>1</sup>, 王发奇<sup>2</sup>, 仝仲盛<sup>2</sup>, 陶占东<sup>2</sup>

(1. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京广灵精华科技有限公司, 北京 100072)

**摘 要:** 研究了 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金对 AZ91D 镁合金显微组织及力学性能的影响。通过光学显微镜和扫描电子显微镜观察发现, Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金能显著减小 AZ91D 合金的二次枝晶臂间距与晶粒尺寸, 在加入 0.3% Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 时晶粒尺寸就由原来的约 260 μm 减小至约 100 μm。伴随着合金晶粒尺寸的减小, 合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率都明显提高, 这主要是由于晶粒细化后能阻碍裂纹扩展的有效晶界增多, 晶界强化作用显著; 同时, Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金的加入促使溶质均匀分布, 使共晶体(α+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>)形貌发生改变, 共晶体尺寸减小, 这有利于裂纹切过脆性的共晶体传播, 提高合金的变形协调能力。

**关键词:** 镁合金; Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B; 晶粒细化; 二次枝晶臂间距; 共晶体; 力学性能

中图分类号: TG 115.21

文献标识码: A

## Effect of Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B master alloy on microstructure and mechanical properties of AZ91D magnesium alloy

GONG Lir-qin<sup>1</sup>, LI Jian-guo<sup>1</sup>, ZHOU Peng<sup>1</sup>, WANG Fa-qi<sup>2</sup>,  
TONG Zhong-sheng<sup>2</sup>, TAO Zhan-dong<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering,  
Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Guangling Magnesium Science and Technology Co. Ltd, Beijing 100072, China)

**Abstract:** The influence of Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B master alloy on the microstructure and mechanical properties of AZ91D magnesium alloy was investigated. Apparent grain refinement and decrement of the secondary dendrite arm space were found in the castings treated with Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B by optical microscope and scanning electron microscope, and the grain size decreased from 260 μm to 100 μm merely with 0.3% addition. With the decreasing of secondary dendrite arm space or grain size, the ultimate tensile strength, yield strength and elongation are increased in the as-cast alloys. It can be explained that the density of grain boundaries becomes higher, which act as obstacles to the crack propagation with a smaller grain size; the addition of Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B alloy leads to the homogeneous distribution of solute, and refines the eutectic Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase, improves the deformability.

**Key words:** magnesium alloy; Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B; grain refinement; secondary dendrite arm space; eutectic; mechanical property

镁合金由于密度小、比强度和比刚度高、阻尼性能及电磁屏蔽性能优异, 目前在汽车、航空等领域得到日益广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。尽管已有镁合金产品

采用变形方法生产<sup>[3-6]</sup>, 但由于镁合金的塑性差<sup>[4, 6]</sup>, 铸造仍是镁合金的主要生产方式<sup>[1, 7]</sup>。大多数镁合金产品采用的是高压模铸成形, 也有少量

① 收稿日期: 2004-06-15; 修订日期: 2004-09-20

作者简介: 龚丽勤(1979-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 李建国, 男, 副教授; 电话: 010-62772976; E-mail: jg.li@tsinghua.edu.cn

镁合金采用其他的铸造方法生产<sup>[1, 7, 8]</sup>。由铸造方法生产的镁合金产品中保留着铸造组织特征<sup>[3]</sup>, 而该类产品的机械性能又主要取决于其铸造组织, 如晶粒尺寸、枝晶间距(DAS)及第二相的分布情况。研究表明<sup>[9~11]</sup>, 晶粒尺寸与二次枝晶臂间距(SDAS)存在很大关系, 一般认为SDAS越小, 晶粒尺寸越小。随着SDAS的减小与晶粒细化, 合金的抗拉强度 $\sigma_b$ 和屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 均明显提高, 塑性也得以提高。此外, SDAS减小与晶粒细化还有利于减少合金均匀化处理时间, 提高效率。因此, 通常希望铸件有细小的SDAS和晶粒尺寸等。很多实验<sup>[7, 8, 12~15]</sup>证明通过向Mg-Al合金中添加含碳的细化剂或对熔液进行过热处理即可得到细小、等轴的合金组织。然而, 有些处理工艺还存在一些问题, 特别是环保问题。过热处理过程中为防止氧化燃烧而采用的 $\text{SF}_6$ 会导致大气变暖; 用 $\text{C}_2\text{Cl}_6$ 细化时会产生二氧芑<sup>[8]</sup>, 也不符合环保要求。通过对金属或合金熔液进行振动处理亦可得到细晶组织<sup>[16, 17]</sup>, 但这种方法虽符合环保要求却很难实现工业化应用。随着材料领域凝固细晶技术的快速发展, 人们更愿意接受工艺简单的凝固细晶技术, 而对熔液进行细化处理等工艺较为简单<sup>[16]</sup>, 为此, 有必要寻求更为适宜的细化处理工艺以提高镁合金的力学性能。

Al3Ti3B中间合金是目前广泛用于Al-Si合金晶粒细化处理的中间合金, 但考虑到Al3Ti3B中间合金中的第二相 $\text{AlB}_2$ 与 $\text{TiB}_2$ 相都是密排六方结构, 因此本文作者试图通过向工业上广泛应用的AZ91D合金中添加Al3Ti3B中间合金, 以了解其对AZ91D合金组织及力学性能的影响。而以前还未见有用此中间合金对镁合金熔体进行细化处理的报道。

## 1 实验

实验所用材料为AZ91D合金, 选用Al3Ti3B中间合金作为添加剂对其进行处理, 添加量为0.3%。合金在5 kg坩埚中熔炼, 为防止坩埚对熔体的污染, 其内壁涂有一层 $\text{MgO}$ 。为了减少熔炼过程中的氧化和烧损, 在合金熔体的表面添加覆盖剂, 覆盖剂为 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 与 $\text{NaCl}$ (质量比为1:1:3)的混合物。合金在钢坩锅炉内升温熔炼, 随后在720℃精炼, 精炼后静置10 min, 然后在680℃浇注在铸造铝合金标准试棒用的金属型铸模中。浇注试棒经机加工后在拉伸试验机上进行力学性能测试。

从拉伸试棒夹头部位取样进行分析, 观察面取试样轴向剖面的两个相向平面。为使晶界清晰, 试样在400℃下保温24 h后空冷, 这一处理过程不会使晶粒长大<sup>[18]</sup>。试样经过磨平、抛光后浸蚀。显微组织采用BX50型Olympus光学显微镜观察, 晶粒大小用截线法测量, 用CSM-950型扫描电子显微镜进一步观察微观组织和断口形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al3Ti3B中间合金对AZ91D合金组织的影响

表1所列添加Al3Ti3B中间合金前后AZ91D合金中Al、Ti、B的含量。

表1 添加Al3Ti3B前后  
AZ91D合金中Al、Ti、B的含量

Table 1 Content of Al, Ti, B for AZ91D alloys  
(mass fraction, %)

| Alloy               | Al   | Ti    | B     |
|---------------------|------|-------|-------|
| AZ91D               | 8.58 |       |       |
| AZ91D+ 0.3% Al3Ti3B | 8.72 | 0.005 | 0.004 |

图1所示为添加Al3Ti3B中间合金前后AZ91D合金在铸态和固溶态下的显微组织。比较合金的铸态组织, 可见, 添加0.3% Al3Ti3B合金后, AZ91D合金的二次枝晶臂尺寸与SDAS都有明显的降低: 处理前二次枝晶臂长而粗大, SDAS也较大; 处理后, 二次臂变得短而密, 其间距也显著减小。合金固溶态组织则显示, 加入Al3Ti3B后, AZ91D合金的晶粒尺寸显著减小, 由原来的平均晶粒尺寸约260  $\mu\text{m}$ 降低到添加后的约100  $\mu\text{m}$ 。因此, 本实验的结果表明, Al3Ti3B中间合金对AZ91D镁合金具有较强的细化作用。

图2所示为添加Al3Ti3B中间合金前后AZ91D合金中晶粒尺寸分布的统计结果(约1 000个晶粒)。可见, 经Al3Ti3B中间合金处理后, AZ91D合金的平均晶粒尺寸显著减小, 尺寸接近平均值的晶粒数量所占比例很大, 表明晶粒的不均匀性显著降低。

AZ91D镁合金的铸造组织主要是由初生 $\alpha$ 枝晶以及枝晶周围的( $\alpha$ + $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )共晶体组成。图3所示为添加Al3Ti3B中间合金前后AZ91D合金的SEM组织, 图中白色部分为共晶相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。由图可见, 添加Al3Ti3B合金前,  $\alpha$ 枝晶周围的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相粗大且易于聚集成团状, 大多数呈网格

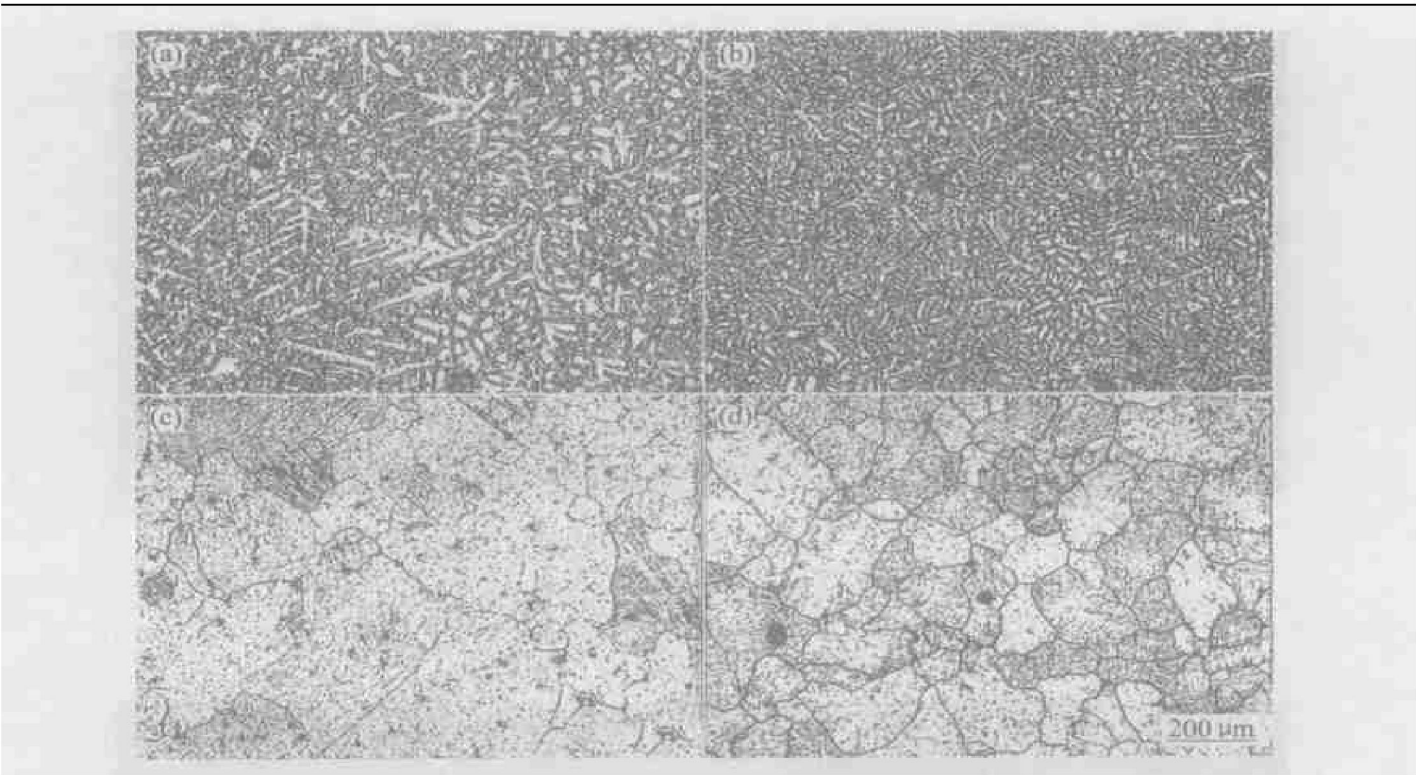


图 1 添加 Al3Ti3B 中间合金前后 AZ91D 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of AZ91D alloys

(a) —As-cast alloy without Al3Ti3B; (b) —As-cast alloy with 0.3% Al3Ti3B;  
(c) —Heat-treated alloy without Al3Ti3B; (d) —Heat-treated alloy with 0.3% Al3Ti3B

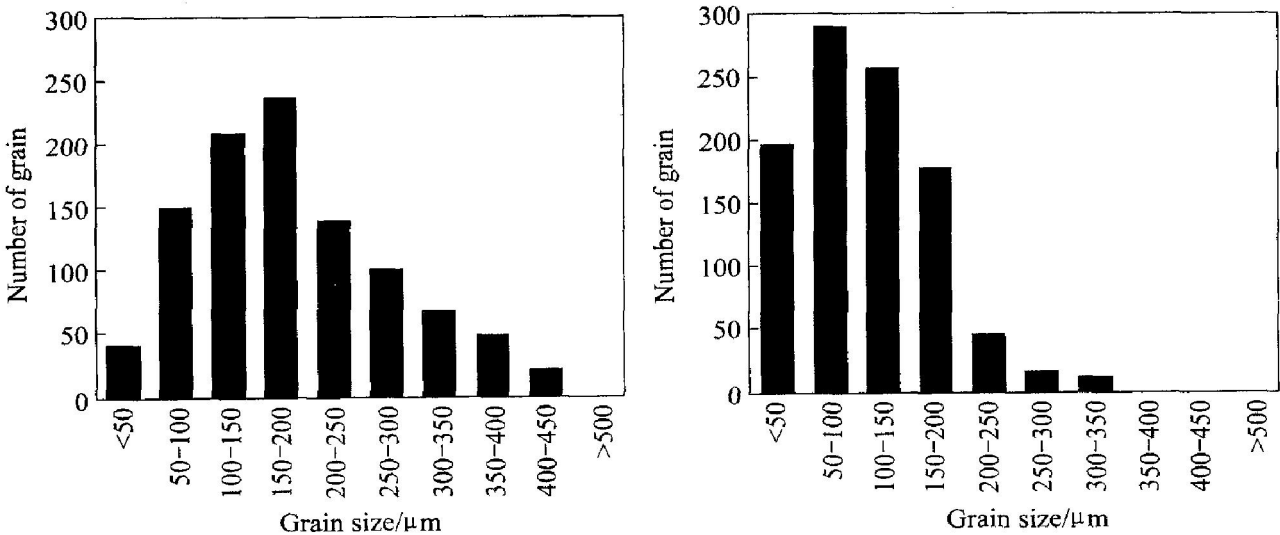


图 2 添加 Al3Ti3B 前后固溶态 AZ91D 合金中晶粒尺寸分布

Fig. 2 Distributions of grain size in heat-treated AZ91D alloys

(a) —Without Al3Ti3B; (b) —With 0.3% Al3Ti3B

状分布在  $\alpha$  枝晶界面上; 加入 Al3Ti3B 合金后, 原来网状的  $Mg_{17}Al_{12}$  相变得不连续, 呈团状存在的  $Mg_{17}Al_{12}$  相基本消失, 转变为离散状分布的、尺寸细小的  $Mg_{17}Al_{12}$  相; 此外, 二维形貌块状  $Mg_{17}Al_{12}$  相也相应减少, 这说明合金中的溶质分布较处理前更加均匀了。  $Mg_{17}Al_{12}$  相形貌及分布的变化, 主要是由初生  $\alpha$  相的细化引起的, 晶粒细化过程减小了

位于晶粒间的高溶质含量熔体的体积, 增加了晶界的数量, 从而使凝固的最后阶段达到共晶成分的液相分布比较均匀, 单位晶界面积上的共晶相较少。

随着合金二次枝晶臂间距减小及共晶体的细化, 在固溶处理阶段达到成分均匀化所需的时间也变短了, 如图 4 所示。由图可见, 在相同处理温度及时间下, 未经 Al3Ti3B 中间合金处理的 AZ91D

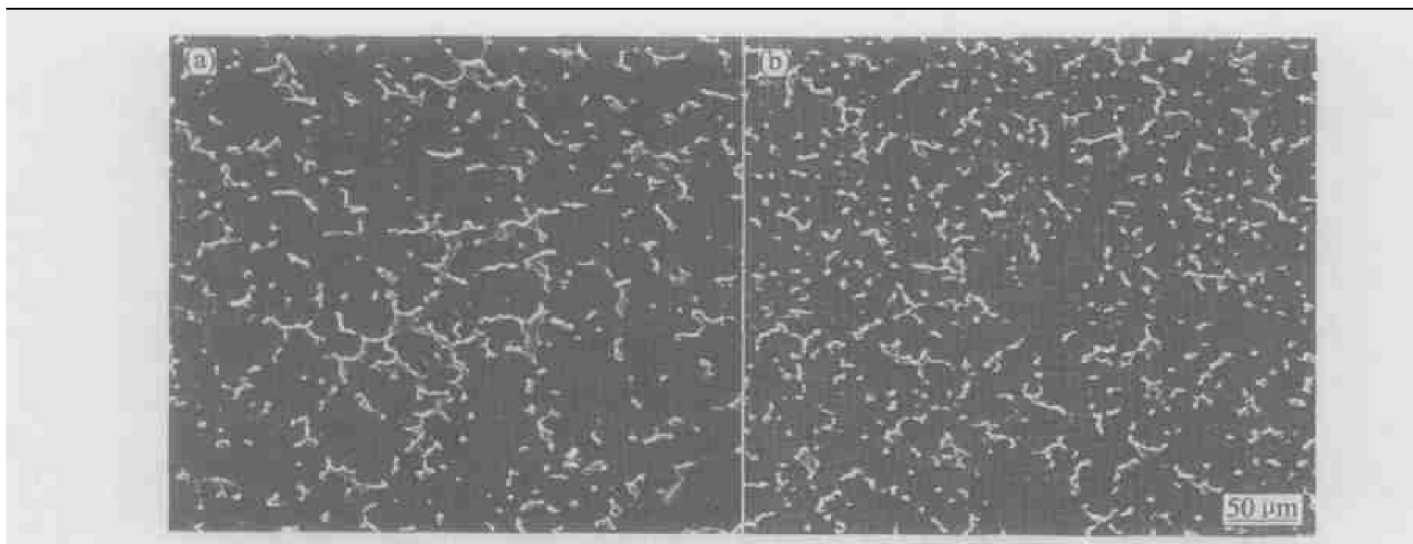


图 3 添加 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金前后 AZ91D 合金的显微组织

**Fig. 3** Microstructures of AZ91D alloy

(a) —Without Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B; (b) —With 0.3% Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B

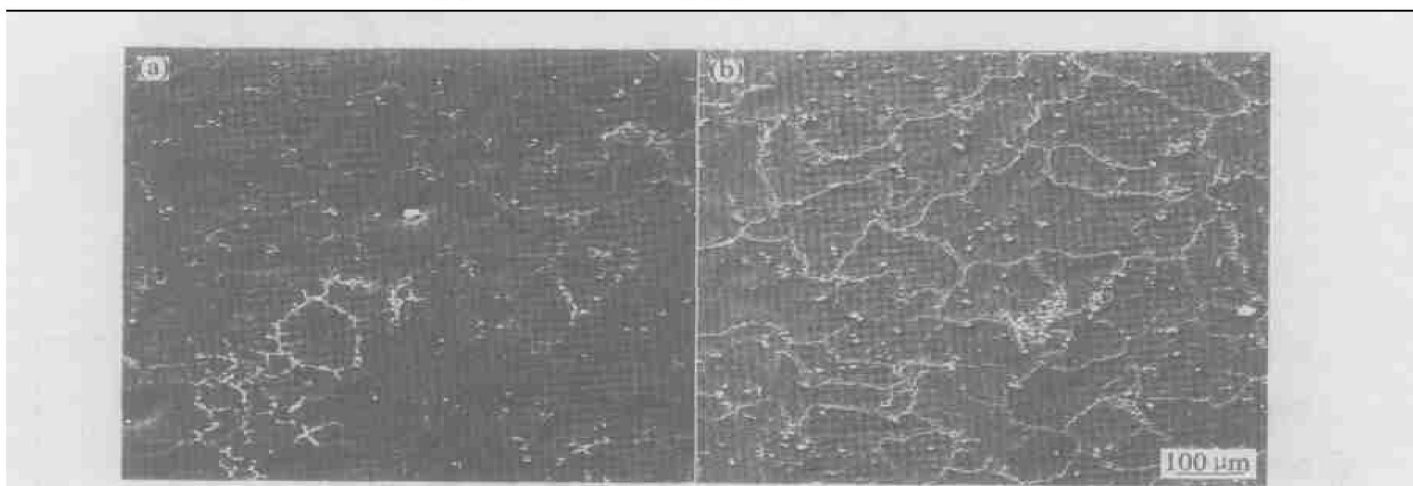


图 4 经 400 °C, 8 h 热处理后 AZ91D 合金的显微形貌

**Fig. 4** Microstructures of heat treated AZ91D alloy at 400 °C for 8 h

(a) —Without Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B; (b) —With 0.3% Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B

合金中, 尚未溶解的共晶体数量远多于经 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金处理后的相同合金。

尽管在本文的初期研究中未找到晶粒核心, 但关于 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金对 AZ91D 及其他镁及镁合金的晶粒细化的机制, 可能还是缘于前文所述的 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金中的、具有密排六方结构的第二相 AlB<sub>2</sub> 与 TiB<sub>2</sub> 与镁基体晶体结构的一致性, 并且 AlB<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub> 的晶格常数与镁也较接近, 况且 TiB<sub>2</sub> 常常先作为 AlB<sub>2</sub> 的形核核心, 使得 AlB<sub>2</sub> 相的形核效应更好、即细化效果更好, 这也可能是在本研究条件下添加少量 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 即能达到文献[19]中添加较多 Al<sub>3</sub>B 中间合金效果的原因之一。当然这些推论均有待于细化晶粒核心的寻找与分析来佐证。

## 2.2 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金对 AZ91D 合金力学性能影响

表 2 所列为经 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金处理前后 AZ91D 合金铸态下的拉伸性能。可见, 经 Al<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>B 中间合金处理后, AZ91D 合金的抗拉强度和延伸率都有明显提高, 这与合金晶粒的细化是分不开的。因为 Mg 合金的基体仍是密排六方结构, 在变形过程中可以开动的滑移系很少, 当晶粒粗大时, 相邻晶粒间能够协调变形的能力很弱; 当晶粒尺寸变小后, 尽管单个晶粒的滑移系数量没有增加, 但由于每个晶粒周围所存在的晶粒数量增加了, 从而提高了发生在任一晶粒内部的变形向周围协调的几率, 从统计的结果看即是合金的整体塑性得到了提高。另外, 在变形过程中, 基体又是强度的主要承担者。晶粒尺寸的减小, 提高了晶界的面积, 阻碍裂纹扩展的作用得到了增强, 因此, 在改善合金塑性的同时, 合金的强度亦得到了提高。

表 2 添加 Al3Ti3B 中间合金前后 AZ91D 合金的力学性能的影响

Table 2 Tensile properties of as-cast AZ91D alloys

| $w(\text{Al3Ti3B})/\%$ | Average grain size/ $\mu\text{m}$ | $\sigma_b/\text{MPa}$ | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\delta_5/\%$ |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| 0                      | 260                               | 128.7–131.6           | 106.1–107.7               | 0.6–1.1       |
| 0.3                    | 100                               | 153.6–160.0           | 116.5–118.4               | 2.8–3.0       |

添加 Al3Ti3B 前后 AZ91D 合金拉伸断口的 SEM 形貌如图 5 所示。

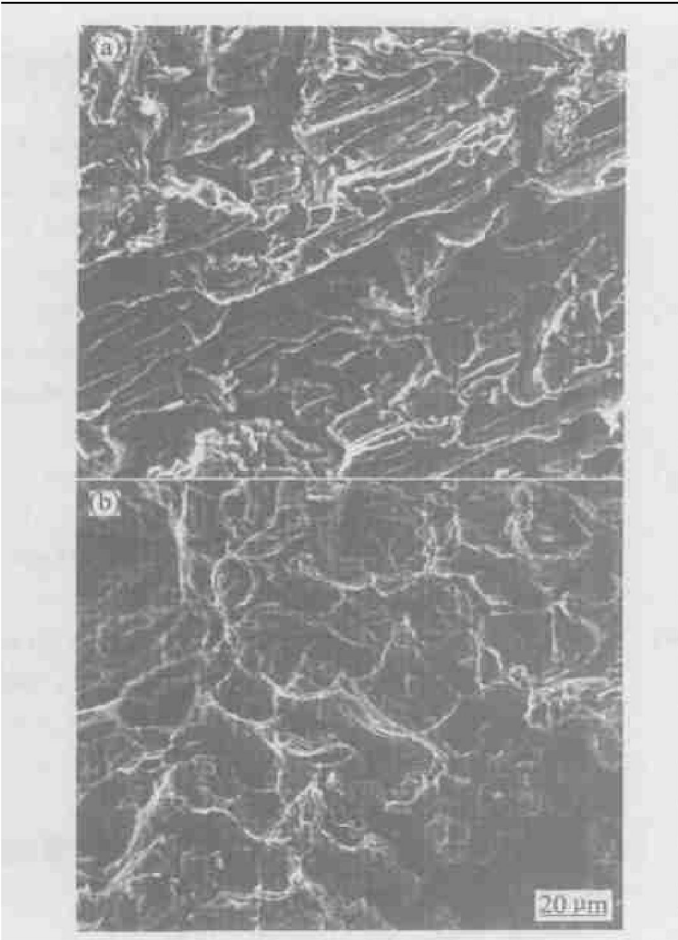


图 5 添加 Al3Ti3B 前后 AZ91D 合金试样拉伸断口的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphologies of tensile fracture surface of AZ91D alloys  
(a) —Without Al3Ti3B;  
(b) —With 0.3% Al3Ti3B

从更微观的角度看,二次枝晶臂间距的减小对性能的提高作用是最直接的。实验结果表明,二次枝晶臂间距小,AZ91D 合金的性能好。这是因为微裂纹最易于发生在变形最难以协调的地方,对于处理前的 AZ91D 合金,变形主要发生在共晶体集中的地方,而呈聚集态存在的共晶体对变形的阻碍作

用比初生  $\alpha$  枝晶大,于是变形被限制在基体中而倾向于出现解理断裂的模式(图 5(a))。随着二次枝晶臂间距的减小,共晶体的最大尺寸也相应减小,且更均匀地分布于枝晶间,于是基体中的变形可以切过脆性的共晶相而到达相邻的晶粒,而断开的脆性相成为微裂纹源;微裂纹的进一步扩展是空洞周围基体继续变形的过程,由于脆性共晶体在空间取向的任意性,使得围绕空洞周围的基体变形也具有随意性,在有利于变形的取向上基体经充分变形后形成韧窝,在不利于变形的取向上基体中仍留有解理断裂的痕迹(图 5(b))。此外,无论有无 Al3Ti3B 中间合金处理,在 AZ91D 合金试样的拉伸断口上都存在着很多二次裂纹。

3 结论

- 1) 添加 Al3Ti3B 中间合金后,AZ91D 合金中的二次枝晶臂间距与晶粒尺寸均显著减小。
- 2) 随着枝晶臂间距的减小,溶质均匀分布,枝晶间共晶体尺寸减小,形状多为杆状或细棒状。
- 3) 晶粒尺寸的减小使单位晶界上的共晶体数量减少,由原来在晶界上连续分布转变为离散状分布。
- 4) 随着枝晶臂间距和晶粒尺寸的减小,AZ91D 合金的强度及塑性均得以提高。

REFERENCES

[ 1 ] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: properties and applications and potential[ J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302( 1): 37 - 45.

[ 2 ] Aghion E, Bronfin B. Magnesium alloys development towards the 21st century[ A]. Materials Science Forum [ C]. Aedermannsdorf Switzerland: Trans Tech Publications, 2000, 350 - 351: 19 - 28.

[ 3 ] Mukai T, Watanabe H, Higashi K. Grain refinement of commercial magnesium alloys for high-strain rate superplastic forming[ A]. Materials Science Forum[ C]. Aedermannsdorf Switzerland: Trans Tech Publications, 2000, 350 - 351: 159 - 170.

[ 4 ] Mamoru M, Yasumasa C, Koji S. High performance Mg alloy by grain refinement[ A]. Materials Science Forum [ C]. Aedermannsdorf Switzerland: Trans Tech Publication, 2003, 426 - 432: 3299 - 3304.

[ 5 ] Jaschik C, Hafekamp H, Niemeyer M. New magnesium wrought alloys[ A]. Magnesium Alloys and Their Appli-

- cations[ C]. Chichester: Wiley-VCH, 2000. 41 - 46.
- [ 6] 余 琨, 黎文献, 王日出, 等. 变形镁合金的研究、开发及应用[ J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277 - 288.
- YU Kun, LI Wenxian, WANG Rìchu, et al. Research, development and application of wrought magnesium alloys[ J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2003, 13(2): 277 - 288.
- [ 7] Lee Y C, Dahle A K, StJohn D H. Grain refinement of magnesium[ A]. Magnesium Technology 2000 [ C]. Pennsylvania: TMS, 2000. 211 - 217.
- [ 8] Yano E, Tamura Y, Motegi T, et al. Effect of carbon powder on grain refinement of an AZ91E magnesium alloy [ J]. Journal of Japan Institute of Light Metal, 2001, 51 (11): 599 - 603.
- [ 9] Makoto T, Suzuki T, Fukui I, et al. Effect of Ti or Tr B on grain size and mechanical properties of Al-7% Si-0.3% Mg casting alloy[ J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1979, 29(10): 437 - 444.
- [ 10] Sasaki H, Adachi M, Sato S, et al. Effect of solidified microstructures on mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[ J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1997, 47(3): 133 - 138.
- [ 11] Haitani T, Tamura Y, Yano E, et al. Grain refining mechanism of high purity Mg-9% Al alloy ingot and influence of Fe or Mn addition on cast grain size[ J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2001, 51(8): 403 - 408.
- [ 12] 柳延辉, 刘相法, 李廷斌, 等. Al-Ti-C 中间合金对 Mg-Al 合金的晶粒细化作用[ J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 622 - 625.
- LIU Yanhui, LIU Xiangfa, LI Yanbin, et al. Grain refining effect of Al-Ti-C master alloy on Mg-Al alloys [ J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2003, 13(3): 622 - 625.
- [ 13] 张世军, 黎文献, 余 琨. 添加含碳熔剂细化镁合金晶粒的方法[ J]. 特种铸造及有色金属, 2002(4): 18 - 19.
- ZHANG Shìjun, LI Wenxian, YU Kun. A method of adding carbon containing flux for refining Mg alloy grain [ J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2002(4): 18 - 19.
- [ 14] JIN Qinglin, Eom J P, Lim S S, et al. Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg-Al magnesium alloy [ J]. Scripta Materialia, 2003, 49 (11): 1129 - 1132.
- [ 15] Tamura Y, Kono N, Motegi T, et al. Grain refinement of cast Mg-Al alloys[ J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1998, 48(8): 395 - 399.
- [ 16] 高守雷, 翟启杰, 戚飞鹏, 等. 超声波在金属凝固中的应用与发展[ J]. 材料导报, 2002, 16(9): 5 - 7.
- GAO Shoulei, ZHAI Qìjie, QI Fēipeng, et al. Application and development of high-intensity ultrasonic in solidification process of metals[ J]. Material Review, 2002, 16(9): 5 - 7.
- [ 17] Maltais A, Fiset A, Dube D. Grain refinement of magnesium alloy AZ91D cast in permanent mold using mechanical vibrations[ J]. Materials Science Forum, 2003, 426 - 432: 527 - 532.
- [ 18] Matagi T, Sato E, Obata K. Cast structures and grain refinement of superheat-treated Mg-Al alloy[ J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1994, 44(8): 427 - 432.
- [ 19] Nishino N, Kawahara H, Shimizu Y, et al. Grain refinement of magnesium casting alloys by boron addition [ J]. Kainer K U. Magnesium Alloys and Their Application[ C]. Chichester: Wiley-VCH, 2000. 59 - 64.

(编辑 陈爱华)