

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0939 - 06

AZ91D 镁合金的快速凝固特征^①

徐锦锋^{1, 2}, 翟秋亚¹, 袁 森¹

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2. 西北工业大学 应用物理系, 西安 710072)

摘 要: 采用单辊实验技术研究了 AZ91D 镁合金的急冷快速凝固特征。合金条带的凝固组织沿厚度方向分为 3 个晶区: 近辊面细晶区、内部柱状晶区和自由面等轴晶区。XRD 分析表明, 在快速凝固条件下, $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的共晶反应受到抑制, 条带凝固组织由过饱和的单相 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体组成。TEM 分析发现, $\alpha\text{-Mg}$ 晶内和晶界上离散分布着的少量 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 质点, 系 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体在连续冷却过程中脱溶析出的产物; $\alpha\text{-Mg}$ 中存在着大量的位错线和位错胞。随着辊速增大, 晶粒更加细化, 柱状晶区减小, 位错密度增大, 条带强度增加, 塑性降低, 电阻率增大。

关键词: 镁合金; 快速凝固; 晶体生长; 组织与性能

中图分类号: TG 146. 2

文献标识码: A

Rapid solidification characteristics of melt-spun AZ91D magnesium alloy

XU Jinfeng^{1, 2}, ZHAI Qiuya¹, YUAN Sen¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University,
Xi'an 710072, China)

Abstract: The ribbons of melt-spun AZ91D magnesium alloy with thickness of 40 - 70 μm and length of 80 - 100 mm were obtained by a single roller apparatus. According to the grain morphology, the rapid solidification microstructure of melt-spun magnesium alloy is roughly subdivided into three crystal zones through the thickness section: the fine equiaxed zone near the roller surface, the inner columnar zone and the outer equiaxed zone near the free surface. The X-ray analysis results indicate that the microstructure of the alloy is composed of the single phase $\alpha\text{-Mg}$ supersaturated solid solution and the eutectic reaction of $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ is suppressed due to rapid solidification. TEM analysis reveals that a little amount of $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ compound, which disperses inside the $\alpha\text{-Mg}$ grains and locates at the grain boundaries, is the product of precipitation from supersaturated $\alpha\text{-Mg}$ solid solution during cooling processes. Lots of dislocations and dislocation cells exist in $\alpha\text{-Mg}$ grains. With the increasing of roller velocity, the $\alpha\text{-Mg}$ grains become gradually finer and the inner columnar zone tends to elimination, and the density of dislocation inside the grains increases, and hence the strength and electrical resistivity of the alloy increase remarkably, while the elongation of the alloy decreases.

Key words: magnesium alloy; rapid solidification; crystal growth; microstructures and properties

镁合金比强度高, 比弹性模量大, 导热性和成形性能好, 具有良好的阻尼特性和尺寸稳定性, 被

广泛应用于汽车、电子及航空航天等工业领域, 成为 21 世纪最有发展潜能的环保节能材料^[1-5]。针对

① 收稿日期: 2003 - 10 - 15; 修订日期: 2004 - 02 - 20

作者简介: 徐锦锋(1963 -), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 徐锦锋, 博士; 电话: 029 - 82312069; E-mail: xuzhai@xaut.edu.cn

常规凝固条件下 AZ91D 镁合金延伸率低、耐腐蚀性差等缺点,许多研究者在镁合金组织细化^[6]、高温抗蠕变性^[7, 8]、抗腐蚀性和焊接性^[9]以及压铸成形^[10]等工程应用方面进行了大量的研究工作。快速凝固可显著地细化组织,获得微晶、纳米晶甚至金属玻璃以及常规工艺条件下难以获得的亚稳相结构,从而获得具有特殊物化性能和力学性能的新材料。因此,快速凝固已经成为凝聚态物理和材料科学领域共同关注的重要研究课题之一。然而,有关 AZ91D 镁合金在急冷快速凝固条件下的凝固组织及其性能特点的研究报道尚不多见。本文作者采用单辊法对 AZ91D 镁合金快速凝固组织和相选择进行研究,分析其组织形态与形成机制,探讨组织特征对合金电学特性和力学性能的影响。

1 实验

1.1 材料

实验材料选用工程上应用较广的 AZ91D 镁合金,其成分为(质量分数): 8.5% ~ 9.5% Al, 20.455% ~ 0.900% Zn, $\leq 0.17\%$ Mn, $\leq 0.05\%$ Si, $\leq 0.004\%$ Fe, $\leq 0.015\%$ Cu, $\leq 0.001\%$ Ni, 0.01% 杂质,余为 Mg。

1.2 薄带的制备

将质量为 0.7 g 的 AZ91D 镁合金放入底部开有直径 0.6~1.5 mm 喷嘴的尺寸为 d 16 mm \times 150 mm 石英试管中,再将试管置入配有真空罩的辊轮顶部,抽真空至 2.0×10^{-2} Pa 后反充高纯氦气至 1 个大气压。反复抽真空、充氦气 3~5 次之后,使用高频感应熔炼设备加热样品,使其熔化并过热 200 K 以上,保温 5~10 min 后,向石英试管中吹入高压氩气。液态合金迅速喷向高速旋转的 Cu 辊表面,激冷凝固成厚度 40~70 μm 、宽度 5 mm 和长度 80~100 mm 的 AZ91D 镁合金薄带。

将条带镶嵌、抛光、浸蚀后,在 ARMRAY-1000B 型扫描电镜上观测和分析显微组织,所用腐蚀剂为 1 mL HNO_3 + 30 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 9 mL H_2O + 10 mL CH_3COOH 溶液。采用 JEM2010 型透射电子显微镜进行相结构分析;用 YG065N 型电子织物强力试验机测定条带的力学性能;用 SZ-82 型数字式四探针测试仪测定合金的电阻率。

2 结果及讨论

2.1 AZ91D 镁合金的快速凝固

在平衡凝固条件下, AZ91D 镁合金首先会析出 α -Mg 树枝晶,树枝晶在生长过程中,固液界面前沿 Al 含量不断增多,富 Al 的残余液体在枝晶间隙发生共晶转变,最后凝固形成 α -Mg+ β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶组织。由于共晶体含量少,共晶 α -Mg 相往往依附初生相 α -Mg 形核生长,将 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相推向 α -Mg 枝晶的晶界,形成所谓的离异共晶组织。因此, AZ91D 镁合金的平衡凝固组织是由粗大的 α -Mg 树枝晶和晶间分布的 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相组成。然而,在快速凝固条件下,晶体的形核与生长行为均发生了较大的变化,形成了与平衡条件截然不同的凝固组织。

2.1.1 快速凝固组织特征

AZ91D 镁合金快速凝固条带的横截面组织如图 1 所示。组织形态沿条带厚度方向明显分为 3 个区域。I 区为近辊面细晶区,厚度约 6 μm 。该区金属熔体受辊面的激冷作用最大,凝固组织以均匀细小的等轴晶为特征,晶粒尺寸约为 1~2 μm 。II 区为内部柱状晶区,厚度约 20~30 μm 。由于受辊轮的单向吸热,该区在离开辊面的方向上形成较大的温度梯度,晶体的生长形态以定向生长的细长柱状晶为特征。III 区为自由面等轴晶区,厚度约 15 μm 。该区受 Cu 辊传热和环境散热的双重作用,温度梯度较中部有所减缓,凝固组织以等轴晶为特征,晶

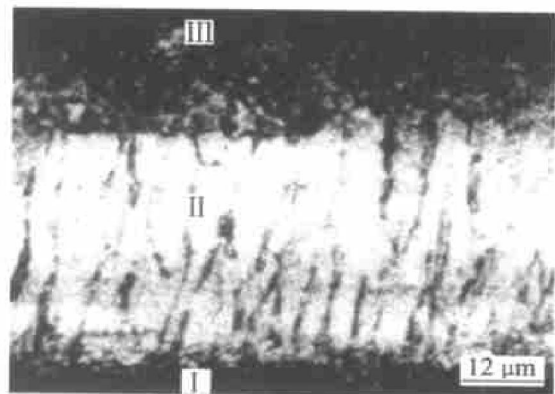


图 1 AZ91D 镁合金条带快速凝固组织的形貌

Fig. 1 Solidification microstructure of melt-spun AZ91D magnesium alloy

I—Fine equiaxed zone near roller surface;

II—Inner columnar zone;

III—Outer equiaxed zone near free surface

粒尺寸在 3~ 5 μm 范围。这种 3 分区结构与 Morries^[11]关于铜合金条带中的 2 分区结构具有明显的差异。

细晶区晶粒尺寸随辊速的变化如图 2 所示。显然, 辊速的增大使晶粒明显细化。另外, 随辊速的增大, 条带厚度变薄, 柱状晶区逐渐缩小, 进而趋于消失, 形成更加均匀、细小的等轴晶组织。

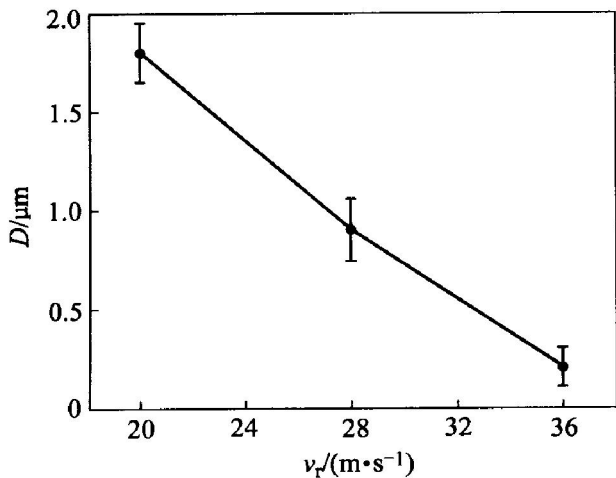


图 2 细晶区晶粒尺寸 D 随辊速 v_r 的变化

Fig. 2 Variation of grain size of fine equixed zone versus roller velocity

2.1.2 XRD 分析

图 3 所示为镁合金 X 射线衍射谱。图中仅显示出一定程度右移的 α -Mg 的衍射峰, 这表明, α -Mg 固溶体中含有原子半径较小的 Al, Zn 等溶质原子。亦即在急冷快速凝固条件下, α -Mg 晶体生长速度很快, 固/液界面前沿溶质原子的扩散和迁移受到阻碍, 溶质截留效应显著, 从而形成过饱和的单相

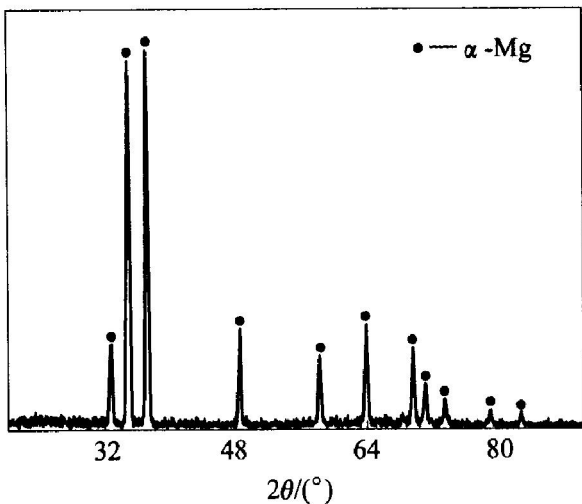


图 3 AZ91D 镁合金的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of AZ91D magnesium alloy

α -Mg 固溶体组织, 而平衡条件下发生的 $L \rightarrow \alpha$ -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶反应受到抑制。

2.1.3 形核与生长动力学分析

冷却速率对形核率的影响可用下式来描述^[12]:

$$I = \frac{1}{3} \frac{dT}{V dt} \quad (1)$$

式中 I 为形核率; dT/dt 为冷却速率的平均值; V 为试样的体积。

试样单位体积内晶粒数量 N_v 可根据体视学公式计算^[13]:

$$N_v = N_A / \bar{D} \quad (2)$$

式中 N_A 为单位面积中粒子的数量; \bar{D} 为所有粒子切直径的平均值。

实测形核率 I_v 可用下式求得:

$$I_v = N_v / t_N \quad (3)$$

式中 t_N 为熔体的形核时间。

通常, 单辊条件下熔体的冷却速率在 10^6 K/s 以上, 二维合金条带可视为无限大平板。当条带厚度为 60 μm 时, 试样体积为 $2.16 \times 10^{-13} \text{ m}^3$; 采用文献[14]中熔体流动数值模拟方法并计入结晶潜热来获得条带的冷却速率; 当辊速为 28 m/s 时, 熔体与辊面的接触时间只有 57 μs; 近辊面和自由表面的晶粒数量分别为 $2.1 \times 10^4 \text{ mm}^{-2}$ 和 $1.98 \times 10^4 \text{ mm}^{-2}$, 晶粒平均大小分别为 1.5 μm 和 4 μm。由式(1)~(3)可求得形核率随冷却速率的变化趋势, 如图 4 所示。计算结果表明, 冷却速率的增大, 使形核率增大。由于 I 区受 Cu 辊激冷作用最强, 其冷却速率最大, 因而该区的形核率也最高。III 区形核率的实测值与理论计算值基本吻合。

由于 I 区中结晶潜热的释放和凝固层热阻的作

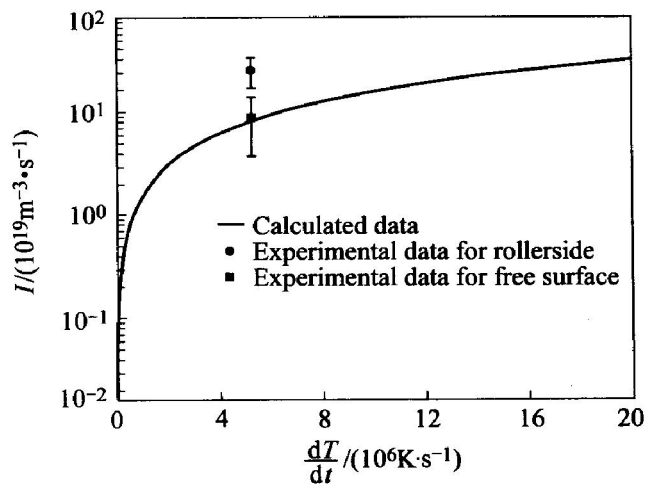


图 4 冷却速率对形核率的影响

Fig. 4 Effects of cooling rate on nucleation rate

用, II区中冷却速率有所降低, 形成自辊面向自由表面较大的正的温度梯度, 迫使晶体逆热流方向强制生长, 因而形成了内部柱状晶组织。由图 1 可看出, 每个柱状晶粒均发源于 I 区边缘的细小等轴晶, 是等轴晶逆热流方向沿横向择优生长的结果。在生长初期, 晶体形貌细长而致密, 类似于胞晶组织, 其平均间距约 $4 \mu\text{m}$ 。随着生长进程的发展, 主轴逐渐变得稀疏, 间距也逐渐增大, 最大处可达到 $7 \mu\text{m}$, 分枝愈来愈发达, 依次过渡为胞状晶、柱状树枝晶, 最终形成贯穿条带的柱状晶区。

将图 3 与 $\alpha\text{-Mg}$ 的 XRD 衍射标样相对比发现, 图 3 中 $\alpha\text{-Mg}$ 的 (002) 晶面衍射强度显著增强。这表明, 在单辊快速凝固条件下, $\alpha\text{-Mg}$ 沿 $\langle 001 \rangle$ 晶向优先生长。(002) 晶面为原子密排面, 其生长特性与高温梯度下平面生长相对应, 可以从图 1 中柱状晶区 (II区) 与等轴晶区 (III区) 的平直分界线得以证实。

柱状晶在生长进程中, 温度梯度有所减小, 根据密排六方晶体的结构特点, 生长着的柱状晶会沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向形成侧向二次分枝, 晶体形貌从胞状晶演变为柱状树枝晶。

自由表面 (III区) 等轴晶的形成较之激冷等轴晶区 (I 区) 的形成要复杂得多。一方面, 该区受 Cu 辊激冷作用相对减弱, 冷却速率和温度梯度减小, 形核率降低, 枝晶生长方向性减弱; 另一方面, 在条带随辊面甩离液池的瞬时, 晶间残余液体受氦气的急速冷却, 晶体生长速度显著增大, 从而形成了尺寸相对较大的等轴晶组织。另外, 受 Cu 辊驱动剪应力作用, 连续生长的柱状晶可能发生不同程度的碎断, 这对自由表面等轴晶的形成也有促进作用。

2.1.4 TEM 分析

条带的 TEM 分析结果如图 5 所示。图 5 (a) 为基体选区电子衍射的多晶环状花样。可见, 基体组织为六方结构的 $\alpha\text{-Mg}$ 晶体; 对多晶环花样标定的计算结果表明, 发生衍射的主要为 $\alpha\text{-Mg}$ 的 (101), (102), (103), (104) 和 (114) 晶面, 其中 (102) 和 (103) 晶面产生的衍射较为强烈, 分别对应于图中的第 2、第 3 个衍射环。从图 5 (b) 中可以看出, 在 $\alpha\text{-Mg}$ 晶内和晶界上存在着少量离散分布的颗粒 (如图中剪头所示), 其尺寸在 $5\sim 70 \text{ nm}$ 范围。颗粒选区电子衍射斑点表明该相为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。可见, AZ91D 镁合金快冷条带组织为 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相组成。其中的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相为过饱和的 $\alpha\text{-Mg}$ 在冷却过程中脱溶析出的产物。 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒尺寸十分细小, 在 0.8

$\sim 6 \mu\text{m}$ 范围, 这与 SEM 分析结果相一致。进一步观察发现, 在 $\alpha\text{-Mg}$ 晶内和晶界均存在着大量的位错线、位错胞和位错缠结, 如图 5 (c) 中的剪头所示。这是由于在快速凝固过程中, 条带各微区中收缩应力不均衡, 受辊轮驱动的剪切力较大, 组织中存在着大量的空位和间隙原子, $\alpha\text{-Mg}$ 相固溶度增大从而发生晶格畸变的缘故。

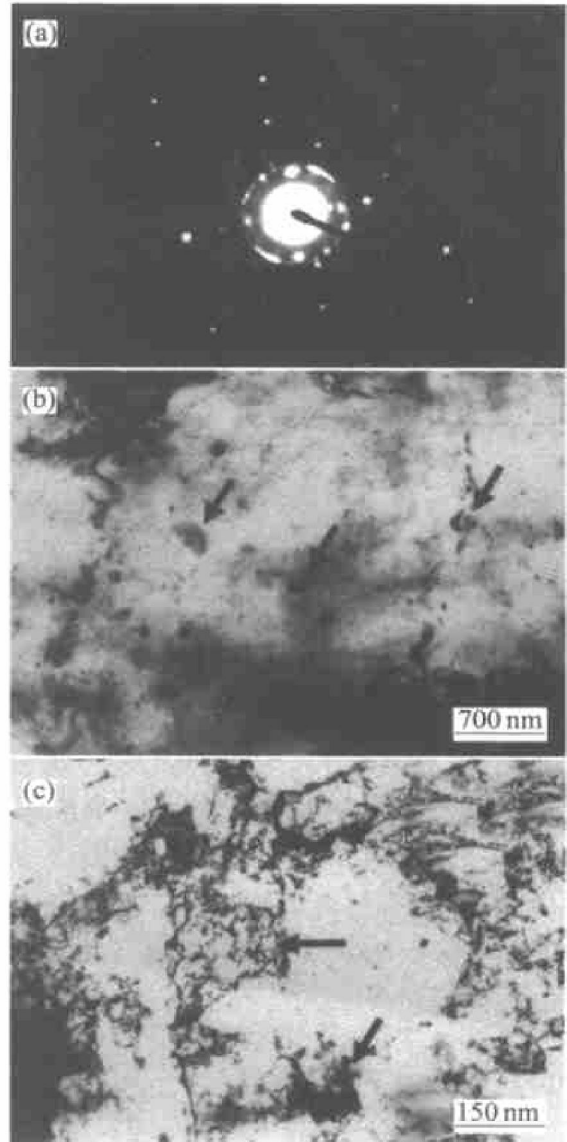


图 5 AZ91D 合金条带的透射电镜照片

Fig. 5 TEM micrographs of melt-spun AZ91D alloy

(a) —Multiple crystal rings;

(b) —Second phase particles;

(c) —Dislocation cells

2.2 性能特点

2.2.1 力学性能

图 6 所示为 AZ91D 镁合金条带力学性能测试结果。可见, 随着辊速的增大, 条带的抗拉强度 σ_b 增大, 而延伸率 δ 降低。辊速从 20 m/s 增大到 52 m/s , 抗拉强度从 130 MPa 增大到 220 MPa , 延伸率

从 5.8% 降低到 0.2%。条带性能的这种变化与其组织密切相关。随着辊速的增大, 晶粒尺寸显著减小, 条带中部柱状晶区趋于缩小, 有利于提高强度和延伸率。但是, 随着冷速加快, 凝固组织中晶体缺陷和位错数量相应增加, 使得晶体滑移能力恶化, 从而导致了延伸率的减小。应该指出的是, 由于快速凝固条带的表面粗糙, 尤其是液体凝固收缩造成的自由表面的凹凸不平, 容易形成应力集中。因此, 条带的强度和延伸率的测量值均低于材料所具有的性能真值。但这并不影响条带性能随辊速变化的趋势。

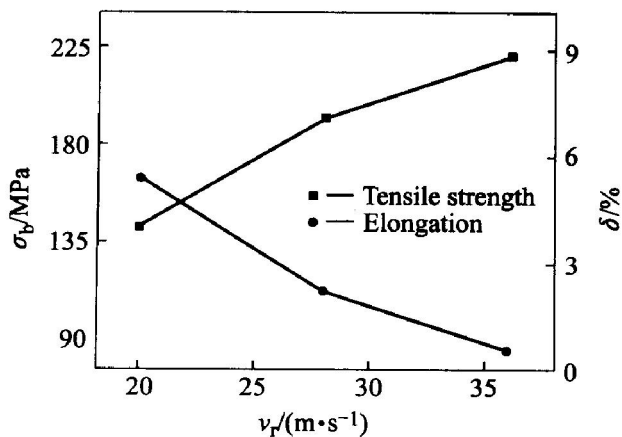


图 6 AZ91D 镁合金条带力学性能随辊速的变化

Fig. 6 Variation of mechanical properties of AZ91D magnesium alloy ribbons versus roller velocities

2.2.2 电阻率

图 7 所示为条带电阻率 ρ 随辊速的变化关系。随着辊速增大, 条带电阻率逐渐增大, 其数值在 17.3~ 18.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 范围。电阻率随辊速的变化本质上反映了快速凝固组织对电阻率的影响。根据前述的组织演变规律: 一方面, 随着辊速的增大, 条带组织细化, 从而造成晶界增多, 根据二流体模型^[15], 运动中的电子在每个晶界上都要遭到散射, 这将导致参与导电的有效电荷密度降低, 从而使条带的电阻率显著增大; 另一方面, 随着辊速的增大, 晶体缺陷增多, 位错线密度增大, 而且熔体快淬难以避免空位等点缺陷的形成, 空穴、间隙原子以及它们的组合、位错等晶体缺陷都会使电阻率增大。按照 Matthiessen 的假设, 在室温下, 合金的电阻率可以表示为

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_i + \Delta\rho_v + \Delta\rho_{ia} + \Delta\rho_d + \Delta\rho_{gb} \quad (4)$$

式中 ρ_0 为声子和典型杂质引起的电阻率; $\Delta\rho_i$, $\Delta\rho_v = A \exp(-E/(kt))$, $\Delta\rho_{ia}$, $\Delta\rho_d$ 和 $\Delta\rho_{gb}$ 分别为第

二组元、空位、间隙原子、位错和晶界引起的电阻率增值; A 为常数; k 为玻尔兹曼常数; E 为空位形成能; T 为淬火温度。实测的电阻率值实际上是上述各因素综合影响的结果。

在上述各影响因素中, 点缺陷所引起的剩余电阻率变化远比线缺陷的影响大, 对于很薄的薄带, 晶界散射比表面散射对电阻率的贡献要大^[15]。因此, 空位、晶界和位错是影响 AZ91D 合金条带电阻率的显著性因素。

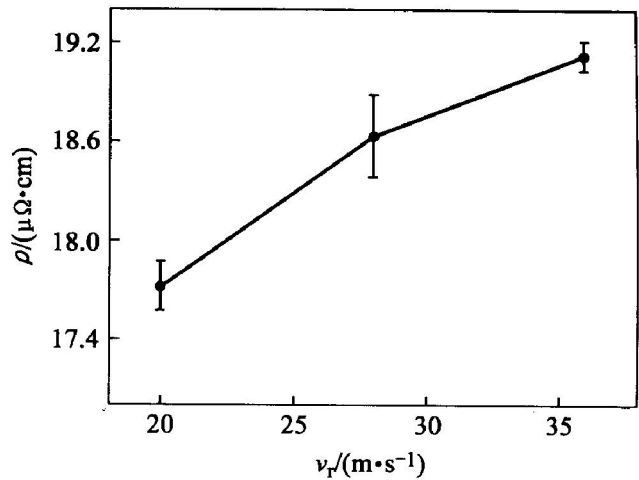


图 7 AZ91D 镁合金条带电阻率随辊速的变化

Fig. 7 Variation of electrical resistivity of AZ91D magnesium alloy ribbons versus roller velocities

3 结论

1) AZ91D 镁合金条带的快速凝固组织沿厚度方向分为 3 个晶区: 近辊面细晶区、内部柱状晶和自由面等轴晶区。随辊速的增大, 柱状晶区逐渐缩小, 进而趋于消失, 形成更加均匀、细小的等轴晶组织。

2) 在快速凝固条件下, $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶反应被抑制, 条带组织由过饱和的单相 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体组成; 对基体组织的 TEM 分析发现, 在 $\alpha\text{-Mg}$ 晶内和晶界上存在少量离散分布的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 化合物质点, 该质点是过饱和 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体在冷却过程中脱溶析出的产物。

3) 晶粒内存在大量位错线和位错胞是快速凝固条带组织的一个重要特征, 这一特征对条带的性能具有显著影响。随着辊速的增大, 冷却速率增大, 晶粒更加细化, 晶界增多, 晶体中位错密度增多, 强度增大, 塑性降低, 电阻率显著增大。

REFERENCES

- [1] Kubota K, Mabbuch M, Higashi K. Review-processing and mechanical properties of fine grained magnesium alloys[J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(10): 2255 - 2262.
- [2] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application potential[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2001, 302(1): 37 - 45.
- [3] Jones H. A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2001, 304 - 306: 11 - 19.
- [4] Wang R M, Eliezer A, Gutman E. Microstructures and dislocations in the stressed AZ91D magnesium alloys[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2002, 344(1 - 2): 279 - 287.
- [5] Somekawa H, Watanabe H, Mukai T, et al. Low temperature diffusion bonding in a superplastic AZ31 magnesium alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(9): 1249 - 1254.
- [6] Tamura Y, Motegi T, Kono N, et al. Effects of minor elements on grain size of Mg-9% Al alloy[J]. *Mater Sci Forum*, 2000, 350 - 351: 199 - 204.
- [7] LI Yizhen, WANG Qudong, ZENG Xiaoqin, et al. Effects of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg-Al alloys[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2000, 278(1 - 2): 66 - 76.
- [8] Vaidya A R, Lewandowski J J. Effects of SiC_p size and volume fraction on the high cycle fatigue behavior of AZ91D magnesium alloy composites[J]. *Mater Sci and Eng A*, 1996, 220(1 - 2): 85 - 92.
- [9] Munitz A, Cotler C, Stern A, et al. Mechanical properties and microstructure of gas tungsten arc welded magnesium AZ91D plates[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2001, 302(1): 68 - 73.
- [10] Zhao H, Debroy T. Pore formation during laser beam welding of die cast magnesium alloy AM60B—mechanism and remedy[J]. *Welding Journal*, 2001, 80(8): 204 - 210.
- [11] Morris M A, Morris D G. Microstructures and mechanical properties of rapidly solidified Cu-Cr alloys[J]. *Acta Metal*, 1987, 35(10): 2511 - 2522.
- [12] Liu R P, Volkmann T, Herlach D M. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation[J]. *Acta Mater*, 2001, 49(3): 439 - 444.
- [13] Underwood E E. *Quantitative Stereology*[M]. Boston: Massachusetts Addison-Wesley Publishing Co, 1970. 5 - 24.
- [14] 惠希东, 杨院生, 陈晓明, 等. 单辊法制备非晶合金中的传热与熔体流动数值模拟[J]. *金属学报*, 1999, 35(11): 1206 - 1210.
HUI Xidong, YANG Yuan-sheng, CHEN Xiaoming, et al. Numerical simulation of heat transfer and fluid flow during preparing amorphous alloy by single-roller spinning[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(11): 1206 - 1210.
- [15] 王晓平, 赵特秀, 季航, 等. 晶粒尺寸对薄膜电阻率温度系数的影响[J]. *物理学报*, 1994, 43(2): 297 - 302.
WANG Xiaoping, ZHAO Texiu, JI Hang, et al. Effect of grain size on temperature coefficient of resistivity of Pd thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 1994, 43(2): 297 - 302.

(编辑 陈爱华)