

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0622 - 04

Al-Ti-C 中间合金对 Mg-Al 合金的晶粒细化作用^①

柳延辉¹, 刘相法¹, 李廷斌², 边秀房¹, 张均艳¹

(1. 山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061; 2. 山东费县银光镁业有限公司, 费县 273400)

摘 要: 制备了一种用于 Mg-Al 合金晶粒细化的 Al-Ti-C 中间合金。发现该 Al-Ti-C 中间合金可以有效地细化镁合金的晶粒, 细化后的 AZ61 合金的抗腐蚀性能大大提高。分析认为, Al-Ti-C 中间合金中起晶粒细化作用的是 Al_4C_3 和 TiC 的复合相。

关键词: 镁; Mg-Al 合金; 晶粒细化; Al-Ti-C 中间合金

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

镁合金由于具有小的密度, 高的比强度、比刚度, 好的阻尼性能及好的机械加工性和尺寸稳定性, 加之其低的铸造成本, 使其得以广泛应用于汽车、航空航天和电子等领域^[1-5]。镁合金的晶粒尺寸是影响其性能的重要因素, 细小的晶粒有助于提高镁合金的性能^[1-4]。研究镁合金的晶粒细化工艺具有重要的实际意义, 然而迄今为止, 尚未开发出在工业生产中可以广泛应用的有效的镁合金晶粒细化剂。研究表明, Al_4C_3 和镁具有相似的晶体结构^[6], 可以作为镁的结晶核心。本文作者通过实验制备了一种含有 Al_4C_3 相、可用于 Mg-Al 合金晶粒细化的 Al-Ti-C 中间合金, 将其用于对 AZ61 镁合金的晶粒细化实验, 并对其进行了分析。

1 实验

实验以自制的 Al-4%Ti-1.5%C 中间合金(以下简称 Al-Ti-C)作为晶粒细化剂, 以牌号为 AZ61 的 Mg-Al-Zn 合金(以下简称 AZ61)作为晶粒细化的对象。

在钢坩埚内用电阻炉将 50 kg 的 AZ61 合金熔化并加热至 715 °C 后, 加入 0.5 kg 的 Al-Ti-C, 并进行适当搅拌以使 Al-Ti-C 在熔体中均匀分布, 保温 25 min 后浇注试样。为防止熔炼过程中镁被氧化, 以 RJ-2 熔剂覆盖保护。晶粒测试试样的铸型为直径 50 mm, 深 30 mm 的圆形铜模。抗腐蚀试样的铸型为外接圆直径 25 mm, 深 250 mm 的正六棱柱钢模。

沿晶粒测试试样半径及高度的中部切开, 在剖面上取样镶嵌, 抛光后用 3% 的柠檬酸(3 g 柠檬酸, 97 mL 水)腐蚀, 以高倍视频金相显微镜分析实验结果。抗腐蚀试样在 $CaSO_4$ - $MgSO_4$ 饱和溶液介质中测试其开路电位值及腐蚀速率, 测试时间为 15 d。晶粒测试试样和抗腐蚀试样的制备以及抗腐蚀实验均在山东费县银光镁业有限公司的常规生产过程中进行。

Al-Ti-C 试样精抛后用 0.5% 的 HF 腐蚀, 制得 SEM 分析试样。SEM 分析仪器型号为 JCSA-733。同时, 用 X 射线衍射仪分析 Al-Ti-C 的相组成, 衍射电压为 40 kV, 衍射电流为 100 mA。

2 实验结果

2.1 Al-Ti-C 对 AZ61 的晶粒细化作用

AZ61 合金中加入 Al-Ti-C 前后的晶粒变化如图 1 所示。可以看出, 加入 Al-Ti-C 后, AZ61 合金的晶粒细化非常明显。未加 Al-Ti-C 的 AZ61 的晶粒为粗大的树枝晶, 平均尺寸约为 1.5 mm; 加入 Al-Ti-C 以后, 晶粒变得细小, 晶粒平均尺寸约为 300 μ m。同时可见, 加入 Al-Ti-C 后, 一次枝晶间的角度并未改变, 相邻一次枝晶间夹角仍然为 60°。

2.2 晶粒细化后 AZ61 的抗腐蚀性能

加入 Al-Ti-C 前后, AZ61 的开路电位、质量损失及腐蚀速率见表 1。晶粒细化后, AZ61 合金在

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171037)

收稿日期: 2002-07-20; 修订日期: 2002-12-16

作者简介: 柳延辉(1978-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 柳延辉, 电话: 0531-8395271; E-mail: yhlui@mail.sdu.edu.cn

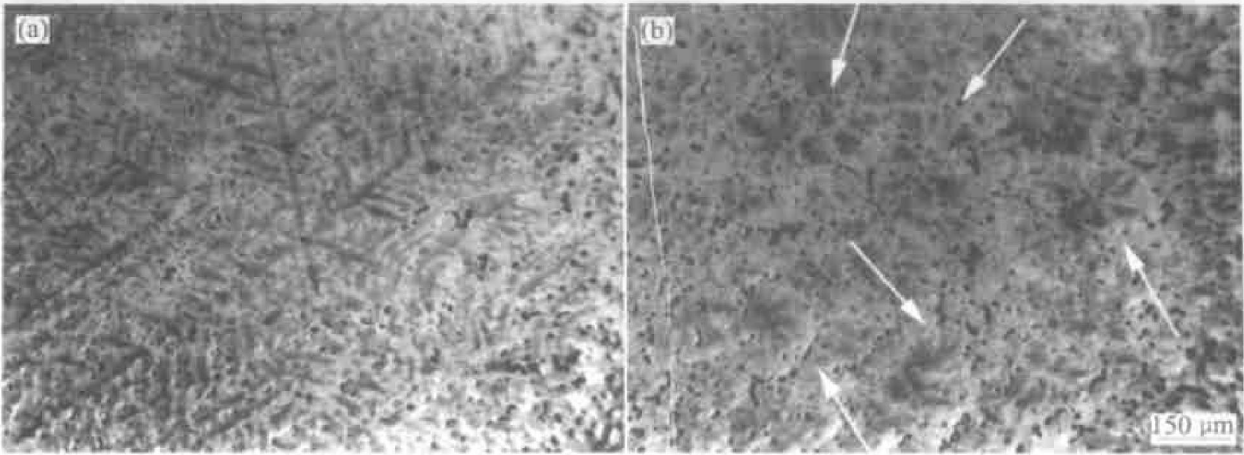


图 1 AZ61 合金中加入 AlTiC 细化前后的微观组织

Fig. 1 Microstructures of AZ61 alloy before and after addition of AlTiC
(a) —Before addition of AlTiC; (b) —After addition of AlTiC

表 1 AZ61 合金试棒在 CaSO₄-MgSO₄ 饱和溶液介质中的开路电位值及腐蚀速率

Table 1 Electric potential of open circuit and
erosion rate of AZ61 alloy samples in saturated solution of CaSO₄-MgSO₄

Alloy	Potential/V															Mass decrease/g	Average erosion rate / (m ² ·h ⁻¹)
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	11 d	12 d	13 d	14 d	15 d		
a	-1.415	-1.457	-1.415	-1.416	-1.418	-1.418	-1.426	-1.422	-1.423	-1.423	-1.428	-1.431	-1.435	-1.430	-1.428	0.132 7	0.583 2
b	-1.400	-1.405	-1.406	-1.411	-1.413	-1.414	-1.416	-1.417	-1.421	-1.421	-1.423	-1.426	-1.431	-1.428	-1.420	0.168 6	0.710 7
c	-1.457	-1.391	-1.406	-1.413	-1.393	-1.419	-1.410	-1.423	-1.419	-1.422	-1.428	-1.424	-1.434	-1.428	-1.428	0.032 1	0.141 1
d	-1.471	-1.398	-1.408	-1.415	-1.415	-1.410	-1.414	-1.402	-1.421	-1.415	-1.416	-1.423	-1.429	-1.423	-1.423	0.041 6	0.175 3
e	-1.472	-1.407	-1.412	-1.421	-1.418	-1.418	-1.423	-1.410	-1.418	-1.419	-1.418	-1.425	-1.427	-1.425	-1.423	0.064 0	0.269 8
f	-1.454	-1.412	-1.405	-1.406	-1.404	-1.368	-1.420	-1.415	-1.142	-1.417	-1.411	-1.424	-1.428	-1.425	-1.424	0.058 5	0.246 6

a, b —Without addition of AlTiC; c, d, e, f —With AlTiC refined.

腐蚀液中的开路电位变化不大, 但质量损失和腐蚀速率大大减小。细化前, AZ61 的平均质量损失和平均腐蚀速率分别为 0.150 7 g 和 0.647 0 m²/h; 细化后, 其平均质量损失和平均腐蚀速率分别为 0.049 1 g 和 0.208 2 m²/h, 使用寿命比未细化试样提高约 2 倍。可见, 经 AlTiC 细化后的 AZ61 合金抗腐蚀性能大大提高。

3 分析与讨论

镁晶体为密排六方结构(HCP), 晶格常数^[7]分别为: $a = 0.320\ 30 \times 10^{-9}\text{ m}$, $c = 0.520\ 02 \times 10^{-9}\text{ m}$ 。Al₄C₃ 是高稳定性的高熔点化合物, 在镁熔液中以固相形式存在, 而且其晶体结构与镁的相似, 同样属于六方晶系, 晶格常数^[7]分别为: $a = 0.333\ 10 \times 10^{-9}\text{ m}$, $c = 0.499\ 00 \times 10^{-9}\text{ m}$ 。两者晶格常数相近, 错配度约为 4%。根据结晶共格理论^[8], 错配度小于 9% 即可作为结晶晶核, 因此, Al₄C₃ 是镁的良好异质结晶晶核。

图 2 所示是实验所用 AlTiC 中间合金的微观组织。图中白色颗粒是 TiC, 低倍下(图 2(a))有疏松型的团聚现象, 但在高倍下(图 2(b))可以发现, TiC 颗粒相互独立或者由几个 TiC 颗粒组成一个小团簇。X 射线衍射研究证明, 作为铝合金晶粒细化的 AlTiC 中间合金中含有微量的 Al₄C₃ 相, 而且一般在 TiC 颗粒表面以薄膜的形式存在^[9], 因而在 SEM 下很难直接观察到 TiC 颗粒表面的 Al₄C₃ 相。通过控制 AlTiC 中间合金制备的工艺条件, 可以提高 AlTiC 中 Al₄C₃ 的比例。

Mg-Al 合金中的铝本身对合金具有晶粒细化作用, 根据 Lee^[10] 的研究结果, 当铝含量达到 5% 时, 其晶粒细化作用基本达到极限, 细化效果不再随铝量的增加而提高, 因而可以判断, 实验中所采用的 AZ61 合金晶粒的细化不是由于加入 AlTiC 后引起的铝含量的增加, 而是由于 TiC 和 Al₄C₃ 的作用。作者认为, AlTiC 加入到镁合金熔体以后, TiC 将逐渐分散开, 形成单独的 TiC 颗粒或者由数个颗粒组成的小团簇(具体过程见图 3 和 4); 由于

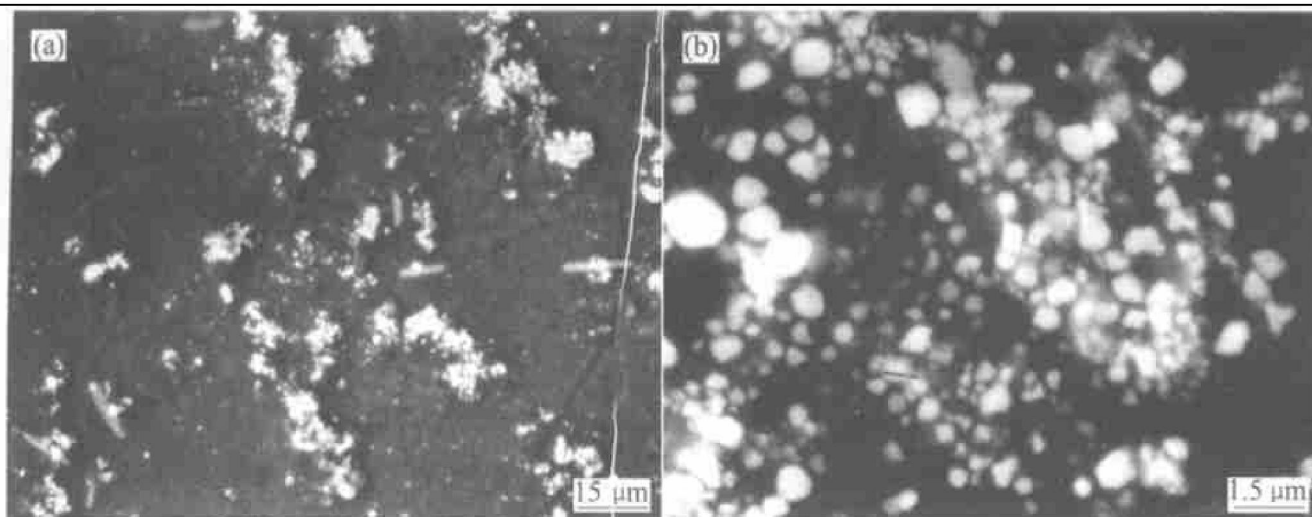


图 2 Al-Ti-C 中间合金的 SEM 微观组织

Fig. 2 SEM microstructures of Al-Ti-C master alloy

(a) —Agglomeration of TiC; (b) —Clusters of TiC

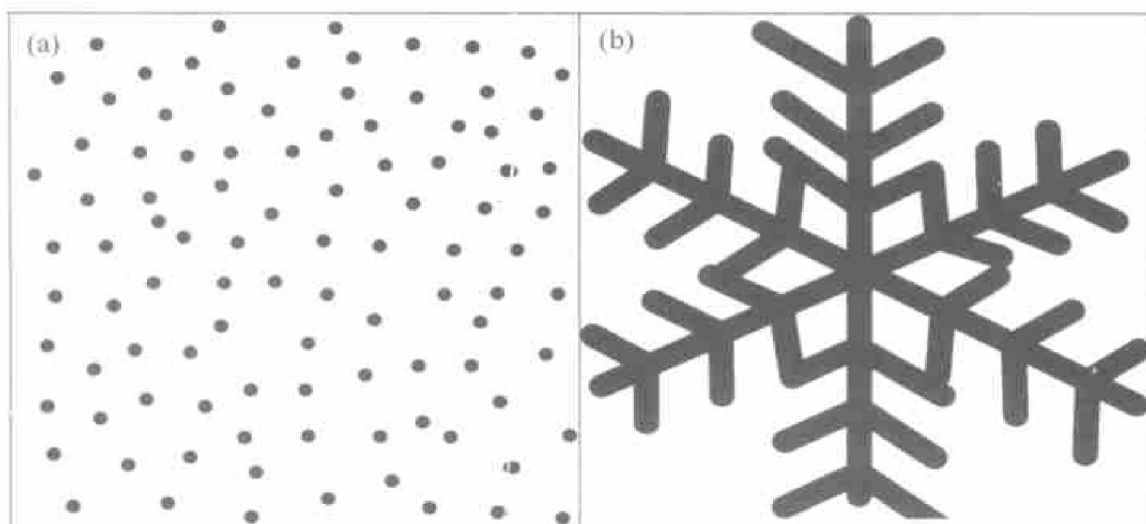


图 3 未加入 Al-Ti-C 的镁合金的结晶过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram for solidification of Mg alloy without addition of Al-Ti-C

(a) —Mg melt; (b) — $\alpha(\text{Mg})$ dendrite

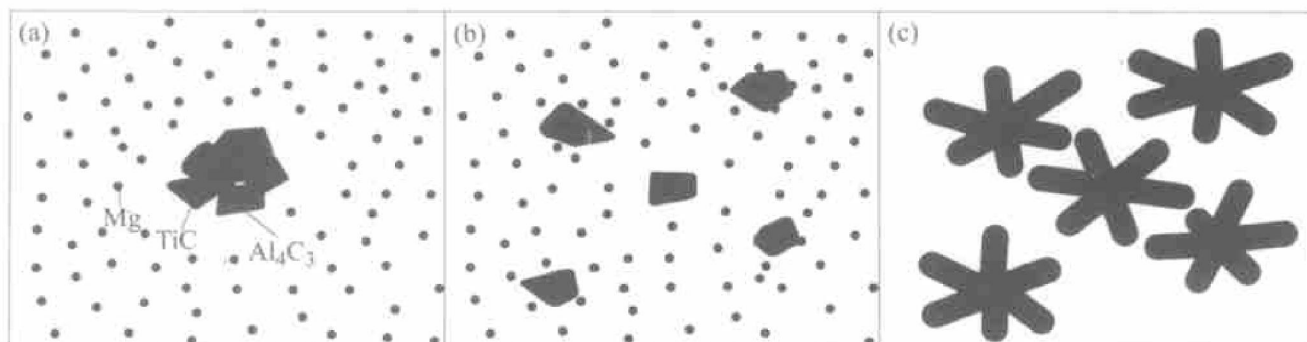


图 4 加入 Al-Ti-C 后镁合金的结晶过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram for solidification of Mg alloy after addition of Al-Ti-C

(a) —TiC cluster in Mg melt; (b) —Dispersed TiC particles;
(c) —Grains developed from TiC particles coated with Al_4C_3

晶体结构相似, 表面覆盖着 Al_4C_3 相的 TiC 颗粒可以直接作为镁非均质结晶的核心, 为镁的生长提供

衬底。

图 1 实验结果还表明, 加入 Al-Ti-C 后只是减小了晶粒的尺寸, 并没有影响晶粒生长的方式。作者认为, 这是因为由 Al-Ti-C 引入的外来晶核, 仅为镁的生长提供了大量的衬底, 使得镁的晶粒尺寸大大减小, 但晶粒仍然按照原来的方式生长。

根据实验结果可以推断, 改善 Al-Ti-C 的制备工艺, 提高其中 Al_4C_3 的比例, 减小 TiC 颗粒的尺寸, 将会得到更好的细化效果。

REFERENCES

- [1] 赵 鹏, 耿浩然, 田宪法, 等. 熔体热速处理对铸造 Mg 合金组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(51): 241 - 244.
ZHAO Peng, GENG Haoran, TIAN Xianfa, et al. Effects of thermal rate treatment on microstructure and mechanical properties of cast Mg based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(51): 241 - 244.
- [2] 曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 等. 镁合金应用新进展[J]. 铸造, 1998(11): 39 - 42.
ZENG Xiaoqin, WANG Qudong, LYI Yizhen, et al. Progress in magnesium alloy application[J]. Foundry, 1998 (11): 39 - 43.
- [3] 陈力禾, 赵慧杰, 刘 正, 等. 镁合金压铸及其在汽车工业中的应用[J]. 铸造, 1999(10): 45 - 50.

- CHEN Lirhe, ZHAO Huirjie, LIU Zheng, et al. Die casting of magnesium alloy and its application in automobile trade [J]. Foundry, 1999(10): 45 - 50.
- [4] 郑来苏. 铸造合金及熔炼[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1994. 76 - 96.
ZHENG Laosu. Foundry Alloy and Melting[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1994. 76 - 96.
- [5] 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.
- [6] Polmear L J. Magnesium alloys and applications[J]. Materials Science and Technology, 1994, 10(1): 1 - 16.
- [7] 张世军, 黎文献, 余 琨, 等. 镁合金的晶粒细化工艺[J]. 铸造, 2001(7): 373 - 375.
ZHANG Shirjun, LI Weixian, YU Kun, et al. The grain refinement process of magnesium alloys[J]. Foundry, 2001 (7): 373 - 375.
- [8] 马图哈. 非铁金属的结构与性能[M]. 北京: 科技出版社, 1999. 101 - 189.
MA Turha. Structures and Properties of Nonferrous[M]. Beijing: Science Press, 1999. 101 - 189.
- [9] Banerji A, Reif W. Metallographic investigation of TiC nucleants in the newly developed Al-Ti-C grain refiner[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 1958 - 1965.
- [10] Lee Y C, Dahle A K, Stjohn D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. Metall Mater Trans A, 2000, 31A: 2895 - 2906.

Grain refining effect of Al-Ti-C master alloy on Mg-Al alloys

LIU Yan-hui¹, LIU Xiang-fa¹, LI Ting-bin², BIAN Xir-fang¹, ZHANG Jun-yan¹

(1. Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials,

Ministry of Education, Shandong University, Ji nan 250061, China;

2. Shandong Feixian Yingguang Magnesium Co Ltd, Feixian 273400, China)

Abstract: A special Al-Ti-C master alloy was prepared to refine the grains of Mg-Al alloys. The results show that the Al-Ti-C master alloy has an effective grain refinement for Mg-Al alloy. The corrosion resistance of AZ61 increases greatly, after refined by Al-Ti-C master alloy. It is the duplex of Al_4C_3 and TiC that serves as the nuclei of $\alpha(\text{Mg})$ during solidification.

Key words: Mg; Mg-Al alloy; grain refinement; Al-Ti-C master alloy

(编辑 黄劲松)