

# Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金和 Ca 对 AZ91D 镁合金组织和性能的影响

韩 辉, 陈 阳, 刘生发, 陈 欣

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘 要:** 采用 SEM、EDS 和 XRD 等测试手段, 研究 Mg-50%TiB<sub>2</sub>(质量分数)中间合金和碱土金属元素 Ca 对 AZ91D 镁合金组织和性能的影响。结果表明: 0.7%TiB<sub>2</sub> 和 0.1%Ca 可以显著细化 AZ91D 镁合金的枝晶组织和晶粒,  $\alpha$ -Mg 的平均晶粒尺寸由 240  $\mu\text{m}$  下降至 46  $\mu\text{m}$ 。通过能谱分析及面错配度的计算证实: TiB<sub>2</sub> 颗粒可作为初生  $\alpha$ -Mg 的良好异质形核核心。碱土金属元素 Ca 在晶界处富集, 阻碍了  $\alpha$ -Mg 晶粒生长, 对晶粒细化起到了一定的作用。显微组织的细化使合金的强韧性明显提高, 并对耐腐蚀性能有较大改善。

**关键词:** AZ91D 镁合金; Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金; Ca; 晶粒细化

中图分类号: TG 146

文献标志码: A

## Effect of Mg-TiB<sub>2</sub> master alloy and Ca on microstructure and properties of AZ91D magnesium alloy

HAN Hui, CHEN Yang, LIU Sheng-fa, CHEN Xin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The microstructures and properties of AZ91D magnesium alloy with Mg-50%TiB<sub>2</sub> (mass fraction) and Ca were studied using SEM, EDS and XRD. It is found that combining addition of 0.7%TiB<sub>2</sub> and 0.1%Ca to AZ91D magnesium alloy leads to the  $\alpha$ -Mg grain size decreasing from 240 to 46  $\mu\text{m}$ . Based on the EDS test results and calculation of the planar disregistry between TiB<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Mg, TiB<sub>2</sub> particles can act as the heterogeneous nucleus of primary  $\alpha$ -Mg phase. Ca is pushed onto the solid/liquid interface and enriched at grain boundaries during solidification, which leads to the grain refinement due to the restriction of grain growth. The microstructural refinement of AZ91D magnesium alloy produces significant improvement of mechanical properties and corrosion resistance.

**Key words:** AZ91D magnesium alloy; Mg-TiB<sub>2</sub> master alloy; Ca; grain refinement

镁合金具有密度低、比强度和比刚度高、减震性和切削加工性能良好等优点, 因此在汽车、通讯和航空航天等领域正得到日益广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。其中, AZ91D 铸造镁合金应用最为广泛, 但是, 其结晶温度区间较宽、晶粒有粗化倾向、易产生热裂和显微疏松等铸造缺陷。研究表明, 晶粒细化能有效地减少铸造缺陷, 是提高镁合金强韧性非常有效的措施<sup>[3]</sup>。

近年来, 国内外 Mg-Al 系镁合金的晶粒细化技术主要包括变质处理和外场作用。前者主要有外加石墨粉, SiC、TiC、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、AlN 颗粒, 溶质元素(如 Ce、

La、Nd、Y), 中间合金(如 Al-Ti-B、Al-Ti-C、Al-SiC/Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)等<sup>[4-8]</sup>; 后者包括电磁搅拌、脉冲电流、超声波、机械搅拌或振动等方法<sup>[9-11]</sup>。目前, 碳质孕育法仍是最简单、最有效的方法, 普遍接受的机理为熔体里生成的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 作为  $\alpha$ -Mg 的形核核心。但现有工艺可能会对熔体和环境造成一定的污染(如 CaCO<sub>3</sub> 和 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 等), 并且生成的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 无法定量控制<sup>[7]</sup>。本文作者以自制的、具有确定 TiB<sub>2</sub> 含量的原位 Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金为晶粒细化剂, 结合碱土金属元素 Ca 能显著抑制晶粒生长、形成成分过冷的特点, 研究原位 TiB<sub>2</sub> 和

碱土金属元素 Ca 复合添加对 AZ91D 镁合金组织和性能的影响。

## 1 实验

Mg-50%TiB<sub>2</sub> 中间合金的制备以 Mg 粉(粒度为 100 μm, 纯度为 99%(质量分数))、Ti 粉(粒度为 100 μm, 纯度≥99.9%)和 B 粉(粒度≤200 μm, 纯度为 99.9%)为原材料, Mg、Ti 和 B 粉按摩尔比称取质量, 在混料机上干混 12 h 后, 在 25~30 MPa 压力下冷压成相对密度为 50%的反应预制块, 尺寸为  $d 25 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ , 于 100~150 °C 烘干, 在真空炉内进行等温合成, 将所制备的中间合金用于 AZ91D 镁合金的晶粒细化。

AZ91D 镁合金在井式坩埚电阻炉中熔炼, 用 RJ2 作为保护熔剂。在 720 °C 下将 Mg-50%TiB<sub>2</sub> 中间合金加入熔体中, TiB<sub>2</sub> 的含量为 0.7%(质量分数)。在此基础上以 Al-Ca 中间合金的形式加入 0.1%Ca, 搅拌均匀并保温一段时间, 然后浇入预热至 200 °C 的金属模具 ( $d 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ) 中。分别采用 LEICAMEF4M 光学显微镜、QUAN TA-400 扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪(XRD)观察铸态和 T4 态合金的显微组织、元素分布和相组成。拉伸实验在 RG-100 微机控制电子万能拉伸试验机上进行, 拉伸速度为 10 mm/min, 拉伸试样尺寸为  $d 8 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。极化曲线的测定采用标准的三电极测试体系, 试样为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞为参比电极, 电解质为 3.5%NaCl 溶液, 测试温度为 25 °C, 电位扫描区间为 -200~200 mV, 扫描速度为 0.5 mV/s。

## 2 结果与分析

### 2.1 Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金

#### 2.1.1 热力学分析

依据 Gibbs Helmholtz 方程, 可计算 Mg-Ti-B 三元体系在温度为 850~1 200 K 时的吉布斯自由能, 结果如表 1 所列。由表 1 可知, 在温度为 850~1 200 K, 反

应(1)不具备热力学条件。反应(2)、(3)及(4)的吉布斯自由能为负值, 而且反应(3)和(4)的吉布斯自由能比反应(2)的小得多, 反应发生的可能性更大。另外, 在硼和钛的化合物中, TiB 是一种很不稳定的化合物, 而 TiB<sub>2</sub> 是硼和钛最稳定的化合物<sup>[12]</sup>。由此可以推测, 利用 Mg-Ti-B 三元体系制备 Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金是可行的。

#### 2.1.2 XRD 与 SEM 分析

采用粉末原位合成法制备 Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金的 XRD 谱和 SEM 像如图 1 所示。由图 1(a)可以看出, 原位合成的 Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金由 Mg 和 TiB<sub>2</sub> 两相组成。由图 1(b)可知, 分布在 Mg 基体中的 TiB<sub>2</sub> 具有典型的多边形层片状结构。

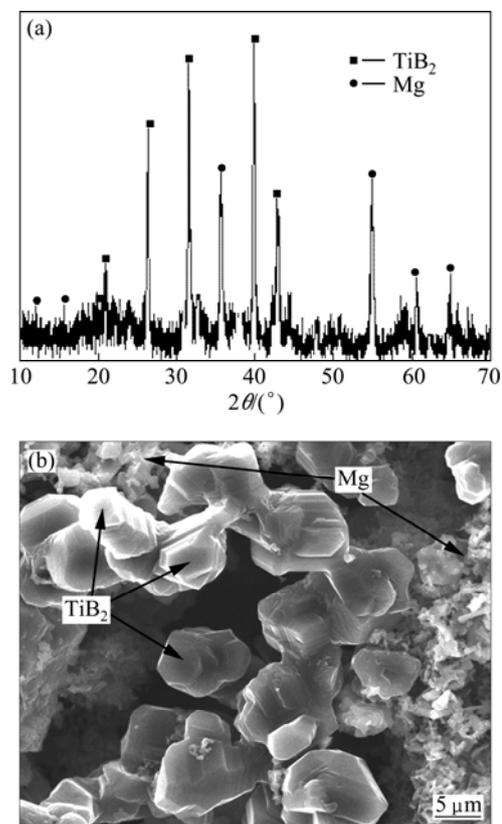


图 1 Mg-TiB<sub>2</sub> 中间合金的 XRD 谱和 SEM 像

Fig.1 XRD pattern (a) and SEM image (b) of Mg-TiB<sub>2</sub> master alloy

表 1 温度为 850~1 200 K 时 Mg-Ti-B 系统反应的吉布斯自由能  $\Delta G_T^\ominus$

Table 1 Gibbs free energy expression of Mg-Ti-B system at 850~1 200 K

No.	Chemical reaction equation	Gibbs free energy equation	$\Delta G_T^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$\text{Mg}(\text{l}) + 4\text{B}(\text{s}) = \text{MgB}_4(\text{s})$	$\Delta G_T^\ominus = 46.9727 \ln T - 15.40 \times 10^{-3} T^2 - 70.0T - 19.00 \times 10^5 T^{-1} - 79 592.4$	116~212
2	$\text{Mg}(\text{l}) + 2\text{B}(\text{s}) = \text{MgB}_2(\text{s})$	$\Delta G_T^\ominus = 24.4247 \ln T - 6.64 \times 10^{-3} T^2 - 173.0T - 8.30 \times 10^5 T^{-1} - 79 731.1$	-92~-89
3	$\text{Ti}(\text{s}) + \text{B}(\text{s}) = \text{TiB}(\text{s})$	$\Delta G_T^\ominus = -12.583$	