第7卷 第1期

2013年3月

**文章编号:1**673-9981(2013)01-0025-06

# AI-5Zr-1B 中间合金对镁及镁合金晶粒细化的影响\*

钟芳华1,2,王顺成2,戚文军2,郑开宏2,周海涛1

1. 中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410083;
 2. 广东省工业技术研究院金属成型与加工技术研究所,广东广州 510650

摘 要:利用光学显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等手段研究了 Al-5Zr-1B 中间合金对镁及镁合 金显微组织的影响.结果表明:Al-5Zr-1B 中间合金由 α-Al 和 ZrB₂ 两相组成,ZrB₂ 粒子主要在晶界上析 出,少量分布在晶内.加入 Al-5Zr-1B 中间合金后纯镁晶粒得到明显细化,随着中间合金添加量的增加, 纯镁的晶粒由粗大的柱状晶转化成细小、均匀的等轴晶.在 AZ31 镁合金中加入 1%的 Al-5Zr-1B 中间 合金,可取得较好的细化效果.固溶处理后的 AZ31 镁合金的平均晶粒尺寸由约 300 μm 下降到约 120 μm.通过面错配度计算证实,ZrB₂ 粒子的异质形核作用是晶粒细化的主要机制. 关键词:镁合金;AZ31 镁合金;晶粒细化;Al-5Zr-1B 中间合金 中图分类号;TG146.2<sup>+</sup>2 **文献标识码**; A

镁合金作为最轻的金属结构材料,具有密度小、 导热性好、机械加工性能好、比刚度和比强度高等优 点,因而被广泛地应用于汽车、电子和 3C 产业 中<sup>[1-2]</sup>.由于镁的晶体结构属于密排六方型,常温下, 密排六方晶格的滑移系比较少,这导致镁合金的塑 性变形能力很差,从而在很大程度上限制了镁合金 的应用.晶粒细化作为提高镁及镁合金性能的重要 手段之一<sup>[3-5]</sup>,不仅有助于提高合金的力学性能和塑 性变形能力,减少热裂和疏松等铸造缺陷,而且还有 利于改善第二相的形态、尺寸和分布,使组织趋于均 匀,减少偏析倾向,改善合金的耐腐蚀性能和加工 性能.

Mg-Al 系镁合金是目前应用最为广泛的镁合 金<sup>[6-8]</sup>,这类合金不仅具有良好的铸造性能,而且还 具有出色的力学性能.目前,常用的晶粒细化方法主 要有:添加含锆或含碳晶粒的细化剂、快速凝固、过 热处理及机械振动等<sup>[9]</sup>.过热处理虽然对 Mg-Al 系 合金晶粒有明显的细化,但高温加重了合金的氧化 和吸气,反而会降低镁合金铸锭的品质.添加含碳细 化剂因操作温度低、细化效果衰退慢,已成为最主要的晶粒细化技术<sup>[10-11]</sup>.但在 Mg-Al 系合金中添加六 氯乙烷、石蜡和炭黑等含碳的物质,在细化过程中从 熔体中排出的有毒挥发物,不仅影响细化效果,还污 染环境.另外,由于 Zr 与 Al 易形成稳定的 Al<sub>3</sub>Zr, 而 Al<sub>3</sub>Zr 属于体心正方,且晶格常数(a=4.315 nm, c=16.93 nm)<sup>[12-13]</sup>与镁相差很大,在 Mg-Al 系合金 中添加含锆细化剂,会造成合金中 Al 和 Zr 的损失. 本文制备了一种 Al-Zr-B 中间合金,观察了该合金 的微观结构,研究了其对纯镁及 AZ31 镁合金的晶 粒细化效率,分析了相应的细化机理.

## 1 实验材料及方法

用石墨坩埚熔炼纯铝,融化后升温至 850 °C,加 入  $K_2 Zr F_6$  和 KBF4 混合粉末,反应 30 min 后浇注 到预热 200 °C 的  $\Phi$ 120 mm × 500 mm 的圆形钢模 中,制得 Al-5Zr-1B 中间合金,将此合金试样研磨、 抛光后用 Buswell 试剂腐蚀,进行组织观察.

收稿日期:2012-11-16

<sup>\*</sup> 基金项目:广东省教育部产学研结合项目(2010A090200078)

作者简介:钟芳华(1988-),男,广东韶关人,硕士研究生.

用电阻坩埚炉熔化纯镁/AZ31 镁合金,以 0.2%(体积分数)SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> 混合气体保护.先将炉 温缓慢升至 720 ℃,待纯镁/AZ31 镁合金完全融化 后加入 Al-5Zr-1B 中间合金,并进行适当搅拌使中 间合金在熔体中分布均匀,在 760 ℃下保温 10 min, 降温至 720 ℃后浇注在  $\Phi$ 80 mm×50 mm 的金属型 铸模中,中间合金的添加量分别为 0.4%,0.8%, 1%及 2%.在每个铸锭相同位置截取金相试样,为 了获得清晰的 AZ31 镁合金晶界,对铸锭进行了在 400 ℃下保温 12 h 的固溶处理.试样经切割、镶样、 磨制、抛光后用 2 mL 乙酸+1 mL 硝酸+6 mL 酒 精+1 mL 水+0.5 g 苦味酸混合溶液进行腐蚀,合 金铸态宏观晶粒采用数码相机拍摄,利用 Leica 数 字金相显微镜观察,并采用扫描电镜、能谱仪(EDS) 及 X 射线衍射仪对合金进行显微组织及物相分析.

# 2 实验结果及分析

#### 2.1 AI-5Zr-1B 中间合金的显微组织

实测 Al-5Zr-1B 的成分为 w(Zr) = 4.99%, w(B) = 1.10%,显微组织如图 1 所示. 从图 1(a)可 以看出,第二相主要在晶界上析出.图 1(b)为 Al-5Zr-1B 中间合金的 X 射线衍射图谱,由图 1(b)可 知,Al-5Zr-1B 中间合金由  $\alpha$ -Al 和 ZrB<sub>2</sub> 两相组成. 图 1(c)为 Al-5Zr-1B 中间合金的扫描电镜照片,从 图 1(c)可以看出,第二相的晶粒尺寸非常细小,约 为 200 nm,EDS 分析结果显示,这些细小的颗粒主 要含 B,Zr 和少量的 Al(图 1(d)),结合 X 射线衍射 图谱可知,这些细小的第二相为 ZrB<sub>2</sub>.



图 1 Al-5Zr-1B 中间合金的显微组织 Fig. 1 Microstructures of Al-5Zr-1B master alloy (a) OM;(b) XRD;(c) SEM;(d) EDS

#### 2.2 AI-5Zr-1B 中间合金对纯镁的晶粒细化效果

图 2 为不同 Al-5Zr-1B 添加量对纯镁的晶粒形 貌和晶粒尺寸的影响.由图 2(a)可知,未添加细化 剂的纯镁由粗大的柱状晶和等轴晶组成.添加细化 剂后,晶粒得到明显细化,由原来粗大的柱状晶和等 轴晶变成细小的等轴晶,随着细化剂添加量的增加,

26

对晶粒的细化效果越明显,如图 2(b)~图 2(d)所示.当细化剂添加量为 1%时,细化效果最好,晶粒

全部由细小的等轴晶组成.



# 2.3 AI-5Zr-1B 中间合金对 AZ31 镁合金的晶粒细 化效果

图 3 为在铸态 AZ31 镁合金中添加 Al-5Zr-1B 细化剂的显微组织.由图 3(a)可以看出,未添加细 化剂的 AZ31 镁合金的晶粒非常粗大,主要由基体  $\alpha$ -Mg 相和  $\beta$  相(Al<sub>12</sub> Mg<sub>17</sub>)组成, $\beta$  相主要沿晶界呈 颗粒状分布,也有少量分布于晶内.添加 Al-5Zr-1B 中间合金后,晶粒明显细化,随着 Al-5Zr-1B 中间合 金添加量的增加,晶粒尺寸逐渐减小,如图 3(b)和 图 3(c)所示.当 Al-5Zr-1B 的添加量大于 1%时,随 着添加量的增加,晶粒并没有得到进一步的细化.因 此,Al-5Zr-1B 的添加量为 1%时,细化效果最好,此 时合金的晶粒细小,分布也比较均匀.

为了更直观地反映添加 Al-5Zr-1B 中间合金对 AZ31 镁合金晶粒尺寸的影响,将 AZ31 镁合金进行 固溶处理(400 ℃,12 h),以清晰地显示出晶界. 图 4 为经固溶处理后 AZ31 镁合金的显微组织. 从图 4 中可以看出,未添加细化剂的 AZ31 镁合金的平均 晶粒尺寸约为 300 μm. 添加 Al-5Zr-1B 中间合金 后,晶粒获得明显细化,细化效果最好的是添加 1% 的 Al-5Zr-1B 合金,此时 AZ31 镁合金的晶粒尺寸 约为 120 μm. 随着 Al-5Zr-1B 含量的继续增加,合 金的晶粒尺寸没有相应减小.



图 3 不同 Al-5Zr-1B 添加量时 AZ31 镁合金的铸态显微组织 (a) AZ31 合金;(b)添加 0.4%Al-5Zr-1B;(c)添加 1%Al-5Zr-1B;(d)添加 2%Al-5Zr-1B Fig. 3 As-cast microstruture of AZ31 with various additive contents of Al-5Zr-1B master alloy (a) AZ31 alloy;(b) additive contents of 0.4%Al-5Zr-1B;(c) additive contents of 1%Al-5Zr-1B;(d) additive contents of 2%Al-5Zr-1B



图 4 固溶处理后不同 Al-5Zr-1B添加量的 AZ31 镁合金组织 (a) AZ31 合金;(b)添加 0.4%Al-5Zr-1B;(c)添加 1%Al-5Zr-1B;(d) 添加 2%Al-5Zr-1B Fig. 4 Solid solution microstructure of AZ31 with various additive contents of Al-5Zr-1B master alloy (a) AZ31 alloy;(b) additive contents of 0.4%Al-5Zr-1B;(c) additive contents of 1%Al-5Zr-1B;(d) additive contents of 2%Al-5Zr-1B

#### 2.4 Al-5Zr-1B 对镁及镁合金合金晶粒细化的机理

多晶材料的晶粒细化主要取决于熔体中形核物 质的数量和凝固过程中液/固界面前沿的过冷 度<sup>[14]</sup>.一般认为,引入外来形核颗粒的异质形核能 力的大小取决于形核基底与结晶相之间的界面能. 而影响界面能的主要因素包括基底与结晶相间的点 阵错配度、颗粒的大小和分布、基底的表面形态、化 学性质以及基底与结晶相间的静电位.当点阵错配 引起弹性能急剧提高时,基底与结晶相间的点阵错 配度是决定界面能的主要因素.BRAMFITT 提 出<sup>[15]</sup>,错配度的计算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 的二维点阵错配度理论模型,ZrB<sub>2</sub> 和 Mg 在低指数 晶面上的错配度可按式(1)计算:

$$\delta_{(hkl)_{n}^{s}}^{(hkl)_{n}^{s}} = \frac{1}{3} \sum_{l=1}^{3} \frac{\left| d [UVW]_{s}^{l} \cos\theta - d [UVW]_{n}^{l} \right|}{d [UVW]_{n}^{l}} \times 100\%.$$

$$(1)$$

式(1)中:(*hkl*)。为基底的低指数晶面;[UVW]为 (*hkl*)。晶面上的低指数晶向;(*hkl*)。为核的低指数 晶面;*d*[UVW]。和*d*[UVW]。分别为沿[UVW]。和 [UVW]。晶向的阵点间距; $\theta$ 为[UVW]。和[UVW]。 的夹角.BRAMFITT的研究结果表明:在非均质形 核时, $\delta < 6\%$ 的核心最有效; $\delta$ 为 6%~15%的核心 中等有效;而  $\delta > 15\%$ 的核心无效.

ZrB<sub>2</sub> 具有较高的熔点(熔点为 3273 K)和较好 的稳定性,在镁熔体中以固态质点的形式稳定存在, 同时 ZrB<sub>2</sub> 和 α-Mg 同属于六方晶系,ZrB<sub>2</sub> 的晶格常 数( $a_{ZrB_2} = 0.3169$  nm, $c_{ZrB_2} = 0.3530$  nm)与 α-Mg 的 晶格常数( $a_{Mg} = 0.3203$  nm, $c_{Mg} = 0.5200$  nm)非常 接近.根据式(1)计算出 ZrB<sub>2</sub> 的(0001)面与 Mg 的 (0001)面的错配度  $\delta = 5.11\%$  ( $\delta < 6\%$ ).由此可见, ZrB<sub>2</sub> 可以成为 α-Mg 非常有效的异质形核核心.

# 3 结 论

(1)在纯镁中加入 Al-5Zr-1B 中间合金后晶粒 明显细化,由粗大的柱状晶和等轴晶转变为细小的 等轴晶.

(2)Al-5Zr-1B中间合金可以有效地细化 AZ31 镁合金的铸态组织,优化的中间合金加入量为1% 时,平均晶粒尺寸由未添加时的约 300 μm 下降到 约 120 μm. (3)ZrB<sub>2</sub> 可作为 α-Mg 有效的异质形核基底,这 是促使晶粒细化的主要机制.

### 参考文献:

- [1] 陈礼清,赵志江. 从镁合金在汽车及通讯电子领域的应 用看其发展趋势[J]. 世界有色金属, 2004,(5):12-20.
- [2] DU J D, HAN W J, PENG Y H. Life cycle green house gases, energy and cost assessment of automobiles using magnesium from Chinese Pidgeon process [J]. Journal of Cleaner Production, 2010,18(2):112-119.
- [3] 高生远,张志强,乐启炽,等. MgCO3 在 AZ31 镁合金中 的细化及机理[J]. 材料科学与工艺,2011,19(3):50-52.
- [4] LIU S F, LIU L Y, KANG L G. Refinement role of electromagnetic stirring and strotium in AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2008, 450 (1/2):546-550.
- [5] 刘生发,李波,韩辉,等. Mg-Al₄C₃中间合金在 AZ91D
   镁合金中的细化效果及机理[J].中国有色金属学报, 2009,19(1):35-37.
- [6] 韩广,刘相法,丁海民. Mg-Al-C 中间合金对 AZ31 镁合 金的晶粒细化[J]. 特种铸造及有色合金, 2008: 233-235.
- [7] 黄晓锋,朱凯,曹喜娟,等. 锌对 Mg-3%Al 合金铸态显 微组织和力学性能的影响[J]. 机械工程材料,2009,33 (10):50-52.
- [8] 刘英,李元元,张卫文,等. 镁合金的研究进展和应用前 景[J]. 轻合金, 2002(8):56-61.
- [9] 张世军,黎文献,余琨,等. 镁合金的晶粒细化工艺[J]. 铸造,2001,50(1):373-375.
- [10] MUKAI T, WATANABE H, HIGASHI K. Grain refinement of commercial magnesium alloys for highstrain-ratesuper plastic forming [J]. Materials Science Forum, 2000,350-351:159-170.
- [11] 大野笮美. 金属凝固学[M]. 北京: 机械工业出版 社,1983.
- [12] 徐日瑶,刘宏专.熔融镁液铸锭时金属晶粒细化对产品 质量的影响[J].轻金属,2000(5):46-48.
- [13] 纪嘉明,周飞,李忠华,等. TiB<sub>2</sub>和 ZrB<sub>2</sub>晶体结构与性能的电子理论研究[J].中国有色金属学报,2000,10
   (3):359-360.
- [14] 刘子利, 沈以赴, 李子全, 等. 铸造镁合金的晶粒细化技术[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1):146-149.
- [15] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. Metallurgical Transaction, 1970, A1(7): 1987-1995.

2013

# Effects of Al-5Zr-1B master alloy on grain refinement of magnesium and magnesium alloy

ZHONG Fanghua<sup>1,2</sup>, WANG Shuncheng<sup>2</sup>, QI Wenjun<sup>2</sup>, ZHENG Kaihong<sup>2</sup>, ZHOU Haitao<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Institute of Materials Processing, Guangdong General Research Institute of Industrial Technolo-

gy, Guangzhou 510650, China

Abstract: Effects of Al-5Zr-1B master alloy on grain refinement of magnesium and AZ31 magnesium alloy were studied by OM(optical microscope), SEM(scanning electron microscope) and XRD(X-ray diffraction). The results showed that the Al-5Zr-1B master alloy was composed of  $\alpha$ -Al and ZrB<sub>2</sub> phase, and the ZrB<sub>2</sub> phase was mainly precipitated on the grain boundary while there were some on the transgranular. The grain sizes of pure magnesium could be refined from columnar and coarse grains to small equiaxial grains by adding Al-5Zr-1B master alloy. Desirable refining effects could be obtained in AZ31 alloy with addition of 1% Al-5Zr-1B master alloy. Average grain sizes in solid solution treated AZ31 alloy could be refined from 300 µm to 120 µm. Based on the calculation of the planar disregistry between ZrB<sub>2</sub> and Mg, grain refinement was mainly controlled by creation of ZrB<sub>2</sub> particles as heterogeneous nuclei.

Key words: magnesium alloy; AZ31 magnesium alloy; grain refinement; Al-5Zr-1B master alloy