

# 室温压缩 AZ91 镁合金显微组织及 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相析出动力学

Microstructure and Precipitation Kinetics of  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  Phase in AZ91 Alloy Compressed at Room Temperature

杨 林, 黄 婷, 林 立, 刘 正

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

YANG Lin, HUANG Ting, LIN Li, LIU Zheng

(School of Material Science and Engineering, Shenyang

University of Technology, Shenyang 110870, China)

**摘要:** 对室温压缩粗镁直接熔炼 AZ91 镁合金时效处理后的组织及  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出动力学进行研究。结果表明: AZ91 镁合金在室温压缩过程中出现大量的孪晶, 为  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的析出提供了大量的形核基底; 时效时  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相优先在晶界、孪晶界析出, 尤其易在孪晶与晶界、孪晶交接处析出并长大, 且孪晶内析出的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与  $\alpha\text{-Mg}$  基体保持一定的位向关系; 时效时间越长, 析出的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相越多, 温度越高, 析出定量  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相所需时间越短; 结合实验数据, 由 JMAK 方程计算得到 AZ91 镁合金析出  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相激活能为 23.8~37.9 kJ/mol。

**关键词:** 镁合金; 室温压缩; 显微组织;  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出动力学; 激活能

**中图分类号:** TG146.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2012)04-0068-04

**Abstract:** Microstructure and precipitation kinetics of  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase after aging treatment in AZ91 alloy, which was fabricated with raw magnesium by direct smelting and compressed at room temperature, were investigated. The results showed that lots of twinning would emerge as a result of compression at room temperature, serving as nucleation substrate for  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase precipitation. The  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase precipitated preferentially at grain and twinning boundaries. Phase precipitation and growth were frequently observed at the intersection between twinning and original grain, or among various twinning; certain orientation relationships were also discovered among the  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase precipitated in twinning and the  $\alpha\text{-Mg}$  matrix. The amount of  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase increased with gradually aging time, whereas the required time for a definite amount of precipitates decreased with increasing temperature. The activation energy for  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase precipitation in AZ91 alloy was calculated to be 23.8-37.9 kJ/mol using the JMAK equation, in accordance with experimental data.

**Key words:** magnesium alloy; room temperature compression; microstructure; precipitation kinetics of  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase; activation energy

镁合金因其密度小, 尺寸稳定性好, 阻尼减震性、电磁波绝缘性、散热性、机加工性能优异以及易于回收利用等一系列优点, 而被广泛应用于汽车、航空航天、3C 产品和生活日用品等领域, 并被誉为“21 世纪绿色工程材料”<sup>[1-3]</sup>。镁合金多为密排六方结构, 对称性不好, 独立滑移系少, 室温塑性较差。时慧英<sup>[4]</sup>等研究了不同析出形态的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相对 AZ91 镁合金力学性能的影响, 指出层片状和球状  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相较有利于 AZ91 镁合金塑性的改善。Mathieu<sup>[5]</sup>等研究了 AZ91 镁合金不同连续析出相对合金腐蚀性能的影响, 发现富 Al 相的抗腐蚀性能优于贫 Al 相的。可见经后续

热处理后的变形镁合金第二相的析出、析出量、析出方式和析出形态对合金力学性能的影响至关重要。

AZ91 镁合金具有优良的铸造性能, 价格低廉, 是目前应用最为广泛的商业镁合金之一。然而国内外关于该合金室温塑性变形的研究报道较少, 在 AZ 镁合金系中以 ZA31 镁合金室温塑性变形的研究报道较多<sup>[6-10]</sup>。故本实验对室温压缩变形后的粗镁直接熔炼 AZ91 镁合金进行了时效处理, 以分析不同时效温度和时间对合金组织的影响, 并通过经典理论对  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出动力学进行了探讨, 为研究粗镁直接熔炼 AZ91 镁合金室温塑性变形组织和改善其塑性

成形性能提供理论指导。

## 1 实验材料及方法

实验所用材料为粗镁直接熔炼 AZ91 镁合金,其化学成分(质量分数/%,下同)为 8.85 Al,0.63 Zn,0.28 Mn,其余为 Mg。利用 J0780-4 型线切割机将 AZ91 镁合金铸锭切割成  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$  的试样,然后进行  $430^\circ\text{C}\times 20\text{h}$  的固溶处理,随后空冷。采用 WDW-100 微控电子万能试验机将切割好的试样在室温下进行变形量为 8% 的压缩变形,然后对其分别进行温度为 250,350 $^\circ\text{C}$ 、保温时间为 20,30,60,120min 的时效处理。

将时效处理后的压缩试样沿压缩方向制成金相试样,经机械研磨和抛光后,用 1mL 硝酸+60mL 乙二醇+19mL 醋酸+20mL 蒸馏水混合溶液进行腐蚀。采用 4X1 型金相显微镜,S-3400N 扫描电镜观察显微组织;利用 XRD-7000 衍射分析仪对时效后镁合金中析出的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相进行定量分析。

## 2 结果及分析

### 2.1 显微组织

粗镁直接熔炼 AZ91 镁合金的显微组织一般由粗大的树枝晶  $\alpha\text{-Mg}$  固溶体和分布于晶界的不连续网状  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相组成。图 1 为 AZ91 镁合金固溶处理( $430^\circ\text{C}\times 20\text{h}$ )及随后室温压缩变形(变形量 8%)后的显微组织。图 2 为固溶处理态 AZ91 镁合金的 X 射线衍射花样。从图 1(a)可知,固溶处理后网状  $\beta$  相已几乎完全固溶于基体中,形成单相过饱和的  $\alpha\text{-Mg}$  固溶体,和图 2 中的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相衍射峰全部消失一致。图 1(b)为固溶处理+室温压缩后 AZ91 合金的显微组织,观察可见,压缩后出现大量的孪晶,如一次孪晶、二次孪晶和交叉孪晶。AZ91 镁合金为密排六方结构,其室温塑性较差,变形时不易发生滑移,主要以孪生为主,形成孪晶。在孪生过程中,某些初始取向不利的晶粒通过晶粒的转动转向有利的取向,从而引发形成新的孪晶,即二次孪晶或交叉孪晶。

图 3 为压缩态 AZ91 镁合金经不同条件时效后扫描电镜下的二次电子图像,观察可见,时效过程中  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相沿孪晶界析出,并且随时效时间的延长及时效温度的提高,第二相  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出量增加,同时析出相的排列具有一定的方向性。镁合金中第二相  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  析出的方式有两种,即连续析出和不连续析出,这两种析出方式一般是共存的,但通常是在晶

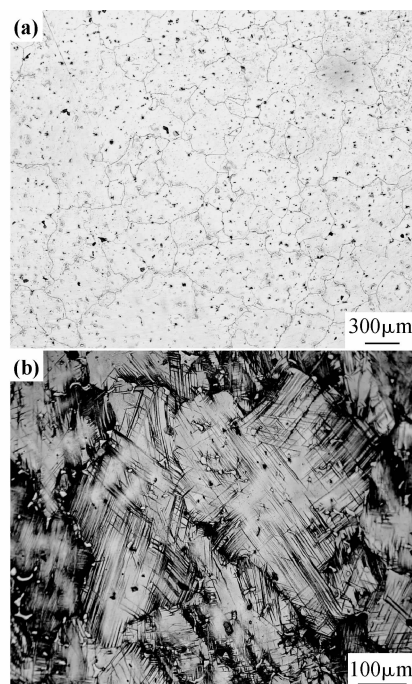


图 1 AZ91 镁合金固溶态及压缩态的显微组织  
(a)固溶态;(b)固溶态+8%变形量

Fig. 1 Microstructure of AZ91 alloy after solution treatment and compression  
(a) solid-solution; (b) solution+8% compression

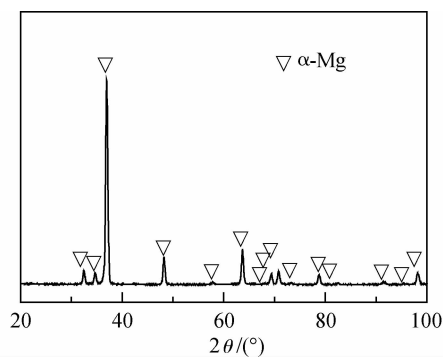


图 2 固溶处理后 AZ91 镁合金 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of AZ91 alloy after solution treatment

界处以不连续析出为先导,再进行晶内的连续析出<sup>[11]</sup>。固溶处理+压缩变形后,在  $\alpha\text{-Mg}$  固溶体基体相中形成许多的孪晶,同时具有大量应变能储存在晶内,特别是孪晶界处,这样在时效处理时,高能态的孪晶界为  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的晶内连续析出形核创造了条件,提高该相的形核率,也利于晶核沿孪晶界的长大,最后孪晶间析出较为密集的短片状  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相。罗承萍<sup>[12]</sup>等研究分析了板条状、六棱柱状或短棒状三种形态  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相,分别与  $\alpha\text{-Mg}$  基体(hcp)保持 Burgers, Crawley 和 Porter 位向关系,而本实验观察到的孪晶间析出的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与基体的位向关系仍有待进一步研究。

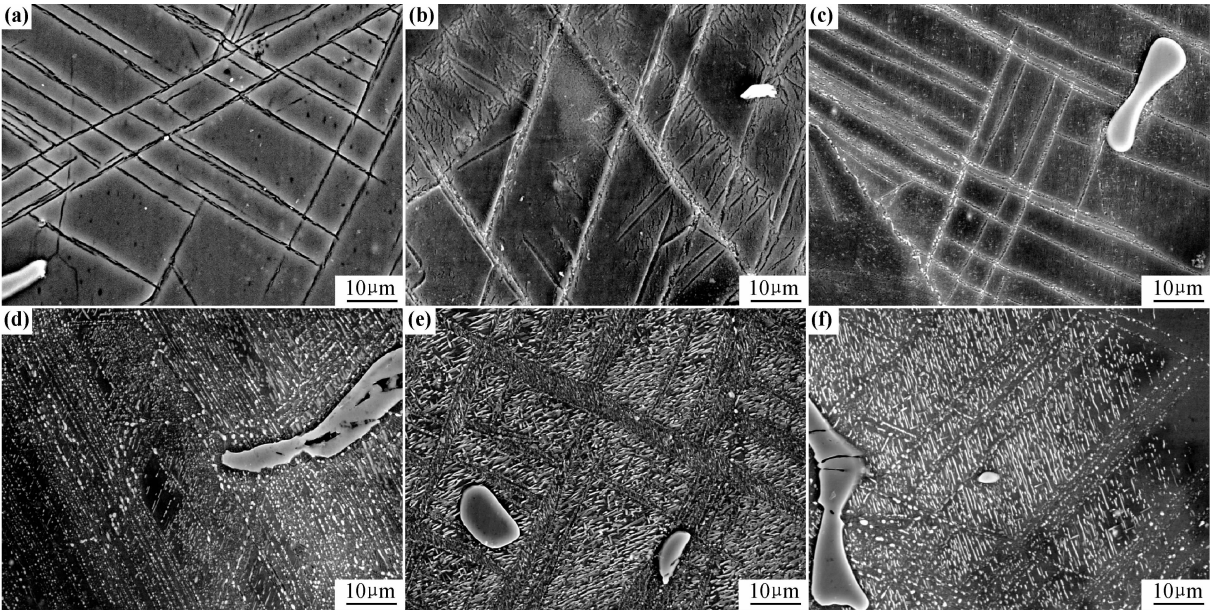


图3 压缩+时效态 AZ91 镁合金的显微组织

(a)250℃/0.5h;(b)250℃/1h;(c)250℃/2h;(d)350℃/0.5h;(e)350℃/1h;(f)350℃/2h  
Fig. 3 Microstructure of AZ91 alloy after compression and aging treatment  
(a)250℃/0.5h;(b)250℃/1h;(c)250℃/2h;(d)350℃/0.5h;(e)350℃/1h;(f)350℃/2h

2.2 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相析出动力学

图4为压缩态AZ91镁合金经不同条件时效后的XRD图谱,分析得出,随时效温度的升高、时效时间的延长,α-Mg固溶体中β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相的析出量增多,此与图3的结果相一致。

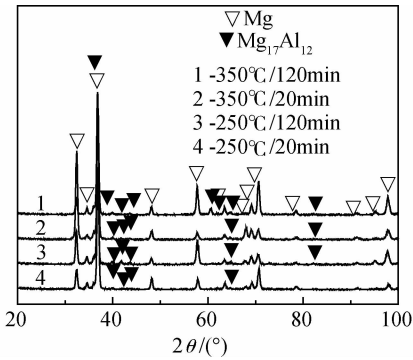


图4 压缩+时效态 AZ91 镁合金的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD spectra of AZ91 alloy after compression and aging treatment

为了更好地研究 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相析出动力学,对8%压缩变形AZ91镁合金经250℃和350℃不同时间时效处理后析出的β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相进行了XRD定量分析<sup>[13]</sup>,由其衍射图谱得到的α-Mg固溶体和β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相最强峰的衍射强度如表1所示。

根据公式:

$$C_2 = \frac{1}{1 + \frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{I_1}{I_2}} \tag{1}$$

表1 不同时效条件下AZ91镁合金中α-Mg相和β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相的最强衍射强度

Table 1 The strongest diffracted intensity of α-Mg phase and β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in AZ91 alloy under different aging conditions

Aging temperature/℃	Phase	Aging time/min			
		20	30	60	120
250	α-Mg	17288	5506	16552	13094
	β-Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	942	430	1586	1270
350	α-Mg	15150	11956		
	β-Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	1214	1262		

式中: C<sub>2</sub> 为 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>的体积分数; I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> 分别为 α-Mg 相和 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的最强衍射强度; R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 分别为 α-Mg 相和 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相受布拉格角 θ、衍射晶面指数 (hkl) 和相的晶体结构决定的参数。计算得出, R<sub>2</sub>/R<sub>1</sub>=3.812。将表1中的数据 and R<sub>2</sub>/R<sub>1</sub> 的比值代入公式(1), 计算结果如表2所示。

表2 AZ91 镁合金经不同时效条件处理后 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相体积分数 (%)

Table 2 Volume fraction of β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in AZ91 alloy under different aging conditions (%)

Aging temperature/℃	Aging time/min			
	20	30	60	120
250	1.41	2.01	2.45	2.48
350	2.06	2.69		

$\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的析出主要受形核率和生长速率的控制, Avirami 等研究出了可以用来描述相转变动力学的 JMAK 方程<sup>[7]</sup>:

$$x(t) = 1 - \exp(1 - Kt^n) \quad (2)$$

式中:  $x(t)$  为  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相体积分分数;  $K$  为常数;  $t$  为  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的析出时间(即时效保温时间);  $n$  为 Avirami 指数。对式(2)两边进行数学变换得:

$$\lg \ln \frac{1}{1-x(t)} = \lg K + n \lg t \quad (3)$$

由实验数据得到 250℃ 下时效处理时间与  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相体积分数的关系, 如图 5 所示。根据式(3)可以得到 250℃ 下  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相  $\lg \ln \{1/[1-x(t)]\} - \lg t$  图(图 6), 可见, 其具有较好的线性关系, 说明 JMAK 式(3)方程可以较好地描述经室温压缩后 AZ91 镁合金时效处理过程中  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的析出过程。将不同条件的实验数据用最小二乘法计算得到其拟合方程(4)<sup>[7,13]</sup>, 其曲线如图 6 所示。

$$\lg \ln \frac{1}{1-x(t)} = -2.17 + 0.29 \lg t \quad (4)$$

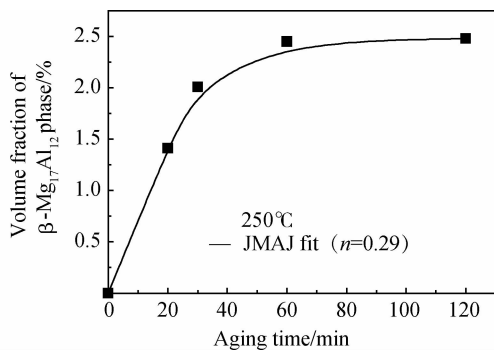


图 5 250℃ 下  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相体积分分数与时间的关系

Fig. 5 Volume fraction of  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase as a function of aging time at 250℃

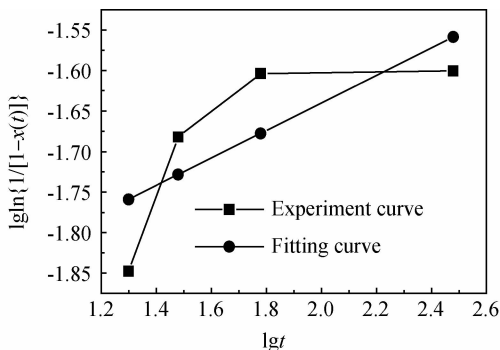


图 6 250℃ 下  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出量  $\lg \ln \{1/[1-x(t)]\} - \lg t$  曲线

Fig. 6 Functional curves for  $\lg \ln \{1/[1-x(t)]\} - \lg t$  at 250℃

在  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出过程中, 晶粒形成和长大两个过程的热活能大致相等, 可用  $Q_r$  表示。  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

相析出速率与温度关系可按 Arrhenius 方程来确定, 相析出速率与产生一定量  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相体积分分数所需时间  $t$  成反比。则:

$$\frac{1}{t} = A \exp\left[-\frac{Q_r}{RT}\right] \quad (5)$$

式中:  $T$  为时效温度;  $R$  为普通气体常数。根据不同温度下析出相同  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相体积分分数所需时间的比值就可以得到材料的再结晶激活能:

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp\left[-\frac{Q_r}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (6)$$

参照表 2 中试样在 350℃ 保温 30, 60min 析出体积分分数, 由式(4)算出 250℃ 完成  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出所需的时间为: 48.2, 121.6min。再由式(6)得出  $Q_r$  为: 23.8, 37.9kJ/mol。由此可知, AZ91 镁合金析出  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相激活能为 23.8~37.9kJ/mol。

### 3 结论

(1) 粗镁直接熔炼 AZ91 镁合金在室温压缩过程中出现大量的孪晶, 如一次孪晶、二次孪晶和交叉孪晶, 这为  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的析出提供了大量的形核基底。

(2) 时效时  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相优先在晶界、孪晶界析出, 尤其易在孪晶与晶界、孪晶交接处析出并长大, 且孪晶内析出的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相与  $\alpha\text{-Mg}$  基体保持一定的位向关系; 时效时间越长, 析出的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相越多, 温度越高, 析出定量  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相所需时间越短。

(3) 结合实验数据, 由 JMAK 方程计算得到 AZ91 镁合金析出  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相激活能为 23.8~37.9kJ/mol。

### 参考文献

- [1] 张远法. 我国镁合金应用领域开发前景分析[J]. 中国新技术新产品, 2010, (9): 106-108.
- [2] 刘静安, 徐河. 镁合金材料的应用及其加工技术的发展[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(8): 1-5.
- [3] GAO Y K, LIN D, YU H Y, et al. Application of magnesium alloy to seat back rest for weight reduction[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2009, 37(7): 938-942.
- [4] 时惠英, 陈梓山, 张菊梅, 等.  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相析出形态对 AZ91 镁合金力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2010, 35(1): 42-45.
- [5] MATHIEU S, RAPIN C, STEINMETZ J, et al. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2003, 45(12): 2741-2755.
- [6] 赵峰, 李玉龙, 索涛, 等. 应变率对铸造镁合金 AZ91 压缩力学性能影响研究[J]. 兵工学报, 2009, 30(S2): 292-295.
- [7] 刘天模, 刘宇, 卢利伟, 等. 冷锻 AZ31 镁合金再结晶过程动力学[J]. 材料工程, 2009, (2): 47-50.