机械研磨工艺对 AZ91D 镁合金显微结构的影响

韩宝军[1,2]，何琼[1,2]，杨妙[1,2]

（1. 赣南师范学院 化学化工学院，江西 赣州 341000；
2. 赣南师范学院 江西省镁合金材料工程技术研究中心，江西 赣州 341000）

摘 要：目的 研究不同机械研磨处理条件对 AZ91D 镁合金表面晶粒细化行为与机制的影响。**方法** 采用不同直径的弹丸对密排六方结构的 AZ91D 镁合金进行不同时间的表面机械研磨处理，对处理试样的表面显微结构进行对比和表征，分析晶粒细化机制。**结果** 通过表面机械研磨处理可以实现 AZ91D 镁合金的表层晶粒细化。在一定范围内，弹丸直径越大，处理时间越长，表层晶粒细化就越明显，晶粒尺寸可细化至约 24 nm。**结论** AZ91D 镁合金表面机械研磨处理晶粒细化是孪生和位错滑移的综合结果。选择弹丸直径 16 mm，处理时间 180 min 的工艺参数，AZ91D 镁合金表面机械研磨处理的效果最好。

关键词： AZ91D 镁合金；表面机械研磨；晶粒细化
中图分类号： TG356.28 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2015)02-0078-05
DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.015

Effects of Surface Mechanical Attrition Treatment Technique on Microstructure of AZ91D Magnesium Alloys

HAN Bao-jun[1,2], *HE Qiong*[1,2], *YANG Miao*[1,2]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China;
2. Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the influence of surface mechanical attrition treatment technique on the grain refinement behavior and mechanism of AZ91D magnesium alloys. **Methods** The AZ91D magnesium alloy in hexagonal-closet-packet structure was treated by surface mechanical attrition treatment (SMAT) with different ball diameters and handling time, and the microstructure of surface deformed layer was characterized and compared. **Results** The grain of AZ91D magnesium alloys was obviously refined by surface mechanical attrition treatment. In a certain range, as the balls diameter or handling time increased, the grain size became smaller, and could finally reach about 24 nm. **Conclusion** The grain refinement mechanism of AZ91D magnesium alloy by surface mechanical attrition treatment was the results of twinning and dislocation slip. When the diameter of balls was 16 mm and the handling time was 180 min, surface mechanical attrition treatment has the highest efficiency.

KEY WORDS: AZ91D magnesium alloys; surface mechanical attrition treatment; grain refinement

收稿日期： 2014-08-07；**修订日期：** 2014-09-12
Received: 2014-08-07; **Revised**: 2014-09-12
基金项目： 教育部科技重点项目(212093)；江西省自然科学基金项目(20114BAB216013)
Fund: Supported by the Key Science and Technology Projects of Ministry of Education (212093) and the Natural Science Foundation Project of Jiangxi Province (20114BAB216013)
作者简介： 韩宝军(1980—)，男，山东人，博士，副教授，主要从事镁合金材料等方面的研究。
Biography: HAN Bao-jun(1980—), Male, from Shandong, Ph. D., Associate professor, Research focus: magnesium alloy materials.

镁合金是最轻的工程结构材料,密度小,比强度和比模量高,均优于铝合金和钢,同时还易于成型,导电导热性好,具有很强的电磁屏蔽能力,因此被广泛应用于汽车、电子、航天航空等行业领域[1—3]。但是镁及其合金的化学性质非常活泼,易腐蚀和氧化,这制约了其进一步广泛应用。镁合金未能像铝合金一样大规模应用的主要原因是其形成的是多孔状氧化膜,无良好的腐蚀防护作用,且膜质脆,因此进行表面处理是提高镁合金耐蚀性能的有效方法之一[4]。

在众多的表面处理技术中,表面纳米化由于纳米层与基体呈冶金结合,设备和操作简单,表面纳米层耐蚀耐磨性能优越,因而备受关注。块状材料的表面纳米化通常采用机械研磨处理(SMAT)[5]、高能喷丸(HESP)[6]、超声喷丸(USP)[7]等方法,目前已通过 SMAT 技术分别在工业纯钛[8]、不锈钢[9]、铜合金[10]、纯铝[11]等材料上制备出了一定厚度的纳米层。镁及其合金为典型 HCP 结构,文中采用 SMAT 对 AZ91D 镁合金进行表面处理,研究机械研磨工艺对 AZ91D 镁合金显微组织结构的影响规律,并探讨表面晶粒细化行为与机制。

1　实验

选用铸态 AZ91D 镁合金,其化学成分(以质量分数计)是:9.12% Al,0.83% Zn,0.25% Mn,其余为 Mg。将浇铸的 AZ91D 镁合金加工成 100 mm×100 mm×3 mm 试样,然后对试样进行抛光并去污、除油。在 50 Hz 振动频率下,进行不同弹丸直径(10,16 mm)和不同处理时间(60,120,180 min)下的表面机械研磨处理。选择弹丸含量均为 70%(设定弹丸在容器底面平铺一层时含量为 100%),试样距离容器顶端均为 24 mm。机械研磨处理后,将 AZ91D 镁合金表面用酒精清洗干净,干燥后,置于密闭干燥皿内待测试。

将机械研磨处理后的 AZ91D 镁合金切割成 10 mm×10 mm×3 mm 的试样,用 XQ-1 型镶嵌机进行镶嵌,镶嵌温度为 130 ℃,再进行粗磨、细磨和机械抛光处理,制得金相试样,腐蚀后用 Nickon-MA100 型光学显微镜观察其横截面显微结构。腐蚀剂配比为:1 mL 硝酸+20 mL 冰醋酸+20 mL 蒸馏水+60 mL 乙二醇。

利用 D8 Advance-X 射线衍射仪对不同工艺条件下处理的试样进行表层组织结构表征,条件如下:采用 Cu 靶,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 20° ~80°,扫描速度为每步 0.4 s,每步增量为 0.02°。根据所测得的 Bragg 衍射峰半高宽,利用 Scherrer 公式[12]计算试样表面的平均晶粒尺寸。Scherrer 公式表示为:

$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

式中:k 为 Scherrer 常数,其值为 0.89;D 为平均晶粒尺寸(nm);β 为衍射峰半高宽(rad);θ 为 Bragg 衍射角;λ 为 Cu 靶 Kα 射线的波长,其值为 0.154 056 nm。

采用 JEM2010 透射电镜观察形变层的微观结构,方法是:将试样切割成 0.5 mm 的薄片,从基体方向研磨至 0.03 mm 左右,离子减薄后在透射电镜下观察。

2　结果及分析

2.1　铸态金相显微组织

如图 1 所示,AZ91D 镁合金主要由初生 α 相和网状分布的 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相组成。在铸态组织中,较难发现明显的晶界,这是由于不平衡凝固产生的枝晶偏析导致合金组织不均匀。从图 1 中还能看出,铸态组织的晶粒和 β 相都较粗大,且 β 相主要沿晶界分布。

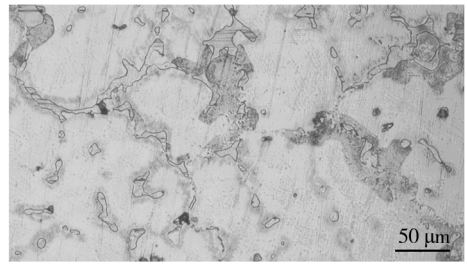


图 1　AZ91D 镁合金的铸态金相显微组织

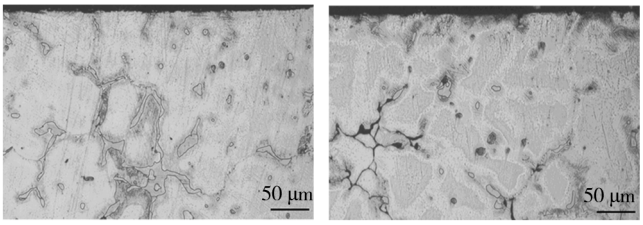
Fig. 1　Metallurgical microstructure of AZ91D magnesium alloy as cast

2.2　弹丸直径对 AZ91D 镁合金显微结构的影响

2.2.1　金相显微组织

图 2 为不同直径弹丸处理 180 min 后的横截面金相显微组织。与图 1 的铸态组织相比,机械研磨处理组织并没有较好反映出晶粒细化的效果,这是由于镁合金晶粒与晶界对腐蚀液的腐蚀性能相近,故晶粒不能很好地分辨出来,但可以通过第二相的分布看出机械研磨处理后组织的改变[13]。对比图 2a 和 b 可以发现,ϕ16 mm 弹丸处理的试样变形层厚度约为 65 μm,最表层几乎由单一的 α-Mg 组成,与 ϕ10 mm 弹丸处理的试样相比,其变形层明显更厚(后者约为 30

μm),第二相明显较少。这说明在其他工艺条件相同的情况下,弹丸直径越大,AZ91D 镁合金表面变形越剧烈,变形层越厚,晶粒细化也越显著。



a ϕ10 mm b ϕ16 mm

图 2 不同直径弹丸机械研磨后镁合金的横截面金相显微组织

Fig. 2 Cross-section metallurgical microstructure of magnesium alloy treated with different ball diameters

2.2.2 XRD 分析

图 3 为未处理和不同直径弹丸处理 180 min 后的 AZ91D 镁合金表面 XRD 图谱。从图 3 可以看出,不同直径弹丸处理的试样 X 射线衍射峰都发生了一定的偏移与宽化,但偏移的大小和方向不同。其原因是:在机械研磨过程中,如果一个晶粒发生微观应力变化,那么原子间距离也发生变化,因此当一个晶面受到拉应力或压应力时,晶面间距将大于或小于平衡态晶面间距,使得衍射角发生变化,出现最强衍射峰发生偏移的现象[14]。这说明机械研磨处理后,试样表层的晶粒和微观应力发生了一定变化,且不同直径弹丸处理对表层晶粒细化程度与微观应力变化的影响是不同的。

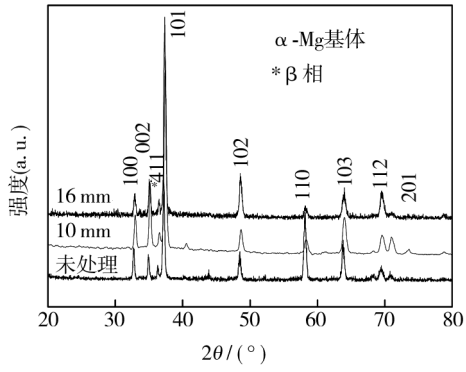


图 3 不同直径弹丸机械研磨前后镁合金的 XRD 图谱

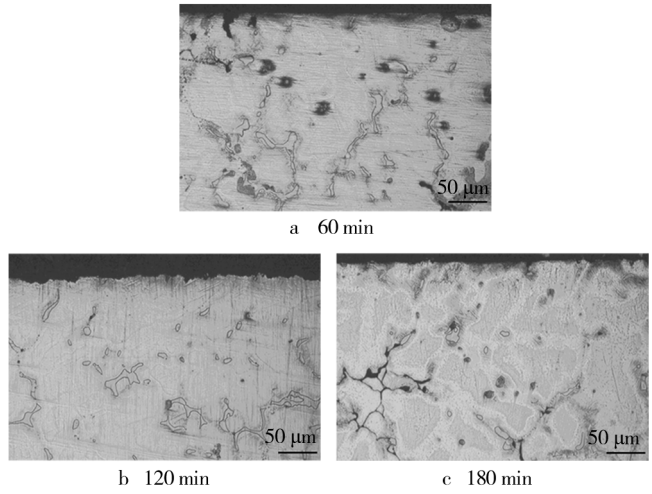
Fig. 3 XRD patterns of magnesium alloy treated with different ball diameters

通过公式(1)计算,ϕ10 mm 的弹丸机械研磨处理 180 min 后,晶粒尺寸达到了纳米级,约为 60 nm,ϕ16 mm 弹丸处理后的晶粒尺寸更小。这进一步说明在其他条件相同的情况下,一定范围内,弹丸直径越大,试样表面变形越严重,晶粒细化越明显。

2.3 处理时间对 AZ91D 镁合金显微结构的影响

2.3.1 金相显微组织

用 ϕ16 mm 弹丸机械研磨处理不同时间后,试样的横截面金相组织见图 4。从图 4 可以看出,机械研磨时间不同,表面变形的程度也不同,时间越长,变形程度越大。机械研磨处理 60 min 的试样组织内存在较多沿晶界分布的第二相,与铸态组织没有很明显的区别,如图 4a 所示。当时间延长至 120 min 时,如图 4b 所示,连续分布的第二相已被碎化,试样最表层 β 相已完全溶解到 Mg 基体中,将其称为剧烈塑性变形区;塑性变形区与基体相连的中间部分为过渡区,过渡区的 β 相已得到一定细化;基体部分为铸态组织结构,β 相较连续地分布在晶界周围。时间继续延长至 180 min 后,试样变形层厚度有所增加,但增加趋势不如 60 min 至 120 min 明显。



a 60 min

b 120 min c 180 min

图 4 镁合金处理不同时间后的横截面金相组织

Fig. 4 Cross-section metallurgical microstructure of magnesium alloy treated for different time

2.3.2 XRD 分析

ϕ16 mm 弹丸机械研磨处理不同时间后,试样的 XRD 图见图 5,晶粒尺寸见图 6。从图 5 可以看出,未处理试样的表层由 α-Mg 和 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相组成;经过机械研磨处理后,X 射线衍射峰中的 α 相和 β 相都发生了明显宽化,且随着机械研磨时间的延长,试样的 Bragg 衍射峰进一步宽化。这说明机械研磨处理后,试样表层晶粒都得到了一定的细化,且处理时间越长,细化越明显。这是因为在一定时间内,处理时间越长,机械研磨处理对试样表面的反复多方向撞击越

持久,产生的塑性变形越严重。

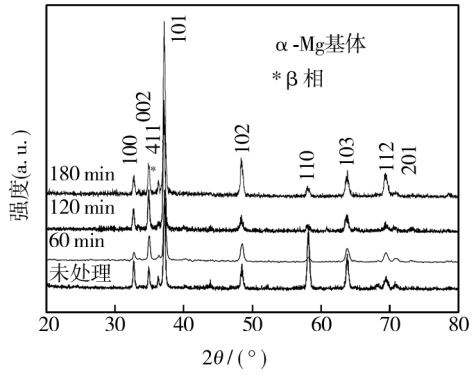


图 5　镁合金处理不同时间后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of magnesium alloy treated for different time

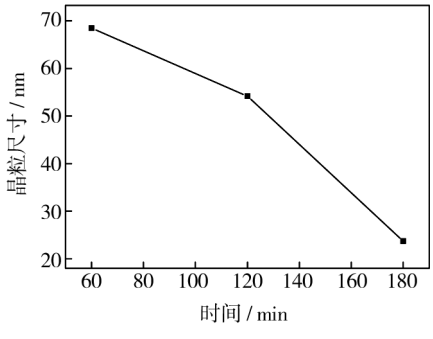


图 6　晶粒尺寸随处理时间的变化

Fig. 6 Variation of grain size with treating time

从图 6 可以看出,随着处理时间的延长,试样晶粒减小,处理 180 min 的试样平均晶粒尺寸约为 24 nm。这也说明在其他条件相同、表面变形层未脱落的情况下,处理时间越长,试样表面变形不断累积,晶粒细化越显著。

2.3.3　TEM 微观结构表征

图 7 是 ϕ16 mm 弹丸机械研磨处理 180 min 后,AZ91D 镁合金表层的 TEM 组织。从图 7 可以看出,组织中存在高密度的位错和位错缠结,原始的粗大晶粒已细化成尺寸约 60 nm 的细晶。分析认为,当机械研磨处理时间较短时,由于试样表层变形量比较小,镁合金以机械孪生为主要变形方式[15—16],但孪生变形过程中伴随着基面和棱柱面的位错运动,故组织中会产生大量位错。随着机械研磨时间的延长,试样表面多方向的撞击作用将不断累加,处于不利位向的滑移系将逐渐启动,使位错产生滑移和塞积,将变形晶粒进一步分割,使得变形晶粒进一步细化。随着变形的进行,试样表面温度升高,当温度超过动态再结晶温度时,便发生动态再结晶[17—19],最终获得超细晶。

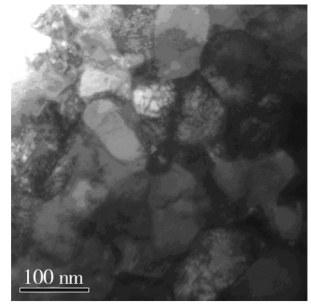


图 7　AZ91D 镁合金机械研磨处理后的 TEM 组织

Fig. 7 TEM microstructure of AZ91D magnesium alloy after SMAT

3　结论

1) 通过表面机械研磨强塑性变形,可以实现 AZ91D 镁合金的表层晶粒细化。在一定范围内,处理时间越长,弹丸直径越大,试样表层晶粒细化就越明显。在文中涉及的条件下,选择弹丸直径 16 mm,处理时间 180 min 时,表面机械研磨处理的效果最好。

2) AZ91D 镁合金表面纳米化晶粒细化是孪生和位错滑移的综合结果。在短时间的机械研磨处理中,试样的主要变形方式为孪生;随着处理时间的延长,变形累加,产生大量的位错塞积和缠结,并诱发动态再结晶,最终在试样表面获得超细晶。

参考文献

[1] MORDLIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties-applications-potential[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1): 37—45.

[2] 王亚鹏,孙凯. AZ91D 镁合金表面改性层组织分析及其对耐蚀性影响的研究[J]. 表面技术,2010,39(3):60—62.
WANG Ya-peng, SUN Kai. Organization Analysis of Modified Layer on AZ91D Magnesium Alloy Surface and Effect Research on Corrosion Resistance[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 60—62.

[3] RODERT E, BROWN B. Magnesium Alloys and Their Applications International Conference[J]. Light Metal Age, 1998, 56(7/8): 94—99.

[4] 王宾,叶宏,闰忠琳,等. 镁合金表面铝涂层研究进展[J]. 表面技术,2010,39(1):85—88.
WANG Bin, YE Hong, YAN Zhong-lin, et al. The Researches of Al Coating on Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2010, 39(1): 85—88.

[5] TAO N R, WANG Z B, TONG W P, et al. An Investigation of Surface Nanocrystallization Mechanism in Fe Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Acta Materia-

lia,2002,50:4603—4616.

[6] 田峰,杨辉. 40Cr 钢表面高能喷丸纳米化及其耐磨性能[J]. 表面技术,2013,42(5):52—54.
TIAN Feng, YANG Hui. Experimental Study on Wear Behavior of Nano-crystallization Surface of 40Cr[J]. Surface Technology,2013,42(5):52—54.

[7] ZHANG Tao, WANG Dong-po, WANG Ying, et al. Surface Alloying Method of Ultrasonic Shot Peening on Iron Surface [J]. Applied Surface Science,2013,265(5):671—676.

[8] 张聪惠,何晓梅,杨占林,等. 退火对表面机械研磨处理纳米化工业纯钛性能的影响[J]. 金属热处理,2013,38(4):69—73.
ZHANG Cong-hui, HE Xiao-mei, YANG Zhan-lin, et al. Effect of Annealing on Property of CP-Ti Nanocrystallized by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Heat Treatment of Metals,2013,38(4):69—73.

[9] CHEN A Y,JIA Y Q,PAN D,et al. Reinforcement of Laser-welded Stainless Steels by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Materials Science and Engineering, 2013, 571(5):161—166.

[10] 李玉荣,林万明,卫英慧,等. 表面机械研磨处理对 Cu-10wt% Ni 合金组织及性能的影响[J]. 功能材料,2011,45(S5):766—769.
LI Yu-rong,LIN Wan-ming,WEI Ying-hui,et al. Characteristic and Properties of Nanocrystalline Surface Layer in Cu-10wt% Ni Alloy Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Functional Materials,2011,45(S5):766—769.

[11] 邹途祥,卫英慧,侯利锋,等. 纯铝表面机械研磨纳米化后的显微组织和硬度[J]. 机械工程材料,2009,33(1):40—43.
ZOU Tu-xiang, WEI Ying-hui, HOU Li-feng, et al. Microstructure and Hardness of Pure Aluminum Surface Nanocrystallization after SMAT[J]. Materials for Mechanical Engineering,2009,33(1):40—43.

[12] KLUG H P, ALEXANDER L E. X-ray Diffraction Procedures for Ploycrystalline and Amorphous Materials[M]. 2nd Edition. New York: Wiley,1974.

[13] 唐锋林. 表面纳米化处理对铝镁合金性能的影响[D]. 南宁:广西大学,2008.
TANG Feng-lin. Al Alloy and Mg Alloy's Performance Influenced by Surface Nano-technalogy[D]. Nanning: Guangxi University,2008.

[14] 田志宏,张秀华,田志广. X 射线衍射技术在材料分析中的应用[J]. 工程与试验,2009,49(3):40—42.
TIAN Zhi-hong, ZHANG Xiu-hua, TIAN Zhi-guang. Application of X-ray Diffraction Technology in Material Analysis [J]. Engineering & Test,2009,49(3):40—42.

[15] 侯利锋,卫英慧,刘宝胜,等. AZ31B 镁合金表面纳米化处理后的显微结构特征[J]. 材料热处理学报,2007,28(S):214—217.
HOU Li-feng, WEI Ying-hui, LIU Bao-sheng, et al. Microstructure and Characterization of Surface Nanocrystallization of AZ31B Magnesium Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2007,28(S):214—217.

[16] 徐开东. 镁合金高能撞击表面纳米化与激光合金化研究[D]. 武汉:华中科技大学,2010.
XU Kai-dong. Study on Magnesium Alloy of Self-surface nanocrystallization Induced by High-energy Bombarding and Laser Alloying[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology,2010.

[17] 余琨,黎文献,王日初. 镁合金塑性变形机制[J]. 中国有色金属学报,2005,15(7):1081—1086.
YU Kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu. Plastic Deformation Mechanism of Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2005,15(7):1081—1086.

[18] SUN H Q,SHI Y N,ZHANG M X,et al. Plastic Strain-induced Grain Refinement in the Nanometer Scale in a Mg Alloy[J]. Acta Materialia,2007,55(3):975—982.

[19] 刘宝胜. 镁合金表面纳米化显微结构和晶粒细化机理研究[D]. 太原:太原理工大学,2007.
LIU Bao-sheng. Microstructure and Grain Refinement Mechanism of Surface Nanostructure Magnesium Alloys [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology,2007.

(上接第 59 页)

HUANG Xin-bo,JIA Jian-yuan,LIN Hua-chun,et al. Corrosion Resistance Wear Resistance of VFS Cobalt Based Alloy-Tungsten Carbide Composite Coating[J]. Journal of Materials Engineering,2004(8):36—38.

[15] 贺定勇,许静,马然,等. 微米 WC 增强 Ni60 合金高频感应熔覆涂层耐磨性能[J]. 焊接学报,2008,29(8):56—60.
HE Ding-yong, XU Jing, MA Ran, et al. Wear Resistance Properties of Micron-WC Reinforced Ni60 Coating by High Frequency Induction Cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution,2008,29(8):56—60.