

# 机械研磨处理 AZ91D 镁合金表面晶粒细化研究

韩宝军<sup>1,2</sup>, 何琼<sup>1,2</sup>, 杨妙<sup>1,2</sup>

(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 AZ91D 镁合金表面经机械研磨处理的晶粒细化行为与机制。方法 通过表面机械研磨处理方法对密排六方结构的 AZ91D 镁合金进行表面强变形处理, 并对表面变形层的微观结构进行表征。结果 经过 60 min 的机械研磨处理后, 样品表层形成了厚约 80  $\mu\text{m}$  的变形层, 变形层组织呈梯度分布。随着距表面距离的增加, 晶粒逐渐变大, 表层晶粒尺寸达到 20 nm。结论 通过机械研磨处理, AZ91D 镁合金表面晶粒可以得到明显细化, 达到纳米级, 晶粒细化机制是孪生和位错滑移的综合作用。

**关键词:** AZ91D 镁合金; 表面机械研磨; 晶粒细化

中图分类号: TG668

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0032-05

## Investigation of Surface Grain Refinement of AZ91D Magnesium Alloys by Surface Mechanical Attrition Treatment

HAN Bao-jun<sup>1,2</sup>, HE Qiong<sup>1,2</sup>, YANG Miao<sup>1,2</sup>

(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 study the grain refinement behavior and mechanism of AZ91D magnesium alloys after surface mechanical attrition treatment. **Methods** The AZ91D magnesium alloy in hexagonal-closest-packet structure was treated by surface mechanical attrition treatment (SMAT). And the microstructure of surface deformed layer was characterized. **Results** After 60 min of SMAT, the depth of deformed surface layer was about 80  $\mu\text{m}$ , the structure of which showed a gradient distribution, and the grains became larger with increasing distance from surface, and the surface grain size reached about 20 nm. **Conclusion** The grain of AZ91D magnesium alloys was obviously refined by surface mechanical attrition treatment; the grain refinement mechanism of AZ91D magnesium alloy by surface mechanical attrition treatment was the results of twinning and dislocation slip.

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

镁合金是目前工程应用中最轻的金属结构材料, 电磁屏蔽能力强、易于加工成形等优点, 在航空航天、具有比强度和比刚度高、阻尼减震性优良、导热性好、交通运输和通信电子行业中有着广泛的应用前景, 被

收稿日期: 2014-03-24; 修订日期: 2014-04-27

Received: 2014-03-24; Revised: 2014-04-27

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 Project of Ministry of Education (212093); Natural Science Foundation Project of Jiangxi Province (20114BAB216013)

作者简介: 韩宝军(1980—), 男, 山东临沂人, 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 Linyi, Shandong, Ph. D., Associate professor, Research focus: magnesium alloy materials.

誉为 21 世纪最具开发和应用潜力的“绿色工程材料”<sup>[1-2]</sup>。但镁合金的耐腐蚀性能差,表面处理技术是提高其耐腐蚀性能的有效途径之一。目前,金属材料表面防护的主要技术有阳极氧化、微弧氧化、化学转化、金属镀层、物理和化学气相沉积、离子注入、激光表面处理等<sup>[2-5]</sup>。

在镁合金众多的表面防护技术中,获得纳米级微观结构的表面纳米化方法尤其引人注目。该方法设备简单,所获纳米表层与基体不存在明显界面,并且处理后试样外形尺寸基本不发生变化<sup>[6]</sup>。研究者们对结构材料强变形纳米化机理及其实现方式开展了大量的研究<sup>[7-10]</sup>,结果表明,材料的塑性变形方式不仅与材料的层错能有关,而且与材料的结构有密切关系:体心立方结构的金属及合金拥有较多滑移系,堆垛层错能大小将成为主要的影响因素,如具有较高层错能的纯 Fe,位错运动是其塑性变形的主要机制,变形组织中没有发现孪晶的存在;而具有中等层错能的纯 Cu 在低应变状态下以位错运动为主要变形方式,在较高应变作用下却以孪生为主要变形方式。目前,关于滑移系较少的密排六方结构金属强塑性变形晶粒细化的研究报道不多,因此有必要对密排六方结构金属强变形纳米化机制展开研究。文中选择目前工业上应用最广泛的 AZ91D 镁合金为基材,进行表面机械研磨处理(SMAT),以期在试样表面获得纳米层,并探讨其表面晶粒细化机制。

## 1 实验

选用铸态 AZ91D 镁合金,其化学成分(以质量分数计)为: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×5 mm 试样,然后对试样进行抛光并去污除油,再进行表面机械研磨处理。SMAT 条件如下:弹丸材料为硬质合金,其直径为 6~18 mm,选取不同尺寸的弹丸进行组合,弹丸覆盖率达到 80%,振动频率 50 Hz,处理时间分别为 30,60 min。

将 SMAT 处理后的试样切割成 10 mm×10 mm×5 mm 的试样,在 XQ-1 型镶嵌机上进行镶嵌,镶嵌温度为 130 ℃,之后进行研磨、抛光,用 3% (体积分数)的硝酸酒精溶液腐蚀,利用 Nikon-MA100 型光学显微镜观察其横截面组织。采用 D8 Advance X 射线衍射仪对试样表层晶粒进行表征,实验选用 Cu 靶,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 20°~80°。利

用 Titan G2 60-300 型透射电镜及高分辨透射电镜观察试样不同深度层的显微结构,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,再用 PIPS-691 型离子减薄仪进行减薄,最后在透射电镜下观察。

## 2 结果及分析

### 2.1 表层组织

图 1 为 AZ91D 镁合金铸态试样及 SMAT 处理不同时间后的 X 射线衍射图谱。可以看出,与未处理的铸态组织相比,处理试样的 X 射线衍射峰发生明显宽化,其最强衍射峰比粗晶试样有一定的偏移。这一现象在其他材料变形后也普遍存在,如低碳钢、铜合金、工业纯钛等<sup>[11-13]</sup>。这种宽化可能是由仪器宽化、晶粒细化和微观应力增加共同引起的,而仪器宽化对不同试样都是相同的,故而认为,经机械研磨处理后,AZ91D 镁合金的微观应变和晶粒尺寸都发生了很大的改变。从图 1 中还可以看出,经过机械研磨处理后, $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相逐渐消失,这表明在 SMAT 的过程中, $\beta$  相逐渐分解并溶于 Mg 基体中。

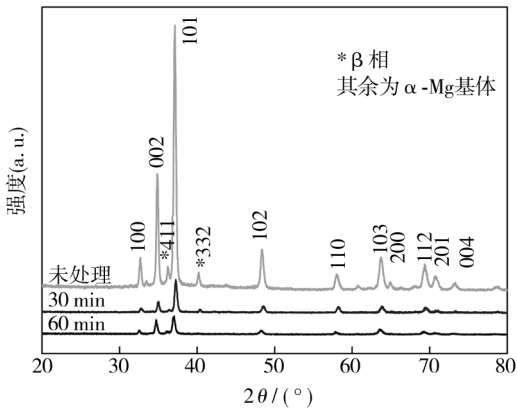


图 1 AZ91D 镁合金 SMAT 前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of AZ91D magnesium alloy before and after SMAT

### 2.2 截面金相显微组织

图 2 所示为试样经不同时间机械研磨处理后的横截面金相组织。可以看出,经过机械研磨处理后,距离试样表面不同深层处发生了不同程度的塑性变形,变形呈梯度变化。在近表层区域,所有的组织都已经破碎,不能清晰分辨晶粒大小和晶界,也没有发现 $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的明显存在,这与 XRD 表征结果一

致,说明该区域组织发生了严重塑性变形,原始组织已发生明显细化,这个区域为剧烈变形区。次表面为过渡区,存在碎化的晶粒和  $\beta$  相,且随着 SMAT 处理时间的延长, $\beta$  相逐渐变得细小,甚至消失。更深处则为基体粗大的组织,与原始铸态组织相比,没有发生明显变化。

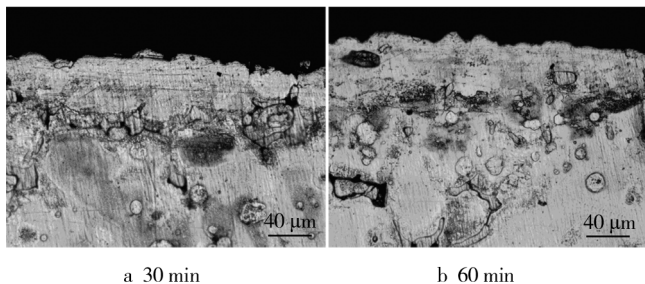


图2 不同时间机械研磨处理试样横截面金相组织

Fig.2 Cross-sectional microstructure of samples after SMAT for different time

分析表明,表面机械研磨处理后,AZ91D 镁合金的横截面晶粒大小随着距表面距离的增加而逐渐增大。变形不均匀的原因有两个方面:一方面,在 SMAT 处理时,弹丸与表面的碰撞是随机的,而弹丸每次碰撞产生的应力都是以碰撞点为中心,塑性变形区为以该点为中心的局部区域,这将造成该区域的塑性变形程度很高,而距离该中心越远,变形程度越低,最终导致试样表层至基体的变形不均匀;另一方面,不同取向的晶粒在相同变形条件下的塑性变形也是不同的,同时在相同晶粒的不同区域,晶粒塑性变形也可能不同,所以导致在同一个晶粒内部也发生了不同程度的变形<sup>[14]</sup>。此外还可以看出,整个横截面变形区随着 SMAT 处理时间的延长而变厚,当处理时间为 60 min 时,在距离表面约 80  $\mu\text{m}$  的深度范围内发生了不同程度的塑性变形。

### 2.3 沿厚度方向的结构

图3为距离表层不同深度区域微观结构的 TEM 表征。如图3a所示,距表面深约 100  $\mu\text{m}$  处的区域内存在大量平行或交叉的变形孪晶,为典型的变形孪晶区。据此可以认为,在低应变塑性变形区,孪生为主要的变形机制,这与文献[15]的 TEM 研究结果相一致。但孪晶本身对塑性变形贡献不大<sup>[16]</sup>,在孪生变形中,原子的扩散能力受到限制,所以该区域的晶粒仍较粗大,晶粒的进一步细化还需要靠位错滑移来实现。如图3b所示,在距表面深约 60  $\mu\text{m}$  的区域内,随

着应力和应变的提高以及孪晶变形的进行,诱发了更多滑移系开始滑移,孪生和滑移成为主要的变形机制,孪晶边界变得弯曲、不平直,形变区内出现了位错缠结,表明该区域内的应力和晶格畸变能很高。为了减小应力集中,位错的分布将逐渐调整到能量最低的稳定状态,即在晶界附近的位错缠结将进行重组,促进亚晶粒的形成。如图3c所示,距试样表面深约 30  $\mu\text{m}$  的区域内,晶粒已细化至 200 nm 左右。在该区域,位错密度明显增大,某些地方还存在一些颜色较亮的小尺寸晶粒,这说明表层晶粒在强塑性变形过程中发生了明显的细化,大部分晶粒已分割为较小的晶粒。分析认为,动态再结晶是该区域塑性变形晶粒细化的主要机制,一方面由于镁及其合金为简单密排六方结构,具有较低的堆垛层错能<sup>[17]</sup>,当应变能达到再结晶所需要的能量时,便可进行动态再结晶;另一方面,高速率多方向载荷的机械振动使试样表面的温度升高,当温度高于动态再结晶温度时,动态再结晶便成为可能。

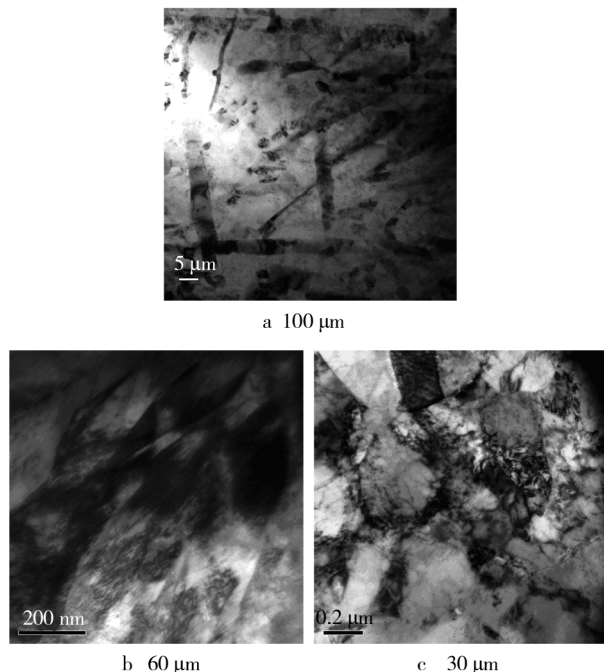


图3 机械研磨处理后距表面不同深层处的 TEM 像

Fig.3 TEM images of the SMAT sample at different depth from the top surface

试样表层的 HRTEM 晶格相及选区电子衍射花样如图4所示。可以看出,机械研磨处理后,AZ91D 镁合金试样表层由原始粗大晶粒细化为尺寸约 20 nm 的纳米晶。各晶粒取向差很大,选区电子衍射花样呈环状,环形接近连续,表明所选区域内有多个晶



粒共同存在,各个晶粒之间具有随机的大角度晶体取向差,属于大角度晶界。由此可以说明,随着变形量的增加,由距离表面深处的孪生变形到近表面区的位错滑移,再到表面的动态再结晶过程,晶粒逐渐细化,最终达到纳米级。

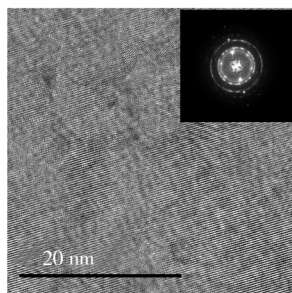


图4 处理试样表层的 HRTEM 像和选区电子衍射花样

Fig.4 HRTEM image and direction patterns of SMAT sample surface

### 3 结论

1) 通过表面机械研磨实现了 AZ91D 镁合金的表面纳米化,表面变形层厚度随着处理时间的延长而增加。经过 60 min 的机械研磨处理,AZ91D 表层形成了约 80  $\mu\text{m}$  厚的变形层。

2) TEM 和 HRTEM 分析结果表明,AZ91D 镁合金的表面纳米化晶粒细化是孪生和位错滑移的综合结果。在较低应变力下,试样的主要变形方式为孪生,随着应力和应变变量增大,诱发位错的滑移,形成位错胞和亚晶,亚晶通过动态再结晶,最终形成纳米晶粒。经过 60 min 机械研磨处理,表层晶粒尺寸达到 20 nm。

### 参考文献

[1] 丁文江,彭立明,付彭怀,等. 高性能镁合金及其成形加工技术与应用研究进展[J]. 新材料产业,2008,9(2): 58—63.  
DING Wen-jiang, PENG Li-ming, FU Peng-huai, et al. Research Progress in High Performance Magnesium Alloys and Its Forming Technology and Application[J]. New Materials Industry, 2008,9(2): 58—63.

[2] 慕伟意,李争显,杜继红,等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. 表面技术,2011,40(2): 86—91.  
MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Application and Surface Treatment Research Progress of Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2011,40(2): 86—91.

[3] 谭晓明,杨芳菲,王刚,等. 铸铝合金不同厚度膜层微弧氧化防腐性能试验研究[J]. 装备环境工程,2012,9(3): 62—65.  
TAN Xiao-ming, YANG Fang-fei, WANG Gang, et al. Study on Corrosion Resistance of Different Thickness Micro-arc Oxidation Film of Cast Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012,9(3): 62—65.

[4] 王敬丰,覃彬,吴夏,等. 镁合金防腐技术的研究现状及未来发展方向[J]. 表面技术,2008,37(5): 71—74.  
WANG Jing-feng, QIN Bin, WU Xia, et al. Current Status and Development of Research on Anti-corrosion Technology for Magnesium Alloys [J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 71—74.

[5] 张燕,张行,刘朝辉,等. 热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状[J]. 装备环境工程,2013,10(3): 59—62.  
ZHANG Yan, ZHANG Hang, LIU Zhao-hui, et al. Development Status of Thermal Spray Technology and Thermal Spray Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013,10(3): 59—62.

[6] 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]. Journal of Functional Materials, 2011, 45(S5): 766—769.

[7] SUN H Q, SHI Y N, ZHANG M X. Surface Alloying of an Mg Alloy Subjected to Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Surface Coat and Technology, 2008, 202(16): 3947—3953.

[8] ZHANG Ming-xing, SHI Yi-nong, SUN Hai-qing, et al. Surface Alloying of Mg Alloys after Surface Nanocrystallization [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 8(5): 2724—2728.

[9] 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 Materialia, 2002, 50: 4603—4616.

[10] WANG K, TAO N, LIU G, et al. Plastic Strain-induced Grain Refinement at the Nanometer Scale in Copper[J]. Acta Mater, 2007, 54(19): 5281—5291.

[11] 冯淦,石连捷,吕坚,等. 低碳钢超声喷丸表面纳米化的研究[J]. 金属学报,2000,36(3): 300—303.  
FENG Gan, SHI Lian-jie, LYU Jian, et al. Investigation of Surface Nanocrystallization of a Low Carbon Steel Induced by Ultrasonic Shop Peening[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(3): 300—303.

[12] 林万明,李岩,侯利锋,等. 表面机械研磨处理固溶 Cu-

- 2wt% Ti 合金的特征和性能[J]. 热加工工艺, 2013, 42(4): 137—140.
- LIN Wan-ming, LI Yan, HOU Li-feng, et al. Characteristics and Properties of Solid Solution Cu-2wt% Ti Alloy by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(4): 137—140.
- [13] 温爱玲, 陈春焕, 郑德有, 等. 高能喷丸表面纳米化对工业纯钛组织性能的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 16—18.
- WEN Ai-Ling, CHEN Chun-huan, ZHENG De-you, et al. Effects of Surface Nanocrystallization Induced by High Energy Shot Peening on Commercial Pure Titanium[J]. Surface Technology, 2003, 32(3): 16—18.
- [14] 何晓梅, 张聪惠, 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.
- HE Xiao-mei, ZHANG Cong-hui, 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.
- [15] 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: 975—982.
- [16] 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.
- [17] 高家诚, 王强, 高正源. 机械研磨金属表面纳米化的研究进展[J]. 功能材料, 2010, 41(4): 741—750.
- GAO Jia-cheng, WANG Qiang, GAO Zheng-yuan. Research Progress in Metallic Surface Nanocrystallization Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(4): 741—750.
- ~~~~~
- (上接第 26 页)
- [5] 陈珊, 李国明, 常万顺, 等. AA5083 铝合金电化学性能影响因素研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 22—25.
- CHEN Shan, LI Guo-ming, CHANG Wan-shun, et al. Research of Influential Factors on Electrochemical Behavior of AA5083[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 22—25.
- [6] PARK S W, KIM C B, KIN S Y, et al. Design of Experimental Optimization for ULSI CMP Process Application[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66: 488—495.
- [7] 郭东明, 康仁科, 苏建修, 等. 超大规模集成电路制造中硅片平坦化技术的未来发展[J]. 机械工程学报, 2003, 39(10): 100—105.
- GUO Dong-ming, KANG Ren-ke, SU Jian-xiu, et al. Future Development of VLSI Fabrication Wafer Planarization Technology[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2003, 39(10): 100—105.
- [8] 陆中, 陈扬. 化学机械抛光浆料研究进展[J]. 半导体技术, 2009, 34(12): 1157—1161.
- LU Zhong, CHEN Yang. Research and Development of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(12): 1157—1161.
- [9] ZHANG L C, TANAKAT H. Atomic Scale Deformation in Silicon Monocrystals Induced by Two-body and Three-body Contact Sliding[J]. Tribol Int, 1998, 31(8): 425—433.
- [10] CHEN J M, FANG Y C. Process Characterization and Modeling-hydrodynamic Characteristics of the Thin Fluid Film in Chemical-Mechanical Polishing[J]. IEEE Trans Semiconduct Manuf, 2002, 15(1): 39—44.
- [11] 彭进, 夏琳, 邹文俊. 化学机械抛光液的发展现状与研究方向[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 95—98.
- PENG Jin, XIA Lin, ZOU Wen-jun. Research Status and Prospect of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 95—98.
- [12] 黎德育, 夏国锋, 郑振. 铜在磷酸溶液中的电化学抛光研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 1—4.
- LI De-yu, XIA Guo-feng, ZHENG Zhen. Research on the Copper Electrochemical Polishing in Phosphoric Acid[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 1—4.
- [13] LIU Yu-ling, ZHANG Kai-liang. Investigation on the Final Polishing Slurry and Technique of Silicon Substrate in ULSI[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66(1/4): 438—444.
- [14] ZHAO Xiao-bing, LONG Ren-wei. Characterization of CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Oxide CMP Behavior[J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(9): 1716—1720.
- [15] LI Jing, LIU Yu-hong. Electrochemical Investigation of Copper Passivation Kinetics and Its Application to Low-pressure CMP Modeling[J]. Applied Surface Science, 2013, 265(15): 764—770.
- [16] NEIL B, JAN B. Effects of CMP Slurry Additives on the Agglomeration of Alumina Nanoparticles 1: General Aggregation Rate Behavior[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 419: 56—60.
- [17] UMA R K L, SHINTARO I. Role of Ionic Strength in Chemical Mechanical Polishing of Silicon Carbide Using Silica Slurries[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 445: 119—127.