

CO₂对铸造镁铝合金微观组织和力学性能影响

王立刚, 王 岭, 李 冰, 左修源, 刘 莹, 赵 美, 刘 杨, 甄凤鸣

(营口理工学院, 辽宁省菱镁矿高值利用工程研究中心, 辽宁营口 115014)

摘要: 研究了添加CO₂对铸态Mg-1Al合金微观组织和力学性能的影响。在Mg-1Al合金中添加CO₂后, 平均晶粒尺寸从120 μm显著减小至80 μm。添加CO₂的晶粒细化效应归因于两个原因: 一是CO₂与Mg和Al反应, 生成的MgO和Al₄C₃与镁基体的晶格匹配度高, 是良好的异质形核质点, 可起到晶粒细化作用; 二是CO₂的搅拌效应促使MgO和Al₄C₃均匀分布, 进一步提升晶粒细化效果。晶粒细化后, 室温压缩屈服强度和抗压强度分别从210 MPa和333 MPa提高至225 MPa和345 MPa。晶粒细化在室温至350 °C温度范围内均可起到的强化效果。在室温至350 °C压缩时, Mg-1Al的主要变形机制是位错滑移和孪晶, 而Mg-1Al-3CO₂的主要变形机制是位错滑移。

关键词: 铸态; 镁铝合金; 晶粒细化; 压缩试验

作者简介:

王立刚(1973-), 男, 副高, 博士, 硕士生导师。主要研究方向为智能制造和新材料制备。E-mail: 1812579@qq.com

通信作者:

王岭, 男, 副教授, 博士, 硕士生导师。电话: 15184170403, E-mail: 30732029@qq.com

中图分类号: TG 146.2;
TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)01-0075-07

基金项目: 营口理工学院高层次人才科研启动项目(YJRC202115、YJRC202009); 辽宁省菱镁矿高值利用工程研究中心课题(LMNY2024020203、LMNY2024020205); 辽宁省科技联合基金(2020-YKLH-26、2021-YKLH-19); 辽宁省教育厅基本科研项目(JYTMS20230065); 营口英才计划、大学生创新创业训练计划(S202314435014、X202414435066、X202414435067、X202414435065)。

收稿日期:

2024-04-07 收到初稿,
2024-09-20 收到修订稿。

镁合金作为密度最小的金属结构材料, 其物理热性突出, 密度比铝小34%, 比钢小79%, 这一优势使得镁合金在近数十年间成为了许多研究人员关注的焦点。特别是在汽车、航空航天和3C产业中, 镁合金有着广阔的应用前景^[1-2]。Mg-Al合金具有密度小、比强度高和比刚度高等特性, 但其室温下的塑性不足以及变形能力相对较差限制了其广泛应用^[3-6]。晶粒细化是一种提高铸态镁合金塑性的有效方法, 目前提出的适合铸造镁合金晶粒细化的方法包括熔体过热处理、剧烈搅拌和添加细化剂等^[7]。研究人员发现, 添加含碳的细化剂在改善铸态Mg-Al合金显微组织均匀性、力学性能和加工性能等方面具有独特的优势。诸如C₂Cl₆、CCl₄、SiC、乙炔和天然气等, 已被证明对Mg-Al合金的晶粒细化是成功的^[8-12]。氯化烃类(C₂Cl₆)是工业中含铝镁合金的一种有效的晶粒细化剂, 同时还可实现脱气。然而, 由于其向环境排放有毒气体及相对较高的价格, 应受到限制^[13-14]。考虑到成本、生产效率和环境保护, CO₂是C₂Cl₆的替代候选物之一。刘岩的研究表明, 将30千克Mg-8Al合金熔化, 在740 °C保温20~30 min, 随后通入9升CO₂, 平均晶粒尺寸从254 μm降至89 μm^[15]。CO₂细化的Mg-8Al合金中的Al₂O₃颗粒会作为杂质, 并可能诱发拉伸或压缩性能的恶化。然而, 刘岩的研究中并未对CO₂细化的Mg-8Al合金的拉伸或压缩性能进行测试。在本研究中, 为了降低Al₂O₃颗粒作为杂质的影响, 将较低的铝含量添加到Mg熔体中, 并研究了在Mg-1wt%Al合金中CO₂气体对晶粒细化和压缩性能进行了研究。

1 试验方法

在CO₂和SF₆的保护气体(体积比为10:1)中, 将1.8 kg的Mg-1Al(质量分数下同)合金在720 °C熔化。CO₂通过一个低碳钢管以0.9 L/min的流量进入Mg-1Al合金熔体, 持续30 min。然后将熔体倒入预热至200 °C的圆柱形低碳钢模具中。CO₂在铸态Mg-1Al合金中的质量分数约为3%。为了比较CO₂对晶粒细化的影响, 还制备了采用相同的铸造参数但不添加CO₂的Mg-1Al合金。将铸态Mg-1Al和Mg-1Al-3CO₂合金在380 °C均匀化8 h, 然后观察微观结构, 对比研究CO₂的晶粒细化效果。对直径为

6 mm, 高度为9 mm的铸造样品进行压缩应力测试, 应变速率为 1 s^{-1} , 压缩温度分别为室温、200 °C、250 °C、300 °C、350 °C和400 °C。对300 °C下两种铸造样品的压缩应力测试进行到应变为0.1和0.2时停止, 研究不同晶粒度合金的压缩变形机制。使用光学显微镜、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对微观结构进行表征。晶粒尺寸通过Image-Pro Plus图像分析软件确定。压缩测

试通过Gleeble-3800设备完成。

2 结果与讨论

2.1 CO_2 对铸态 Mg-1 Al 的晶粒细化效果

图1为均匀化处理后的Mg-1Al和Mg-1Al-3 CO_2 合金的微观结构。Mg-1Al熔体中的平均晶粒尺寸为120 μm , Mg-1Al-3 CO_2 合金晶粒降低至约80 μm 。

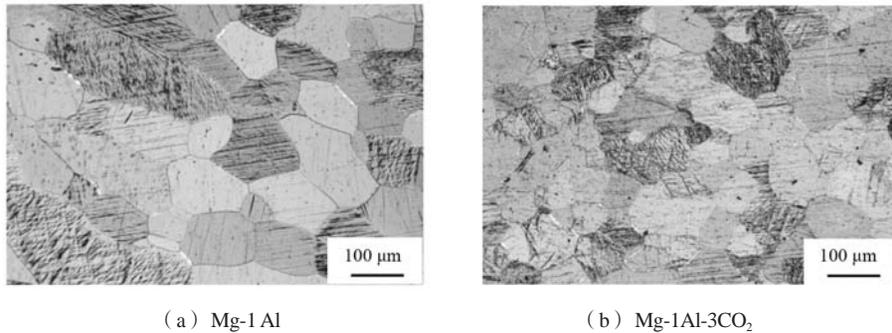


图1 经过均匀化处理的合金的微观组织

Fig. 1 Microstructure of the alloy after homogenization treatment

图2为100 g的Mg-1Al-3 CO_2 合金的凝固过程中微观结构演变的顺序。在向Mg-1Al熔体中加入 CO_2 后, Mg、Al和 CO_2 发生了如式(1)的反应, 反应产物为 MgO 、 Al_4C_3 和C。根据定量计算结果, 式(1)反应结束后Al元素应完全转化为 Al_4C_3 , 并且Mg-1Al-3 CO_2 合金中必定存在残留的C颗粒。由于部分 CO_2 从熔体中释放出来且反应速度受限, Al元素的消耗低于热力学计算结果。此外, Al_4C_3 也可能由式(2)反应获得, 即Al元素于式(1)反应产物C反应获得。

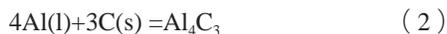


表1为 α -Mg、 Al_4C_3 和 MgO 晶向和晶面错配度^[16]。由表1结果可知, Al_4C_3 和 MgO 与 α -Mg有着良好的晶体取向关系, 因此它们均可以成为 α -Mg颗粒的有效晶核。莫丽玲等人也证明了 MgO 对纯Mg、Mg-3Al和AZ31合金有很好的晶粒细化效果^[17]。可以理解 MgO 对Mg-1Al合金具有晶粒细化的效果。

图2为通过FactSage8.0软件热力学计算得到的添加 CO_2 到Mg-1Al合金凝固过程中微观结构演变的顺序; 图

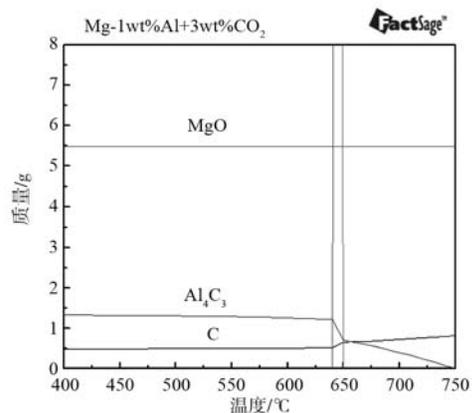


图2 通过FactSage8.0软件热力学计算得到的添加 CO_2 到Mg-1 Al合金凝固过程中微观结构演变的顺序

Fig. 2 The sequence of microstructure evolution during solidification of Mg-1 Al alloy with CO_2 addition obtained by thermodynamic calculations by FactS8.0 software

3揭示了铸态Mg-1Al-3 CO_2 合金中第二相粒子成分。根据EDX结果, 这些颗粒包含Mg、Al、O和C元素。Mg元素来自Mg基体, 而O元素来源于腐蚀剂。根据晶体

表1 Al_4C_3 和 MgO 与Mg间晶向和晶面错配度

Tab. 1 The crystallographic misorientations and mismatches between Al_4C_3 and MgO with Mg

项目	最小原子间距误差/%	最小晶面间距错配/%	匹配关系
Al_4C_3	3.4	7.5	$[11-20]\text{Mg} \cdot [1-210]\text{Al}_4\text{C}_3$ $(0002) \text{Mg} \cdot (10-12) \text{Al}_4\text{C}_3$
MgO	7.2	0.9	$[11-20]\text{Mg} \cdot [011]\text{MgO}$ $(10-11) \text{Mg} \cdot (111) \text{MgO}$

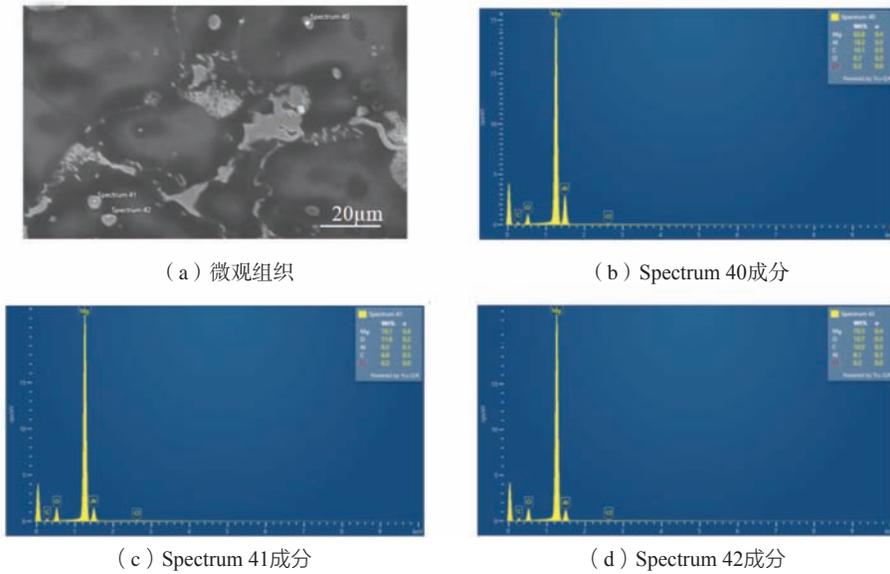


图3 铸态Mg-1 Al- 3 CO₂合金
Fig. 3 As cast Mg-1 Al-3 CO₂

学计算和EDX结果，原位生成的Al₄C₃颗粒也被认为是凝固过程中α-Mg的晶核质点。

图4为添加CO₂的Mg-1Al合金晶粒细化的示意图。

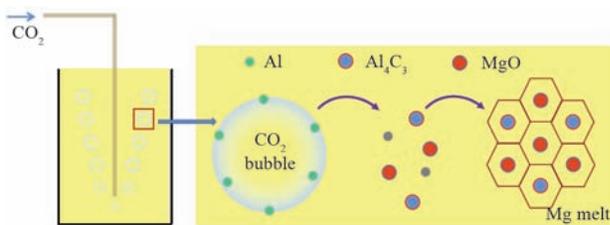


图4 Mg-1 Al-CO₂合金晶粒细化的示意图
Fig. 4 Schematic diagram of grain refinement in Mg-1 Al-CO₂ alloys

化学反应(1)发生在CO₂气泡的界面上，反应产物(MgO、Al₄C₃)由于CO₂气泡的搅拌效应在Mg熔体中均匀分布^[16-18]。然后，在凝固过程中，MgO和Al₄C₃可以作为Mg基体的异质成核核心。

2.2 热压缩试验中的显微结构演变

图5为铸态Mg-1Al合金在应变为0.1和0.2时的光学显微结构。如图5(a)所示，晶粒边界有大量的β相，在0.1应变下晶粒尺寸没有显著变化。箭头A指示了在粗晶界边界的细小动态再结晶晶粒。当应变增加至0.2时，Mg-1Al的显微结构特征是在粗晶粒内形成孪晶

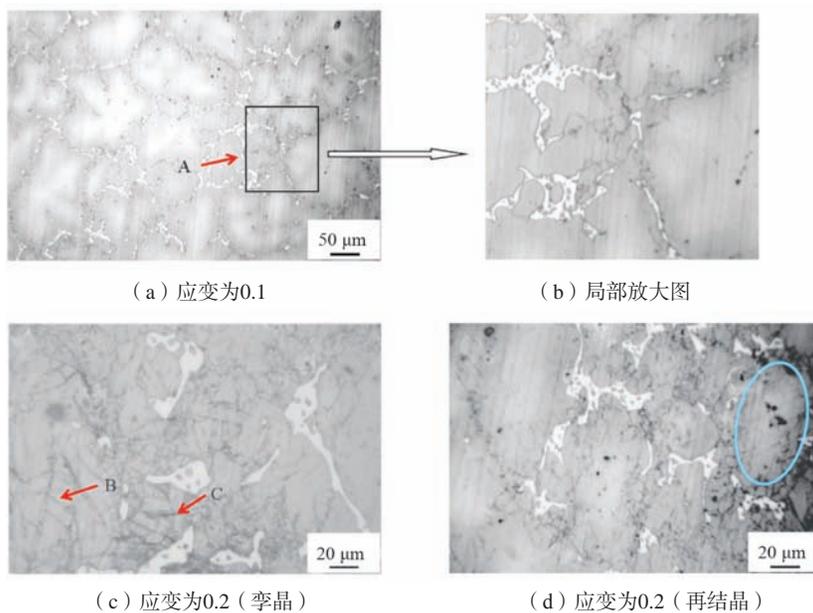


图5 铸态Mg-1Al合金压缩变形过程中组织演化
Fig. 5 Microstructure evolution of cast Mg-1Al alloy during compression

晶,如图5c中箭头B和C所示。除了孪晶,还可以在图5(d)中的蓝色椭圆周围观察到项链形状连续动态再结晶晶粒。

图6是Mg-1Al-3CO₂合金的压缩过程中微观组织变化情况。随着应变的增加,动态再结晶晶粒的数量增加,晶粒尺寸减小,在压缩铸造的Mg-1Al-3CO₂合金中很少观察到孪晶。

为了研究压缩过程中的形变机制,对应变为0.2时

的Mg-1Al和Mg-1Al-3CO₂合金利用TEM进行了观察,TEM图像如图7所示。在压缩的Mg-1Al-3CO₂合金中有许多位错,因此位错滑移是原始铸态Mg-1Al-3CO₂合金的主要形变机制。然而,Mg-1Al合金的形变机制是位错滑移和孪晶。此外,相较于Mg-1Al合金,Mg-1Al-3CO₂合金的晶界面积分数大,而较大的晶界面积分数可以积累应变能并防止应力在晶界上集中。

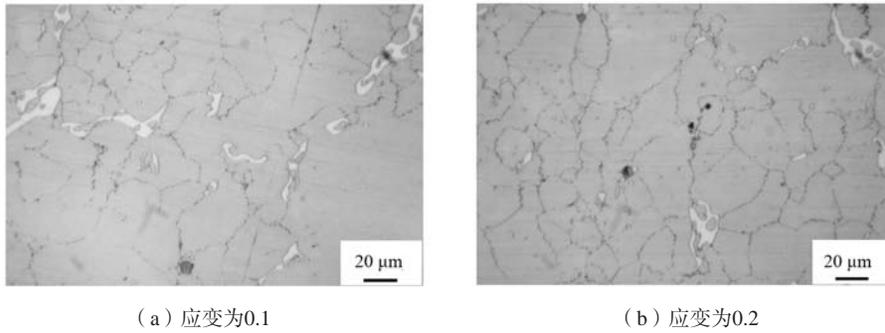


图6 铸态Mg-1Al-3CO₂合金压缩过程中微观组织演化
Fig. 6 Microstructure evolution of as-cast Mg-1Al-3CO₂ alloy during compression

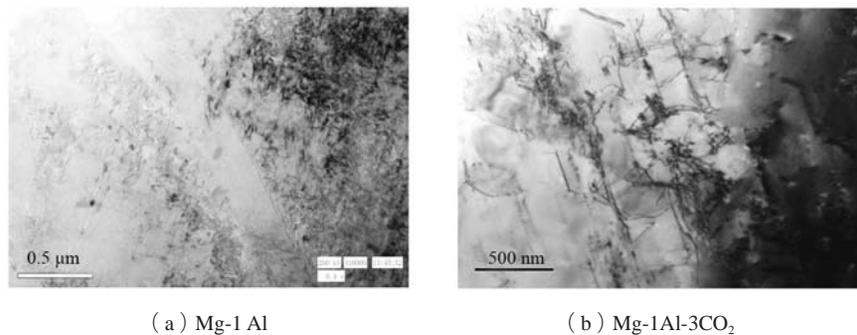


图7 压缩应变为0.2镁合金的TEM图像
Fig. 7 TEM image of the compressed alloy with a strain of 0.2

图8为300℃下、应变为0.7时的Mg-1Al和Mg-1Al-3CO₂样品的外观。如图8(a)所示,铸态的Mg-1Al样品在300℃、0.7应变时观察到大尺寸的裂纹。然而,铸态的Mg-1Al-3CO₂样品的外观良好,如图8(b)所示。这意味着铸态的Mg-1Al-3CO₂比铸态的Mg-1Al具有更好的可变形性。

为验证孪晶在大规模裂纹形成中的作用,将带有大裂纹的Mg-1Al合金沿着裂纹进行切割,并用光学显微镜观察了裂纹周围的微观结构。如图9(a)所示,微裂纹易于在孪晶边界处发生。微裂纹可沿孪晶界拓展成大裂纹,如图9(b)所示。从裂纹的角度看,当裂纹扩展时会暂时停止在具有不同取向的另一个晶粒

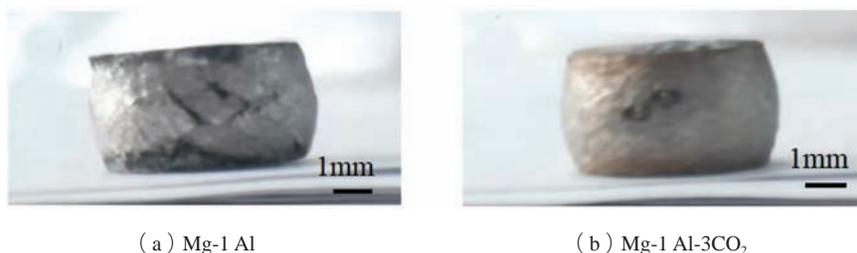
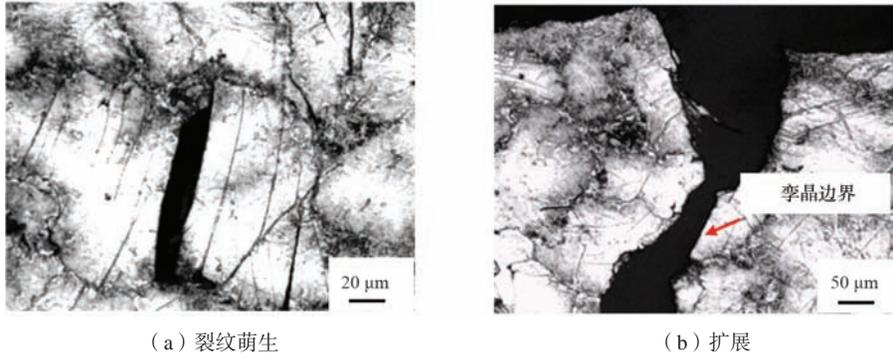


图8 在300℃下压缩应变为0.7的试样外观
Fig. 8 Appearance of the sample subjected to 0.7 strain at 300 °C



(a) 裂纹萌生

(b) 扩展

图9 300 °C下压缩的Mg-1 Al合金裂纹萌生与扩展

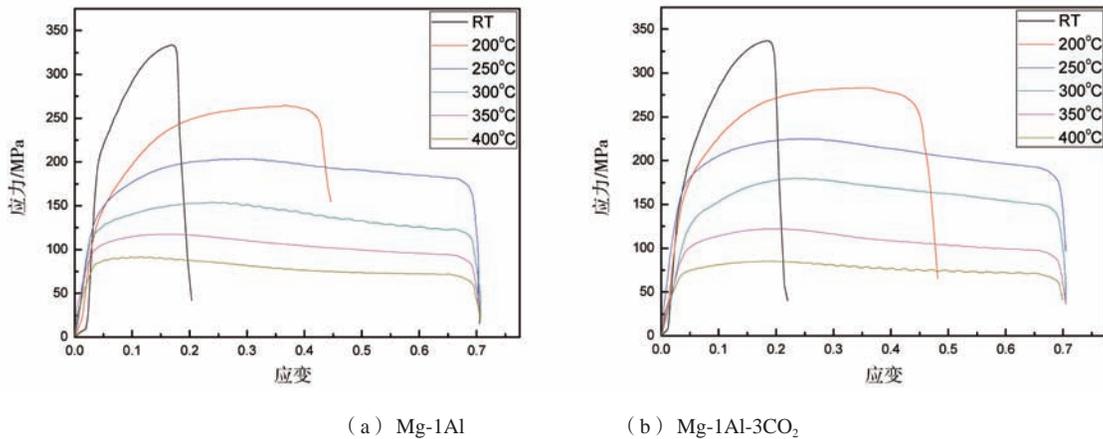
Fig. 9 Micrographs showing crack initiation and propagation in Mg-1 Al compressed at 300 °C

前端时，它必须改变方向到另一个弱区域，比如晶界，并且需要更多的形变能量裂纹才能继续扩展，这取决于与先前传播方向的夹角。显然，孪晶边界对裂纹扩展的阻力较低，导致裂纹容易沿着孪晶边界裂变。随着应变的增加，微裂纹可能扩大并成为大裂纹，因此在300 °C下应变为0.7时，在铸态Mg-1 Al样品

中观察到大裂纹，如图8a所示。

2.3 力学性能

Mg-1Al和Mg-1Al-3CO₂的压缩应力-应变曲线如图10所示。图11总结了屈服应力和抗压强度。Mg-1 Al的力学性能数值为室温下210 MPa、333 MPa。Mg-



(a) Mg-1Al

(b) Mg-1Al-3CO₂

图10 压缩应力-应变曲线

Fig.10 Compressive stress-strain curves

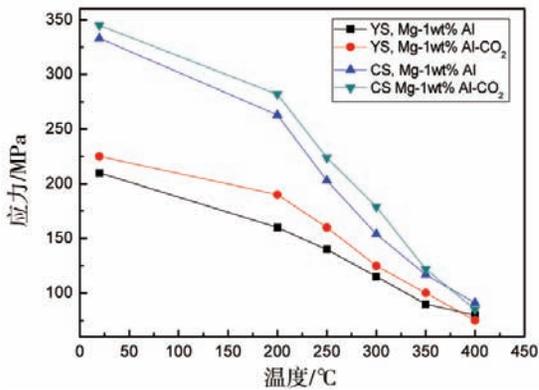
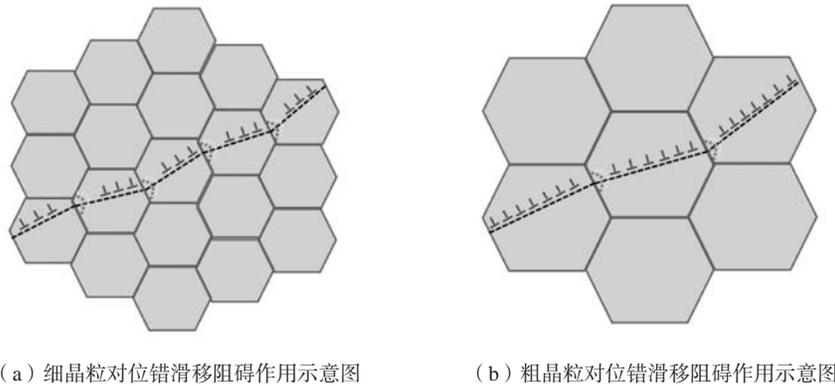


图11 Mg-1 Al和Mg-1Al-3CO₂的屈服强度和抗拉强度

Fig. 11 The yield strength and tensile strength of Mg-1 Al and Mg-1Al-3CO₂

1Al-3CO₂的力学性能具体值为室温下的225 MPa和345 MPa。显然，在室温下，Mg-1Al-3CO₂的屈服强度和抗压强度均高于Mg-1 Al。在200 °C、250 °C、300 °C和350 °C下也可以得到类似的结果。

图12为在细晶粒及粗晶粒合金中位错滑移示意图。晶界是位错滑移的障碍。与粗晶粒合金相比，细晶粒合金具有更多的障碍来阻碍位错滑移。因此，在350 °C以下，Mg-1Al-3CO₂表现出更高的强度。晶界的强度随着温度的增加而减弱，并且当温度达到一定水平时，晶界的强化效应会消失。当压缩温度升高到400 °C时，两种合金的屈服强度和抗拉强度几乎相同。



(a) 细晶粒对位错滑移阻碍作用示意图

(b) 粗晶粒对位错滑移阻碍作用示意图

图12 细晶粒及粗晶粒对位错滑移阻碍作用示意图

Fig. 12 Schematic diagram of the hindrance of dislocation slip by fine and coarse grains

3 结论

CO₂在Mg-1 Al中能够起到显著的晶粒细化效果。根据热力学计算、晶体学计算和EDX结果, MgO和Al₄C₃的原位形成被认为是Mg-1 Al合金粒度细化的主要

机制。CO₂引起的熔体搅拌是晶粒细化的一个补充机制。由于CO₂添加引起的晶粒更细小, Mg-1Al-3CO₂在室温至350 ℃范围内表现出比Mg-1 Al更高的强度和变形能力。

参考文献:

- [1] ZHAO J, GUO H, LUO T, et al. Microstructure evolution and grain refinement mechanism of fine-grained Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy during multi-directional forging [J]. *J. Alloys and Comp.*, 2022, 928: 167199.
- [2] ZHU D, ZENG Q, CAO C, et al. High strength-ductility synergy and low anisotropy of Mg-4.5Al-2.6Zn-0.3Mn alloy sheet achieved by annealing after rolling [J]. *Materials Letters*, 2022, 328: 133082.
- [3] ZHANG Z, LIU X, HU W, et al. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of Mg-Y-Zn-Zr alloys with specific Y/Zn mole ratios [J]. *Alloys Compd.*, 2015, 624: 116-125.
- [4] GUO T, WU S, ZHOU X, et al. Effects of Si content and Ca modification on microstructure and thermal expansion property of Mg-Si alloys [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2020, 253: 123260.
- [5] ZENG Z, NIE J F, XU S W, et al. Super-formable pure magnesium at room temperature [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 972 (8): 1-6.
- [6] SUNEESH E, SIVAPRAGASH M. Comprehensive studies on processing and characterization of hybrid magnesium composites [J]. *Mater. Manuf. Process*, 2018, 33 (12): 1324-1345.
- [7] DAHLE A K, LEE Y C, NAVE M D. et al. Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys [J]. *J. Light Met.*, 2001, 1 (1): 61-72.
- [8] WANG L, KIM Y, LEE J. et al. Effect of hafnium carbide on the grain refinement of Mg-3wt.% Al alloy [J]. *J. Alloys and Comp.*, 2010, 500: L12-L15
- [9] Y ALI, D QIU, B JIANG, et al. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: a review article [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 619: 639-651.
- [10] 王殿君, 梁英, 高恩达, 等. 纳米SiC颗粒对Mg-9Al合金晶粒组织细化研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2023 (网络首发), <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/23.1345.TB.20230629.1532.002.html>.
- [11] 冯海东, 贾征. 六氯乙烷对AZ91镁合金熔体除氢及晶粒细化的影响 [J]. *铸造技术*, 2016, 37 (10): 2257-2260.
- [12] 高声远. AZ系镁合金铸态组织细化工艺与理论研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- [13] FU H, QIU D, ZHANG M, et al. Grain refinement by AlN particles in Mg-Al based alloys [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 478: 809-812.
- [14] QIU D, ZHANG M, J TAYLOR, et al. A new approach to designing a grain refiner for Mg casting alloys and its use in Mg-Y-based alloys [J]. *Acta Mater.*, 2009, 57: 3052-3059.

- [15] LIU Y, YOU G, GAO F, et al. Effect of gaseous carbon dioxide on grain refinement in Mg-8Al alloy [J]. Mater. Sci. Tech., 2017, 33 (18) : 2173–2179.
- [16] KIM Y, WANG L, YOU B, Grain refinement of Mg-Al cast alloy by the addition of manganese carbonate [J]. J. Alloys Compd., 2010, 490: 695–699.
- [17] MO L, LIAO H, ZHOU X, et al. Effect of solute atom adsorption on heterogeneous nucleation by in-situ MgO particles: experimental and theoretical studies [J]. J. Mag. Alloys, 2023 (11) : 3642–3656.
- [18] LI X, SHI H, WANG X, et al. Direct synthesis and modification of graphene in Mg melt by converting CO₂: a novel route to achieve high strength and stiffness in graphene/ Mg composites [J]. Carbon, 2022, 186: 632–643.

Effect of Carbon Dioxide on Microstructure and Mechanical Properties of Cast Magnesium-Aluminum Alloy

WANG Li-gang, WANG Ling, LI Bing, ZUO Xiu-yuan, LIU Ying, ZHAO Mei, LIU Yang, ZHEN Feng-ming
(Liaoning Provincial Engineering Research Center for High-Value Utilization of Magnesite, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China)

Abstract:

The effects of CO₂ addition on grain refinement and mechanical properties of as-cast Mg-1Al alloy were investigated. The addition of CO₂ to Mg-1Al alloy could significantly reduce the average grain size from 120 μm to 80 μm. The grain refining effect of CO₂ addition was attributed to two reasons: (1)the formation of heterogeneous nuclei of MgO and Al₄C₃ after adding CO₂ into Mg-1 Al alloy melt; (2)uniformly distribution of MgO and Al₄C₃ induced by CO₂ bubbles stirring effect. The yield stress and compressive stress of Mg-1Al-3CO₂ were improved from 210 MPa and 333 MPa to 225 MPa and 345 MPa at ambient temperature. The stress strengthening effects accompanied with grain refinement were also observed in compression experiment at elevated temperature from room temperature (RT) to 350 °C . It was found that the main deformation mechanisms of Mg-1Al were dislocation slip and twinning below 350 °C , while for Mg-1Al-3CO₂, the main deformation mechanism was dislocation slip.

Key words:

as-cast; Mg-Al alloy; grain refinement; compression test