铸造1060/AZ31 包铝镁合金界面结构与显微组织

李坊平¹⁾ 于文斌^{1) ⊠} 蒋显全¹⁾ 杨青山²⁾

1) 西南大学材料科学与工程学院,重庆 400715 2) 重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030
 ☑通信作者, E-mail: ywb@ swu. edu. cn

摘 要 为探索和改善轧制包铝镁合金板的界面结合状况,用气体保护铸造法制备了1060 铝板包覆 AZ31 镁合金铸锭.借助 金相显微镜、扫描电镜以及 X 射线衍射等分析方法,研究了复合铸锭芯材及界面的显微组织和相结构,并进行了硬度测试.发 现 AZ31 镁合金芯材组织由 α -Mg 基体以及沿晶界分布的不连续网状 α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶体组成,是一种典型的铸造离异 共晶组织.铸造包铝镁合金锭界面形成扩散溶解层 扩散溶解层由 α -Mg 固溶体层、共晶层(α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂)、 β -Mg₁₇Al₁₂及 AlMg 化合物层组成,形成具有多层结构的冶金结合界面.提出了浇注 AZ31 熔体的瞬间在 1060 铝板表面形成"熔池"并快速 凝固的界面形成机制.

关键词 镁合金; 铝合金; 铸锭; 铸造; 金属复合; 扩散; 显微组织 分类号 TG 335.8

Microstructure and interfacial configuration of AZ31 magnesium alloy ingots clad by 1060 aluminium

LI Fang-ping¹⁾, YU Wen-bin^{1) and JIANG Xian-quan¹⁾, YANG Qing-shan²⁾}

1) School of Materials Science and Engineering , Southwest University , Chongqing 400715 , China

2) School of Materials Science and Engineering , Chongqing University , Chongqing 400030 , China

🖾 Corresponding author , E-mail: ywb@ swu. edu. cn

ABSTRACT 1060 aluminium cladding AZ31 magnesium alloy composite ingots were prepared under gas protection to investigate and improve the interfacial combination. The microstructure , phase constituents and microhardness of the matrix and the interface were studied by use of optical microscopy (OM) , scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). It is found that the microstructure of the as-cast AZ31 magnesium alloy consists mainly of the α -Mg matrix and the typical divorced eutectic of α -Mg and β -Mg₁₇Al₁₂ phases distributed along grain boundaries. A diffusion fusion layer forms in the interface , leading to a complex metallurgical interface with a multilayer of the α -Mg solid solution zone , the eutectic (α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂) zone and the Mg-Al intermetallic compound zone. The Mg-Al intermetallic compounds are made up of β -Mg₁₇Al₁₂ and AlMg. It is proposed that the formation mechanism of the complex interface layer is due to the emergence of a molten bath on the 1060 Al plate surface at AZ31 melt pouring moment and the rapid solidification subsequently.

KEY WORDS magnesium alloys; aluminum alloys; ingots; casting; metal cladding; diffusion; microstructure

镁合金是目前最轻的金属结构材料,具有高的 比强度和比刚度、电磁屏蔽性好和减震性好等特点, 在航空航天、汽车和 3C 产品中具有广泛的应用前 景^[1-3]. 然而,由于镁的化学活泼性很高,并且形成 的氧化膜疏松多孔,对基体没有足够的保护能力,不 适用于大多数腐蚀性环境,镁合金的腐蚀已成为限 制镁合金应用的关键因素之一;此外,镁合金的加工 变形能力差也限制了变形镁合金的发展^[4-7].镁合 金轧制板材具有广阔的开发应用潜力,为解决腐蚀 和加工问题,采用耐蚀和加工性能良好的铝合金包 覆在镁合金表面进行轧制,获得的包铝镁板层状复 合材料既具有良好的耐腐蚀能力,又可大大改善镁 合金的加工成型性能,为此许多研究者进行了大量 的尝试. Liu 等^[8-10]应用真空扩散连接工艺制备了 Mg/Al 层状复合板材,研究了界面附近的相组成, Zhao 等^[11]研究了 Zn 中间层对扩散连接 AZ31B / Al6061 复合板的剪切强度及界面相组成的影响;刘 华赛等^[12]应用累积叠轧工艺制备了 Al/AZ31 多层 复合材料. 但是,这些 Mg/Al 层状复合材料主要是 依靠轧制、爆炸复合和扩散连接等工艺制备的,尚存 在界面结合强度低、成材率低和工艺参数控制困难 等问题.

应用铸造复合法制备锭坯,然后再进行热轧制 备层状复合板材,复合板结合强度大,成材率高,因 此受到广泛的关注,而采用铸造复合法制备 Al/Mg 复合板带的研究却还少见报道.为此,本工作进行 了以1060 纯铝板为包覆金属,以 AZ31 镁合金为基 体合金,用熔铸法制备 1060 Al 包覆 AZ31 镁合金复 合锭坯的实验研究,为后续热轧加工提供质量良好 的复合铸锭.本文主要报道 1060 包覆 AZ31 合金复 合锭坯的铸造方法及 1060/AZ31 复合界面的结合 结构与显微组织,并对界面的形成过程和结合机理 进行了分析与探讨.

1 实验材料及方法

实验用的芯材合金为商用 AZ31 镁合金锭,其 化学成分如表1 所示. 包覆层金属采用厚度为1.6 mm 的1060 纯铝板,其化学成分如表2 所示. 实验 过程为将重熔的 AZ31 镁合金浇注到预制的铝板盒 中制备成1060 铝包覆 AZ31 合金的复合锭坯.

预制的铝板盒采用氩弧焊加工,制成尺寸为 300 mm×150 mm×20 mm且一侧开口的铝盒(如图 1 所示). 依次使用5%氢氧化钠溶液、5%盐酸溶液 和无水乙醇清洗铝盒型腔,以去除表面油污及氧化 物. 浇注前将其装卡入专用的金属模具进行200℃ 预热. 该模具可保证预制铝盒的底面及四周侧面与 模具紧密贴合,提高复合铸锭的冷却速度(如图2 所示).

表1 AZ31 镁合金的化学成分(质量分数)

| Table 1 | Chemical | composition | of AZ31 | magnesium | alloy | (|
|---------|----------|-------------|---------|-----------|-------|---|
| | | 1 | | | | |

| Al | Zn | Mn | Si | Cu | Fe | Ni | Mg |
|------|------|------|-------|--------|--------|---------|----|
| 3.06 | 1.18 | 0.47 | 0.016 | ≤0.002 | ≤0.002 | ≤0.0001 | 余量 |

表 2 1060 铝板的化学成分(质量分数)

| Fe | Si | Cu | Mn | Mg | Zn | Ti | Al |
|-------|------|------|------|------|------|-------|----|
| 0. 21 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.017 | 余量 |





Fig. 2 Structure of the mould

采用井式电阻加热炉,不锈钢坩埚熔炼 AZ31 镁合金. 将计量好的 AZ31 合金加热至 720 $^{\circ}$ 熔化 后搅拌 5 ~ 8 min ,静置保温 30 min 后出炉并除渣. 待温度冷却至 680 $^{\circ}$ 时,将熔融的镁合金液浇注到 铝盒中. 整个熔炼和浇注过程中用 CO₂ + 0.2% SF₆ 混合气体进行保护.

用线切割法从浇注的复合铸锭中高线位置截取 金相试样,并用 4% 硝酸酒精溶液浸蚀. 在 ZEISS 200 MAT 金相显微镜下进行金相观察; 用 MHV2000 型显微硬度计进行基体和界面显微硬度 HV_{0.01}的测 试; 用 DX-2000 型 X 射线衍射仪(Cu K_α) 进行基体 和界面的物相分析; 用 TESCAN-VEGA 型扫描电子 显微镜和 OXFORD-INCA 能谱仪对界面结构和化 合物进行观察及分析.

2 实验结果与分析

2.1 AZ31 镁合金芯材的物相及显微组织

AZ31 铸造合金的 X 射线衍射(XRD) 图谱如图 3 所示. 图中 2θ 值为 37.10°、32.88°和 35.04°的衍 射峰可标定为 α-Mg 相(六方晶系,空间群 P63/ mmc) ,与标准卡片的各衍射峰的位置相比,AZ31 铸 造合金中 α-Mg 相的各个衍射峰均向高角度方向偏 移约 0.5°. 由于镁合金结晶的体收缩率较高,熔融 的镁合金液注入 1060 铝盒型腔中因模具的激冷作 用,合金由表层向心部凝固,待合金完全凝固冷却至 室温过程中因 Mg/Al 界面的结合,阻碍了合金的收 缩 ,导致室温下整个铸造 AZ31 合金基体产生宏观 内应力 ,表现为衍射峰的偏移^[13].此外 ,在 2 θ 为 36. 20° A0. 22°和 43. 92°位置出现的衍射峰可以标 定为 β-Mg₁₇Al₁₂相 但由于其含量较低 ,所以其衍射 峰不够明显.这说明铸造 AZ31 镁合金芯材主要由 α-Mg 和少量的 β-Mg₁₇Al₁₂两相组成.

图 4 为 AZ31 铸造合金的金相组织. 由图中可 以看出.铸造 AZ31 镁合金芯材由粗大的树枝状 α-Mg 晶粒及晶界上分布的不连续网状 α-Mg + β-Mg₁₇ Al₁₂共晶组织构成.



图 3 铸态 AZ31 合金 X 射线衍射图谱 Fig. 3 XRD spectrum of the as-cast AZ31 alloy



图 4 铸态 AZ31 合金显微组织 Fig. 4 Microstructure of the as-cast AZ31 alloy

2.2 1060/AZ31 包铝镁锭的界面结构

2.2.1 AZ31 镁合金界面显微组织及结构

图 5 为包铝镁锭在 AZ31 合金界面处的显微组 织.可以看出,此处的界面由 α-Mg 固溶体层、共晶 体层和金属间化合物层组成.α-Mg 固溶体层依附 于 AZ31 基体 厚度约为 5 μm; 其后的共晶层厚度约 80~100 μm,为黑白相间的片层状组织; 随后为金属 间化合物层,有部分呈柱状的化合物枝晶伸入到共 晶体层中.

为进一步分析 AZ31 合金界面附近的组织形貌 及相结构 对界面进行了扫描电镜(SEM) 观察和能



图 5 AZ31 合金界面显微组织 Fig. 5 Interfacial microstructure near AZ31 alloy

谱分析 ,如图 6 所示. 图中左侧黑白相间的片层状 组织为共晶体层 ,右侧为化合物层. 对共晶层和金 属间化合物层的微区能谱(EDS)分析结果见表 3. 图 6 中 A 区所示黑色相中 Mg 的摩尔分数为 100%, 可判定为共晶体层中的 α-Mg 相; B 区所示白色相 Mg 与 Al 的摩尔比为 58.8:41.2 ,与 β-Mg₁₇Al₁₂相中 Mg 和 Al 的摩尔比相同 ,由此确定白色层状相为 β-Mg₁₇Al₁₂相; 而 C 区金属间化合物层中 Mg 与 Al 的 摩尔比为 57.6:42.4 ,接近 β-Mg₁₇Al₁₂相中 Mg 与 Al 的 摩尔比,考虑到能谱的测试误差 ,可以确定该金属 间化合物层为 β-Mg₁₇Al₁₂相.



图 6 共晶层与金属间化合物层界面扫描电镜照片

Fig. 6 SEM image of the interface between the eutectic and intermetallics zones

表 3 共晶层和金属间化合物层的微区能谱分析结果(摩尔分数) Table 3 EDS elemental results of the interface between eutectic and in-

| ermetallics zones | | | | |
|-------------------|------|------|--|--|
| 位置 | Mg | Al | | |
| А | 100 | 0 | | |
| В | 58.8 | 41.2 | | |
| С | 57.6 | 42.4 | | |

结合金相组织与能谱分析结果可知 ,复合铸锭

界面在 AZ31 合金附近的结构依次由 α-Mg 固溶体 层、片层状 α-Mg + β-Mg₁₇Al₁₂共晶层和 β-Mg₁₇Al₁₂化 合物层组成.

2.2.2 1060 纯铝界面显微组织及结构

包铝镁锭在 1060 铝板界面处的显微组织如图 7 所示. 图中呈灰色且较为平直的界面为 1060 纯铝 板初始表面,而呈白亮色波纹状区域为 Mg 元素在 1060 纯铝板的扩散层. 对扩散层进行 X 射线衍射 分析,主要为 AlMg 相,如图 8 所示. 图 9 为对扩散 层附近区域进行的 Mg 和 Al 元素的线扫描. 可以看 出,1060 纯铝板基体中 Mg 元素的含量接近于零,扩 散层中 Mg 和 Al 元素的摩尔分数基本相同,说明扩 散层为稳定的 AlMg 相.



图 7 1060 纯铝界面附近显微组织 Fig. 7 Interfacial microstructure near the 1060 aluminum plate

2.3 硬度测试

对铸造包铝镁锭界面附近进行了显微硬度测 试,如图 10(a) 所示. 从图 10(b) 的测试结果可以看 出,AZ31 合金基体显微硬度的平均值为 HV 54.2, 而在共晶层位置由于硬质相 β -Mg₁₇ Al₁₂ 含量的增 加,显微硬度值逐渐增大,并在 β -Mg₁₇ Al₁₂ 含量的增 加,显微硬度值逐渐增大,并在 β -Mg₁₇ Al₁₂ 金属间化 合物层和 AlMg 相扩散层达到硬度峰值,其显微硬 度值约 HV 230 左右,至 1060 铝基体显微硬度急剧 下降,约为 HV 24.7. 包铝镁锭复合界面的显微硬





图 8 1060 纯铝界面附近 X 射线衍射谱





图 9 1060 铝板界面附近 Mg 和 Al 元素线扫描图

Fig. 9 Line-scanning spectra of Al and Mg in the interfacial layer near 1060 aluminum

度变化与其组织结构相一致.

3 讨论

李世春等^[14]认为,任意两个不同的组元 A 和 B,通过扩散热处理后都可以形成扩散溶解层. 假定 在室温条件下将组元 A 和组元 B 接触在一起形成 的相界面,组成初始态(h态);将处于h态的组元 A 和 B 置于高温条件下保温足够长时间,在相界面将 形成扩散溶解层,称为终态(t态).通过扩散溶解, 系统从h态过渡到 t 态,整个过程就是扩散溶解过



图 10 铸锭复合界面硬度测试结果. (a) 压痕显微照片; (b) 扩散溶解层硬度曲线 Fig. 10 Microhardness test of interfacial layers: (a) micrograph; (b) hardness curve of the diffusion fusion layer

程,对应于组元 A 和组元 B 扩散溶解层的形成. 扩 散溶解层是具有普遍意义的物理现象,形成扩散溶 解层的驱动力是两组元间的化学势差.

实验结果表明,本实验用熔融镁合金液浇注于预制铝盒制备的包铝镁锭,具有多重复杂的复合界面结构.图11为复合铸锭界面结构示意图,描绘了 AZ31合金在1060 铝板盒内的凝固初始和凝固终止的界面结构变化,其原因是 Mg 原子与 Al 原子在高温进行多种形式互扩散的结果. AZ31 芯材镁合金的浇注温度为 680 ℃,高于 1060 铝板的熔点,熔融 镁液与铝板接触时,将使铝板在一定深度区域发生 瞬间熔化,在界面附近形成富 Mg 和富 Al 两种元素 的"熔池",具有巨大的互扩散浓度差.由于模具强 烈的散热作用,迫使微区"熔池"迅速凝固,Mg、Al 元素的液相扩散无法充分完成,因此在界面附近形 成了较大的 Mg、Al 元素的浓度梯度,如图 12 所示, 并在凝固和冷却过程中通过固相扩散进行溶质再分 配.图7所示的界面显微组织中出现较厚的β-Mg₁₇ Al₁₂化合物层并朝向镁合金熔体呈树枝状生长,说 明在凝固开始的瞬间有足够的 Al 原子,这只有当界 面存在熔化的 1060 纯铝时才能通过短暂的液态扩 散实现.此外,在部分浇注的包铝镁锭中发现因铝 盒与模具接触不严而局部熔穿的现象,也可证实 1060 铝板界面有"熔池"的存在.

| (a) | | (b) | AZ31 界面附i | 丘 · | Al 1060 界面附近 | |
|------|---------|------|--|--|-----------------|---------|
| AZ31 | Al 1060 | AZ31 | α-Mg α-Mg+β-Mg ₁₇ Al ₁₂ | β -Mg ₁₇ Al ₁₂ | AIMg | Al 1060 |





图 12 AZ31 镁合金界面处组织扫描图及 Mg、Al 元素线扫描曲线 Fig. 12 SEM image and line-scanning pattern of Mg and Al elements near AZ31 magnesium alloy

当 AZ31 合金浇注到预制铝盒后,由于金属模 具强烈的散热作用,形成了由铸锭中心向边缘较大 的温度梯度,因此凝固过程由边缘向中心逐渐进行, 并形成复杂的复合界面结构. 首先是界面附近微 "熔池"的凝固,因 Mg 原子的液态扩散和急冷作用, 在与富 Al 原子的 1060 铝板接触界面先发生凝固, 形成含铝量较高的 β-Mg₁₇ Al₁₂化合物层,并因成分 过冷其凝固前沿呈树枝状生长. 随着凝固过程的进 行,凝固前沿逐渐远离"熔池"接触界面,"熔池"中 铝元素含量逐渐降低,此时"熔池"中液相成分接近 共晶成分点并发生共晶转变 L→ α -Mg + β -Mg₁₇ Al₁₂,形成片层状的 α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂共晶组织. 当 扩散来的 Al 原子消化殆尽后,后续的凝固组织即为 原始的 AZ31 合金组织,在共晶组织和 AZ31 合金原 始组织的结合处,由于发生离异共晶的作用,AZ31 镁合金界面处贫 Al 而形成很薄的 α -Mg 固溶体层. 整个"熔池"微区的成分变化和组织演变过程与 Mg-Al 二元合金平衡相图的富镁侧部分一致,如图 13 所示. 说明 AZ31 基体界面附近扩散溶解层形成 是微区"熔池"重结晶的过程. 然而在 1060 铝板附 近界面,由于没有形成微区"熔池"效应,而是通过 Al₅Mg 元素的固态互扩散,形成稳定的 AlMg 化合物 扩散层,说明 1060 铝板界面附近扩散溶解层的形成 是扩散型固态相变的过程.

由此可见,包铝镁锭复合界面的形成主要是镁 与铝的界面反应和相互扩散的结果,复合界面的冶 金结合是通过接触面上金属的熔化和扩散过程实现 的,并在凝固过程中形成了复杂的界面结构.界面 的这种冶金结合无疑较机械压制及退火扩散结合的 效果好,虽然产生了一定数量脆硬的金属间化合物 相,不利于轧制加工,但却有利于轧制后双金属界面



Fig. 13 Equilibrium phase diagram of Mg-Al binary alloys

的结合^[16],并且镁合金的轧制都是在较高温度下的 热轧,可在一定程度上消除界面化合物的危害..后续工 作将对铸造包铝镁锭的轧制加工进行实验研究.

4 结论

 (1)利用气体保护熔铸法可以制备出有良好冶
 金结合界面的 1060 铝板包覆 AZ31 镁合金轧制锭
 坯. 锭坯的芯材组织由 α-Mg 基体及沿晶界分布的 离异共晶组织构成.

(2) 铸造包铝镁合金锭界面形成扩散溶解层, 扩散溶解层由 α-Mg 固溶体层、共晶层(α-Mg + β-Mg₁₇Al₁₂)、β-Mg₁₇Al₁₂及 AlMg 化合物层组成,形成 了具有多层结构的冶金结合界面.

(3) 铸造复合界面的形成机制为: 在浇注瞬间 1060 铝板接触面形成"熔池",与 AZ31 镁合金进行 短暂不充分的液相原子互扩散,并在模具的急冷作 用下快速凝固.

参考文献

- [1] Wu G H, Sun M, Wang W, et al. New research development on purification technology of magnesium alloys. *Chin J Nonferrous Met*, 2010, 20(6): 1021
 (吴国华,孙明,王玮,等. 镁合金纯净化研究新进展. 中国有色金属学报 2010, 20(6):1021)
- [2] Weng H R, Ren Y L, Liu Y Q, et al. Super-high strength as-cast magnesium alloy. *Spec Cast Nonferrous Alloys* 2008 28(1):71 (翁慧茹,任英磊,刘云秋,等,超高强度铸造镁合金的研究. 特种铸造及有色合金 2008 28(1):71)
- [3] Zhang Y H ,Gao D M ,Hua Q ,et al. Application of cast magnesium alloys and advances in research. Foundry Technol 2005 ,26(5): 423

(张宇辉 高德民,华勤,等. 铸造镁合金的应用与研究进展. 铸造技术 2005 26(5):423)

[4] Song G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesi-

um alloys. Adv Eng Mater , 2005 , 7(7): 563

[5] Zeng R C , Lan Z D. Influence of bath temperature of conversion treatment process on corrosion resistance of zinc calcium phosphate conversion film on AZ31 magnesium alloy. *Chin J Nonferrous Met* , 2010 , 20(8): 1461

(曾荣昌,兰自栋. 镀液温度对 AZ31 镁合金表面锌钙系磷酸 盐转化膜耐蚀性的影响. 中国有色金属学报,2010,20(8): 1461)

- [6] Zhang J, Yang DH, Wang DY, et al. Mechanical properties of aluminum films on magnesium alloys by magnetron sputtering. J Univ Sci Technol Beijing, 2008, 30(12):1388
 (张津 杨栋华,王东亚,等. 镁合金表面磁控溅射沉积铝膜的 力学性能. 北京科技大学学报 2008, 30(12):1388)
- [7] Cheng Y L, Chen Z H, Wang H M, et al. Progress in the research of corrosion and protection of magnesium alloys. *Mater Mech Eng*, 2005, 29(5):1

(呈英亮 陈振华,王慧敏,等. 镁合金的腐蚀与防护研究进 展. 机械工程材料 2005 29(5):1)

- [8] Liu P , Li Y J , Geng H R. A study of phase constitution near the interface of Mg/Al vacuum diffusion bonding. *Mater Lett* , 2005 , 59(16):2001
- [9] Wang J, Li Y J, Liu P. Microstructure and XRD analysis in the interface zone of Mg/Al diffusion bonding. J Mater Process Technol, 2008, 205(1-3): 146
- [10] Li Y J , Liu P , Wang J , et al. XRD and SEM analysis near the diffusion bonding interface of Mg/Al dissimilar materials. *Vacu*um , 2007 , 82(1):15
- [11] Zhao L M , Zhang Z D. Effect of Zn alloy interlayer on interface microstructure and strength of diffusion-bonded Mg-Al joints. *Scripta Mater*, 2008, 58(4): 283
- [12] Liu H S, Zhang B, Zhang G P. Al/AZ31 multilayered composite prepared by accumulative rolling bonding technique and its strength. *Chin J Rare Met*, 2009, 33(2): 285
 (刘华赛 涨滨 涨广平. 累积叠轧焊制备 Al/AZ31 多层复合 材料及其强度. 稀有金属 2009, 33(2): 285)
- [13] Yang Y X, Qi R. X-ray Diffraction Analysis. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press ,1989
 (杨于兴,漆睿. 射线衍射分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1989)
- [14] Li S C. Diffusion Fusion Layer in Phase Boundary: Superplastic of Zn-Al Eutectic Alloys. Dongying: China University of Petroleum Press, 2006

(李世春. 相界扩散溶解层: Zn-Al 共晶合金的超塑性. 东营:中国石油大学出版社 2006)

- [15] Xu H, Liu J A, Xie S S. Magnesium Alloy Fabrication and Processing Technology. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007 (徐河 刘静安 谢水生. 镁合金制备与加工技术. 北京: 冶金 工业出版社 2007)
- [16] Zhang Y B , Wang Q J. Study on the mechanism of rolling-bonding of aluminum cladding magnesium alloy. *Dev Appl Mater*, 2009, 24(6): 72

(张毅斌,王群骄.包铝镁板轧制复合机理的研究.材料开 发与应用 2009 24(6):72)