

# 新型 Al-C 晶粒细化剂的制备及对 Mg-Al 合金显微组织的影响研究

李雨乐 张爱民 充利鹏 郑炆婧 黄娟

(河南工学院材料科学与工程学院, 新乡 453003)

**摘要:** 采用原位反应烧结法制备了新型 Al-5C 中间合金, 利用光学显微镜(OM)、X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等研究了制备工艺对 Al-5C 中间合金组织以及该中间合金对 Mg-Al 合金晶粒细化的影响。结果表明, 原位反应烧结法改善了 Al 与 C 的润湿性, Al-C 的反应程度与球磨时间、烧结温度、烧结时间和压块方式有关; 延长球磨时间、提高烧结温度或适当延长烧结时间均能促进 Al-C 反应, 生成细小的  $Al_4C_3$  颗粒; Al-5C 中间合金能有效地细化 Mg-3Al 合金的组织, 添加量(质量分数)为 2% 时晶粒细化效果最佳。

**关键词:** Mg-Al 合金 晶粒细化 Al-C 细化剂 原位合成

**中图分类号:** U465.2\*2 **文献标志码:** B **DOI:** 10.19710/J.cnki.1003-8817.20240016

## Preparation of New Al-C Grain Refiner and Its Effect on Microstructure of Mg-Al Alloy

Li Yule, Zhang Aimin, Yan Lipeng, Zheng Yangjing, Huang Juan  
(School of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003)

**Abstract:** A new Al-5C intermediate alloy is prepared by in-situ reaction sintering method. Optical Microscope (OM), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) are used to study the effect of the preparation process on the microstructure of Al-5C intermediate alloy and the grain refinement of Mg-Al alloy. The results show that the in-situ reaction sintering method improves the wettability of Al and C, and the reaction degree of Al-C is related to milling time, sintering temperature, sintering time and pressing method. Prolongation of milling time, increase of sintering temperature or appropriate extension of sintering time can promote the Al-C reaction, resulting in the formation of fine  $Al_4C_3$  particles. Al-5C intermediate alloy can effectively refine the microstructure of Mg-3Al alloy, and the best grain refinement effect is obtained when the addition amount (mass fraction) is 2%.

**Key words:** Mg-Al alloy, Grain refinement, Al-C refiner, In-situ synthesis

### 1 前言

镁合金具有密度小, 比强度、比刚度高, 电磁屏蔽性、减振性能及切削加工性能好的优点, 被广泛应用于汽车、电子、航空、航天等领域<sup>[1-2]</sup>。但镁合金的滑移系少、塑性差、变形加工困难。此外, 由于 Mg-Al 系的凝固温度范围宽, 铸件易产生缩

松、缩孔、热裂等缺陷, 而通过晶粒细化可有效提高金属材料的强度和塑性, 减少铸造缺陷<sup>[3]</sup>。

目前, 在 Mg-Al 系合金铸造过程中, 晶粒细化的主要方法是添加 C(碳)质细化剂<sup>[4-6]</sup>, 实质是向 Mg-Al 系合金熔体中加入含有 C 元素的物质, 利用 C 与 Al 反应生成的  $Al_4C_3$  颗粒来细化晶粒, 较为常用的 C 质细化剂有  $CCl_4$ 、 $C_2Cl_6$ 、 $MgCO_3$  等<sup>[7-9]</sup>。C

**作者简介:** 李雨乐(2003—), 女, 学士学位, 研究方向为镁合金晶粒细化。

**基金项目:** 河南工学院博士科研启动基金(KQ1848)。

**参考文献引用格式:**

李雨乐, 张爱民, 充利鹏, 等. 新型 Al-C 晶粒细化剂的制备及对 Mg-Al 合金显微组织的影响研究[J]. 汽车工艺与材料, 2024(7): 40-44.

LI Y L, ZHANG A M, YAN L P, et al. Preparation of New Al-C Grain Refiner and Its Effect on Microstructure of Mg-Al Alloy[J]. Automobile Technology & Material, 2024(7): 40-44.

变质处理法具有熔体处理温度低、细化效果保持时间长的优点,但加入的  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{MgCO}_3$  等会产生有害气体污染环境且细化效果一般,而直接加入单质 C 或  $\text{Al}_4\text{C}_3$  粉末又与 Mg-Al 熔体不润湿<sup>[10-11]</sup>,因此,为提高 Mg-Al 系合金的综合性能,亟需制备一种稳定、高效且环境友好的 C 质细化剂。

本文针对传统 C 质细化剂存在的问题,采用原位反应烧结法制备新型的 Al-5C 中间合金,研究球磨工艺、烧结温度、烧结时间以及压块方式对 Al-C 反应程度和生成物  $\text{Al}_4\text{C}_3$  粉末尺寸的影响,并研究了该中间合金对 Mg-3Al 镁合金组织细化行为的影响。

## 2 试验过程与方法

Al-5C 中间合金的制备是将 Al 粉和 C 粉球磨后压制成直径为 35 mm 的圆块,然后利用 DT003 真空高温热压炉在真空状态下烧结,制备工艺参数如表 1 所示。当 C 含量较高时,生成的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  含量高,尺寸较大,导致中间合金加入到 Mg 熔体中不易分散开,因此,本文选择制备 C 含量较低的 Al-5C 中间合金,其中  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的理论含量(质量分数)为 20%。制备的试样经打磨、抛光,使用 Buswell 试剂腐蚀后观察组织,整个过程中要避免接触到水。

表 1 反应烧结法制备 Al-5C 中间合金的工艺参数

试样成分	球磨时间/h	烧结温度/°C	烧结时间/h	压块方式
Al-5C	0.5、10、20	800、1 000	1、2、3	冷压、热压

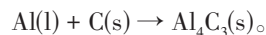
Mg-3Al 合金在 5 kW 井式坩埚电阻炉中熔制,原材料为 Mg 锭(纯度 >99.9%)和 Al 锭(纯度 >99.9%),采用 MgO 坩埚熔炼,为防止镁氧化燃烧,添加 RJ-2 熔剂。Mg 锭熔化后,当温度达到 730 °C 时加入 Al 锭,保温 10 min 后升温至 760 °C,加入 Al-5C 中间合金,保温约 30 min 后浇注到金属型模具中。试样经研磨、抛光后用苦味酸-乙酸溶液腐蚀。

分别采用 OM、SEM 和 XRD 对 Al-C 预制块的反应程度、生成的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  形貌以及 Mg-3Al 合金的组织进行分析。

## 3 试验结果分析与讨论

### 3.1 Al-5C 反应的热力学计算

向 Mg-Al 熔体中加入的  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CaC}_2$ 、单质 C 等与 Mg-Al 合金中的铝元素在一定条件下会发生如下反应<sup>[12-13]</sup>:



该反应能否发生取决于反应的吉布斯自由能,通过计算反应体系中可能发生反应的吉布斯自由能变化获得化学反应的趋势,若吉布斯自由能为负值,则反应可以发生。在一定温度范围内,吉布斯自由能值越小,表明向指定方向进行的可能性越大,若吉布斯自由能值大于 0,则表明反应无法发生。

物质吉布斯自由能函数法通常利用标准反应热效应经典计算方法导出,而标准反应热效应计算化学平衡通常使用 Gibbs Helmholtz 方程:

$$d\left(\frac{\Delta G_T^\theta}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^\theta}{T^2} dT \quad (1)$$

利用式(1)推导出的标准反应吉布斯自由能的结论式为:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\theta = & -\Delta A_1 T \ln T - \frac{1}{2} \Delta A_2 \times 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} \Delta A_3 \times \\ & 10^5 T^{-1} - \frac{1}{6} \Delta A_4 \times 10^{-6} T^3 - \frac{1}{6} \Delta A_5 \times 10^8 T^{-2} + \\ & A_6' T + A_6 \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中的积分常数为:

$$\Delta A_i = \sum_{i=1}^5 (n_i A_i)_{\text{product}} - \sum_{i=1}^5 (n_i A_i)_{\text{reactant}} \quad (3)$$

$\Delta H_{298}^\theta$  为常温下标准反应热效应,  $\Delta G_{298}^\theta$  为常温下反应的标准吉布斯自由能,而  $A_i$  查表可得,通过以上各式即可求得 Al-C 二元体系的吉布斯自由能方程式。

在 Al-C 二元体系中,当温度为 933 K 时,Al 由固相变为液相,当温度为 1 100 K 时,C 发生相变,所以自由能方程的计算变得尤为复杂,根据 Al、C 和  $\text{Al}_4\text{C}_3$  不同状态下的热力学数据,可将该体系中的吉布斯自由能计算分为 3 个阶段,即在 298~933 K、933~1 100 K、1 100~1 800 K 3 个温度范围内分别查出各物质的  $A_i$ <sup>[14-15]</sup>,并计算得出 Al-C 二元体系各温度范围内的吉布斯自由能表达式,如表 2 所示。

表 2 Al-C 二元体系的吉布斯自由能方程

吉布斯自由能表达式	适用温度/K
$\Delta G_T^\theta = -28.93T \ln T + 11.21 \times 10^{-3}T^2 + 11.55 \times 10^5T^{-1} + 51.53 \times 10^{-7}T^3 + 224.57T - 222\,379.86$	298~933
$\Delta G_T^\theta = -27.44T \ln T + 43.99 \times 10^{-3}T^2 + 18.77 \times 10^5T^{-1} - 8.68 \times 10^{-7}T^3 + 234.588T - 258\,532$	933~1\,100
$\Delta G_T^\theta = -45.62T \ln T + 13.75 \times 10^{-3}T^2 + 26.49 \times 10^5T^{-1} - 258.29T - 216\,699.7$	1\,100~1\,800

根据表 2 计算 Al-C 反应在 933~1 800 K 范围内的吉布斯自由能变化,如图 1 所示。由图 1 可知,在 933~1 800 K 温度范围内,Al 与 C 化学反应的吉布斯自由能  $\Delta G$  均为负值,所以反应正向发生的可能性很高,表明  $Al_4C_3$  的合成具有充分的热力学条件。

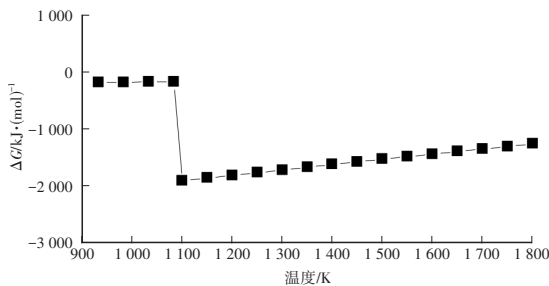


图 1 Al-C 反应的吉布斯自由能变化与温度的关系

### 3.2 Al-5C 中间合金的组织分析

图 2 为未球磨、烧结温度为 800 °C、冷压的条件下,不同烧结时间对 Al-5C 中间合金显微组织的影响。对比图 2a 和图 2b 可知:预制块在 800 °C 保温 1 h 后,基本没有发生反应,组织由 Al 基体和 C 单质组成;将反应时间延长至 2 h 后,发现有  $Al_4C_3$  相生成,但  $Al_4C_3$  的尺寸稍大,约为 8 μm。

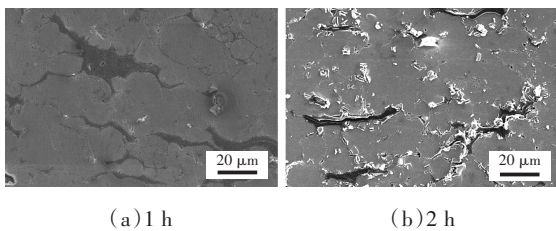
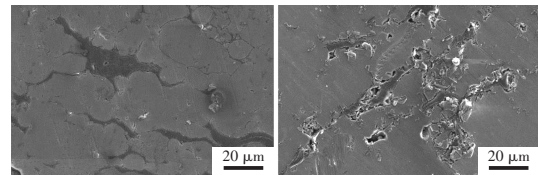


图 2 不同烧结时间下 Al-5C 中间合金组织的 SEM 图

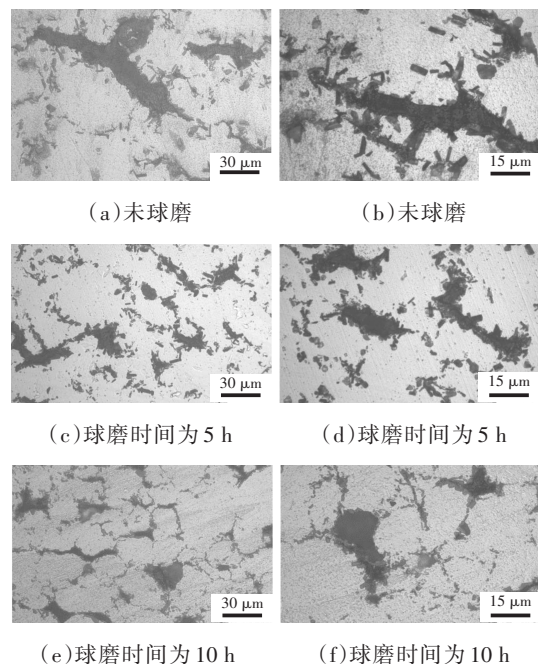
图 3 为未球磨、烧结时间为 1 h、冷压的条件下,不同烧结温度对 Al-5C 中间合金显微组织的影响。由图 3 可知:当烧结温度为 800 °C 时,反应基本没有发生,C 元素仍以单质形式存在;当烧结温度提高至 1 000 °C 时,在 Al 与 C 界面的周围以及 Al 基体内部出现了一些小块状的  $Al_4C_3$  相,同时单质 C 减少。说明提高反应烧结温度可以促进 Al-C 反应的发生。



(a)800 °C (b)1 000 °C

图 3 烧结温度对 Al-5C 中间合金组织的影响

图 4 为烧结温度为 1 000 °C、烧结时间为 1 h、冷压的条件下,不同球磨时间对 Al-5C 中间合金组织的影响。由图 4 可知,随着球磨时间的增加,Al-C 的反应程度加剧,即反应生成的颗粒状  $Al_4C_3$  相的数量逐渐增加,而参与反应的黑色不规则单质 C 的数量明显减少。除了反应程度加剧外,反应生成物  $Al_4C_3$  颗粒的尺寸也逐渐减小。球磨使 Al 粉和 C 粉变细,在压块过程中接触更紧密,单个 Al 和 C 的接触面积变小使反应更充分,生成的  $Al_4C_3$  颗粒更细小,但图 4e 和图 4f 中仍能观察到未反应的 C 元素,即反应还不够充分。



(a)未球磨 (b)未球磨 (c)球磨时间为 5 h (d)球磨时间为 5 h (e)球磨时间为 10 h (f)球磨时间为 10 h

图 4 球磨时间对 Al-5C 中间合金组织的影响

图 5 为球磨时间为 10 h、烧结温度为 1 000 °C、烧结时间为 1 h 的条件下,不同压块方式对 Al-5C

中间合金组织的影响。由图 5a 可知:冷压时 Al-C 反应不完全,仍存在单质 C,如图中箭头所示;热压时,反应较充分,生成的  $Al_4C_3$  颗粒分布均匀。

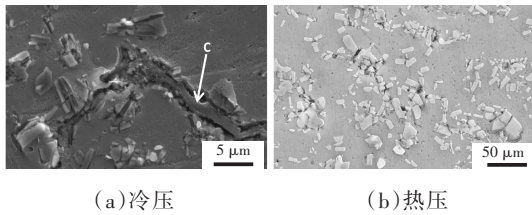


图 5 压块方式对 Al-5C 中间合金组织的影响

图 6 为球磨时间为 10 h、烧结温度为 1 000 °C、热压的条件下,不同烧结时间对 Al-5C 中间合金组织的影响。由图 6 可知,烧结时间为 1 h,生成的  $Al_4C_3$  颗粒尺寸小,约为 2~5 μm;烧结时间延长至 2 h 后,出现了较多 20~50 μm 的大尺寸  $Al_4C_3$  颗粒,说明烧结时间对反应产物  $Al_4C_3$  颗粒的尺寸影响很大。

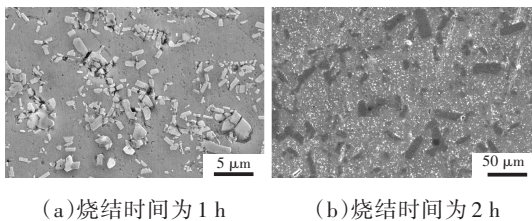


图 6 烧结时间对 Al-5C 中间合金组织的影响

图 6a 试样的 XRD 分析结果如图 7 所示,该中间合金主要由基体 Al 和  $Al_4C_3$  颗粒相组成,另外还有少量的单质 C,虽然在球磨 10 h、烧结温度为 1 000 °C 时,热压的预制块中仍存在少量未反应的 C,但图 6a 中基本看不到残留的 C,说明 Al-C 反应较为充分。

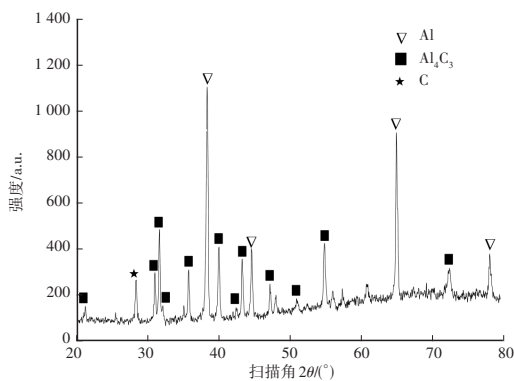


图 7 Al-5C 中间合金的 XRD 分析结果

综上所述,增加球磨时间、提高烧结温度、提高预制块的致密度能够使反应更充分。因此,通过球磨、热压后再真空烧结的方法可制备出  $Al_4C_3$  颗粒尺寸较小、反应比较完全的 Al-5C 中间合金。

### 3.3 Al-5C 中间合金对 Mg-3Al 合金组织的影响

图 8 为添加不同含量 Al-5C 中间合金的 Mg-3Al 合金宏观金相照片。当 Al-5C 中间合金的添加量(质量分数)为 0.5% (图 8b) 时, Mg-3Al 合金未出现明显的细化现象;当 Al-5C 中间合金的添加量(质量分数)提高至 1% (图 8c) 时,与基体合金相比, Mg-3Al 合金的晶粒尺寸显著细化,当 Al-5C 中间合金的添加量(质量分数)提高至 2% (图 8d) 时,合金的晶粒尺寸继续减小;当 Al-5C 中间合金的添加量(质量分数)达到 3% (图 8e) 时,合金的晶粒尺寸变大,推测原因为添加的异质形核颗粒过多,导致形核颗粒分布不均,出现团聚而沉降至金属液底部。添加不同含量 Al-5C 中间合金后, Mg-3Al 合金晶粒尺寸的变化如图 9 所示。

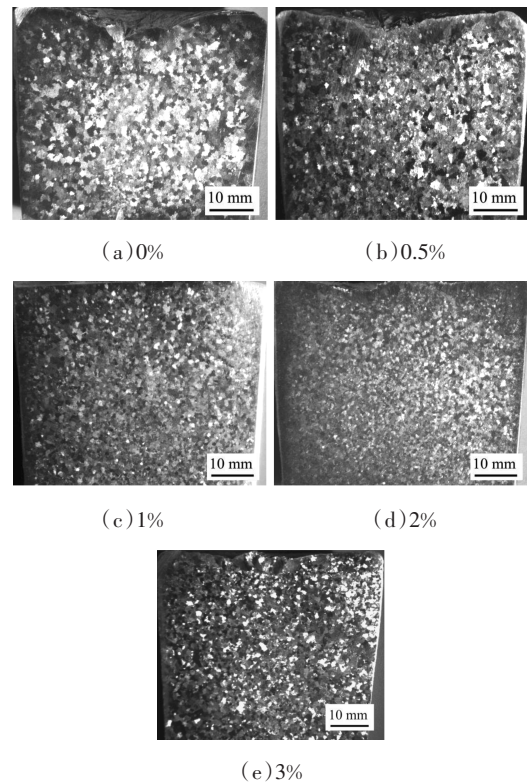


图 8 不同质量分数 Al-5C 中间合金的 Mg-3Al 合金宏观组织

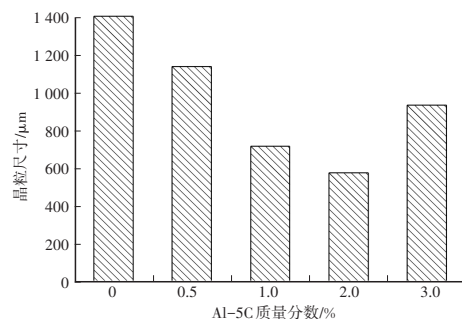


图 9 Al-5C 质量分数对 Mg-3Al 合金晶粒尺寸的影响

## 4 结论

a. Al-C 的反应程度与球磨时间、烧结温度、烧结时间和压块方式有关。球磨时间为 10 h、烧结温度为 1 000 °C、烧结时间为 1 h 以及热压的条件下, Al-C 反应较为完全, 生成的  $Al_4C_3$  颗粒细小。

b. Al-5C 中间合金能有效地细化 AZ31 合金的组织, 添加量(质量分数)为 2% 时可获得最佳晶粒细化效果。

### 参考文献:

- [1] SONG J F, CHEN J, XIONG X M, et al. Research Advances in Magnesium and Magnesium Alloys Worldwide in 2021 [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(4): 863-898.
- [2] ZHANG A M, SU G, TAO K. Investigation on Atomic Mechanism of Initial Process of  $\alpha$ -Mg Heterogeneously Nucleated on AlN in Mg-Al Alloy[J]. Applied Physics A, 2023, 129(7): 507.
- [3] ZHANG A M, LI J, LI F L, et al. Investigation on the Atomic Mechanism for Grain Refinement of Magnesium Alloy by Mg-Zr Master Alloy[J]. Materials(Basel), 2022, 15(20).
- [4] MA Q, CAO P. Discussions on Grain Refinement of Magnesium Alloys by Carbon Inoculation[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(5): 415-419.
- [5] LU L, DAHLE A K, STJOHN D H. Grain Refinement Efficiency and Mechanism of Aluminium Carbide in Mg-Al Alloys[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(5): 517-522.
- [6] NIMITYONGSKUL S, JONES M, CHOI H, et al. Grain Refining Mechanisms in Mg-Al Alloys with  $Al_4C_3$  Microparticles[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527: 2104-2111.
- [7] 高声远, 王同辉, 乐启焱, 等.  $MgCO_3$  对 AZ31 镁合金晶粒的细化[J]. 吉林大学学报(工学版), 2011, 41(6): 1625-1629.
- [8] 王春建, 金青林, 蒋业华, 等. 碳质孕育法对 AZ91 合金的晶粒细化研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(4): 500-504.
- [9] 吕亚清, 韩辉, 刘生发.  $C_2Cl_6$  对 AZ91 镁合金显微组织及力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(9): 598-600+536.
- [10] HAN G, LIU X F, DING H M. Grain Refinement of AZ31 Magnesium Alloy by New Al-Ti-C Master Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(5): 1057-1064.
- [11] PAN Y, LIU X, YANG H. Role of C and Fe in Grain Refinement of an AZ63B Magnesium Alloy by Al-C Master Alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2005, 21(6): 822-826.
- [12] 高挺, 李克, 王倩. AZ91D 镁合金碳质法细化工艺及机理研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 84-87+90.
- [13] KIM Y M, WANG L, YOU B S. Grain Refinement of Mg-Al Cast Alloy by Addition of Manganese Carbonate[J]. Journal of Alloys And Compounds, 2009, 490(1): 695-699.
- [14] 魏庆成. 冶金热力学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996.
- [15] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册(第2版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.