

AZ91 镁合金中 La 的吸收率及其影响因素

王社斌^{1,2}, 张金玲¹, 张俊远¹, 李明照^{1,2}, 郭端阳¹, 许并社^{1,2}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 太原理工大学 教育部新材料界面与工程重点实验室, 太原 030024)

摘 要: 在 AZ91 镁合金熔体中添加不同含量的 La 元素进行精炼实验, 定量地测定在 973~993 K 下、Al 含量为 8.0%~9.5% 时 La 元素吸收率的变化。结果表明: 当 La 元素添加量大于 0.2%、Al 含量大于 9% 时, La 的吸收率稳定在 $(75 \pm 5)\%$; 当 La 含量小于 0.2%、Al 含量小于 9% 时, La 的吸收率随 La 添加量的增加而增大。大量的 La 元素以 $Al_{11}La_3$ 化合物形式存在于镁合金基体中形成弥散组织。

关键词: AZ91 镁合金; La; 吸收率

中图分类号: TG 146.6

文献标识码: A

Absorptivity of La in AZ91 magnesium alloy and its influencing factors

WANG She-bin^{1,2}, ZHANG Jin-ling¹, ZHANG Jun-yuan¹, LI Ming-zhao¹, GUO Duan-yang¹, XU Bing-she^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,
Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: AZ91 magnesium alloy with various additions of La were smelted in vacuum electric furnace. The effects of La addition on the influencing factors of La absorption in AZ91 magnesium alloy were investigated. The variation of La absorption was quantitatively measured under the condition of refining temperature 973–993 K and Al content 8.0%–9.5%. The results show that when the La addition is greater than 0.2% and Al content more than 9%, the absorptivity of La is $(75 \pm 5)\%$; when the La addition is less than 0.2% and the Al content is less than 9%, the absorptivity of La increases with increasing La addition. Most of La shows in the form of $Al_{11}La_3$ and distributes dispersively.

Key words: AZ91 Mg alloy; La; absorptivity

镁合金具有低密度、高比强度、较低的刚性和较大的冲击吸收功等独特优点, 广泛应用于电子、汽车及航空航天等领域中^[1-2]。但镁合金的自身缺点极大地限制了其应用范围, 因此提高镁合金的力学性能就成为扩大其应用范围的一个关键环节。

稀土元素有“工业味精”之称, 将其添加于镁合金基体中能提高合金的室温力学性能、耐热性能、改善

合金的组织结构、净化熔体、增加合金的流动性并减少气孔等^[3-5]。其添加方法主要有两种: 1) 以精炼剂的形式添加稀土氯化物^[6]; 2) 在合金液中直接添加所需的元素或中间合金。关于前者的研究虽然已有报道, 但有关稀土元素在 Mg 基合金熔体中的吸收率及其影响因素方面的研究, 至今都未见详细报道。因稀土元素活泼的化学反应特点^[7], 在目前的熔炼、精炼工艺

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划资助项目(90306014); 国家自然科学基金资助项目(20271037; 20471041); 国家自然科学基金国际合作资助项目(50311140138)

收稿日期: 2007-05-24; 修订日期: 2007-06-06

通讯作者: 许并社, 教授; Tel/Fax: 0351-6014101; E-mail: xubs@public.ty.sx.cn

中难以实现, 因此有关后者的 La 吸收率研究的报道极少。另外, 稀土元素在镁合金中将形成化合物^[6-8], 但究竟是何种化合物使镁合金形成强韧化组织还没有明确的报道。这在某种程度上影响了镁合金在汽车零部件中的开发、应用与发展。

本研究是稀土元素在镁合金工程化应用的基础研究环节, 主要研究内容有: 在 AZ91 合金熔体中添加 La 元素进行精炼实验; 定量测定不同条件下 La 在镁合金中的含量以及形成的化合物形态; 研究 La 在镁合金中的吸收率及其影响因素, 探讨 La 元素在镁合金中的强韧化机理。目的是为开发高强、高韧镁合金新材料、拓展其应用范围和降低生产成本提供基础实验数据。

1 实验

本实验采用工业用 AZ91 合金、纯 Al(99.3%)、纯 Mg(99.7%)和纯 La(99.8%)为原料, 按表 1 所示的实验流程进行镁合金精炼实验。镁合金熔体在 25 kg 真空电阻熔炼炉(ZRR-M10)中用 5 kg 不锈钢坩埚溶解、精炼。其实验流程如图 1 所示。

从试件中截取不同形状的试样, 用 SPARKLAB 分析试样中的 Mg、Al、Zn、Mn 等元素含量; 采用

表 1 设定的原料质量与精炼温度

Table 1 Quality of raw materials and refining temperature					
Sample No.	T/K	m(AZ91)/g	m(Mg)/g	m(Al)/g	m(La)/g
1	983	3 450	0	29.97	6.9
2	973	1 650	400	28.7g	3.076
3	993	1 950	235	18.6g	2.62
4	993	1 965	205	17.7	1.97
5	983	2 100	220	17.79	7.59
6	983	1 980	210	17.85	11.91
7	983	1 940	210	34.98	19.45

IRIS Intrepid II(ICP)分析试样中 La 元素的含量; 采用 RAX-10 X 射线衍射仪分析材料相的组成; 用扫描电镜观察显微结构; 用 JSU-6700F 型的场发射扫描电镜分析加入稀土元素 La 后合金的结构形貌。

2 实验结果

2.1 La 的添加量与含量之间的关系

图 2 所示 La 的添加量与试样中 La 含量之间的关系, 其中 La 的添加量是物料平衡计算结果, La 的含量是用 IRIS Intrepid II(ICP)分析的结果。从图 2 可以看出, La 在镁合金中的含量与其添加量呈线性关系, 满足 $x=0.749\ 1x_{\text{add}}+8.812\ 6$ 。这说明在 La 添加量小于 1%的条件下, 其在 AZ91 合金中的含量随添加量的增加而不断增大。

2.2 La 添加量与吸收率之间的关系

图 3 所示为各精炼条件下 AZ91 合金熔体中 La 的吸收率与添加量之间的关系。从图 3 可知, 当 La 元素的添加量在 0.2%以下时, La 的吸收率随着 La 的添加量的增加而提高; 当 La 元素的添加量在 0.2%以上时, La 的吸收率几乎在 75%±5%保持稳定。此时, 溶入 AZ91 合金熔体中 La 元素的含量直线上升, 最高达到 0.65%。文献[9]报道 La 元素在纯 Mg 中的固溶度仅为 0.14%, 但本研究结果表明, La 在镁合金溶液中可能与体系中的一种或多种元素形成了某种化合物而提高了其含量。

2.3 试样中形成的化合物

图 4 所示为含有 4.318×10^{-3} La 试样的 XRD 谱, 图 5 所示为该试样的 SEM 照片和 EDS 能谱分析结果。由图 4 可知, 各合金试样中不仅存在 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, 而且还有 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, 这种 Al-La 化合物以针状形式在晶界上析出(图 5)。丁文江等^[6]曾指出: 镁合金组织中存在稀土相(Al_4Re), 该组织的生成速度比 γ 相的快, 因此可

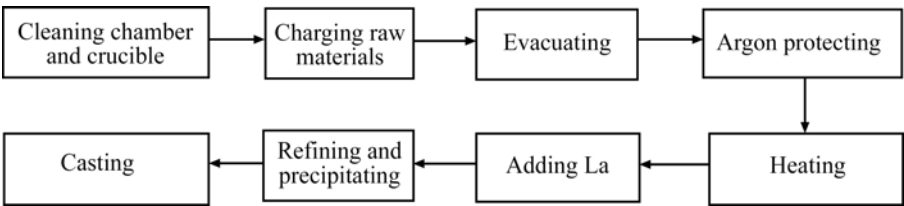


图 1 AZ91 镁合金的熔炼实验流程图

Fig.1 Smelting flowchart of AZ91 Mg alloy

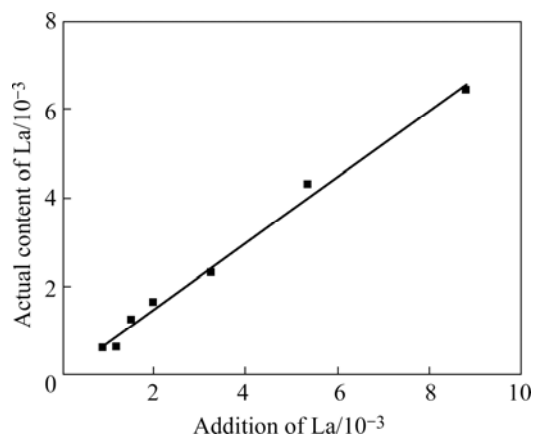


图 2 La 的添加量与实际含量之间的关系

Fig.2 Relationship between additive amount and actual content of La

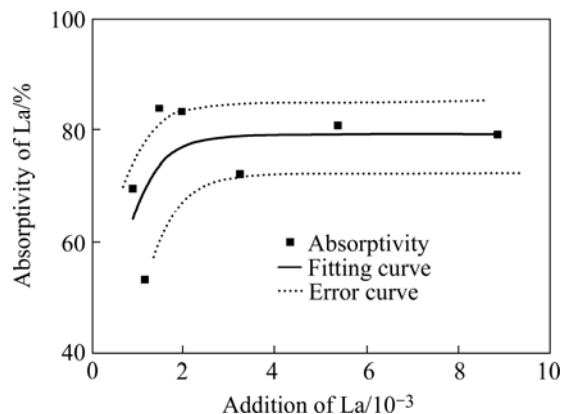


图 3 La 的添加量与吸收率之间的关系

Fig.3 Relationship between additive amount and absorptivity of La

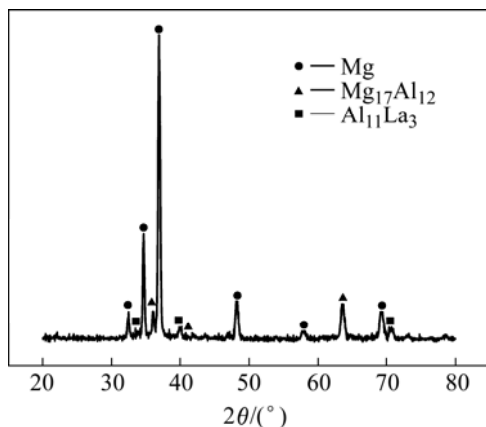


图 4 含有 4.318×10^{-3} La AZ91 镁合金的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of AZ91 magnesium alloy with 4.318×10^{-3} La

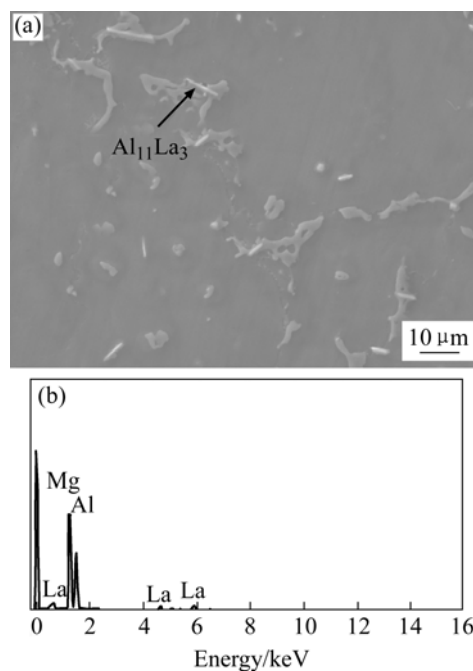


图 5 含 4.318×10^{-3} La 的 AZ91 镁合金的 SEM 像及 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 的能谱分析结果

Fig.5 SEM image of AZ91 magnesium alloy with 4.318×10^{-3} La (a) and EDS analysis of $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ (b)

使 γ 相的尺寸减小、数量减少,从而提高合金的力学性能。樊昱等^[8]也曾报道实验中出现 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物,该类化合物在精炼过程中熔融于合金基体内,成为提高合金强度和韧性的强化相。这也说明 AZ91 系中 La 的吸收率与 Al 含量间存在着某种内在关系。

2.4 Al 含量与 La 吸收率的关系

图 6 所示为试样中 Al 含量与 La 吸收率的关系。从图 6 可知,当 AZ91 中 Al 含量小于 9% 时,La 吸收率随 Al 含量的增加而上升;当 AZ91 中 Al 含量大于 9% 时,La 吸收率稳定在 $(75 \pm 5)\%$ 。该结果表明,在本实验条件下,当 Al 含量小于 9% 时,Al、Mg 优先互溶并形成 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$;当 Al 含量大于 9% 时,Al、Mg 在互溶的同时,La、Al 间也不断形成 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物而提高了 La 在体系中的含量,从而稳定了 La 的吸收率。

2.5 精炼温度与 La 吸收率的关系

图 7 所示为不同精炼温度条件下测定的精炼温度与 La 吸收率之间的关系。从图 7 可知,La 的吸收率随着精炼温度的提高不断增大。这与 Al、La 元素氧化还原自由能变化结果一致^[9]。因此,提高精炼温度,

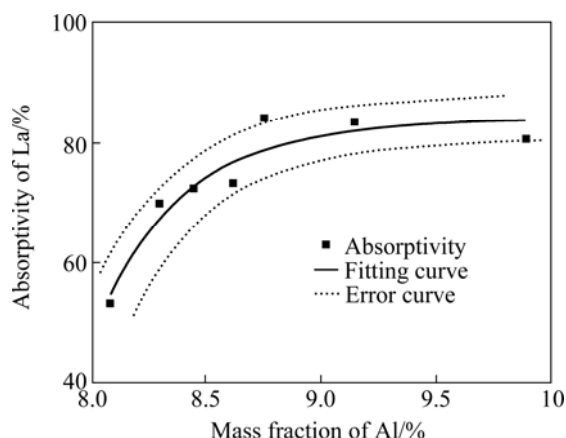


图 6 Al 含量与 La 的吸收率之间的关系

Fig.6 Relationship between content of Al and absorptivity of La

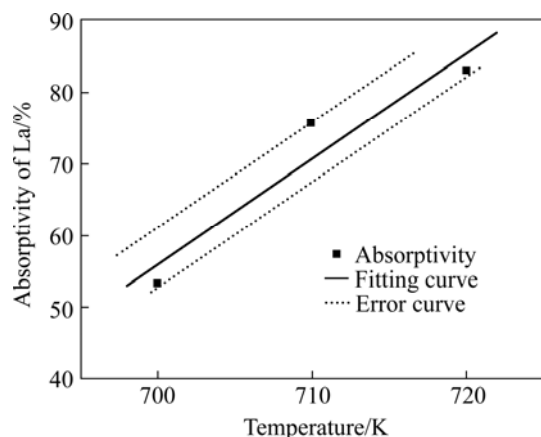


图 7 精炼温度与 La 的吸收率之间的关系

Fig.7 Relationship between refining temperature and absorptivity of La

不仅能提高 Mg 熔体中 La 的吸收率, 而且可以降低 La、Al 元素间的反应自由能, 增强 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物形成的能力。

3 分析与讨论

3.1 La 在 AZ91 中的含量

从 Mg-La 相图^[10]、Al-La 相图可知, 在 923 K 的平衡温度下, La 在 Mg、Al 平衡组织中的固溶度分别为 0.14% 和 0.15%, 虽然二者绝对值相近, 但在本实验条件下 La 在 AZ91 合金中的含量却达到了 0.65%。

在本实验条件下, 当 AZ91 中 La 的含量在 0.14%~15% 时, 大部分 La 在熔体中以简单的原子形式

存在, 处于一种溶解平衡状态。当 La 含量大于 0.15% 时, 因 La、Mg 共晶反应温度高(886 K), La、Al 在 820 K 时(在 786~886 K^[11])发生共晶反应, 生成 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 。根据 X 射线衍射检测结果, 此时发生了如式 (1) 所示的化学反应, 生成 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物, 即



另外, 比较 AZ91 中各元素性能(表 2)可知, 由于 Al 与 La 的电负性以及原子尺寸差值较大, 且 Al 与 La 的电子浓度也较大, 使得 Al 与 La 很难以固溶态共存^[12]。根据 Pauling 原理^[13], 两个异类原子之间的键能接近彼此键能的算术平均值时, 可以生成稳定的化合物, 这与本实验结果吻合。由此可以证明, 在 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物生成温度下, 当 Al 含量 < 9% 时, Al 在与 Mg 发生反应生成 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 化合物的同时, 也与 La 生成 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物, 从而使 La 吸收率逐渐升高; 当 Al 含量 > 9% 时, 熔体中 Al、La 元素大量生成 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物, 从而稳定了 La 吸收率。这是 La 在该体系中含量提高的主要原因, 所形成的 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 有利于提高合金的力学性能。

表 2 元素的性质^[14]

Table 2 Characters of different elements

Element	Electro-negativity	Atomic radius/nm	Valency	Atomic bond energy/(kJ·mol ⁻¹)
Mg	1.2	0.160	+2	150.8
Al	1.5	0.143	+3	312.5
Zn	1.6	0.133	+2	131.0
Mn	1.5	0.129	+3	286.0
La	1.1	0.186	+3	369.6

3.2 精炼温度对 La 吸收率的影响

图 7 所示为精炼温度对 La 吸收率的影响。由图可见, La 吸收率随精炼温度的提高而增大。因此, 在高精炼温度下, 添加 La 可以提高其在 Mg 熔液中的含量, 并与 Al 形成 Al-La 化合物, 且精炼温度越高、精炼时间越长则反应生成的量越大。形成的 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物数量愈多, 则 γ 相的尺寸愈小、数量愈少^[6]。因此, 提高精炼温度, 能提高 La 的吸收率。

然而在工业化的镁合金精炼过程中, 由于镁的高挥发性和易氧化性, 精炼温度不宜过高。根据本研究的结果, 要在合金熔体中形成足量的 Al-La 化合物, 精炼温度以设定在(973±20)K 为宜。

4 结论

1) 当 La 添加量 $\leq 0.2\%$ 时, La 吸收率随添加量的增加而提高; 当 La 添加量 $> 0.2\%$ 时, La 吸收率可达 $75\% \pm 5\%$; 因形成 $Al_{11}La_3$ 化合物, 其含量随 La 添加量而直线上升。

2) 当 Al 含量 $< 9\%$ 时, La 吸收率随 Al 含量的增加而提高; 当 Al 含量 $> 9\%$ 时, La 吸收率可达 $75\% \pm 5\%$ 。

3) La 吸收率随温度的升高而增大, 但经综合考虑, 精炼温度以设定在 $(973 \pm 20)K$ 为宜。

致谢:

在本实验过程中, 姚宪华, 韩福忠(太原理工大学工程训练中心), 赵兴国, 李咏梅(太原理工大学实验中心)等同志在实验方面给予大力支持, 在此深表谢意。

REFERENCES

- [1] 余 琨, 黎文献, 王日初. 变形镁合金的研究开发及应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277-288.
YU Kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu. Application and development of wrought magnesium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 277-288.
- [2] Lou A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature application[J]. International Materials Reviews, 2004, 49(1): 13-30.
- [3] 郭旭涛, 李培杰, 曾大本, 刘树勋. 混合稀土去除再生镁合金中的夹杂[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1295-1300.
GUO Xu-tao, LI Pei-jie, ZENG Da-ben, et al. Inclusions decrease in recycling magnesium alloy with rare earths [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(8): 1295-1300.
- [4] Qi Q J, Liu Y B, Yang X H, et al. Friction and wear characteristics of Mg-Al alloy containing rare earth [J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21: 157-162.
- [5] Huang X F, Zhou H, He Z M. Structure analysis of oxidation film of ignition inhibition AZ91D magnesium alloy added with cerium [J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21: 73-76.
- [6] 吴国华, 高洪涛, 朱燕萍, 丁文江. 熔剂中添加 $LaCl_3$ 对镁合金显微组织与性能的影响[J]. 金属学报, 2004, 40(7): 694-698.
WU Guo-hua, GAO Hong-tao, ZHU Yan-ping, DING Wen-jiang. Effect of $LaCl_3$ addition in flux on the microstructure and properties of magnesium alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica 2004, 40(7): 694-698.
- [7] 吴振宁, 李培杰, 刘树勋, 曾大本. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造, 2001, 50(10): 583-586.
WU Zhen-ning, LI Pei-jie, LIU Shu-xun, ZENG Da-ben. Present state of research on corrosion of magnesium alloy[J]. Foundry, 2001, 50(10): 583-586.
- [8] 樊 昱, 吴国华, 高洪涛, 李冠群, 翟春泉. La 对 AZ91D 镁合金力学性能和腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(1): 35-40.
FAN Yu, WU Guo-hua, GAO Hong-tao, LI Guan-qun, ZHAI Chun-quan. Effect of La on the mechanical property and corrosion resistance of AZ91D Magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(1): 35-40.
- [9] Kubaschewski O, Evans E L L. Metallurgical thermochemistry [M]. New York: Pergamon Press, 1958.
- [10] 黎文献. 镁及镁合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
LI Wen-xian. Magnesium and magnesium alloys [M]. Changsha: China South University Press, 2005.
- [11] Wei L Y, Dunlop G L. The solidification behavior of Mg-Al-rare earth alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 232(1): 264-268.
- [12] 崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
CUI Zhong-qi. Metallography and heat treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 1989.
- [13] 冯 端. 金属物理学(第一卷)[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
FENG Duan. Physics of metal(vol.1)[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [14] 郑伟超, 李培杰, 郭旭涛, 曾大本. 混合稀土对纯镁及其合金中元素含量的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(5): 270-272.
ZHENG Wei-chao, LI Pei-jie, GUO Xu-tao, ZENG Da-ben. Effect of mischmetal addition on element contents in pure magnesium and its alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2005, 25(5): 270-272.

(编辑 龙怀中)