

文章编号: 1004-0609(2006)03-0464-06

钕对 AZ91 镁合金铸态组织的影响^①

刘生发¹, 王慧源², 康柳根¹, 黄尚宇¹, 徐 萍¹

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 机械工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 利用光学显微镜、电子探针和 X 射线衍射仪研究 Nd 对 AZ91 镁合金铸态显微组织的影响, 并利用 ImageTool 软件测量晶粒尺寸和面积。结果表明: 少量 Nd 对 α -Mg 晶粒有显著的细化作用, 平均晶粒尺寸由 108 μm 降至约 31 μm , 晶粒面积也明显减小, Nd 的最佳加入量为 0.5%。此外, Nd 的加入致使 β -Mg₁₇Al₁₂ 相弥散细小, 组织中出现了粒状或针状 Al₃Nd 化合物。

关键词: AZ91 镁合金; 钕; 显微组织

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Effect of neodymium on as-cast microstructure of AZ91 magnesium alloy

LIU Sheng-fa¹, WANG Hui-vuan², KANG Liu-gen¹, HUANG Shang-vu¹, XU Ping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Mechanical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Effect of neodymium addition on as-cast microstructure of AZ91 magnesium alloy was studied by optical microscope, electron probe microanalyzer and X-ray diffraction analyzer, the diameter and area of α -Mg grains were measured by image tool. The results show that a small amount of neodymium addition to AZ91 magnesium alloy fines the α -Mg grains, the average grain size becomes 31 μm from 108 μm and the area of grain decreases obviously, the optimum content of Nd is 0.5%. With the addition of Nd, the amount of β -Mg₁₇Al₁₂ phases decrease, and their size becomes dispersed and fine. In addition, the granular and needle-like Al₃Nd phases mainly distributed at grain boundaries are observed in the AZ91 alloys containing neodymium.

Key words: AZ91 magnesium alloy; neodymium; microstructure

随着世界性的能源危机和环境污染问题的日益严重, 采用镁合金代替汽车用铝合金甚至钢铁材料以降低汽车的自身质量已成为一种必然趋势。要扩大镁合金在汽车上的应用范围, 提高镁合金的力学性能是一项关键因素^[1~4]。

众所周知, 实现金属材料组织微细化是提高力学性能的重要措施。根据 Hall-Petch 公式 ($\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2}$, 式中 σ_y 为材料的屈服强度; σ_0 为单晶

体的屈服强度; k 为常数; d 为晶粒尺寸) 可知, 晶粒越细, 枝晶间距越小, 材料强度就越高。由于密排六方镁合金的 k 值约为铝合金的 4 倍, 因此, 晶粒尺寸的大小对镁合金 (HCP) 强度的影响很大。目前, 对镁合金晶粒细化技术的研究远落后于铝合金, 且迄今为止没有商业化的晶粒细化剂^[5~10]。

基于以上认识, 针对目前汽车工业中应用最广的 AZ91 合金, 本文作者研究了稀土 Nd 的加入对

① 基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目 (2004ABA110); 武汉理工大学博士基金资助项目 (471-38300843)

收稿日期: 2005-07-28; 修订日期: 2005-12-12

作者简介: 刘生发 (1964-), 男, 副教授, 博士

通讯作者: 刘生发, 副教授; 电话: 027-87859836; E-mail: liusf@public.wh.hb.cn

其铸态显微组织的影响。

1 实验

AZ91 (Mg-9Al-0.8Zn, 质量分数, %) 合金在 5 kg 的井式坩锅电阻炉中熔制。原材料采用 Mg 锭 (纯度为 99.8%)、Al 锭 (纯度为 99.7%)、Zn 锭 (纯度为 99.8%) 和 Al-30%Nd 中间合金。为防止合金的氧化燃烧, 熔炼时采用 RJ2 熔剂保护。Nd 的加入量分别为 0.2%, 0.5%, 0.8% (质量分数) 时的实验合金 (AZ91-*x*%Nd) 成分如表 1 所列。720 ℃时, 将块状 Al-30%Nd 中间合金加入到合金熔体中保温一段时间搅拌后进行浇注。组织分析采用尺寸为 $d30\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的金属型试样。

采用型号为 PLASMA300D 的感耦等离子光谱仪(ICP) 测定合金的化学成分。使用 Olympus-BHM363U 型光学金相显微镜观察并拍摄组织照

片。利用 JCSA-733 型 EPMA 进行显微组织观察及元素分布分析。采用 D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪(XRD) 进行物相鉴别。利用 ImageTool 软件测定晶粒尺寸和晶粒面积。

2 结果与分析

2.1 铸态组织

由 Mg-Al 二元合金相图可知^[11], AZ91 镁合金的铸态组织由 Al 和 Zn 在镁中的固溶体 αMg 及沿晶界呈不连续网状或块状分布的 $\beta\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 化合物组成(见图 1(a))。图 1(b)~(d) 所示为 Nd 对 AZ91 显微组织的影响。可看出, Nd 的加入导致合金中的 αMg 变成了典型的枝晶组织, 且随 Nd 加入量的增加, 枝晶组织明显细化, 二次枝晶间距变小; 当 Nd 含量为 0.5% 时, 枝晶组织最细; 当 Nd 含量增至 0.8% 时, 枝晶组织有粗化趋势。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys (mass fraction, %)

Alloy	Nominal composition				Experimental composition			
	Al	Zn	Nd	Mg	Al	Zn	Nd	Mg
AZ91	9	0.8	—	Bal.	8.91	0.77	—	Bal.
AZ91-0.2%Nd	9	0.8	0.2	Bal.	8.95	0.79	0.19	Bal.
AZ91-0.5%Nd	9	0.8	0.5	Bal.	8.93	0.81	0.49	Bal.
AZ91-0.8%Nd	9	0.8	0.8	Bal.	8.98	0.78	0.78	Bal.

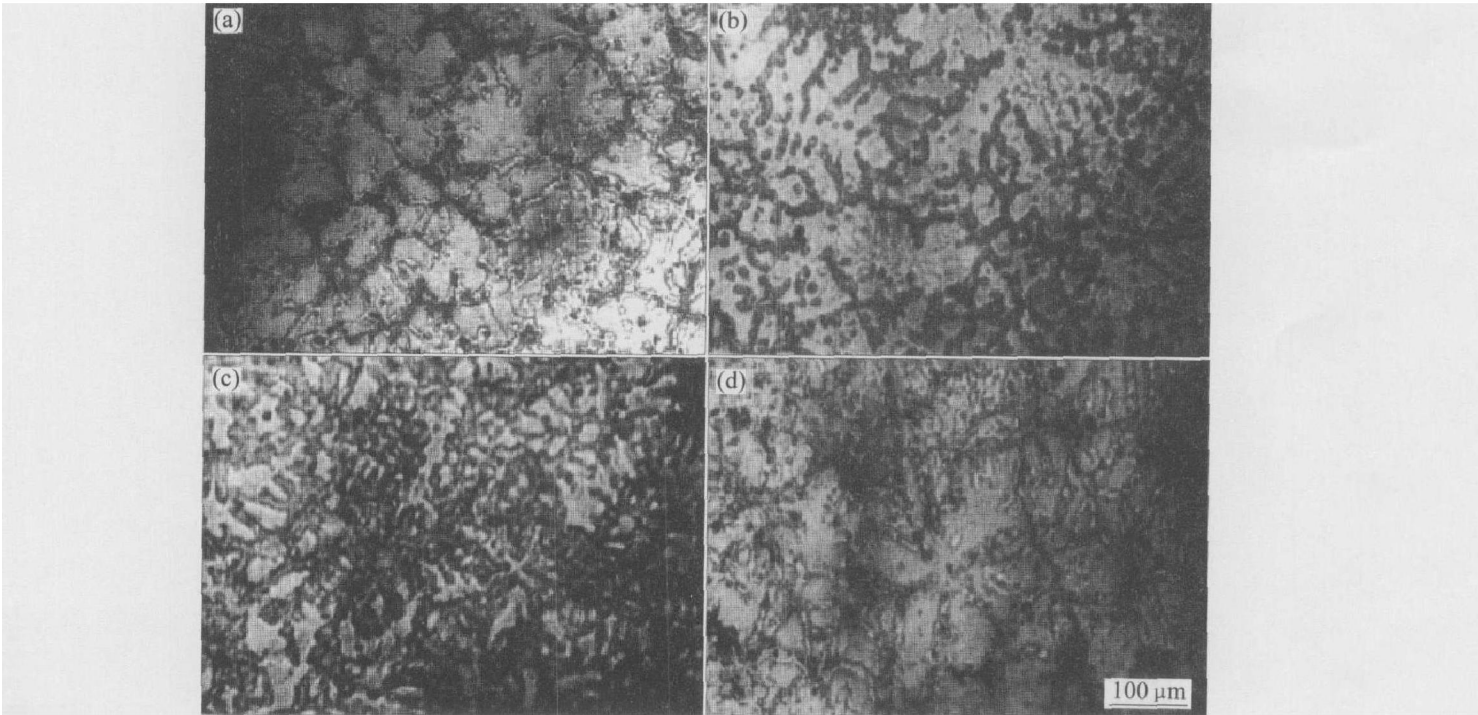


图 1 不同 Nd 含量 AZ91 合金的铸态显微组织

Fig. 1 As-cast microstructures of AZ91 alloy with different Nd contents
(a) —Without Nd; (b) —0.2% Nd; (c) —0.5% Nd; (d) —0.8% Nd

图 2 所示为不同 Nd 含量 AZ91 合金的铸态显微组织。由图 2 可知, AZ91-0.5% Nd 合金的 α Mg 晶粒尺寸明显变小, 且 β Mg₁₇Al₁₂ 相变得弥散细小。由此可见, 稀土元素 Nd 对 AZ91 基体合金的显微组织具有明显的细化作用。此外, 在含 Nd

AZ91 合金中发现了粒状和针状化合物。

图 3 和 4 所示分别为 AZ91-0.5% Nd 合金中的粒状化合物、针状化合物的二次电子像和各元素的面扫描分析结果。由图 3 和 4 可知, 两种化合物中均富含 Al 元素和 Nd 元素, 结合 AZ91-0.5% Nd 合

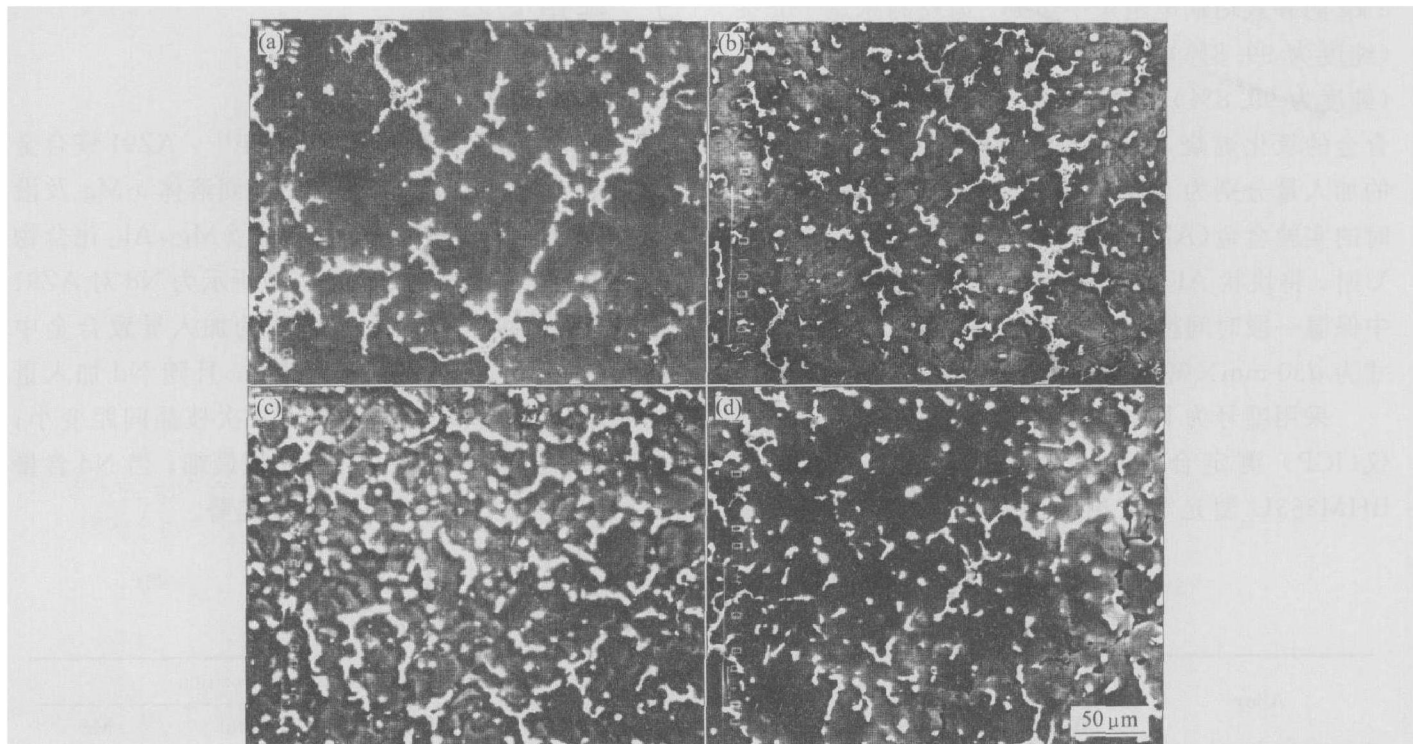


图 2 不同 Nd 含量 AZ91 合金的铸态显微组织

Fig. 2 As-cast microstructures of AZ91 alloy with different Nd contents

(a) —Without Nd; (b) —0.2% Nd; (c) —0.5% Nd; (d) —0.8% Nd

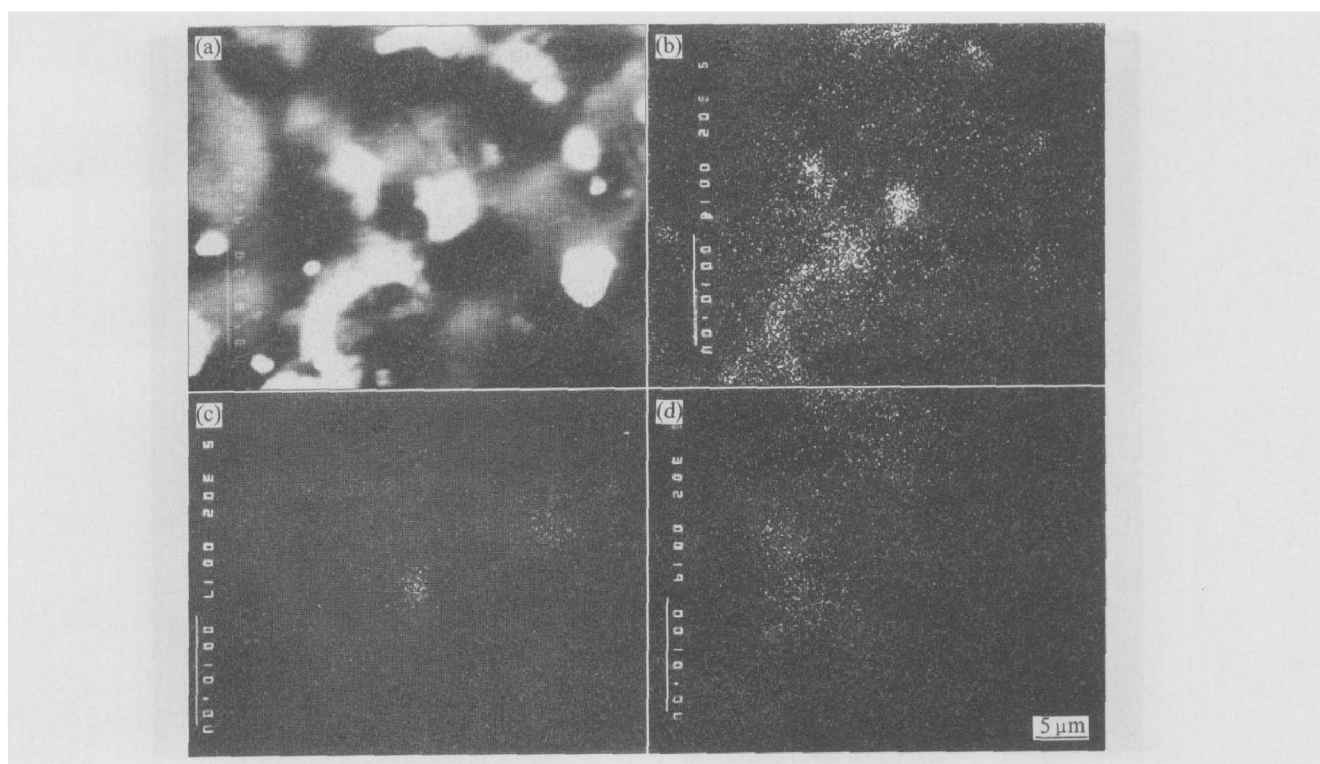


图 3 AZ91-0.5% Nd 合金中的粒状化合物的二次电子像及元素的面分布

Fig. 3 Area distribution of elements from granular compounds in as-cast AZ91-0.5% Nd alloy

(a) —Secondary electron image; (b) —Al; (c) —Nd; (d) —Zn

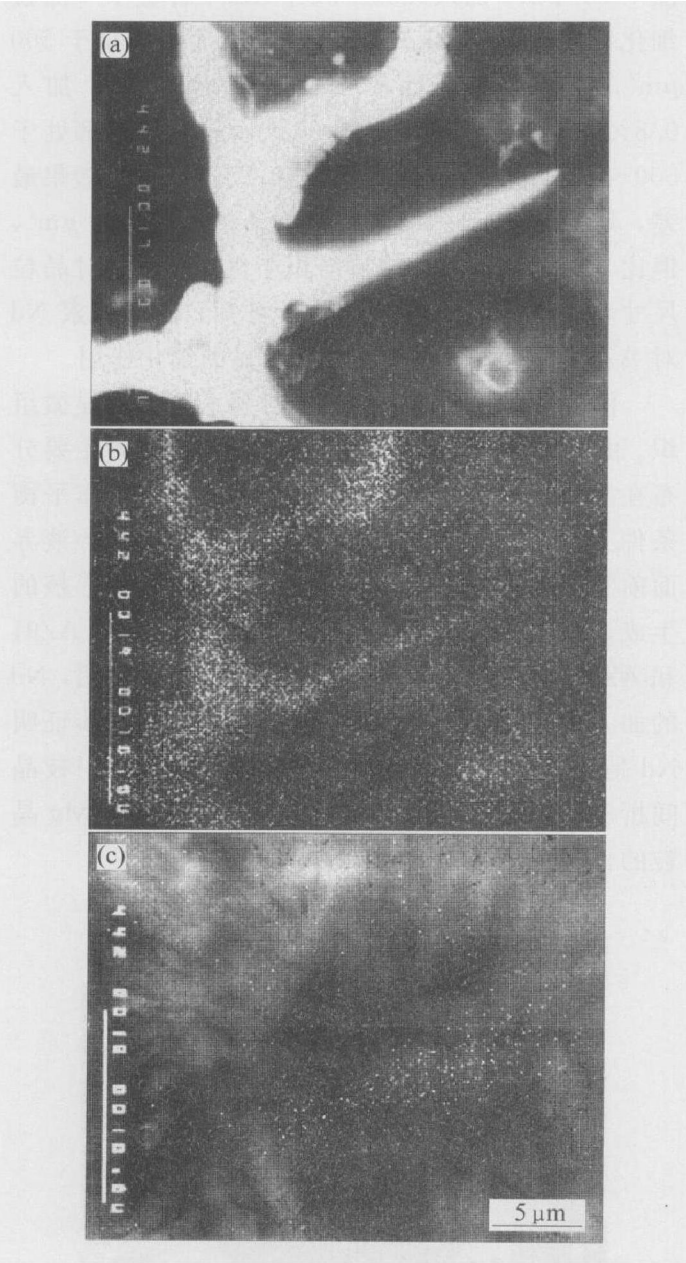


图 4 AZ91-0.5% Nd 合金中的针状化合物
二次电子像及元素的面分布

Fig. 4 Area distribution of elements from needle-like compounds in as-cast AZ91-0.5% Nd alloy
(a) —Secondary electron image; (b) —Al; (c) —Nd

金的 X 射线衍射谱的分析结果 (图 5), 该合金组织中存在 α Mg、 β -Mg₁₇Al₁₂和 Al₃Nd 相。因此, 可以确定在含 Nd AZ91 合金组织中出现的粒状或针状相为 Al₃Nd 化合物。这两种化合物都分布在晶界附近。此外, 还发现组织中粒状化合物的数量多于针状化合物的。

稀土元素 Nd 具有活泼的化学性质, 在 AZ91 合金中加入 Nd 后, 有可能形成 AlNd, Mg-Nd 或 Mg-AlNd 化合物。元素间形成化合物的难易程度可依据电负性差值来判断, 电负性差值越大, 元素间的结合力越大, 越容易形成金属化合物。Nd 与

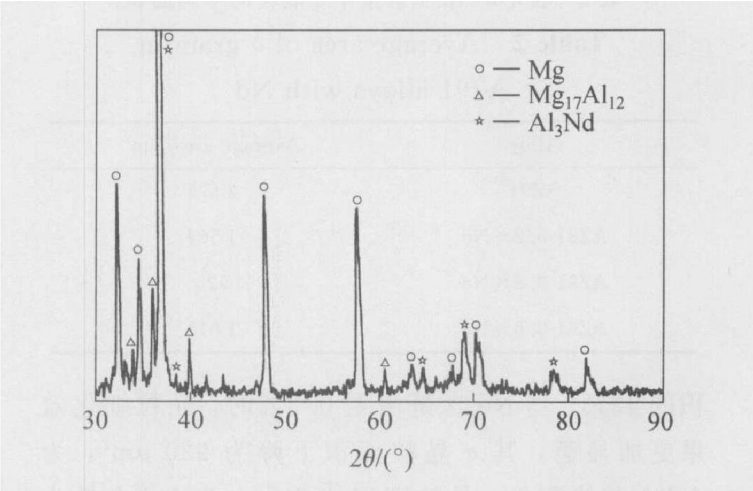


图 5 AZ91-0.5% Nd 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of as-cast AZ91-0.5% Nd alloy

Al 的电负性差值为 0.4, 大于 Nd 与 Mg 的电负性差值(为 0.1), 因此, 从热力学角度来看, 在 AZ91 合金中加入 Nd 将优先形成 AlNd 化合物^[12~14]。

2.2 晶粒尺寸

利用 Imagetool 软件测量了晶粒尺寸和面积。图 6 所示为 Nd 含量对 AZ91 合金平均晶粒尺寸的影响。由图 6 可知, 加入 0.2% Nd 后, 合金的晶粒尺寸陡降为 46 μm; 加入 0.5% Nd 后, 其细化效果更显著, 晶粒尺寸降为 31 μm; 当加入 0.8% Nd 时, 晶粒尺寸有粗化倾向, 略微上升至 43 μm。在本研究条件下, 加入 0.5% Nd 的细化效果最好, 晶粒尺寸最小, 同 AZ91 相比, 其下降幅度达 72%。

表 2 所列为 Nd 含量对 AZ91 合金中 α 晶粒平均面积的影响。由表 2 可知, 当加入 0.2% Nd 时, α 晶粒面积降为 1 509 μm², 为 AZ91 合金中 α 晶粒面

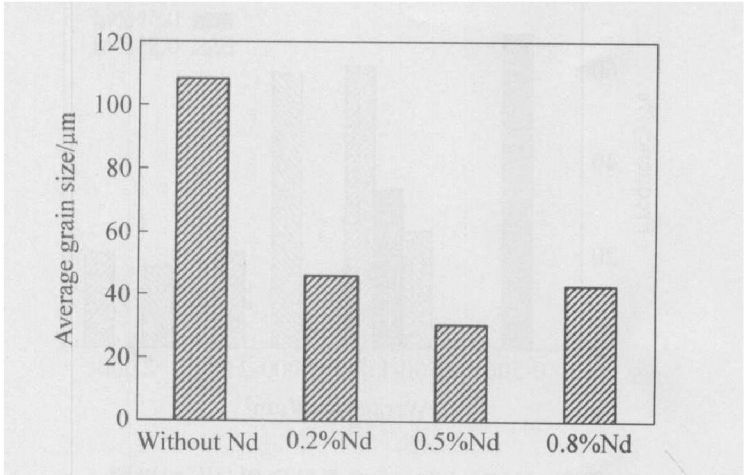


图 6 Nd 含量对 AZ91 合金平均晶粒尺寸的影响

Fig. 6 Effect of Nd content on average grain size of AZ91 alloy

表 2 含 Nd AZ91 合金中 α 晶粒的平均面积

Table 2 Average area of α grain in AZ91 alloys with Nd

Alloy	Average area/ μm^2
AZ91	3 575
AZ91-0.2% Nd	1 509
AZ91-0.5% Nd	920
AZ91-0.8% Nd	1 015

积的 42%；当 Nd 含量增至 0.5% 时，晶粒细化效果更加显著，其 α 晶粒面积下降为 $920\ \mu\text{m}^2$ ，为 AZ91 基体合金 α 晶粒面积的 26%；当 Nd 含量为 0.8% 时， α 晶粒面积有增大趋势，其面积为 $1\ 015\ \mu\text{m}^2$ ，为 AZ91 合金中 α 晶粒面积的 28%。

图 7 所示为含 Nd AZ91 合金中 α 晶粒面积的统计分布图。由图 7(a) 可知，AZ91 基体合金的 α 晶粒面积远大于含 Nd AZ91 合金，约有 50% 的 α 晶粒面积都集中于 $3\ 000\sim 4\ 000\ \mu\text{m}^2$ 。图 7(b) 所示为 Nd 含量对 AZ91 合金中 α 晶粒面积的影响。由

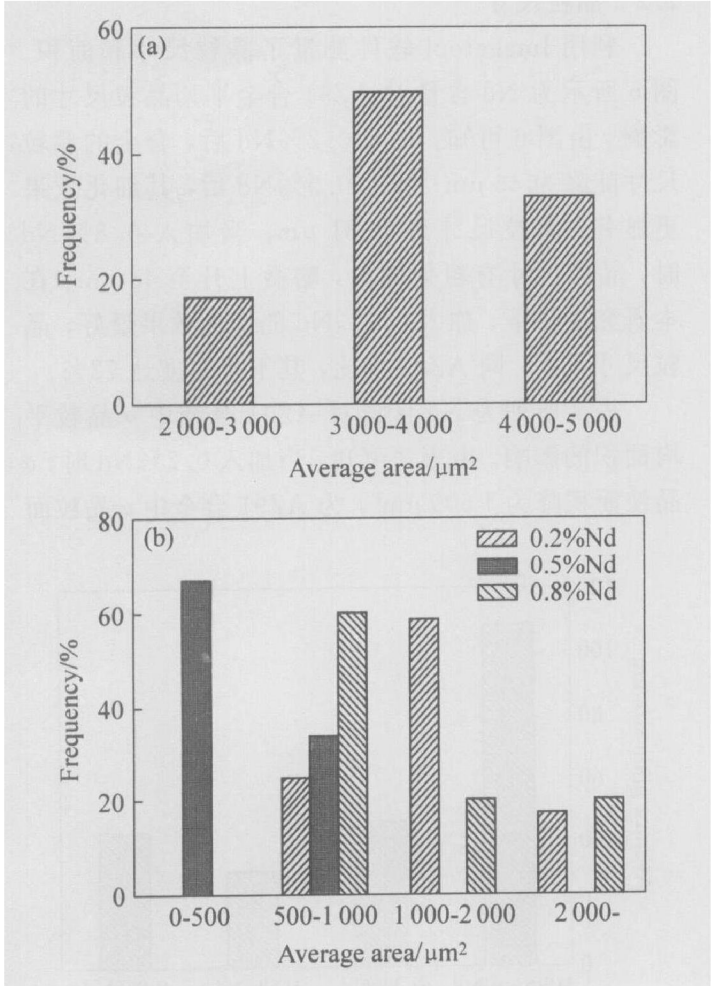


图 7 Nd 对 AZ91 合金晶粒面积分布的影响

Fig. 7 Effect of Nd on grain area distribution of AZ91 alloy

图 7(b) 可知，加入 0.5% Nd 对 AZ91 合金中 α 晶粒细化作用最明显，其中 67% α 晶粒面积都小于 $500\ \mu\text{m}^2$ ，其最大晶粒面积不超过 $1\ 000\ \mu\text{m}^2$ ；加入 0.8% Nd 的细化效果次之，60% α 晶粒面积都处于 $500\sim 1\ 000\ \mu\text{m}^2$ 范围内；加入 0.2% Nd 细化效果最差，其中 58% α 晶粒面积都为 $1\ 000\sim 2\ 000\ \mu\text{m}^2$ ，但比 AZ91 合金中 α 晶粒面积小得多。通过对晶粒尺寸和晶粒面积的测量与分析可知，稀土元素 Nd 对 AZ91 合金中的 α 晶粒具有明显的细化作用。

图 8 所示为 AZ91-0.5% Nd 铸态合金的显微组织。由图 8 可知，针状或粒状 Al_3Nd 化合物主要分布在晶界附近，由此可见，活性元素 Nd 在非平衡条件下存在正偏析，凝固过程中易富集于固/液界面前沿造成成分过冷，从而促进 α 晶粒均质形核的生成，细化了晶粒。利用差热分析法测量了 AZ91 和 AZ91-0.5% Nd 铸态合金的液相线温度表明，Nd 的加入显著降低了合金的液相线温度，进一步证明 Nd 是强成分过冷元素^[5]。此外，凝固过程中枝晶间析出的高熔点化合物 Al_4Ce 能机械阻碍 αMg 晶粒的长大，有利于晶粒的进一步细化。

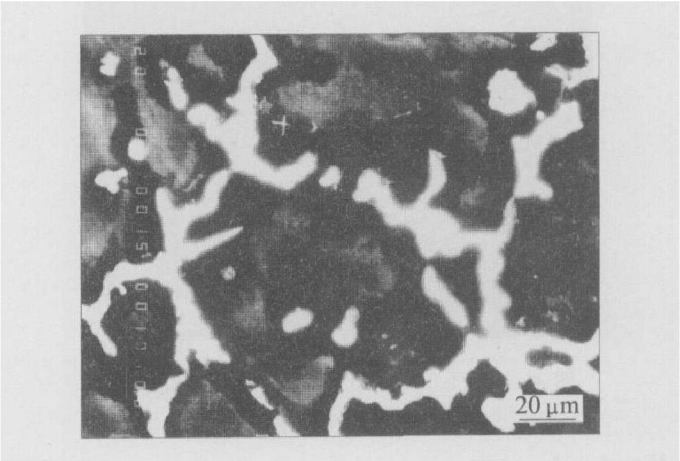


图 8 AZ91-0.5% Nd 合金的铸态显微组织

Fig. 8 As-cast microstructure of AZ91-0.5% Nd alloy

3 结论

1) 在 AZ91 合金中加入 0.2%~0.8% Nd 可明显细化 α 晶粒，晶粒平均尺寸由未细化前的 $108\ \mu\text{m}$ 降至约 $31\ \mu\text{m}$ ，晶粒面积由 $3\ 575\ \mu\text{m}^2$ 减少为 $920\ \mu\text{m}^2$ 。当 Nd 含量为 0.5% 时，其晶粒尺寸最小，同时发现，枝晶组织明显细化，二次枝晶间距变小。此外， $\beta\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相由块状或网状变成弥散分布的粒状。在结晶过程中，Nd 富集在固/液界面的前沿引起成分过冷，并增加了均质形核的数量。

2) 加入 Nd 后合金组织中形成了粒状和针状 Al_3Nd 化合物, 且粒状化合物比针状化合物多。

REFERENCES

- [1] Polmear I J. Magnesium alloys and applications[J]. Mater Sci Tech, 1994, 10(1): 1 - 16.
- [2] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application-potential[J]. Mater Sci Eng, 2001, A302: 37 - 45.
- [3] Edward J, Vinarci K. Light metal advances in the automotive industry[J]. Light Metal Age, 2001, 59(3 - 4): 74 - 77.
- [4] Dwain M M. A Global review of magnesium parts in automobiles[J]. Light Metal Age, 1996, 54(9 - 10): 60 - 63.
- [5] Bamberger M. Structural refinement of cast magnesium alloys[J]. Mater Sci Tech, 2001, 17(1): 15 - 24.
- [6] Dahle A K, Lee Y C, Mark D M, et al. Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys[J]. Journal of Light Metals, 2001, 1(1): 61 - 72.
- [7] Stjohn D H, Ma Q, Easton M A, et al. Grain refinement of magnesium alloys[J]. Metall Mater Trans, 2005, 36A(7): 1669 - 1678.
- [8] Tamura Y, Kono N, Motigi T, et al. Grain refinement of cast Mg-Al alloys[J]. Japan Institute of Light Metals, 1998, 48(8): 395 - 399.
- [9] Tamura Y. Grain refining mechanism and casting structure of Mg-Zr alloy[J]. Japan Institute of Light Metals, 1998, 48(8): 185 - 189.
- [10] Lee Y C, Dahle A K, Stjohn D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. Metall Mater Trans A, 2000, 31A(11): 2895 - 2906.
- [11] Nair K S, Mittal M C. Rare earths in magnesium alloys[J]. Mater Sci Forum, 1988, 30(1): 89 - 104.
- [12] Wei L Y. Development of microstructure in cast Mg-Al-Rare earth alloys[J]. Mater Sci Tech, 1996, 12(9): 741 - 750.
- [13] 中山大学金属系. 稀土物理化学常数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
Metal Department of Zhongshan University. Physico-chemical Constant of Rare Earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978.
- [14] 肖纪美. 合金能量学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
XIAO Ji-mei. Energetics of Alloys[M]. Shanghai: Shanghai Sci Tech Press, 1985.
- [15] 徐 萍. Ce, Nd, Sr 对 AZ91 镁合金显微组织和腐蚀性能的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
XU Ping. Effect of Ce, Nd, Sr on the microstructure and corrosion property of AZ91 magnesium alloy[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.

(编辑 李艳红)