

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0099- 04

钇及铈镧混合稀土对 AZ91 镁合金铸态组织的影响^①

张诗昌, 魏伯康, 林汉同, 王立士

(华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

[摘 要] 金相显微镜及电子探针分析结果表明, 含 La, Ce 的混合稀土和金属 Y 均有促进 AZ91 镁合金铸态组织晶粒细化的作用。在 AZ91+ (Ce, La) 合金中形成的杆状化合物被证实是 (Ce, La) Al₄, 而在 AZ91+ Y 合金中发现了呈块状结构的 YAl₂ 化合物。420 ℃/20h 固溶处理后, 由于 (Ce, La) Al₄ 及 YAl₂ 具有良好的热稳定性, 不溶于 Mg 基体, AZ91+ RE (La, Ce, Y) 合金的铸态组织为 δ 固溶体+ (Ce, La) Al₄ (或 YAl₂) 化合物+ Mg₁₇Al₁₂ 三相组成。

[关键词] AZ91 镁合金; 混合稀土; 钇; 电子探针; 铸态组织

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

AZ91 镁合金是工业上应用最为广泛的一类 Mg-Al 合金, 在所有压铸镁合金中, AZ91 合金占 90% 以上^[1]。该合金主要应用于服役温度不超过 120 ℃ 的壳体及箱盖等零件, 如飞机发动机上的机匣、汽车仪表盘及手提电脑壳等。要扩大 AZ91 镁合金的应用范围, 提高其耐高温性能是一项关键因素^[2,3]。RE 能有效提高 Mg-Al 合金的高温性能, 特别是含 La, Ce 的混合稀土及 Y^[4,5]。有人研究过混合 RE 对 Mg-Al 合金铸造组织的影响^[6,7], 但是 Y 对 AZ91 合金的影响少见报道。作者通过在 AZ91 合金中加入混合稀土或金属 Y, 比较它们对 AZ91 合金铸造组织的不同影响。

1 实验方法

原材料选用纯度为 99.9% 的 Mg 锭和 Al 锭, 含 Ce 50%, La 45% 的混合稀土及纯度为 99.9% 的金属 Y。合金在 5 kg A3 钢坩埚电阻炉中熔炼, CO₂ 气体保护。金属 Y 以 Mg-30% Y 中间合金形式加入, 在 710 ℃ 浇注金属试样。随后在 420 ℃ 箱式电阻炉中保温 20h 进行固溶处理, 出炉空冷后, 试样在日产 JXA8800R 型电子探针上进行 SEM 及相成分分析。试样的化学成分如表 1 所示。

2 实验结果

AZ91, AZ91+ (Ce, La) 和 AZ91+ Y 合金铸态下的金相组织如图 1 所示。

表 1 试样的化学成分

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

Specimens	Al	Zn	La, Ce	Y	Mn, Fe	Mg
AZ91	8.90	0.55			< 0.2	Bal.
AZ91+ Ce, La	8.70	0.52	1.25		< 0.2	Bal.
AZ91+ Y	8.75	0.54		1.22	< 0.2	Bal.

由图 1(a) 可知, AZ91 合金由 δ 固溶体 (Al 在 Mg 中的固溶体) 和网状分布的共晶组织 (α +Mg₁₇Al₁₂) 组成。黑色部分为 α 初生相, 白色网状部分为 Mg₁₇Al₁₂ 相。其中 Mg₁₇Al₁₂ 相的 SEM 照片如图 2 所示, 其网状形态十分明显。

由图 1(b) 可知, AZ91 合金加入混合稀土后晶粒明显细化, 共晶组织大部分断网, 并在晶内和晶界上产生了杆状形态的化合物。将图 1(b) 局部区域做 EDX 及线扫描分析, 结果如图 3 所示。从图 3 可知, AZ91+ (Ce, La) 合金中出现的杆状化合物由 Al 和 La, Ce 及少量的 Zn 组成, 而不含 Mg。用电子探针分析其成分为: $x(\text{La, Ce}) = 19.80\%$, $x(\text{Al}) = 78.53\%$, $x(\text{Zn}) = 1.67\%$ 。由于 Zn 含量很低, Zn 在 Mg-Al 合金中仅起固溶强化作用, 故不考虑 Zn 对新相组成的影响, 则该相的化学结构式可表述为 (Ce, La) Al₄。有研究结果表明该杆状相为 Al₁₁(La, Ce)₃^[8]。图中断续网状组织不含 Ce, La, 而由 Mg, Al 和 Zn 组成, 电子探针分析其成分为: 57.61% Mg, 40.82% Al, 1.57% Zn (摩尔分数), 在不考虑 Zn 对新相组成的影响时, 则该相的化学结构式可以表达为 Mg₁₇Al₁₂。AZ91+ (Ce, La) 合金

① [收稿日期] 2001- 08- 15; [修订日期] 2001- 09- 04

[作者简介] 张诗昌(1962-), 男, 博士研究生。

固溶处理后的组织如图 4 所示, 可见合金由 δ 固溶体+ (Ce, La) Al_4 相组成, $Mg_{17}Al_{12}$ 相则固溶于基体。

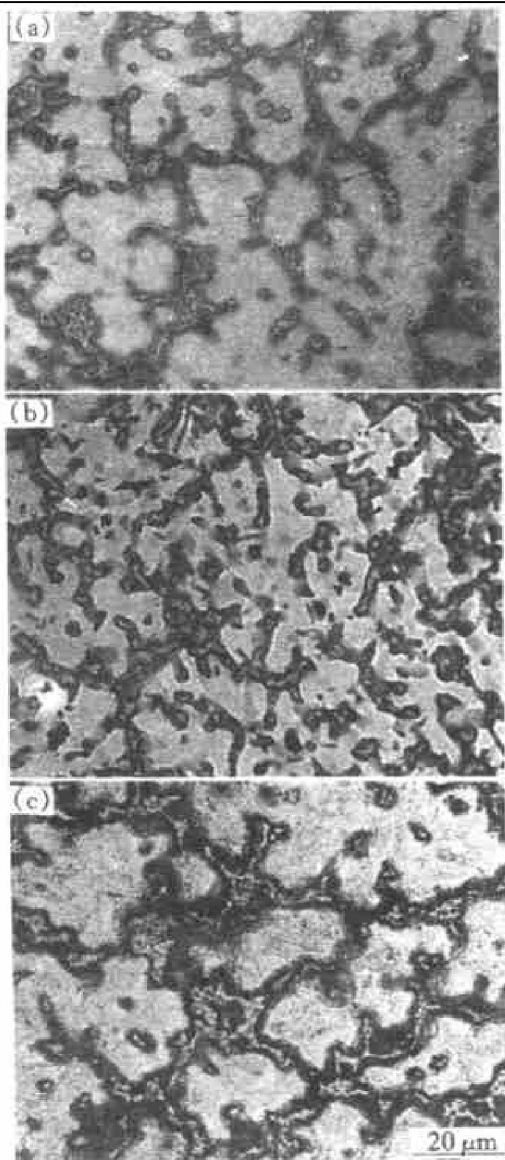


图 1 铸态组织的显微组织

Fig. 1 Microstructure of as-cast alloys

(a) —AZ91; (b) —AZ91+ (La, Ce); (c) —AZ91+ Y

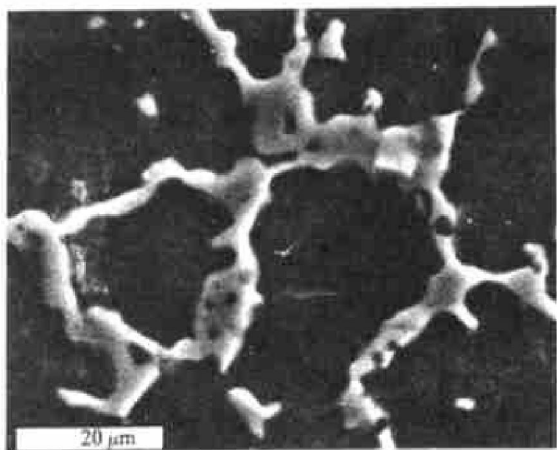


图 2 AZ91 合金中的 $Mg_{17}Al_{12}$ 的扫描电镜像

Fig. 2 SEM image of $Mg_{17}Al_{12}$ in AZ91 alloy

由图 1(c) 可见, AZ91 合金中加入 Y 后, 与原始组织相比, 晶粒同样有了较明显的细化, 并产生

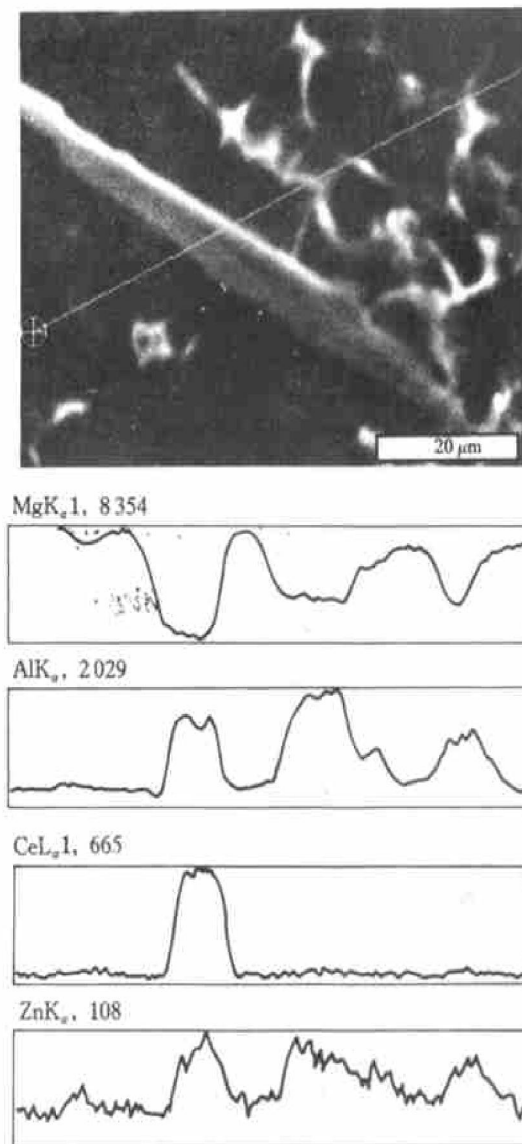


图 3 AZ91+ (Ce, La) 合金扫描电镜 EDX 分析及线扫描图

Fig. 3 EDX analysis and line scanning result of AZ91+ (Ce, La) alloy

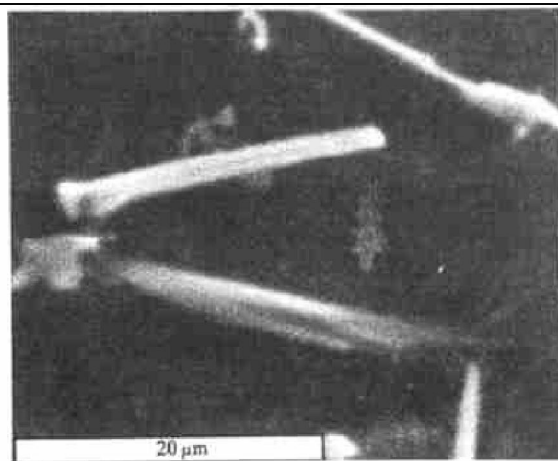


图 4 AZ91+ (Ce, La) 合金固溶后的显微组织

Fig. 4 SEM image of AZ91+ (Ce, La) alloy after solution treatment

了块状形态的化合物。该试样固溶处理后的 SEM 组织如图 5 所示, 主要由块状的化合物组成, 而没有 $Mg_{17}Al_{12}$ 相存在, 表明该相已全部固溶, 说明块状化合物比 $Mg_{17}Al_{12}$ 相具有更高的熔点和热稳定性。固溶处理试样局部区域的 EDX 分析和面扫描结果如图 6 所示。由图 6 可知, 该化合物中只含 Al 及 Y, 而不含 Mg。电子探针分析其成分为: 65.11% Al, 33.24% Y, 1.65% Zn(摩尔分数), 忽略 Zn 对新相组成的影响, 该化合物的化学结构表达式为 YAl_2 。

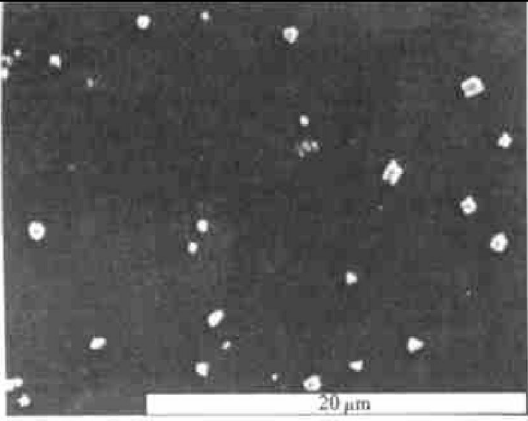


图 5 AZ91+ Y 合金固溶后的显微组织
Fig. 5 SEM image of AZ91+ Y alloy after solution treatment

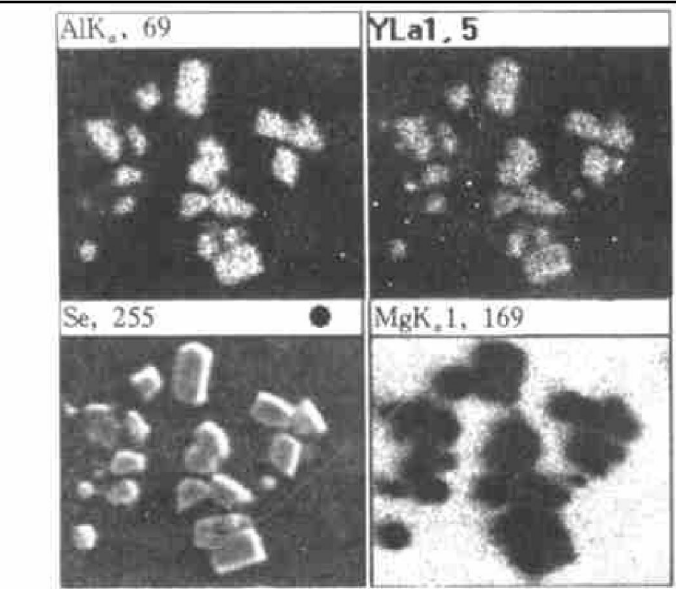


图 6 AZ91+ Y 合金固溶处理后局部区域的扫描电镜 EDX 分析及面扫描图
Fig. 6 EDX analysis and surface scanning result of local zone in AZ91+ Y alloy after solution treatment

3 讨论

由于稀土具有活泼的化学性质, AZ91 合金中

加入 La, Ce, Y 等 RE 元素, 将有可能形成 $Al-RE$ 或 $Mg-RE$ 化合物。元素间形成化合物的难易程度, 可以从它们的电负性差值来判断。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^[9]。La, Ce, Y 与 Mg 和 Al 间的电负性及电负性差值^[10]如表 2 所示。由于 La, Ce 与 Al 的电负性差值大于与 Mg 的电负性差值, 所以 AZ91 合金中加入 La, Ce 混合稀土后, La, Ce 将优先与 Al 结合形成 $La-Al$ 和 $Ce-Al$ 化合物。根据 $Al-La$, $Al-Ce$ 二元相图^[11], 当 $w(Ce, La) < 60\%$ 时, 将形成 $LaAl_4$ (或 $CeAl_4$) 化合物, 对 AZ91+ (La, Ce) 合金的电子探针分析结果也证实合金中出现的杆状化合物为 (Ce, La) Al_4 。同样, 根据 $Al-Y$ 二元相图^[11], Al 与 Y 结合会形成 YAl_2 及 YAl_3 化合物, 从电子探针对相成分的分析结果看, AZ91 合金中加入 Y 后形成的是 YAl_2 化合物。

表 2 AZ91+ RE 合金中各元素的电负性及与 Mg, Al 电负性差值

Table 2 Electronegativity and electronegativity differences with Mg and Al of elements in AZ91+ RE alloys

Element	Electronegativity	Electronegativity difference with Mg	Electronegativity difference with Al
La	1.1	0.1	0.4
Ce	1.1	0.1	0.4
Y	1.2	0	0.3
Mg	1.2	0	0.3
Al	1.5	0.3	0

AZ91 合金中所含的 Al 有 3 种分配去向: 一部分与 RE 形成了 $Al-RE$ 化合物; 一部分固溶于基体中(根据 $Mg-Al$ 相图, 200 °C 平衡结晶时, Al 在 Mg 中的固溶度为 2%); 另一部分则与 Mg 结合形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物。因此, 在 AZ91+ RE 合金中出现了 δ 固溶体、 $RE-Al$ 化合物及 $Mg_{17}Al_{12}$ 。

AZ91 合金中加入 Ce, La 混合稀土及 Y 产生的 (Ce, La) Al_4 及 YAl_2 化合物具有很高的熔点, 其熔点都大于 1 400 °C, 属热稳定相, 对提高合金的抗蠕变性能非常有利, 同时由于低温易熔相 $Mg_{17}Al_{12}$ 的减少将进一步改善合金的高温性能。

(Ce, La) Al_4 化合物具有与 YAl_2 化合物不同的形态, 前者为杆状, 后者为块状。 YAl_2 粒度多数在 5~ 10 μm 之间, 这将有利于合金力学性能的改善。

4 结论

1) AZ91 合金中加入 La, Ce 混合稀土后产生了杆状 (Ce, La) Al₄ 化合物, 该合金的组织由 δ 固溶体 + (Ce, La) Al₄ + Mg₁₇Al₁₂ 相组成。

2) AZ91 合金中加入 Y 后产生了块状 YAl₂ 化合物, 该合金的组织由 δ 固溶体 + YAl₂ + Mg₁₇Al₁₂ 相组成。

3) YAl₂ 及 (Ce, La) Al₄ 是耐高温相, 420 °C 固溶处理不能使之溶入基体。

4) AZ91 合金中加入 La, Ce, Y 均使合金的晶粒得到细化。

[REFERENCES]

- [1] Polmear I J. Magnesium alloys and applications [J]. Materials science & Technology, 1994(1): 1– 16.
- [2] Brown R. Magnesium automotive meeting [J]. Light Metal Age, 1992(3): 18– 20.
- [3] Brown R E. Proceedings of the international symposium on metal processing and applications [C]. Quebec city: Canadian Institute of Mineral, Metal, Petroleum, 1993, 691– 700.
- [4] Luo A, Pekgueryuz M O. Review cast magnesium alloy for elevated temperature applications [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 5259– 5271.
- [5] Li Y. Effect of RE and silicon additions on structure and properties of melt spun Mg-9% Al-1% Zn alloy [J]. Material Science and Technology, 1996(8): 651– 658.
- [6] Wei L Y. Development of microstructure in cast Mg-Al-RE alloys [J]. Materials Science & Technology, 1996(9): 741– 750.
- [7] WANG Qu-dong, ZHEN Lu-yi. Effects of RE on microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000(2): 235– 238.
- [8] Pettersen G, Westergen H. Microstructure of a pressure die cast magnesium-4wt% aluminium alloy modified with rare earth additions [J]. Materials Science and Engineering, 1996, A207: 115– 120.
- [9] Metal Department of Zhongshan University(中山大学金属系). 稀土物理化学常数[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1978. 36.
- [10] XIAO Ji-mei(肖纪美). 合金能量学[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985. 256.
- [11] American Society for Metals. Metals Handbook [M]. Ohio: Metals Park, 1973.

Effect of yttrium and mischmetal on as-cast structure of AZ91 alloy

ZHANG Shi-chang, WEI Bo-kang, LIN Han-tong, WANG Li-shi

(State Key Laboratory of Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China)

[Abstract] The effect of yttrium and mischmetal composed of 50% Ce, 45% La (mass fraction) on the as-cast structure of AZ91 alloy were investigated by optical microscope and electron microprobe analysis. The experimental results show that the structure of AZ91 alloy is refined either by mischmetal or Y. The rod-like typed compound is verified as (Ce, La) Al₄ in AZ91 alloy with additional mischmetal; but a polyhedral compound is found and identified as YAl₂ by EDX analysis in AZ91 alloy with additional Y. Both (Ce, La) Al₄ and YAl₂ have thermally stable property and do not dissolve into Mg matrix when solution treatment is carried out for 20 h at 420 °C followed by air quenching. The as-cast structure of AZ91+ RE(La, Ce, Y) alloy consists of three phases including Mg matrix, (Ce, La) Al₄(or YAl₂) and Mg₁₇Al₁₂.

[Key words] AZ91 magnesium alloy; mischmetal; yttrium; electron microprobe; as-cast structure

(编辑 杨 兵)