

文章编号: 1004 - 0609(2003) 01 - 0040 - 06

# Zn 和 RE 对 Mg-9Al 合金热裂倾向性的影响<sup>①</sup>

王业双, 王渠东, 马春江, 丁文江, 朱燕萍

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

**摘要:** 用热裂环法考察合金的热裂倾向性, 并对合金的冷却曲线和铸态组织进行了分析。Zn 加入 Mg-9Al 合金降低了合金的凝固结束温度, 平均每增加 0.1%, 合金的凝固结束温度降低 0.7 °C。Zn 促进了 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相在晶界的析出, 降低了凝固结束温度, 并显著增加了合金的热裂倾向性。RE 对 Mg-9Al 合金的热裂倾向性和凝固结束温度影响很小。但当 Zn 含量超过 0.8% 时, RE 的加入可以显著降低 Mg-9Al-Zn 合金的热裂倾向性。

**关键词:** Mg-Al 合金; Zn; RE; 热裂; 凝固

**中图分类号:** TG 146.2

**文献标识码:** A

由于 Mg-Al 系列合金(AZ91) 具有优良的综合性能, 已经得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。但由于 Mg-9Al 合金具有较宽的凝固区间, 热裂倾向性较大。尤其是合金铸件在向着薄壁、复杂化的方向发展时, 热裂问题已日益成为制约镁合金商业化应用的“瓶颈”。

在镁合金中, Zn 是重要的合金化元素。Zn 一般是和 Al 一起加入以提高合金的室温强度。另外 Zn 的加入也可以降低 Fe 和 Ni 等杂质元素对镁合金抗腐蚀性能的影响<sup>[4]</sup>。

RE 在镁合金中应用已有多多年。由于价格的原因, RE 一般是以混合 RE(MM) 的形式加入。有研究表明, RE 的加入可以改善铸态组织, 提高合金的流动性 and 高温强度<sup>[5]</sup>。但是, 尚未见有关 Zn 和 RE 对 Mg-Al 合金热裂倾向性系统研究的报道。

本文作者研究了 Zn 和 RE 元素及其混合加入对 Mg-9Al 合金热裂倾向性的影响, 并对合金的冷却曲线和铸态组织进行了分析。

## 1 实验过程

合金采用纯度分别为 99.95% 的工业纯镁, 99.995% 的工业纯铝和 99.995% 的工业纯锌, 以及富铈(Ce) 的混合 RE 配制。为了考察 Zn 和 RE 含量对热裂倾向性的影响, Zn 和 RE 的含量分别按 0, 0.4, 0.8, 1.2 和 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6(皆为质量分数, %) 配制。Al 为 9%(质量分数, %), 其余为

Mg。对于所考察的 Mg-9Al-xZn-yRE 合金系列, Zn 和 RE 含量可用矩阵表示为

$$x = \begin{vmatrix} 0 \\ 0.4 \\ 0.8 \\ 1.2 \end{vmatrix}, y = \begin{vmatrix} 0 \\ 0.4 \\ 0.8 \\ 1.2 \\ 1.6 \end{vmatrix}$$

将 Mg 和 Al 加入到铁制坩埚中, 用电阻炉熔炼。熔炼过程采用 CO<sub>2</sub> 和 SF<sub>6</sub> 气氛保护。金属完全融化后, 加入其它合金元素。合金在 730 °C 条件下保温熔炼 30 min, 熔炼结束后在 730 °C 下浇注。

通过浇注热裂环模样以评价合金的热裂倾向性。环的外径为 108 mm。冷铁放在底部以调节合金的冷却顺序。将直径不同的圆钢片放在模的中心部位, 以阻碍合金的凝固收缩。对合金收缩的阻碍程度取决于圆钢片的直径(即热裂环的内径)。本实验采用的圆钢片直径变化间隔为 5 mm。为了便于评价合金的热裂倾向性, 文中引入热裂倾向性因子(hot-cracking susceptibility coefficient, HSC), 其算法如下:

$$H_{HSC} = \frac{108 - d_{crit}}{108} \quad (1)$$

式中  $d_{crit}$  为热裂环开始产生热裂的最小内径。测试前热裂环模样不预热。在同一条件下测试 3 次, 取平均值。

通过浇注砂型样杯分析镁合金的冷却曲线。将热电偶放在砂型的中心部位。合金凝固过程中的温度信号通过 A/D(模/数) 转换输入微机, 以进行进

① 基金项目: 国家“八六三”高技术计划重点课题基金资助(2002AA331030) 收稿日期: 2002-03-17; 修订日期: 2002-05-08  
作者简介: 王业双(1974-), 男, 博士研究生 通讯联系人: 王业双, 上海交通大学, 电话: (021) 62932164; E-mail: wys06@263.net

一步的分析处理。

从砂型样杯铸件中心部位取样, 用 4% 的硝酸酒精腐蚀后进行金相观察。并采用电子探针对其元素的分布进行微观分析。

## 2 实验结果

### 2.1 热裂倾向性

图 1 所示为 Zn 和 RE 单独加入对 Mg-9Al 合金热裂倾向性(HSC)的影响。可以看出少量 RE 加入对 Mg-9Al 合金的热裂倾向性影响很小, 但当 RE 含量超过 1.2% 时, 热裂倾向性有所增加。而 Zn 的加入可以明显提高合金的热裂倾向性。

Zn 和 RE 的混合加入对 Mg-9Al 热裂倾向性的影响见图 2。当 Zn 含量较低时, 合金热裂倾向性较小, 加入少量 RE 对热裂倾向性的影响不明显。在低 Zn 含量的情况下, 随着 RE 量的增大, 合金的热裂倾向性有所增大。当 Zn 的含量较高时(超过 0.8%), 合金的热裂倾向性也较大, RE 的加入则可以显著降低合金的热裂倾向性。

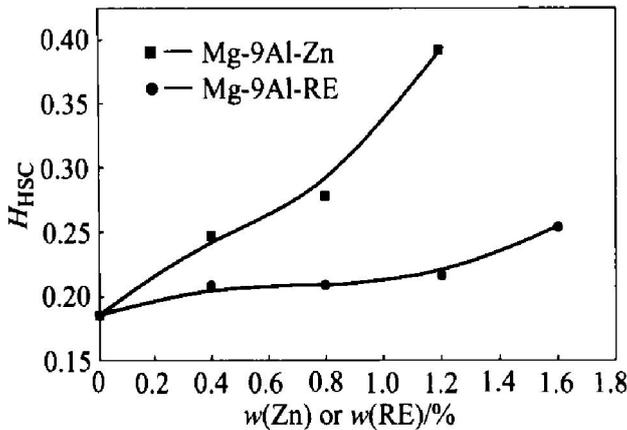


图 1 Zn 和 RE 单独加入对 Mg-9Al 合金热裂倾向性(HSC)的影响

Fig. 1 Effects of Zn and RE respective additions on HSC of Mg-9Al alloys

### 2.2 凝固温度

Mg-9Al, Mg-9Al-1.6RE, Mg-9Al-1.2Zn 和 Mg-9Al-1.2Zn-1.6RE 合金的冷却曲线如图 3 所示。图中所有合金的开始凝固温度(实际液相线温度)都相近, 大约为 592 °C。Mg-9Al 和 Mg-9Al-1.6RE 的凝固结束温度为 432 °C, Mg-9Al-1.2Zn 和 Mg-9Al-1.2Zn-1.6RE 的凝固结束温度分别是 424 °C 和 421 °C。从冷却曲线也可以看出, RE 的加入减缓了凝固初期温度的下降, 这表明有高熔点的富 RE 的金属间化合物生成。RE 对 Mg-9Al 合金的

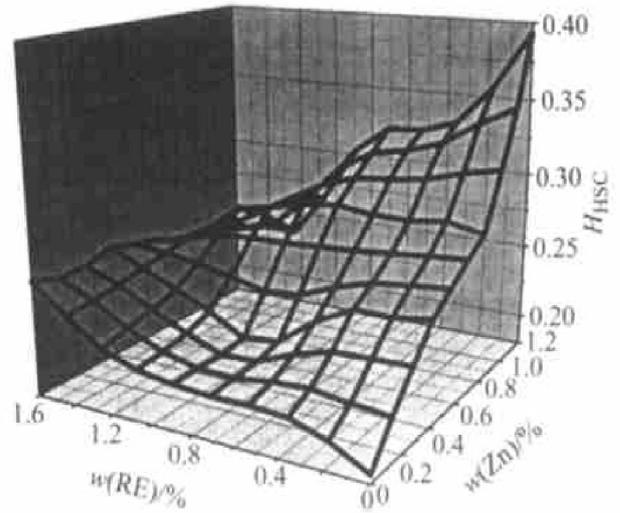


图 2 Zn 和 RE 混合加入对 Mg-9Al 合金热裂倾向性(HSC)的影响

Fig. 2 Effects of Zn and RE mixed additions on HSC of Mg-9Al alloys

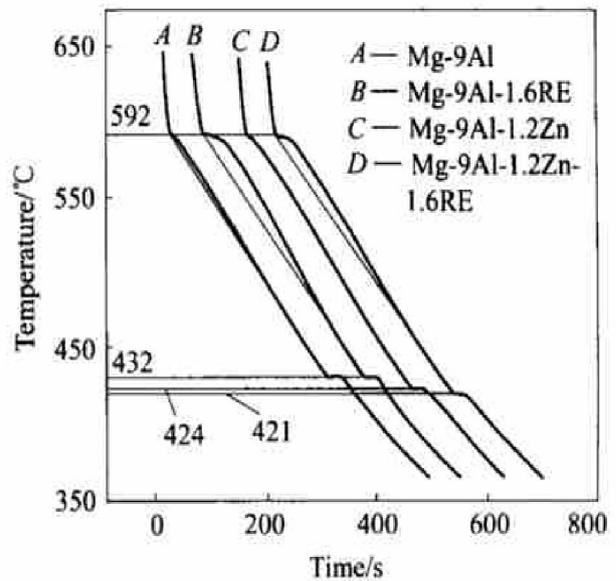


图 3 Mg-9Al-Zn-RE 合金的冷却曲线

Fig. 3 Cooling curves of Mg-9Al-Zn-RE alloys 凝固结束温度影响很小, 而 Zn 则明显降低了合金凝固结束温度。

图 4 所示为 Zn 和 RE 的混合加入对 Mg-9Al 合金凝固结束温度的影响。可以看出, Zn 是影响合金凝固结束温度的主要原因, 而 RE 的加入几乎不产生影响。

### 2.3 铸态组织

图 5 表明, Zn 的加入可以明显增加晶界  $\beta$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) 相<sup>[9~11]</sup>的量并提高其连续性。在 Mg-9Al-RE 中有棒状  $Al_{11}RE_3$  相<sup>[9]</sup>生成。比较图 5(c) 和图 5(d) 可以看出, RE 加入合金中对改善  $\beta$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) 相的形态效果更为明显。

利用能谱分析(EDS)对 Mg-9Al-0.8Zr-0.8RE 合金铸态组织(图6)的成分进行了测试(表1)。结果表明, Zn 在晶界( $\beta$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$ )处富集, 而在晶粒内部含量较低,  $Al_{11}RE_3$  相中也溶有一定量的 Zn 元素。RE 主要以  $Al_{11}RE_3$  的形式存在, 在  $\alpha$ (Mg) 中含量很低, 以至于无法测出。

### 3 讨论

#### 3.1 Zn 的影响

因为在 Mg-Al-Zn 合金中, 只有当  $m(Zn)/m(Al)$  比例超过 1/3 时才能产生 Mg-Al-Zn 的三元相<sup>[12]</sup>, 因此少量 Zn 的加入不会导致新相产生。与 Mg 相比, Zn 与 Al 的原子半径更为接近(Mg 15.99 nm, Al 14.32 nm, Zn 13.33 nm), 在固溶体或化合物中 Zn 原子更容易取代 Al 原子<sup>[13]</sup>, 所以 Zn 容易在富 Al 相中富集。由 Mg-Al-Zn 三元相图

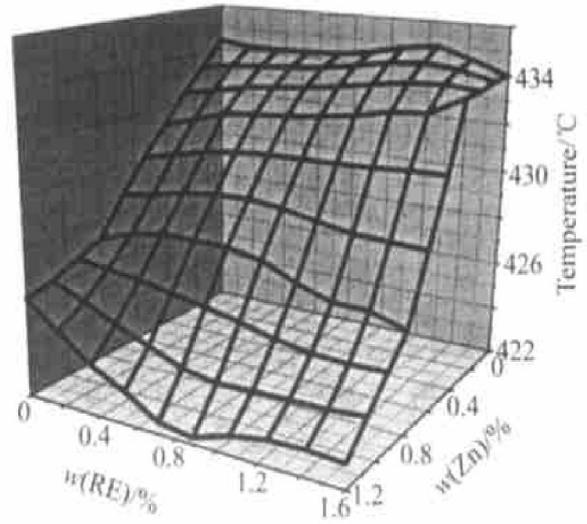


图4 Zn 和 RE 的混合加入对 Mg-9Al 合金凝固结束温度的影响

Fig. 4 Effects of Zn and RE on end-solidifying temperature of Mg-9Al alloys

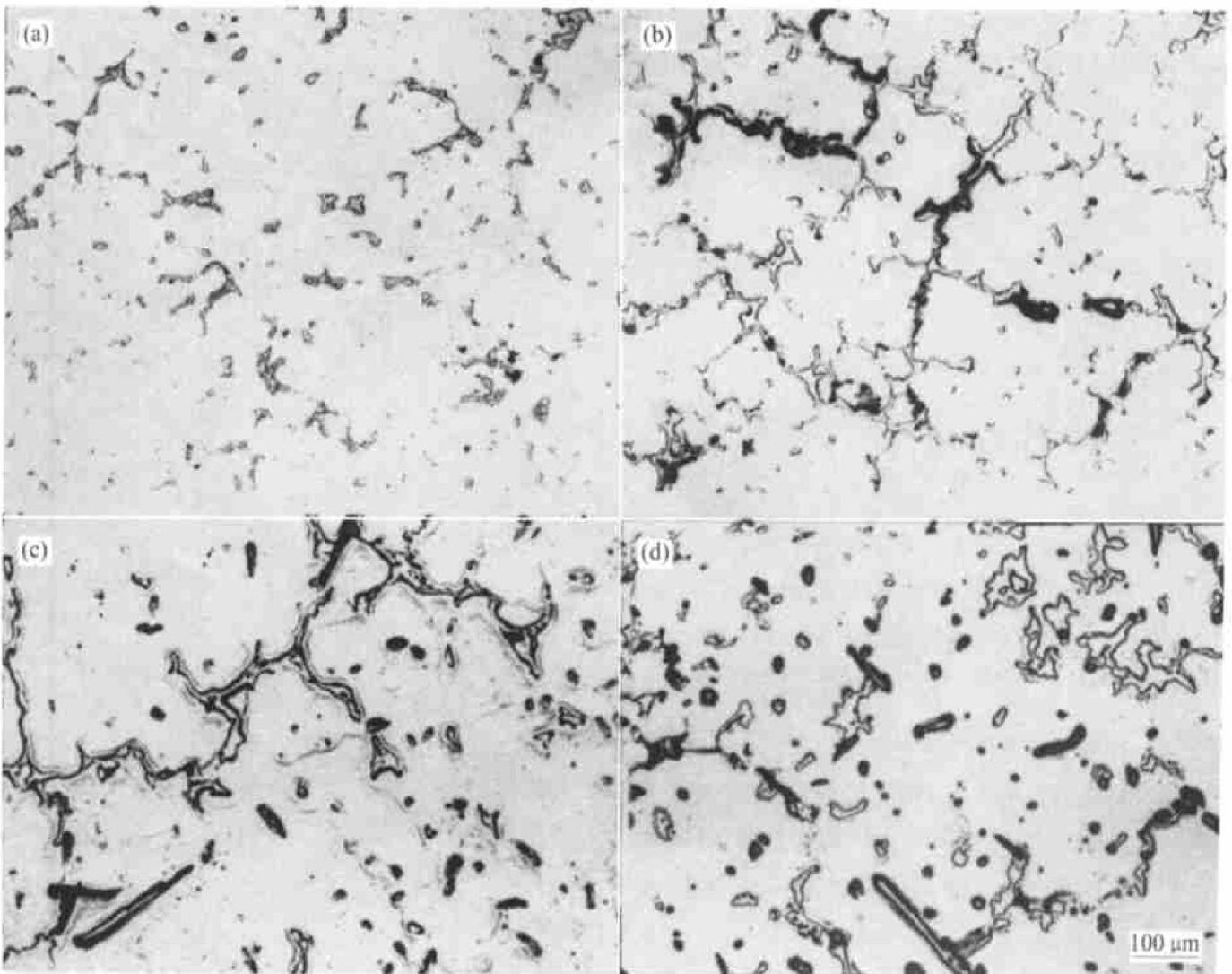


图5 Mg-9Al-Zr-RE 合金的铸态组织

Fig. 5 As-cast microstructures of Mg-9Al-Zr-RE alloys

(a) —Mg-9Al; (b) —Mg-9Al-1.2Zn; (c) —Mg-9Al-1.6RE; (d) —Mg-9Al-1.2Zr-1.6RE

表 1 Mg-9Al-0.8Zr-0.8RE 合金铸态组织中各相的化学成分

**Table 1** Element distribution in different areas(A, B, C, in Fig. 6) of as-cast structure of Mg-9Al-0.8Zr-0.8RE (mole fraction, %)

Position	Mg	Al	Zn	Ce	La
A ( $\alpha$ , Mg)	93.34	6.18	0.15		
B ( $\beta$ , Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> )	56.72	41.93	2.35		
C (Al <sub>11</sub> RE <sub>3</sub> )		79.1	1.39	15.67	3.84

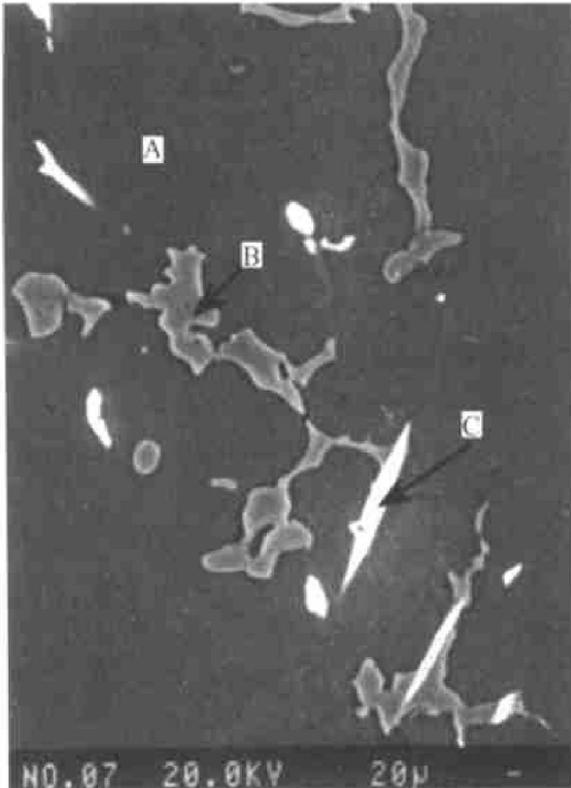


图 6 Mg-9Al-Zr-RE 合金的铸态组织

**Fig. 6** As-cast structure of Mg-9Al-Zr-RE (图 7<sup>[14]</sup>) 可以看出, Zn 降低了 Al 在 Mg 中的溶解度, 增加了  $\beta$ (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) 相的量, 并降低了共晶反应的温度。

由于 Zn 的加入, 增加了凝固后期晶界处低熔点相的含量, 从而降低了晶粒(或枝晶)间的连接性能, 当受到外拉伸应力时, 使得基体更容易被拉开。另一方面, 凝固后期晶界处的低熔点相发生共晶反应(离异共晶), 产生一个较大的“冲击收缩”<sup>[15, 16]</sup>, 而共晶相的增加, 使“冲击收缩”增大, 从而增大了合金的热裂倾向性。

Zn 的加入在凝固过程中降低了晶界处液膜的熔点(即共晶反应的温度), 必然增加了合金处于“热裂敏感区”<sup>[17]</sup>的时间, 使得发生热裂的倾向性

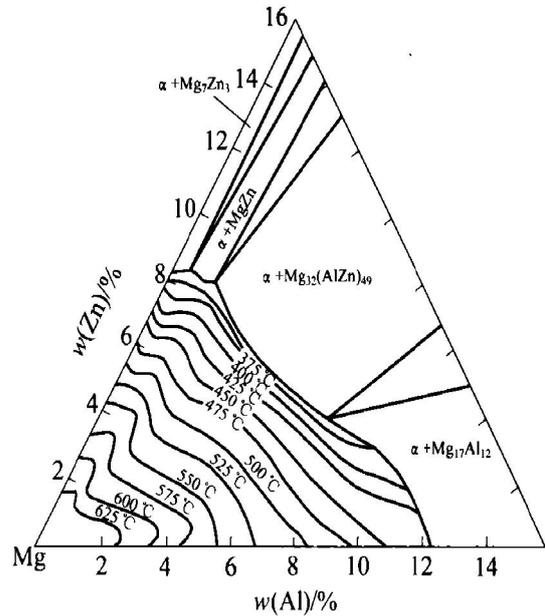


图 7 Mg-Al-Zn 三元平衡相图

**Fig. 7** Mg-Al-Zn ternary phase diagram (solidus surface)

增大。根据测试结果, 在 Mg-9Al 合金中, Zn 的含量每增加 0.1%, 合金的凝固结束温度(共晶温度)平均降低 0.7 °C, 在本实验条件下(平均冷却速度为 0.5 °C/s), 合金处于“热裂敏感区”的时间就被延长 1.4 s。

### 3.2 RE 的影响

RE 在 Mg-Al 合金中的溶解度很低<sup>[8]</sup>, 在铸态 Mg-9Al 合金中, RE 主要是以 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相的形式存在。由于 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相具有很高的化学稳定性, 其熔点在 1 200 °C 以上<sup>[6]</sup>, 在凝固早期析出。RE 尽可能与 Al 原子结合生成 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相, 所以合金中不会出现伪二元的 Mg-RE 相和伪三元的 Mg-Al-RE 相。

RE 对合金凝固过程的影响可以概括为如下几点:

1) Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相具有很高的结合能(约为 55 kJ/mol)<sup>[8]</sup>, 随着 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相的形成, 大量的热量被放出, 减慢了凝固初期合金的冷却速度—凝固速度(图 3, 曲线 B、曲线 D)。

2) 在合金凝固后期, 较为粗大的棒状 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相容易造成应力集中, 降低了基体的塑性甚至强度。所以在一定程度上, 粗大 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相的产生促进了热裂的形成。

3) 在 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相中, Al 与 RE 的质量比约为 1:1.4, 因而化合态 Al<sub>11</sub>RE<sub>3</sub> 相的存在吸收了大量的 Al 原子, 从而减少了  $\beta$ (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) 相, 并降低了其连续性, 有利于降低合金的热裂倾向性。

当没有或者少量的 Zn 加入时, 合金具有较低的热裂倾向性(HSC)。加入 RE, 上述 2) 中所述机制起主要作用, 从而使得热裂倾向性(HSC)有所增大。

当 Zn 含量较高时, 在晶界处的  $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  相增多, 连续性提高, 共晶转变温度下降, 合金具有较大的热裂倾向性。加入 RE, 则 3) 中所述机制起主要作用, 从而降低 HSC。

另外 RE 加入到 Mg-9Al-Zn 合金中对  $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  相的形态有一定的优化作用。

## 4 结论

1) Zn 的加入增加了  $\beta$  相的量, 提高了  $\beta$  相的连续性, 并降低了合金共晶转变的温度, 从而增加了 Mg-9Al 合金的热裂倾向性。

2) RE 延缓了凝固初期温度的下降, 对凝固结束温度影响很小, 对纯 Mg-9Al 合金热裂倾向性的影响也较小。当 RE 的加入量超过 1.2% 时, 合金的热裂倾向性有所增加。

3) 在 Zn 和 RE 混合加入的情况下, Zn 是影响合金凝固结束温度的主要因素, 当 Zn 的含量超过 0.8% 时, 加入 RE 可以显著降低合金的热裂倾向性。

## REFERENCES

- [1] Lü Y Z, Wang Q D, Ding W J, et al. Fracture behavior of AZ91 magnesium alloy [ J ]. *Materials Letters*, 2000, 44(15): 265 - 268.
- [2] Srivatsan T S, Wei L, Chang CF. Tensile behavior of rapidly solidified magnesium alloys [ J ]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(7): 1832 - 1838.
- [3] Kim K, Han H N, Yeo T, et al. Analysis of surface and internal cracks in continuously cast beam blank [ J ]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1997, 24(3): 249 - 256.
- [4] Avedesian M M, Baker H. *ASM Specialty Handbook — American Society for Metals* [ M ]. Materials Park: OH, 1999. 15 - 16.
- [5] Polmear I J. Recent developments in light alloys [ J ]. *Materials Transaction JIM*, 1996, 37(1): 12 - 31.
- [6] Li Y, Jones H. Effect of rare earth and silicon additions on structure and properties of melt spun Mg-9Al-1Zn alloy [ J ]. *Materials Science and Technology*, 1996, 12(8): 651 - 659.
- [7] Wei L Y, Dunlop G L, Westengen H. Age hardening and precipitation in a cast magnesium-rare-earth alloy [ J ]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(2): 387 - 397.
- [8] Wei L Y, Dunlop G L. Solidification behavior of Mg-Al-rare earth alloys [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 232(1-2): 264 - 268.
- [9] Wang Q D, Lü Y Z, Zeng X Q, et al. Effects of RE on microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy [ J ]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, 10(2): 235 - 240.
- [10] Lü Y Z, Wang Q D, Zeng X Q, et al. Effects of rare earths on the microstructure properties and fracture behavior of Mg-Al alloys [ J ]. *Materials Science and Engineering A*, 2000(278): 66 - 76.
- [11] 曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 等. Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be 熔体表面氧化行为 [ J ]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(5): 667 - 671.  
ZENG X Q, WANG Q D, LU Y Z, et al. Oxidation behavior of beryllium on Mg-9Al-0.5Zn alloy melt [ J ]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(5): 667 - 671.
- [12] 中国机械工程学会. 铸造手册, 第三卷 [ M ]. 北京: 机械工业出版社, 1997. 9 - 11.  
Chinese Mechanical Engineering Academy. *Foundry Manual (Volume 3)* [ M ]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1997. 9 - 11.
- [13] Celotto S, Bastow T J. Study of precipitation in aged binary Mg-Al and ternary Mg-Al-Zn alloys using  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy [ J ]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 41 - 51.
- [14] Zhang Z, Couture A. Investigation of the properties of Mg-Zn-Al alloys [ J ]. *Scripta Materialia*, 1998, 39(1): 45 - 53.
- [15] Wang Y S, Sun B D, Wang Q D, et al. An understanding of the hot tearing mechanism in AZ91 magnesium alloy [ J ]. *Materials Letters*, 2002, 53(1-2): 32 - 36.
- [16] 王业双, 丁文江, 王渠东. 微机系统在合金热裂研究中的应用 [ J ]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S1): 52 - 55.  
WANG Y S, DING W J, WANG Q D. Microcomputer system for hot-tearing testing of alloys [ J ]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(S1): 52 - 55.
- [17] Clyne T W, Davies G J. The influence of composition on solidification cracking susceptibility in binary alloy systems [ J ]. *The British Foundryman*, 1981(74): 65 - 73.

## Hot-tearing susceptibility of Mg-9Al-xZn-yRE alloys

WANG Ye-shuang, WANG Qu-dong, MA Chun-jiang, DING Wei-jiang, ZHU Yan-ping  
(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University,  
Shanghai 200030, China)

**Abstract:** Mg-9Al alloy was adopted as master alloy. Zinc and rare earth (RE) were added to the maximum quantity of 1.2% and 1.6%, respectively. Their effects on the hot tearing susceptibility were investigated using crack-ring molds. Cooling curves and as-cast structure were analyzed. Zn additions descend the end-solidifying temperature of Mg-9Al alloy (about 0.7 °C per 0.1% Zn addition in average). In Mg-9Al alloy, Zn promotes the precipitation of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in grain boundaries and increases the hot-tearing susceptibility coefficient (HSC) distinctly. RE additions have little effect on the HSC and the end-solidifying temperature of Mg-9Al, while they can descend the HSC of Mg-9Al-Zn alloys notably when the content of zinc is excess of 0.8%.

**Key words:** Mg-Al alloys; Zinc; RE; hot cracking; solidification

(编辑 吴家泉)