

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0616 - 06

RE 对 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金组织的影响^①

王迎新, 关绍康, 王建强
(郑州大学 材料工程学院, 郑州 450002)

摘 要: 研究了 RE 对 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 铸造镁合金显微组织的影响。结果表明: Mg-8Zn-4Al-0.3Mn-xRE 铸造镁合金的显微组织主要由 $\alpha(\text{Mg})$ 基体、 $\varphi(\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2)$ 相、 $\tau(\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49})$ 相和 $\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Zn}_2\text{RE}$ 相组成。随 RE 加入量的增加, 合金晶界上三元相的形态由半连续网状改变为颗粒状, 三元相的分布逐渐变得弥散而均匀。晶界上针状或棒状 $\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Zn}_2\text{RE}$ 相的量也随着 RE 加入量的增加而增加。加入 1.5% 的 RE 可显著细化合金的铸态组织, 晶粒大小由 120~130 μm 减小到 40~50 μm 。合金的显微硬度值随着 RE 加入量的增加而增加。

关键词: Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 镁合金; RE; 显微组织

中图分类号: TG 146.22

文献标识码: A

镁合金密度一般小于 2 g/cm^3 , 是目前最轻的金属结构材料, 机械加工能量仅为铝合金的 70%^[1], 减振性能、磁屏蔽性能远优于铝合金, 被人们誉为“21 世纪最具发展潜力和前途的绿色工程材料”。AZ91 合金具有较高的室温强度, 优良的铸造工艺性能以及低成本等优点, 成为目前应用最广的铸造镁合金, 但这种合金的高温力学性能差, 长期使用温度不能超过 120 $^{\circ}\text{C}$ 。国内的研究主要是通过向 AZ91 合金中加入微量元素, 如钙、硅、锶、锡、铋、稀土^[2-7]等来提高其抗高温性能。IMRA(美国)开发出的 ZAC8506^[8, 9]是具有低成本、良好的高温强度和蠕变抗力的新型合金。但是 Mg-Zn 二元系合金的结晶温度间隔较大(特别是不平衡状态下), 其最大不平衡结晶温度间隔达 290 $^{\circ}\text{C}$ 。对如此大结晶温度间隔的合金, 通过变质既可以改变铸造性能, 同时还可以提高其力学性能。稀土元素能净化合金液、改善合金的铸造性能、细化和变质组织、提高力学性能、提高合金的抗氧化和蠕变性能。本文作者在 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金的基础上, 研究了微量的稀土对合金显微组织的影响。

1 实验

4 种合金成分见表 1。配料时考虑了合金元素的实收率, 因此所得合金的实际成分与设计成分基本相符。

1.1 材料制备

以工业纯镁、铝、锌、Al-10%Mn 中间合金和混合稀土(成分见表 2)作为原材料。在井式坩埚炉中用 JDRJ 覆盖保护熔炼。合金于 730 $^{\circ}\text{C}$ 熔化后, 升温至 780 $^{\circ}\text{C}$ 加入混合稀土, 精炼, 在 760 $^{\circ}\text{C}$ 静置 20 min, 浇铸到金属型模具中, 试样尺寸为 $d 25 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。

表 1 合金的化学成分

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

Alloy No.	Zn	Al	Mn	RE	Mg
1 [#]	8.0	4.0	0.3	0	Bal.
2 [#]	8.0	4.0	0.3	0.5	Bal.
3 [#]	8.0	4.0	0.3	1.0	Bal.
4 [#]	8.0	4.0	0.3	1.5	Bal.

表 2 混合稀土的化学成分

Table 2 Chemical composition of mischmetal
(mass fraction, %)

Ce	La	Nd	Pr	Fe	Mg	Mn	Si	Ca	P
50.20	26.67	15.28	5.37	0.65	0.38	0.11	0.01	0.01	0.003

1.2 试验方法

试样腐蚀采用 acetic picral^[10] 腐蚀剂, 显微结构观察采用 Olympus 型光学显微镜和 JSM-5801LV 型扫描电镜(SEM), 微区成分分析采用 Oxford 型能量色散谱仪(EDS)。合金相组成分析在 Philips PW 1700 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行。显微硬度在 HV-

① 收稿日期: 2002-08-07; 修订日期: 2002-11-04

作者简介: 王迎新(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 王迎新, 电话: 0371-3887508; E-mail: wyx119@163.com

1000 型显微硬度仪上测试, 载荷为 1 N, 加载持续时间为 20s, 取 3 个试样的平均值。铸态试棒按 GB6397—86 加工成 d 10 mm 的常温拉伸试棒, 按 GB4338—84 加工成 d 5 mm 的高温 (150 °C) 拉伸试棒, 在 Instron 拉伸机上进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 合金的组织特征

由图 1 可知, 合金的组成相为 $\alpha(\text{Mg})$ 相、 $\varphi(\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2)$ 相、 $\tau(\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49})$ 相, 只是合金中各相的含量发生了变化。从图 2 可以看出(结合 X 射线衍射分析), 无变质合金的组织为: 基体 $\alpha(\text{Mg})$ 固溶体, 白色的三元相 $\varphi(\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2)$ 和 $\tau(\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49})$, 黑灰色的因不平衡凝固而形成的共晶 $\alpha(\text{Mg})$ 相。表 3 所列为图 2 中 A, B, C, D 区域的 EDAX 测定结果。由图 3 可知: 在 Mg-8Zr-4Al-0.3Mn 中加入 1.5% 稀土, 其产生的针状或棒状相并不象在 AZ91D 中加入稀土而产生的针状或棒状 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 相^[7], 而是稀土溶于三元相中形成的

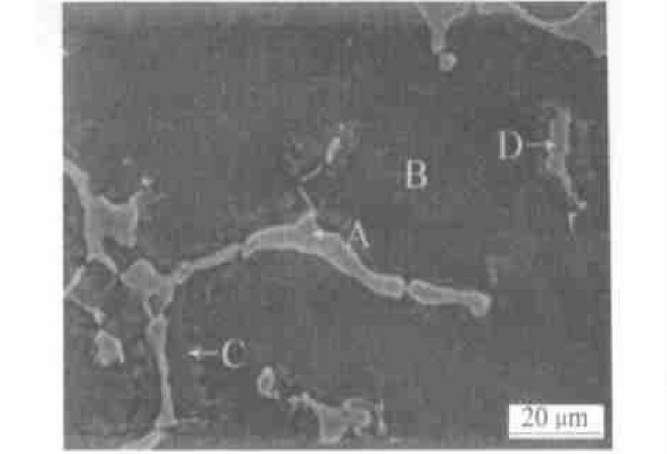


图 2 1# 合金的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM micrograph of alloy 1#

四元相 $\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Zn}_2\text{RE}$ (摩尔分数之比), 如图 3(a) 中 A 所示。而图 3(a) 中 B 所示的为 $\varphi(\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2)$ 相, 其中的稀土含量较少, 并没有使其晶体结构发生根本的变化。图 3(a) 中 C 所示的岛状相为 $\tau(\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49})$ 相。加入 1.5% 稀土的合金共晶 $\alpha(\text{Mg})$ 相由于 SEM 的特点而分辨不清。与图 2 所示的显微组织相比, 加入 1.5% 稀土的镁合金中的 $\varphi(\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2)$ 相增多, $\tau(\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49})$ 相相对较少, 这也可以从图 1(b) 看出, 可能是由于稀土改变了 τ 相的结构而使其转变为 φ 相。

表 3 图 2 中各点的 EDAX 测定结果

Table 3 Chemical composition of positions by EDAX in Fig. 2 (mole fraction, %)

Position	Mg	Al	Zn	Phase
A	46.04	22.28	31.67	$\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$
B	96.80	1.71	1.49	Matrix
C	92.36	4.65	2.99	Eutectic $\alpha(\text{Mg})$
D	52.00	20.39	27.60	$\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2$

2.2 稀土对合金显微组织的影响

图 4 所示为无变质和加入不同量稀土的合金显微组织。无变质合金的晶粒粗大, 晶界上的三元相呈半连续网状分布, 并且在其周围分布着较少的共晶 $\alpha(\text{Mg})$ (箭头所指, 见图 4(a))。稀土的加入量发生变化时, 合金的形态及分布也发生了明显的变化, 但是稀土的加入对共晶 $\alpha(\text{Mg})$ 的影响很小, 从显微组织中看不出共晶 $\alpha(\text{Mg})$ 数量的变化, 如图 4(b~d) 所示。加入 0.5% 稀土后, 合金晶界上的三元相呈断续状分布, 部分三元相已变为颗粒状, 但是没有出现针状或棒状相。加入 1.0% 稀土后, 合金晶界上的三元相基本上转变为颗粒状且分布比较均匀, 并伴有一小部分的针状或棒状相出现。加入

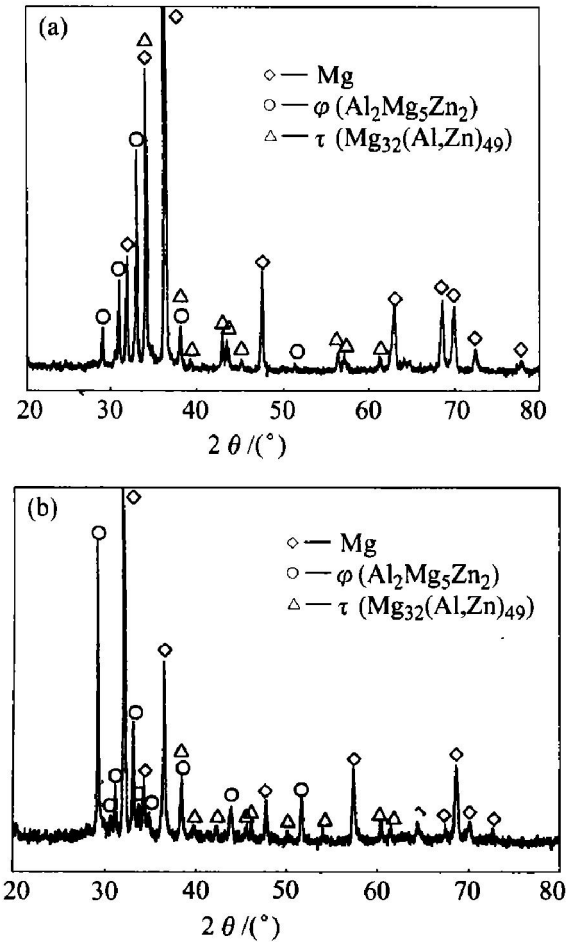
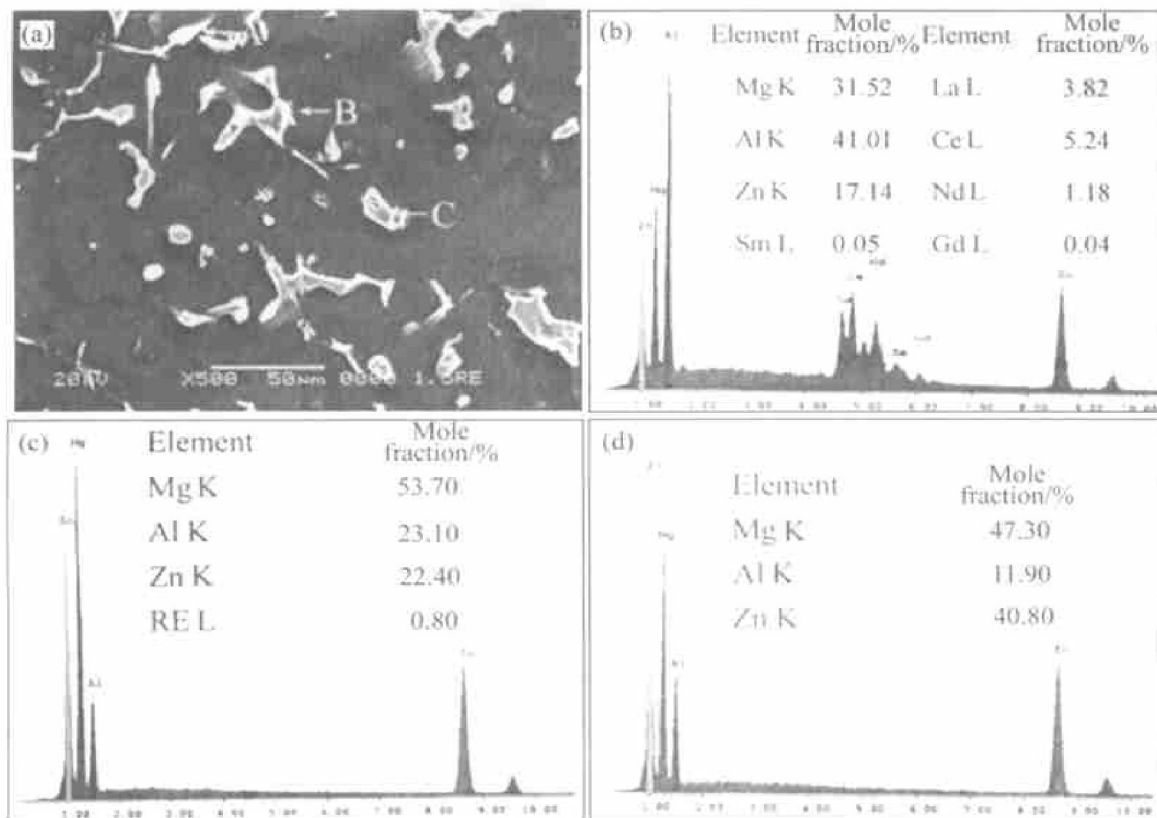


图 1 铸态合金的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of as-cast alloys
(a) —Alloy 1#; (b) —Alloy 4#

图 3 4[#] 合金的 SEM 形貌及其能谱成分分析结果**Fig. 3** SEM micrograph and EDAX results of alloy 4[#]

(a) —SEM micrograph; (b) —EDAX of phase A; (c) —EDAX of phase B; (d) —EDAX of phase C

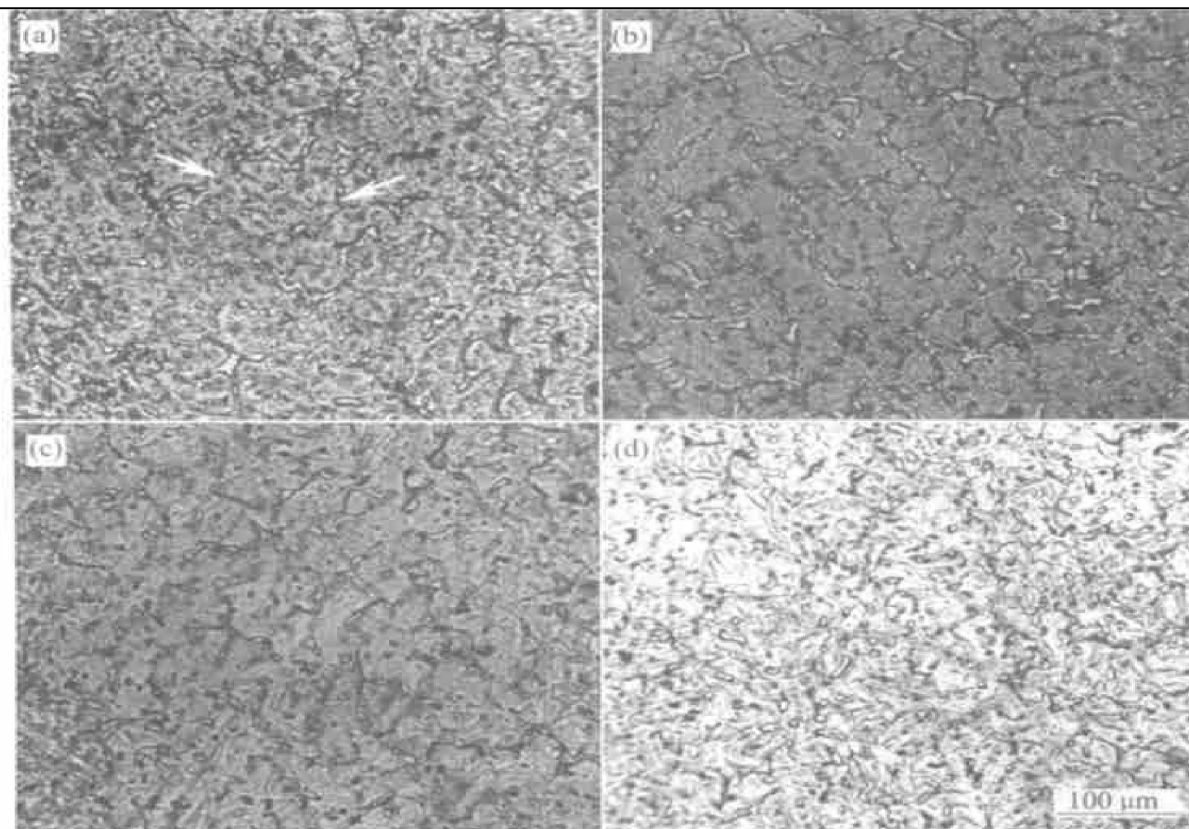


图 4 合金的铸态组织

Fig. 4 Microstructures of as-cast alloys(a) —Alloy 1[#]; (b) —Alloy 2[#]; (c) —Alloy 3[#]; (d) —Alloy 4[#]

1.5% 稀土后, 其颗粒相分布弥散且均匀, 针状或棒状相的数量增多。可以认为稀土的加入对 Mg-8Zr-4Al-0.3Mn 合金起到了明显的变质作用。稀土对 Mg-8Zr-4Al-0.3Mn 合金晶粒尺寸的影响如表 4 所示。从表 4 可以看出, 合金中加入 1.5% 稀土时, 其晶粒尺寸最小。

表 4 不同稀土含量合金的晶粒尺寸范围

Table 4 Grain size range of alloys with different contents of RE

<i>w</i> (RE) / %	Grain size range/ μm
0	120~ 130
0.5	100~ 110
1.0	75~ 85
1.5	40~ 50

图 5 所示为 4# 合金的面扫描结果, 从图中可以看出, 稀土大部分分布在晶界处, 只有很少一部分固溶于基体内部。这也正是稀土起变质作用和细化作用的原因。由于稀土是镁的表面活性元素, 在合金的凝固过程中, 稀土富集于 α(Mg) 晶粒的晶界, 三元相出现后, 由于稀土的富集而阻止了三元相的生长, 从而使半连续网状的三元相改变为断续状、颗粒状。随着稀土加入量的增加, 稀土直接与偏聚在晶界的铝、锌及镁原子化合而形成针状或棒状的 Mg₃Al₄Zn₂RE 化合物相。这些含稀土的化合物相通常具有较高的熔点, 因此在较高的温度形成且富集于 α(Mg) 晶粒的晶界上, 从而阻止晶粒的长大使晶粒细化, 同时稀土使三元相改变为颗粒状而均匀弥散分布于基体上。

2.3 稀土对合金显微硬度的影响

由图 6 可以看出, 不同含量稀土的加入均提高了 Mg-8Zr-4Al-0.3Mn 合金基体的显微硬度, 且显微硬度值随着稀土加入量的增加而增加。当稀土的加入量为 1.5% 时, 显微硬度值提高最大, 为 20.6%。铝、锌原子在镁合金中的固溶度分别为 12.7% 和 6.2%, 因此铝、锌原子对镁合金基体的强化起着重要的作用。表 5 所列为 4 种合金基体的镁、铝、锌原子的成分。从表中可以看出, 后 3 种合金基体的铝、锌原子含量均比无变质的要高。造成基体中铝、锌原子浓度的不同可能是由于晶界分布的活性稀土元素, 它促使铝、锌原子向基体 α(Mg) 中扩散。同时, 还有一小部分的稀土原子固溶于 α(Mg) 基体中, 这也是导致 α(Mg) 基体显微硬度升高的原因。

2.4 稀土对合金力学性能的影响

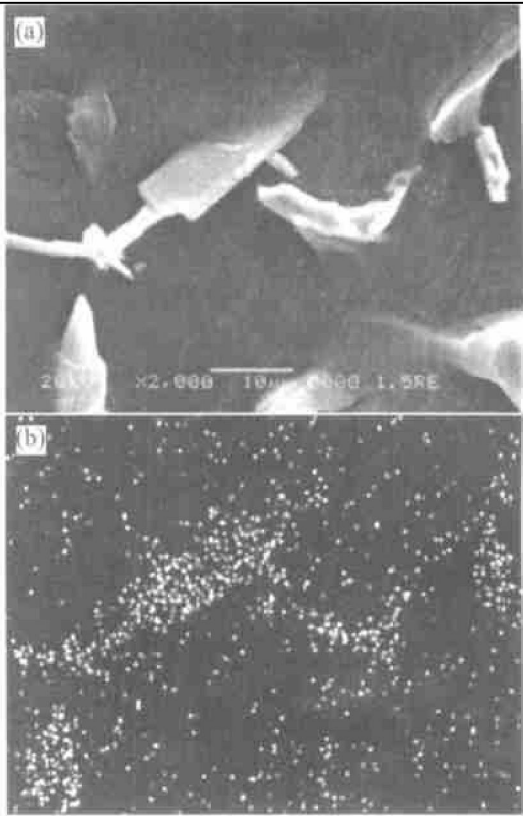


图 5 4# 合金的面扫描像

Fig. 5 Surface scanning of alloy 4#
(a) —ESEM micrograph of alloy 4# ;
(b) —Mapping of RE element

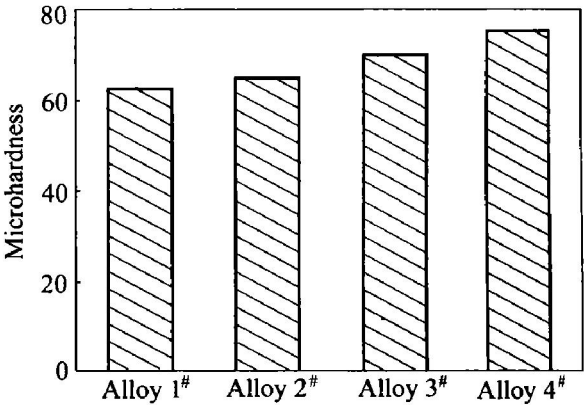


图 6 不同含量 RE 变质后的合金基体的显微硬度值

Fig. 6 Microhardness value of matrix of alloys with different contents of RE

表 5 各合金基体的能谱分析结果

Table 5 EDAX results of matrixes of different alloys(mole fraction, %)

Matrix	Mg	Al	Zn
Alloy 1#	96.80	1.71	1.49
Alloy 2#	96.11	1.82	2.07
Alloy 3#	94.94	2.11	2.95
Alloy 4#	93.79	2.43	3.78

从表6中可以看出, ZA系合金的室温性能与AZ91D合金基体相同, 但其高温力学性能比AZ91D合金的要高。因为AZ91D合金的强化相为 $Mg_{17}Al_{12}$, 它的熔点只有437℃, 从室温加热到200℃时, 其硬度减小50%~60%而失去强化作用, 因此AZ91D合金的高温力学性能较低。ZAC8506合金的显微组织为Mg基体及分布于其上的 $\tau(Mg_{32}(Al, Zn)_{49})$ 相^[11]。 τ 相的熔点为535℃, 并且由于Ca的溶入而使其抗高温性能增加。Mg-8Zr-4Al-0.3Mn-1.5RE镁合金的显微组织由 $\alpha(Mg)$ 相、 $\varphi(Al_2Mg_5Zn_2)$ 相、 $\tau(Mg_{32}(Al, Zn)_{49})$ 相和 $Mg_3Al_4Zn_2RE$ 相组成。 φ 相的熔点为393℃^[11], 但是4[#]合金的高温拉伸性能并没有因为 φ 相的增加而降低, 这可能是由于RE元素溶入到 φ 相中提高其熔点的缘故。

表6 ZAC8506合金^[8]、AZ91D合金和4[#]合金力学性能的对比

Table 6 Comparison of tensile properties of ZAC8506 alloy, AZ91D alloy and alloy 4[#] at ambient temperature and 150℃

Alloy	Room temperature			150℃		
	σ_b /MPa	σ_s /MPa	ε /%	σ_b /MPa	σ_s /MPa	ε /%
ZAC8506	219	146	5.0	159	117	10.5
AZ91D	220	151	3.0	150	104	6.7
Alloy 4 [#]	220	161	5.0	168	124	10.0

3 结论

1) Mg-8Zr-4Al-0.3Mn-*x*RE铸造镁合金的显微组织主要由 $\alpha(Mg)$ 基体、 $\varphi(Al_2Mg_5Zn_2)$ 相、 $\tau(Mg_{32}(Al, Zn)_{49})$ 相和 $Mg_3Al_4Zn_2RE$ 相组成。

2) 稀土的加入显著改变晶界上三元相的形态及分布, 使其由无变质的半连续网状改变为颗粒状, 三元相的分布变得弥散而均匀。晶界上针状或棒状 $Mg_3Al_4Zn_2RE$ 相的量随着稀土加入量的增加而增加。加入1.5%稀土可显著细化Mg-8Zr-4Al-0.3Mn合金的铸态组织, 晶粒大小由120~130 μm 减小到40~50 μm 。

3) 合金的显微硬度值随着稀土加入量的增加而增加。当稀土的加入量为1.5%时, 显微硬度值最大提高达20.6%。

REFERENCES

[1] 张鹏, 曾大本. 异军突起的镁合金压铸[J]. 特种铸造及有色合金, 2000, 6: 55-57.

ZHANG Peng, ZENG Da-ben. Progressing of die cast magnesium alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2000, 6: 55-57.

[2] 袁广银, 孙扬善, 张为民. Bi对铸造镁合金组织和力学性能的影响[J]. 铸造, 1998, 5: 5-7.

YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, ZAHNG Wei-min. Effects of Bi addition on microstructures and mechanical properties of as-cast magnesium alloys[J]. Casting, 1998, 5: 5-7.

[3] 闵学刚, 孙扬善, 袁广银, 等. Bi, Sb, Ca和Si对AZ91合金的组织 and 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S3): 166-171.

MIN Xue-gang, SUN Yang-shan, YUAN Guang-yin et al. Effects of Bi, Sb, Ca and Si on microstructures and properties of AZ91 based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S3): 166-171.

[4] 孙扬善, 翁坤忠, 袁广银, 等. Sn对镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 55-60.

SUN Yang-shan, WENG Kun-zhong, YUAN Guang-yin, et al. Effects of Sn addition on microstructures and mechanical properties of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 55-60.

[5] YUAN Guang-yin, SUN Yang-shan, DING Wei-jiang, et al. Effect of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A308: 38-44.

[6] WANG Qi-dong, CHEN Wei-zhou, ZEN Xiao-qin, et al. Effect of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3035-3040.

[7] Li Yi-zhen, WANG Qi-dong, ZENG Xiao-qin, et al. Effects of rare earth on the microstructure properties and fracture behavior of Mg-Al alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A278: 66-76.

[8] Lou A, Shinoda T. SAE Technical Paper Series[R]. 1999, 980086: 1.

[9] Lou A, Shinoda T. Development of a creep resistant magnesium alloy for die casting applications[A]. Mordike B L, Kainer K U. Magnesium Alloys and Their Applications[C]. Werkstoff Informationsgesellschaft, Wolfsburg, Germany, 1998: 151-156.

[10] Avedisian M M, Baker H. Magnesium and Magnesium Alloys, ASM Specialty Handbook[M]. Materials Park, OH: ASM International, 1999.

[11] Zhang Z, Tremblay R, Dube D, et al. Solidification microstructure of ZA102, ZA104 and ZA106 magnesium alloys and its effect on creep deformation[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2000, 39(4): 503-512.

Effects of RE on microstructures of Mg-8Zr-4Al-0.3Mn magnesium alloys

WANG Ying-xin, GUAN Shao-kang, WANG Jian-qiang

(School of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The effects of RE on microstructure of Mg-8Zr-4Al-0.3Mn casting magnesium alloys were studied. The results show that casting microstructures of Mg-8Zr-4Al-0.3Mn magnesium alloys mainly contain $\alpha(\text{Mg})$ matrix, eutectic $\alpha(\text{Mg})$, $\varphi(\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2)$ phase and $\tau(\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49})$ phase. The morphology of ternary phases on the grain boundaries changes from quasi-continuous net to particle and the distribution of ternary phases gradually changes to be dispersive and homogeneous and the quantities of needle-shaped or rod-shaped $\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Zn}_2\text{RE}$ phase on the grain boundaries increase with the increases of RE addition. As-cast microstructures of Mg-8Zr-4Al-0.3Mn magnesium alloys can be refined by addition of 1.5% RE obviously. The size of grains decreases from 120~130 μm to 40~50 μm . The microhardness values of Mg-8Zr-4Al-0.3Mn magnesium alloys increase with the increases of RE addition.

Key words: Mg-8Zr-4Al-0.3Mn magnesium alloys; RE; microstructure

(编辑 黄劲松)