

铒对 AZ91 镁合金铸态组织与力学性能的影响*

肖代红*, 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要:采用 X 射线衍射、金相观察、扫描电镜及拉伸性能测试,研究了 Er 的添加对 AZ91 镁合金的显微组织与力学性能影响。结果显示,基体合金中添加 0.98%~1.92%Er 后,显微组织主要由 α -Mg 基体相、 $Mg_{17}Al_{12}$ 相及 Al_3Er 组成。添加 Er 能有效细化铸态合金的晶粒,使其平均晶粒尺寸从 57 μm 降低到 21 μm ;同时铒的添加改善了基体合金中 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形态与分布,使 AZ91 镁合金的室温抗拉强度从 162 MPa 提高到 211 MPa。

关键词:AZ91 镁合金; 铒; 显微组织; 力学性能; 稀土

中图分类号: TG146.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2008)01-0078-04

AZ91 镁合金 ($Mg-8.5Al-0.5Zn$) 具有比重低、比刚度和比强度高、抗震抗电磁干扰以及制备工艺简单等优点,被广泛用于航空航天、汽车工业、以及微电子等领域^[1, 2],该合金主要应用于服役温度不超过 120 ℃的工作环境^[3]。为进一步提高其强度与耐热性能,人们通过合金化、形变热处理或采用粉末冶金的方法对其进行改善,其中应用较广的方法是采用合金化的途径,使合金的晶粒细化,同时改善合金中的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形态与分布,或形成新的第二相。稀土作为镁合金中一种有效的合金化元素,人们对其进行了广泛的研究。例如,在 AZ91 合金中添加 0.6% Ce(质量分数,下同),可改变合金的组织,细化 $Mg_{17}Al_{12}$ 相并减少其含量^[4]。Er 是一种密排六方结构的金属元素,在纯镁中的最大固溶度为 33.8%^[5]。王忠军等^[6]研究了微量 Er 对 $Mg-5.5Zn-0.5Zr$ 合金的影响,表明 Er 的添加能细化合金晶粒。而 Er 对 AZ91 镁合金的影响很少见报道,本文通过 X 射线衍射、显微组织观察及力学性能测试,探讨了 Er 的添加对 AZ91 镁合金的铸态组织与力学性能影响,为新型稀土耐热镁合金的研究与开发提供可行性参考。

1 实验

以 AZ91 镁合金 ($Mg-8.5Al-0.5Zn$) 为基础,采

用 $Al-10Mn$ 合金、 $Mg-5Er$ 合金、纯镁 (99.95%)、纯铝 (99.95%) 及纯锌 (99.7%) 等为原料,制备不同含量 Er 的合金(合金的化学成分如表 1)。合金在电阻炉中进行熔炼。先在 650~700 ℃把纯镁熔化,然后依次加入 Al, Zn, $Al-10Mn$ 合金及 $Mg-5Er$ 合金,并升温到 730~750 ℃。为防止合金在熔炼过程中的燃烧,采用自制的覆盖剂进行熔体保护处理(组成及质量分数为: $MgCl_2$ 50%~60%, CaF_2 15%~20%, $CaCl_2$ 8%~12%, $BaCl_2$ 5%~10%, KCl 3%~5%, $NaCl$ 2%~5%)。合金熔化后,扒渣并静置,降温到 700~720 ℃,然后采用铁模浇铸成直径为 20 mm 的圆棒,浇铸时采用 Ar_2 保护。

拉伸测试在 AG-100KNA 试验机上进行,铸态试样按照 GB6397-86《金属拉伸试验试样》的规定加工成 $\Phi 5 mm \times 25 mm$ 棒样,拉伸应变速率为

表 1 合金的化学成分(%, 质量分数)

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

Alloys	Al	Zn	Mn	Er	Mg
Alloy 1	8.59	0.45	0.15	0	Balance
Alloy 2	8.56	0.48	0.12	0.98	Balance
Alloy 3	8.48	0.51	0.14	1.92	Balance

* 收稿日期: 2007-07-13; 修订日期: 2007-09-21

基金项目: 中国博士后科学基金 (20070410986); 中南大学自然科学基金 (76112120)资助项目

作者简介: 肖代红 (1971-), 男, 湖南涟源人, 博士后, 副教授

* 通讯联系人 (E-mail: xdh0615@163.com)

0.5 mm·min⁻¹, 试样均为3个。采用RIGAKU-3014X型X射线衍射仪进行铸态组织的相组成分析, 在10°~90°范围内连续扫描。采用Polyvar-MET金相显微镜及JSM-6360型扫描电镜对合金的铸态组织及拉伸断口的形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 X射线衍射

图1为铸态合金的X射线衍射(XRD)结果和分析。在合金1中(图1(a)),除基体 α -Mg的衍射峰外,还出现 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的衍射峰,其中 α -Mg与 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的衍射三强线十分完整明显。由于Zn在Mg中的最大固溶度达51.3%^[5],因此合金中微量的Zn主要固溶在镁基体中,而不形成化合物,使得其在X射线衍射图中并不显示。合金2的组成相除了主要的物相 α -Mg相与 $Mg_{17}Al_{12}$ 相外(图1(b)),还出现了稀土化合物 Al_3Er 相的衍射峰,表明在基体合金中添加0.98%Er,可形成稀土化合

物 Al_3Er 相。进一步增加Er含量的合金3的组成相与合金2相类似。综合上述分析,含0.98%~1.92%Er的AZ91镁合金铸态组成物相主要为 α -Mg相、 $Mg_{17}Al_{12}$ 相及 Al_3Er 相。

2.2 铸态组织金相观察

加入不同含量Er的AZ91镁合金铸态组织如图2所示。不含Er的合金1中,组织为白色的 α -Mg固溶体和以离异共晶方式析出的 γ 相($Mg_{17}Al_{12}$ 相),同时包含因不平衡凝固而形成的黑色的 α -Mg固溶体和 γ 相的共晶组织。 $Mg_{17}Al_{12}$ 相主要沿晶界以不规则的形状连续析出,尺寸粗大,也有少量在晶内以规则的小块析出。同时, $Mg_{17}Al_{12}$ 相分布不均匀,在局部发生偏聚。加入0.98%Er的合金2中,组织发生了明显变化,晶界上不均匀分布的粗大 $Mg_{17}Al_{12}$ 相变为均匀分布的细小颗粒状,晶内的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相颗粒明显增多。进一步增加Er含量到1.92%时,合金3的组织细化更为明显,基体中 $Mg_{17}Al_{12}$ 相颗粒增加,晶界和基体中的第二相的分

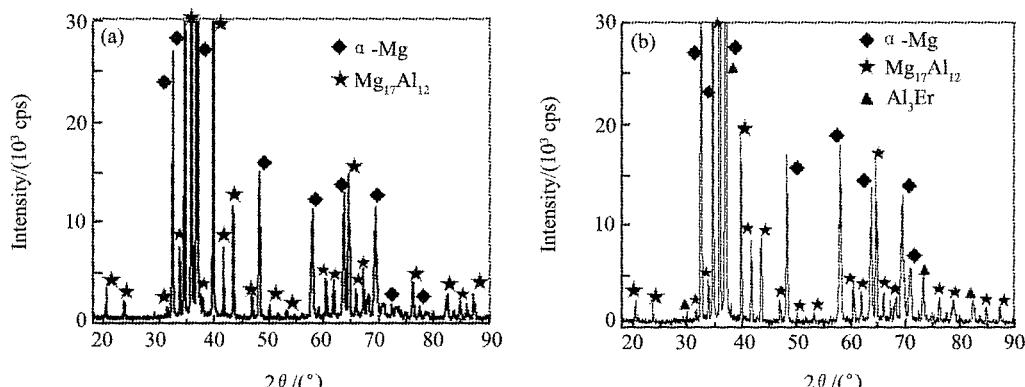


图1 铸态合金的X射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of alloys 1 (a) and 2 (b)

(a) Alloy 1; (b) Alloy 2

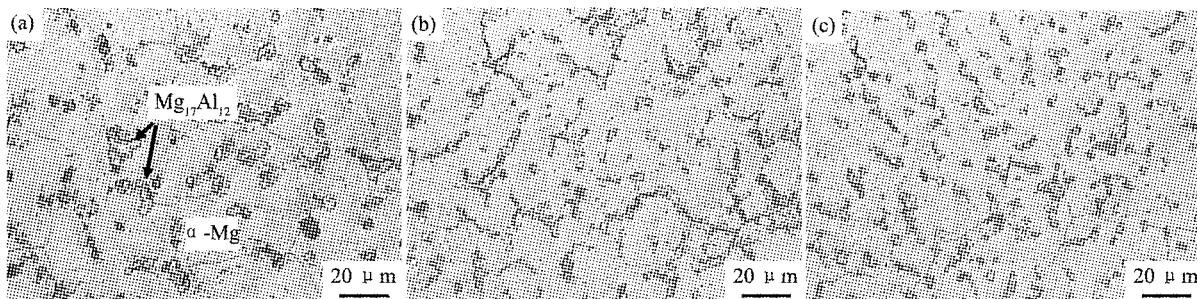


图2 铸态合金的金相显微组织

Fig.2 Optical microstructure of the as-cast alloys 1 (a), 2 (b) and 3 (c)

(a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3

布趋于一致。由此可见，在基体合金中添加微量的Er，能有效地细化晶界粗大的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相，明显增加基体中 $Mg_{17}Al_{12}$ 相颗粒，使得晶界和基体中的第二相 $Mg_{17}Al_{12}$ 变为均匀分布的细小颗粒状。

通过定量金相分析可得出合金的平均晶粒尺寸和 $Mg_{17}Al_{12}$ 相平均直径的变化。添加0.98%Er的合金2的晶粒尺寸从57 μm 减小到25 μm ，降低了55%； $Mg_{17}Al_{12}$ 颗粒尺寸的下降更为明显，由于沿晶界分布的粗大 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的颗粒化， $Mg_{17}Al_{12}$ 颗粒的平均直径大大降低，从5.2 μm 降低到2.4 μm ，相当一部分 $Mg_{17}Al_{12}$ 颗粒的尺寸为1 μm 左右。进一步增加Er含量到1.92%时，合金3的晶粒尺寸为21 μm ，而 $Mg_{17}Al_{12}$ 相颗粒平均直径降低到2.1 μm ，相对合金2，它们的变化并不明显。

同时分析也显示，在合金2与3中的晶界上有含Er的Al-Er化合物相，表明基体合金中加入Er后，主要形成Al-Er相，而不形成Mg-Er相，这可从元素间电负性差值来判断，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，Er与Al的电负性差值(0.4)要大于Er与Mg的电负性差值(0.1)^[7]，因此在凝固过程中优先形成 Al_3Er 相。另外，在合金凝固过程中， $Mg_{17}Al_{12}$ 相和 Al_3Er 相的形成温度分别为437和655℃^[5]， Al_3Er 相优先于 $Mg_{17}Al_{12}$ 相并在凝固早期开始形成，作为非自发结晶的核心起形核作用。优先形成的 Al_3Er 相在 α -Mg的晶界上富集，一方面消耗了合金中部分Al原子，另一方面，稀土Er元素是表面活性元素，在 $Mg_{17}Al_{12}$ 相生长过程中可以吸附在生长尖端，抑制 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的长大，从而减少晶界中 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的数量，增大其弥散程度，减小其尺寸^[8]。加入稀土Er后，稀土相受凝固时扩散动力学条件限制而聚集

在固液界面前沿，增大了合金的成分过冷而使分枝过程加剧，二次枝晶增多，最终使枝晶间距减小，晶粒细化。

2.3 合金的拉伸性能与断口观察

对不同试样在室温下进行拉伸性能测试，结果如表2所示。合金1的抗拉强度为162 MPa；而合金2与3的抗拉强度分别为193和211 MPa，比合金1提高了31和49 MPa。屈服强度测试显示，添加Er后，合金的屈服强度从92 MPa提高到112 MPa与135 MPa，分别提高了21.7%与46.7%。伸长率测试显示，Er的添加降低了基体合金的伸长率，其伸长率从4.0%降低到2.2%。上述表明，Er的添加能提高基体合金的抗拉强度，但降低了其伸长率。

对拉伸试样的断口进行扫描电镜观察显示(图3)，合金1的宏观断口较为粗糙(图3(a))，而微观断口上有沿晶断裂的特征，断口中除了存在一些高低不同的解理台阶，还存在韧窝状准解理断裂部位，准解理韧窝中具有小的解理台阶，解理台阶之间通过大小不同的撕裂棱相连。对于合金2与3，加入Er后(图3(b)与3(c))，合金的断口总体上与合金1类似，仍表现为解理与准解理断裂，但相对合金1，合金2与3中断口的撕裂棱越来越小，说明稀土具有细化晶粒的作用，这进一步证实了金相观察的结果。

表2 3种铸态合金的力学性能

Table 2 Tensile properties of the present alloys at room temperature

Sample	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
Alloy 1	162	92	4.0
Alloy 2	193	112	3.2
Alloy 3	211	135	2.2

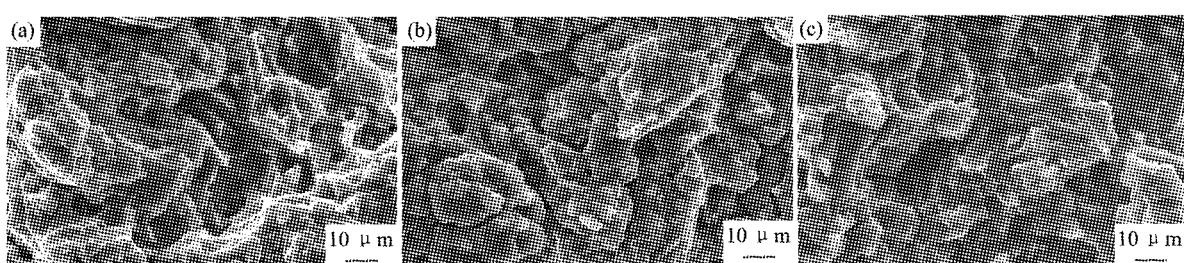


图3 合金的拉伸断口形貌

Fig.3 SEM images of fracture of the present alloys

(a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3

由上述分析可知, Er 的添加能提高 AZ91 镁合金的力学性能。根据 Hall-Petch 公式, 镁合金的强度与晶粒尺寸可用如下关系表示^[9]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

σ_y 为材料屈服强度, σ_0 为常数, k 为表征晶界对材料屈服强度影响程度的系数, d 为晶粒平均尺寸。

上式显示, 晶粒尺寸的降低有助于提高合金的屈服强度。由图 2 与表 2 可知, AZ91 镁合金中加 Er 后, 合金的铸态组织得到明显细化, 屈服强度得到提高; 同时, 由于 Er 的添加, 合金中 Mg₁₇Al₁₂ 相变得更为弥散, 弥散分布的 Mg₁₇Al₁₂ 相可降低其对基体的割裂作用; 另外, 形成的稀土 Al₃Er 相也能起到弥散强化的作用。这三方面的综合作用, 最终使含 Er 的 AZ91 镁合金的强度得到显著提高。另一方面, 在合金的凝固过程中所形成的 Al₃Er 相部分富集在固/液界面前沿, 阻碍晶粒的长大, 但在凝固后存在于晶界上, 破坏了晶粒与晶粒之间的连接, 使得合金在拉伸时易在晶界处诱发裂纹而影响合金的塑性, 降低了含 Er 的 AZ91 镁合金的伸长率。

3 结 论

添加 0.98% ~ 1.92% Er, 能显著细化 AZ91 镁合金的铸态组织, 其平均晶粒尺寸从 57 μm 降低到 21 μm, 同时合金中形成新的含 Er 的稀土铝化物相; Er 的添加能细化基体合金中粗大的 Mg₁₇Al₁₂

相, 明显增加基体中 Mg₁₇Al₁₂ 相颗粒, 使得晶界和基体中的 Mg₁₇Al₁₂ 相变为均匀分布的细小颗粒状。由于细晶强化及弥散强化的共同作用, 在 AZ91 镁合金中添加 0.98% ~ 1.92% Er, 合金的室温拉伸性能得到明显提高。

参 考 文 献:

- [1] Fridrich H, Schuman S. Research for a "new age of magnesium" in the automotive industry [J]. J. Mater. Process Tech., 2001, 117: 276.
- [2] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D. The role of the magnesium industry in protecting the environment [J]. J. Mater. Process Tech., 2001, 117: 381.
- [3] 袁广银, 孙扬善. Bi 对铸造镁合金组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 1998, 5: 5.
- [4] 张韧, 袁森, 蒋百灵, 王武孝. Ce 对共晶 Mg-Al 合金组织的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(5): 310.
- [5] Okamoto H. Phase Diagrams of Dilute Binary Alloys [M]. OH: Materials Park, ASM International, 2002. 157.
- [6] 王忠军, 张彩培, 崔建忠, 乐启炽, 邵晓宏, 孙跃. 钕和钕对铸态 ZK60 镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2006, 24(6): 710.
- [7] 肖纪美. 合金能量学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 256.
- [8] Nussbaum G, Sainfor P. Strengthening mechanism in the rapidly solidified AZ91 magnesium alloy [J]. Scripta Metall, 1989, 23: 1079.
- [9] Mima G, Tanaka Y. Grain size dependence of yield stress and flow stress in the age-hardened magnesium-zinc alloy [J]. Trans. Jap. Inst. Metals, 1971, 12: 317.

Effect of Erbium Addition on Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast AZ91 Magnesium Alloy

Xiao Daihong*, Huang Baiyun (State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Effect of erbium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast AZ91 magnesium alloy was investigated using X-ray diffraction, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy and Tensile Testing. It was shown that the based alloys containing 0.98% and 1.92% (mass fraction) Er were mainly composed of α-Mg matrix, Mg₁₇Al₁₂ phase and Al₃Er phase.

Key words: AZ91 magnesium alloys; erbium; microstructure; mechanical properties; rare earths

The erbium addition refined the grains of the as-cast alloys, and the average grain size decreased from 57 μm to 21 μm. Moreover, the erbium addition improved the morphology and distribution of Mg₁₇Al₁₂ phase. Such improved microstructure was accompanied by the improvement of tensile strength from 162 MPa to 211 MPa with erbium addition at room temperature.