

Ce元素对铸态Mg-Al-Ca合金显微组织和性能的影响

张思芹 杨礼林 李瑞红 赵莉萍

(内蒙古科技大学材料科学与工程学院, 包头 014000)

摘要 通过金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X射线衍射分析(XRD)、电子探针(EPMA)、维氏显微硬度测试和拉伸试验等手段,研究了气体保护法熔炼制备的Mg-3Al-1.8Ca-xCe($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ 和 0.8)铸态合金的显微组织和力学性能。结果表明,铸态Mg-3Al-1.8Ca合金的显微组织由 α -Mg基体和 Al_2Ca 组成,添加稀土Ce后,合金组织出现细化,并在晶界处形成新的高熔点 $Al_{11}Ce_3$ 相。随着Ce含量增加,合金的硬度和室温力学性能先升高后降低,Ce添加量为0.6%的铸态Mg-3Al-1.8Ca合金的力学性能理想。

关键词 Mg-Al-Ca合金; Ce元素; 显微组织; 力学性能

中图分类号 TG146.22

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240305

Effects of Ce on Microstructure and Mechanical Properties of As-cast Mg-Al-Ca Alloys

ZHANG Siqin, YANG Lilin, LI Ruihong, ZHAO Liping

(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014000)

Abstract: The microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-3Al-1.8Ca-xCe ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8) alloys prepared by gas shielding were investigated by metallurgical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD), electron probe (EPMA), Vickers microhardness test and tensile test. The results indicate that the microstructure of as-cast Mg-3Al-1.8Ca alloy is composed of α -Mg matrix and Al_2Ca , which is refined after the addition of rare earth Ce, and a new $Al_{11}Ce_3$ phase with high melting point is generated at grain boundary. With the increase of Ce content, the hardness and tensile properties of the alloy at room temperature are first increased and then decreased, and as-cast Mg-3Al-1.8Ca alloy with 0.6% Ce addition exhibits desirable mechanical properties.

Key Words: Mg-Al-Ca Alloy, Ce Element, Microstructure, Mechanical Properties

随着经济发展,能源成本和设备性能要求的不断提高,引发了对新型结构材料的更多需求。镁合金作为轻质金属结构材料,具有密度小、比强度及比刚度高、阻尼性好、导电性好、易于回收利用等特点,在航空航天领域、汽车领域、医用材料领域及3C领域等得到广泛重视^[1-2]。但相较于铝合金而言,镁合金耐热性能差,强度、蠕变性能随温度升高而急剧下降的缺点限制了其在各个领域的大规模应用^[3-4]。传统上,可以向镁合金中加入大量重稀土元素,形成高熔点稀土相来实现镁合金强度的显著改善,其中研究最多的属Mg-Gd和Mg-Y系镁合金^[5]。但大量重稀土元素的添加势必会提高其成本;另一方面,大量重稀土元素的加入会显著提高镁合金的密度,从而弱化了其轻量化的

优势^[6-7]。

因此近年来不少研究者以传统Mg-Al系合金为基础,寻求一些合适的合金元素来替代大量重稀土元素,以开发低成本高性能镁合金。崔鹏星^[8]研究了不同质量比的轻稀土元素 $[w(La)/w(Nd)]$ 对AZ91-2RE合金显微组织和性能的影响,发现在AZ91合金中添加La和Nd后,形成了热稳定性高的Al-RE相,抑制了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的析出。在 $[w(La)/w(Nd)]$ 为3:2时,合金的平均晶粒尺寸最小,合金的硬度(HV)和抗拉强度最佳,分别为81.4和184 MPa。杨清宇等^[9]研究了Ce变质处理对Mg-5Al-4Ca-0.8Mn合金组织与力学性能的影响,发现稀土Ce对Mg-5Al-4Ca-0.8Mn合金有较好的变质效果。当Ce含量为0.8%时,合金组织细化

收稿日期:2024-07-28;修订日期:2024-08-25

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2023MS05038)

第一作者简介:张思芹,女,2002年出生,硕士研究生,E-mail: zhangsiqin2022@163.com

引用格式:张思芹,杨礼林,李瑞红,等. Ce元素对铸态Mg-Al-Ca合金显微组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(9): 1436-1440.

ZHANG S Q, YANG L L, LI R H, et al. Effects of Ce on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Al-Ca alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(9): 1436-1440.

效果最好。随着Ce含量增加,合金的硬度、抗拉强度和伸长率均呈现先升高后降低的趋势,当Ce含量为0.8%时,合金的硬度、抗拉强度和伸长率均达到最大值,综合力学性能最好。

此外,大量研究表明,稀土和Ca的复合添加对改善镁合金的性能,提高镁合金的强度有显著效果^[10-13],且Ca比RE更易获得、价格更低廉,这有助于镁合金获得良好性能的同时保持较低的成本。因此,本研究以Mg-Al-Ca合金为对象,通过加入微量稀土Ce研究不同含量Ce对镁合金组织与力学性能的影响,为新型镁合金的进一步开发和应用提供参考。

1 试验材料与方法

本试验采用纯Mg(99.96%,质量分数,下同)、纯Al(99.96%)、Mg-20Ca中间合金制备Mg-3Al-1.8Ca基体镁合金,通过添加纯Ce(99.9%),制备Ce含量分别为0、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%的稀土镁合金。熔炼温度设定为720℃,保护气氛为N₂和SF₆的混合气体(体积比为99:1),向熔融的镁液中依次加入纯Al、Mg-20Ca中间合金和纯Ce,连续搅拌1h,然后静置,待金属液冷却至700℃时浇注在金属型中得到 $\phi 40$ mm×100 mm的铸锭。

采用线切割设备从不同试样的同一位置取样,试样尺寸为10 mm×10 mm×12 mm,金相试样经打磨、抛光、腐蚀后,采用蔡司AXIOVERT 25光学显微镜(OM)和TESCAN-MIRA3超高分辨热场发射扫描电镜(SEM)观察微观组织;成分分析通过牛津X-Max型能谱仪(EDS)和SmartLab型X射线衍射仪(XRD)完成,扫描速度为5(°)/min,扫描范围为20°~90°,并采用JXA-i HP200F型场发射电子探针对合金中第二相的

元素分布进行精确分析;采用Q10A+全自动维氏硬度计进行硬度测试;采用CSS-44100电子万能试验机进行室温拉伸试验,拉伸速率为0.5 mm/min,拉伸试样尺寸示意图见图1。

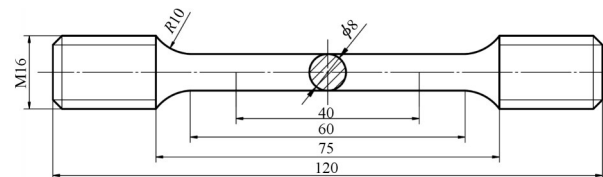


图1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Dimension of tensile specimen

2 试验结果与分析

2.1 显微组织分析

图2为铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ 和0.8)合金的光学显微组织。可以看出,铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce合金组织由灰白色 α -Mg基体和晶界周围黑色的析出相组成。未添加稀土Ce时, α -Mg晶粒呈现粗大的树枝晶状,测得二次枝晶间距为27.5 μ m,晶界上分布着连续或半连续网状的共晶组织。添加0.2%的Ce后,由于稀土添加量较少,合金组织未出现明显细化,二次枝晶间距为26.1 μ m。当Ce的添加量为0.4%时,合金组织局部出现明显细化,二次枝晶间距减少至23.7 μ m,但此时晶粒尺寸大小不均,仍存在较大尺寸的树枝晶。当稀土Ce的添加量为0.6%时,合金组织中树枝晶尺寸减小,测得二次枝晶间距为19.3 μ m,与未添加Ce的合金相比减小了28%,晶粒得到细化,晶粒尺寸较为均匀。当合金中Ce的添加量到达0.8%时,合金二次枝晶间距增至25.8 μ m,晶界上析出相的数量明显增多,并在晶界上出现了团聚现象。

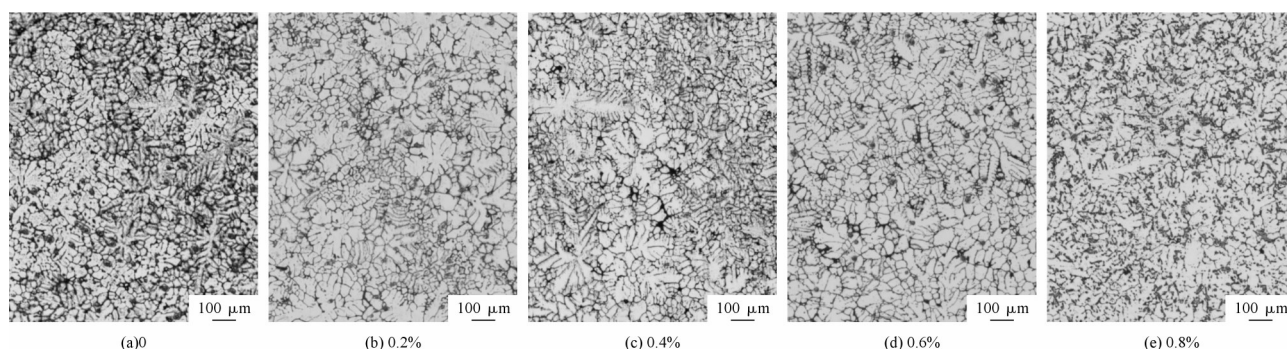


图2 不同Ce含量下铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce合金的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructure of as-cast Mg-3Al-1.8Ca- x Ce alloy with different Ce contents

2.2 物相分析

铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce合金的XRD图谱见图3。由图3推测,Mg-3Al-1.8Ca合金主要由 α -Mg和Al₂Ca

相组成,这也与图4的Mg-Al-Ca三元相图分析结果一致。添加稀土Ce后,合金中除 α -Mg和Al₂Ca相外,还出现了Al₁₁Ce₃相,可见稀土元素以化合物的形式存在

于合金中。向 Mg-Al 合金基体中加入稀土 Ce 后生成 Al-Ce 相,而不是 Mg-Ce 相,这主要是因为不同元素金属间化合物的形成顺序是由元素之间的电负性差值决定的。合金中元素的电负性差值大小决定了元素间结合的难易程度。Mg、Al、Ca 和 Ce 的电负性分别是 1.293、1.613、1.00 和 1.12,Ce 的电负性与合金中 Mg、Al 和 Ca 相比,Al 与 Ce 的电负性差值更大,所以在合金凝固过程中,Al 优先和 Ce 反应生成了 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 。由于该镁合金的合金化程度较低,Al、Ca 的质量分数分别为 3.0%、1.8%,Ce 最大质量分数仅为 0.8%,所以 XRD 并不能准确检测出相关物相,需要辅以其他检测方法。

图 5 和图 6 分别为铸态 Mg-3Al-1.8Ca- x Ce 合金的

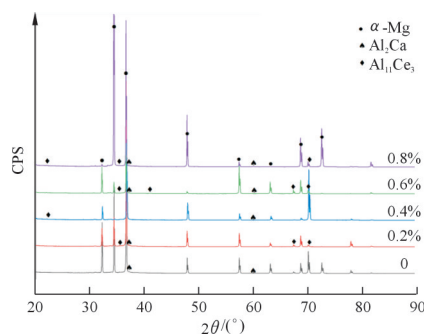


图 3 不同 Ce 含量下铸态 Mg-3Al-1.8Ca- x Ce 合金的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of as-cast Mg-3Al-1.8Ca- x Ce alloy with different Ce contents

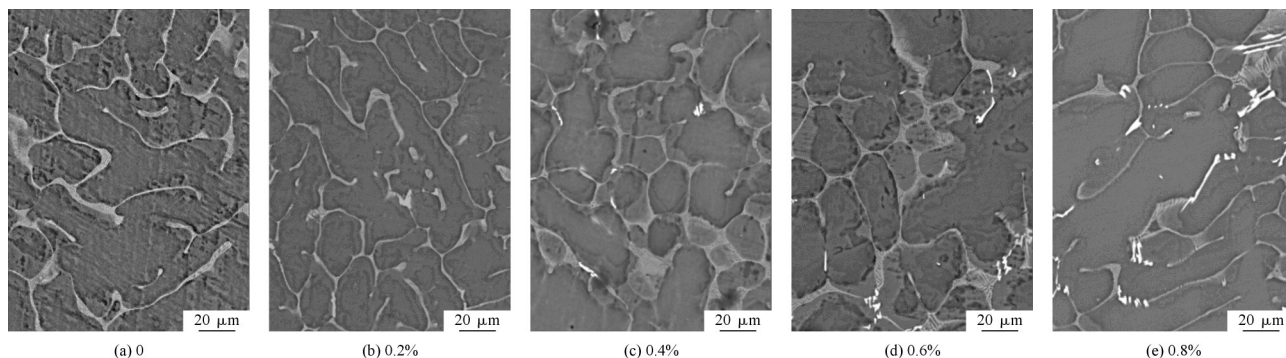


图 5 不同 Ce 含量下铸态 Mg-3Al-1.8Ca- x Ce 合金的 SEM 组织
Fig.5 SEM images of as-cast Mg-3Al-1.8Ca- x Ce alloy with different Ce contents

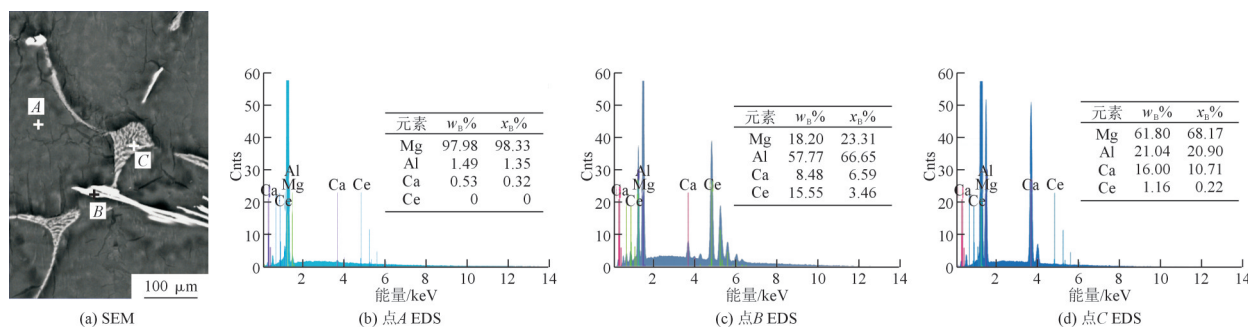


图 6 铸态 Mg-3Al-1.8Ca-0.6Ce 合金 EDS 能谱分析结果
Fig.6 EDS results of as-cast Mg-3Al-1.8Ca-0.6Ce alloy

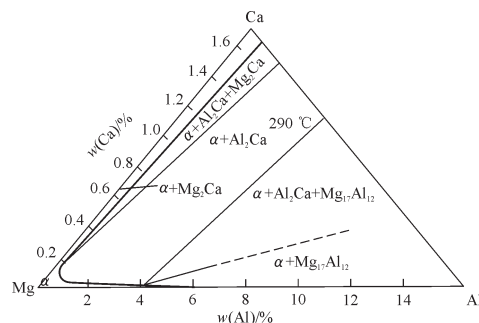


图 4 Mg-Al-Ca 三元相图^[14]
Fig.4 Mg-Al-Ca ternary phase diagram^[14]

SEM 组织和添加 0.6% 的 Ce 时合金的 EDS 能谱分析图。由图 5 可以看出,当 Ce 含量为 0.4% 时,晶界周围明显析出亮白色针状第二相,随着稀土含量增加,亮白色针状相开始增多,当合金中稀土 Ce 含量达到 0.8% 时,亮白色针状相长度变大并发生聚集。对 Mg-3Al-1.8Ca-0.6Ce 合金进行 EDS 能谱分析,分别对基体(点 A)、亮白色针状相(点 B)和网状第二相(点 C)进行点扫描,见图 6。可知基体为 α -Mg 相,亮白色针状相为稀土相,结合图 3 的 XRD 分析结果及相关研究^[15-16]推测,该稀土相为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 。点 C 的网状第二相的相组成为 $x(\text{Mg})=68.17\%$ 、 $x(\text{Al})=20.90\%$ 、 $x(\text{Ca})=10.71\%$ 、 $x(\text{Ce})=0.22\%$,其中 $x(\text{Al}):x(\text{Ca})\approx 2:1$,结合图 3 的 XRD 分析结果推测该处为 Al_2Ca 相。

为了进一步确定合金中的元素分布情况,对合金进行了精度更高的电子探针(EPMA)表征。图7为铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce ($x=0, 0.2$ 和 0.8)合金的EPMA检测结果。从图7a中可以看出,第二相周围是 α -Mg基体;第二相呈连续网状结构,检测结果显示第二相区域有Al元素以及Ca元素的分布,且Al、Ca元素的分布位置较为一致,可以判断出该第二相含有AlCa化合物。因该合金成分未添加稀土Ce元素,故未检测出Ce元素的分布。结合XRD和EDS检测结果,可以判断出铸态Mg-3Al-1.8Ca合金中含有

Al_2Ca 相。从图7b中可以看出,随着稀土元素添加,合金中开始出现亮白色第二相,这些亮白色第二相在晶界位置析出,并由Al和Ce组成。由图7c可以看出,由于此时稀土Ce元素的添加量较多,合金中亮白色第二相数量增多、尺寸增大,基本呈现针状,整体上看较为分散地分布在合金中,此时合金中的第二相由于针状相的影响转变为半连续结构,这也与SEM分析结果相一致。结合XRD和EDS检测结果,可以判断出铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce合金中的亮白色针状相为稀土相 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 。

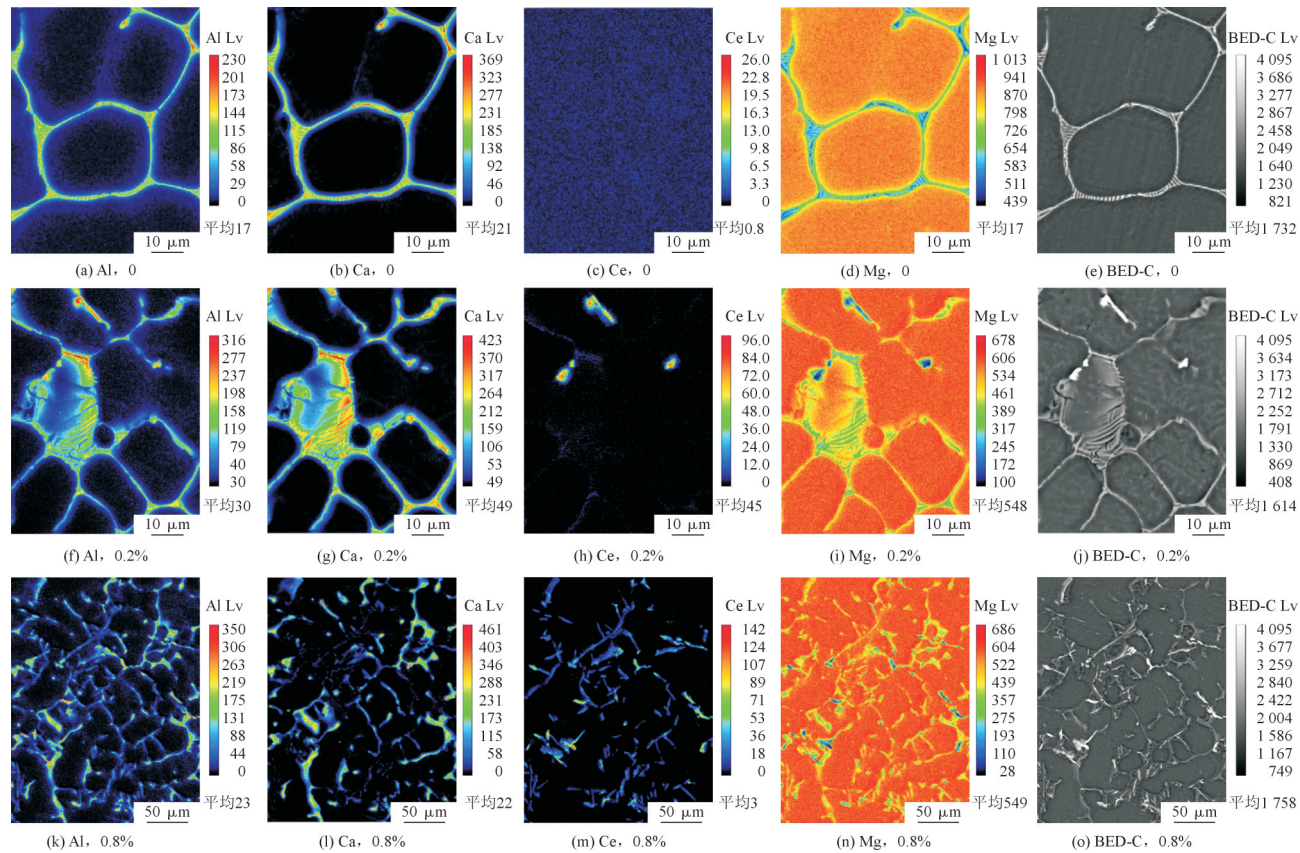


图7 铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce合金的EPMA检测结果

Fig.7 EPMA detection results of as-cast Mg-3Al-1.8Ca- x Ce alloy

2.3 力学性能分析

不同Ce添加量下铸态Mg-3Al-1.8Ca镁合金维氏硬度见图8。可以看出,添加一定量的Ce可以使铸态Mg-3Al-1.8Ca的硬度提高,合金的硬度值随Ce含量的增加呈现先增大后减小的趋势。当Ce的添加量到达一定值时,合金硬度会出现急剧下降现象。添加0.2%的Ce时,由于Ce添加量太少,合金硬度值与未添加Ce的相比相差不大。当Ce的添加量为0.6%时,合金的硬度达到最大值,维氏硬度(HV)为57.4,与未添加Ce的合金相比,其硬度提高了5.7%。当Ce的含量增加至0.8%时,合金的硬度(HV)下降至53.9。合金硬度提高的主要原因是添加Ce后,镁合金冷却凝固过程中,Ce

在固液界面前沿形成富集,产生成分过冷,可以促进新晶核的形成,有利于晶粒细化。根据Hall-Petch公式^[17]可知,合金晶粒尺寸越小,合金的强度和硬度越高。由显微组织分析可知,Ce的含量为0.6%时晶粒最细小均匀,此时硬度值也最大。当Ce添加过多时,合金组织发生粗化,合金硬度值降低。

铸态Mg-3Al-1.8Ca- x Ce合金的室温力学性能见表1。可以看出,Ce对铸态Mg-3Al-1.8Ca合金力学性能的影响与其添加量有关。在铸态Mg-3Al-1.8Ca合金中添加0.2%~0.8%的Ce后,合金力学性能总体上呈现先提高后降低的趋势。当Ce添加量为0.6%时,合金综合力学性能最好,与未添加Ce的镁合金相

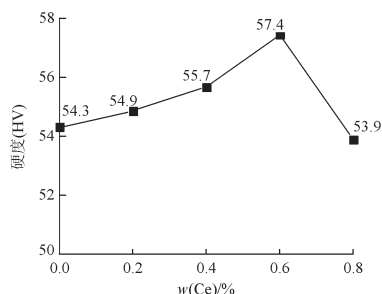


图8 不同Ce添加量下铸态Mg-3Al-1.8Ca镁合金的维氏硬度
Fig.8 Vickers hardness of as-cast Mg-3Al-1.8Ca magnesium alloys with different Ce contents

比,其抗拉强度提高了14.4%,伸长率提高了72%。主要原因是添加了0.6%的Ce后,合金组织细化,起到了细晶强化的效果;另一方面,添加了适量Ce后,新生成的有着较好热稳定性的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相以相对均匀的尺度和数量分布在晶界处,能够有效地阻碍位错运动,使合金力学性能提高。当Ce添加量增加至0.8%时,合金中生成的大量针状相容易造成应力集中,割裂合金基体,导致微裂纹的产生,从而使合金力学性能下降。

表1 铸态Mg-3Al-1.8Ca-xCe合金的室温力学性能

Tab.1 Mechanical properties of as-cast Mg-3Al-1.8Ca-xCe alloy at room temperature

w(Ce)/%	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
0	111	73	2.5
0.2	113	77	4.0
0.4	120	76	3.8
0.6	127	78	4.3
0.8	107	69	3.8

3 结 论

(1)铸态Mg-3Al-1.8Ca合金中 α -Mg晶粒呈现粗大的树枝晶状,晶界上分布着连续或半连续网状的共晶组织。添加Ce后,组织得到细化,当合金中Ce含量为0.6%时,细化效果最为明显。

(2)铸态Mg-3Al-1.8Ca合金主要含有 α -Mg相和 Al_2Ca 相,添加Ce后,合金中生成高熔点 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相。当Ce添加量增加到为0.8%时,大量 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 析出相呈针状聚集在晶界处。

(3)添加适量Ce可以提高Mg-3Al-1.8Ca-xCe合金的力学性能。随着Ce含量增加,合金显微硬度和室温力学性能呈现先升高后降低的趋势。当Ce添加量为0.6%时,合金显微硬度和力学性能达到最优。合金力学性能提高的主要原因是Ce引起的细晶强化和新生成的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相分布在晶界处带来的第二相强化的共同作用。

参 考 文 献

- [1] 尹孙丽,崔晓明,白朴存,等.合金化对AZ91镁合金组织与性能影响的研究进展[J].粉末冶金工业,2022,32(2):77-83.
- [2] 李德江,姚繁锦,曾小勤,等.含高丰度稀土元素的镁合金研究进展[J].特种铸造及有色合金,2023,43(8):1009-1020.
- [3] 郑伟,柳叶芳,业飞,等.耐热镁合金材料的研究和应用现状[J].世界有色金属,2021(4):125-126.
- [4] 李青林,范佳鹏,刘杨,等.Ca对Mg-Zn-Y合金组织和力学性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(11):1407-1410.
- [5] WU G H, WANG C L, SUN M, et al. Recent developments and applications on high-performance cast magnesium rare-earth alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 9(1): 1-10
- [6] 张明全,徐超,张旭,等.Ca、Al质量比对Mg-Al-Ca-Mn合金组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2023,43(3):296-299.
- [7] WANG S D, XU D K, HAN E H, et al. Stress corrosion cracking susceptibility of a high strength Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr alloy [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 2(4): 335-341.
- [8] 崔鹏星.La和Nd复合添加AZ91镁合金显微组织调控及强化机理[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2023.
- [9] 杨清宇,梅宏标.稀土钕变质处理Mg-5Al-4Ca-0.8Mn合金的组织与力学性能[J].热加工工艺,2024,53(9):101-103.
- [10] 张晓东.低成本超高强Mg-Al-Ca-Mn合金显微组织及力学性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [11] 任思宇.Mg-Al-Ca-Sm合金变形组织及力学性能研究[D].长春:吉林大学,2022.
- [12] 焦云雷.低合金化Mg-Zn-RE-Ca-Mn系镁合金的微结构和性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2021.
- [13] 刘俊茹,王智民,王雪怡.Ca和稀土元素Ce的复合添加对镁合金组织和耐蚀性的影响[J].热加工工艺,2011,40(16):55-58.
- [14] 赵栖彤.稀土元素Y和Sm复合添加对Mg-7Al-1Ca合金微观组织及力学性能的影响[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2023.
- [15] 周海涛,曾小勤,刘文法,等.稀土钕对AZ61变形镁合金组织和力学性能的影响[J].中国有色金属学报,2004,14(1):99-104.
- [16] 王军,朱秀荣,徐永东,等.稀土Ce和Y对AZ80镁合金组织和力学性能的影响[J].中国有色金属学报,2014,24(1):25-35.
- [17] YU H, XIN Y, WANG M, et al. Hall-petch relationship in Mg alloys: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(2): 248-256.

(编辑:张正贺)

欢迎登陆期刊官网

投稿、查稿、审稿

2024年起,《特种铸造及有色合金》杂志新版网站正式上线,期刊论文彩色版本均可在网站免费在线阅读或下载pdf文件,并可体验AI导读功能,网址:www.special-cast.com,欢迎访问!