

# Mg 和 RE 氧化物混合粉末孕育 AZ31B 镁合金的组织 and 性能

赵 兵, 廖恒斌, 杜 军

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东广州 510641)

**摘要:** 利用纯Mg和Mg-20Ce (La) 氧化燃烧粉末对AZ31B合金熔体进行孕育处理, 研究孕育细化效果和力学性能, 并对含等量Ce和La的AZ31B合金进行对比。结果表明: 氧化燃烧粉末可有效孕育细化AZ31B镁合金并提高其力学性能, 其中Mg-20La氧化燃烧粉末细化效果最好, 晶粒细化率达67%, 抗拉强度、屈服强度与断裂应变提升最为显著, 分别比AZ31B镁合金提升59%、31%和75%。热力学计算结果表明,  $Ce_2O_3$ 和 $La_2O_3$ 等氧化物在镁熔体中能被还原并生成 $Al_4Ce$ 与 $Al_{11}La_3$ 化合物, 吸附于 $\alpha$ -Mg晶粒表面抑制晶粒生长, 与MgO异质形核核心协同细化合金晶粒, 改善了合金的力学性能。

**关键词:** AZ31B镁合金; 氧化物粉末; 晶粒细化

镁合金具有密度低、比强度高、加工性好、阻尼性能优异、易回收利用等优点, 被称为“21世纪绿色环保工程材料”, 在汽车、电子通讯、航空航天等领域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。但镁合金存在绝对强度较低和室温塑性成形性较差的缺点。在常见的镁合金中, AZ31B合金是工业上应用较为广泛的变形镁合金, 首先制备铸锭然后经挤压或者轧制成形。基于晶粒细化技术不仅可以改善镁合金的力学性能, 也可利于减少铸锭的缩松, 控制第二相尺寸和分布, 减少热裂缺陷, 并改善镁合金的塑性变形能力<sup>[4-5]</sup>。因此, 对镁合金铸态组织进行细化处理非常必要。

近十年来, 氧化物对镁合金铸造晶粒细化受到较多研究者的关注。Ali<sup>[6]</sup>和Subrata<sup>[7]</sup>等先后利用CaO和ZnO对Mg-Al系合金熔体进行孕育处理, 证实两者均可作为有效的形核核心, 起到较好的细化效果, 但CaO和ZnO在Mg熔体中不具有热力学稳定性, 易与Mg反应置换生成MgO。Fan<sup>[8]</sup>等基于强烈剪切技术处理熔体发现MgO在镁合金晶粒细化中起到了积极作用。Du<sup>[9]</sup>等直接添加MgO孕育细化镁合金, 发现在Al含量高于2%时细化效果更加显著。于龙<sup>[10]</sup>研究了Ce-La混合稀土氧化物对AZ31合金组织的影响, 证实混合稀土氧化物不仅能细化 $\alpha$ -Mg晶粒, 而且可使 $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相趋于点状和短杆状分布。

镁合金化学性质活泼, 铸造过程中不可避免地产生氧化夹杂, 并在随后的熔体搅拌或者浇注过程中进入熔体内部影响凝固组织的形成。基于此, 本文提出将稀土镁合金氧化燃烧制备获得同时含Mg和RE的氧化物混合粉末用于孕育处理AZ31B合金, 研究其晶粒尺寸和力学性能变化, 分析MgO与稀土氧化物在镁合金晶粒细化中的协同作用机理, 以为夹杂有益化利用和控制提供一定的试验依据。

## 1 试验方法

将高纯镁、Mg-20Ce、Mg-20La中间合金经铣床铣出切屑, 用酒精清洗、自然风干后, 放入温度为650℃的井式电阻炉中氧化燃烧, 经研磨后用80目过滤筛筛选氧化物颗粒, 制备获得三种氧化物粉末。粉末的物相XRD谱如图1所示, 纯Mg燃烧后主要由MgO组成, 而稀土镁合金燃烧后还存在稀土氧化物。

### 作者简介:

赵 兵(1996-), 男, 硕士, 研究方向为氧化孕育AZ系变形镁合金材料的设计和制备。电话: 18512448736, E-mail: 18512448736@163.com

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>2  
文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2021)05-0526-06

### 基金项目:

国家自然科学基金(51871100)。

### 收稿日期:

2021-01-04 收到初稿,  
2021-03-11 收到修订稿。

为控制氧化物粉末加入量，将氧化物粉末与Mg粉以3：7重量比均匀混合后，用WE30型液压式万能试验机在100 MPa压力下压制成 $\Phi 30$  mm的薄片加入AZ31B合金熔体。合金在井式坩埚炉中熔炼，熔炼和浇注过程中采用99.5%  $N_2$ +0.5%  $SF_6$ 混合气体保护，熔化和处理温度均为720  $^{\circ}C$ ，加入氧化物粉末后孕育处理10 min。为对比氧化的影响，在AZ31B合金中加入未氧化且等量的Ce和La的中间合金碎屑。本试验制备的6个样品如表1所示，分别是未处理AZ31B合金，纯Mg、Mg-20La和Mg-20Ce燃烧氧化物粉末孕育AZ31B合金，含等量La和Ce碎屑的AZ31B合金。

经不同工艺处理的熔体浇注到 $\Phi 30$  mm圆型铁模中，从铸锭的相同部位切取试样，用苦味酸溶液腐蚀，使用截距法来测量晶粒的平均直径，其中晶粒测定主要以心部的等轴晶粒的尺寸为判断依据。将细化前后的晶粒尺寸之差与未细化样品的晶粒尺寸之比定义为细化率。利用Philips X'pert MPD型X射线衍射仪对氧化燃烧粉末进行物相分析，扫描步长为 $0.02^{\circ}$ ；利用配有EDS的Quanta 200扫描电镜进行合金组织观测及微区成分分析；利用岛津SHIMADZU AG-X型拉伸试验机进行力学性能测试。

## 2 试验结果

### 2.1 Mg 和 RE 氧化物混合粉末孕育细化晶粒效果

图2所示为经不同工艺处理的AZ31B合金的宏观晶粒照片。对于未处理的AZ31B合金，呈现出典型三晶区特征，中心晶粒较为粗大（图2a），尺寸为 $(1\ 460 \pm 99)$   $\mu m$ 。经纯Mg燃烧粉末孕育后合金

中心晶粒尺寸下降到 $(1\ 001 \pm 41)$   $\mu m$ （图2b），晶粒细化率为31%，周围粗大柱状晶消失。经Mg-20Ce燃烧粉末孕育后合金中心晶粒较为细小，尺寸约为 $(670 \pm 54)$   $\mu m$ （图2c），晶粒细化率为54%。而经Mg-20La燃烧粉末孕育的合金细化效果最为显著，晶粒尺寸为 $(485 \pm 18)$   $\mu m$ （图2d），细化率达到

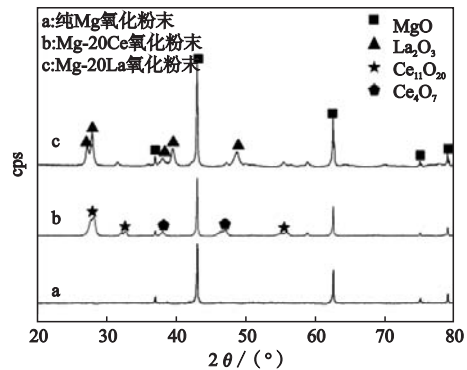
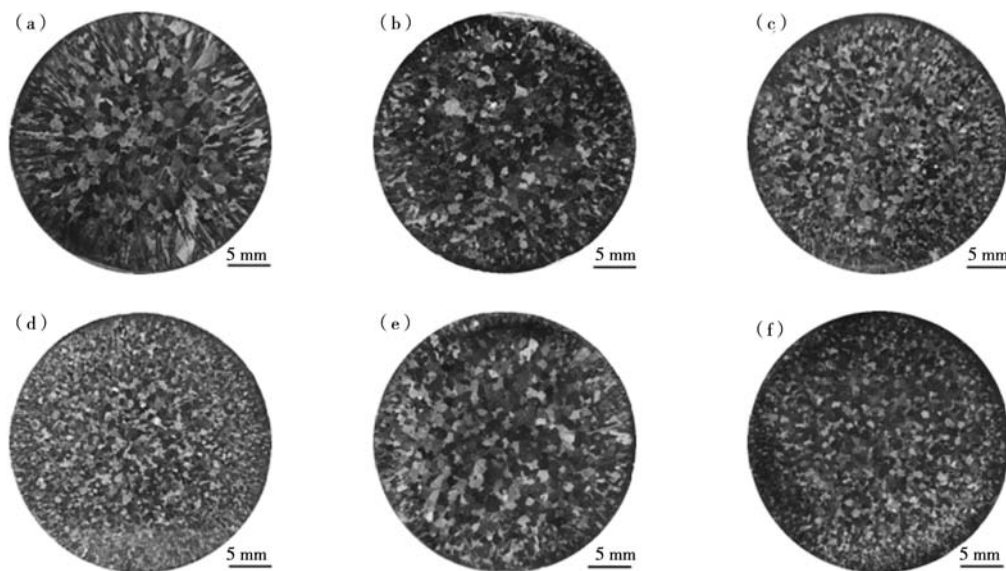


图1 氧化物粉末XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of oxide powders

表1 AZ31B镁合金处理工艺  
Table 1 AZ31B magnesium alloy treatment process

样品编号	处理工艺	原材料
1	未处理	—
2		纯Mg
3	2%氧化燃烧粉末孕育	Mg-20Ce
4		Mg-20La
5	添加1.7%中间合金碎屑	Mg-20Ce
6		Mg-20La



(a) - (f) 分别为1-6号试样

图2 不同工艺处理AZ31B镁合金的晶粒细化效果

Fig. 2 Grain refinement effect of AZ31B magnesium alloy treated by different processes

67%。作为对比,添加等量Ce(图2e)和La(图2f)对AZ31B合金也有一定的细化效果,其晶粒尺寸分别为 $(977 \pm 50) \mu\text{m}$ 和 $(692 \pm 44) \mu\text{m}$ ,但相比Mg-20Ce(La)氧化燃烧粉末孕育后的合金,晶粒细化率分别低21%和15%。可见,Mg-20Ce(La)燃烧粉末孕育AZ31B合金具有更好的细化效果,其中含La的合金氧化燃烧粉末孕育细化效果更好。

## 2.2 SEM 观测结果

图3为经不同氧化物粉末孕育AZ31B镁合金的SEM显微组织,并对其中一些典型粒子进行EDS分析,结果

如表2所示。对于经纯Mg氧化燃烧粉末孕育的合金,其SEM组织存在大量的细小颗粒,如图3a中的A和B所示,对其成分分析表明,其应为MgO颗粒。对于经Mg-20Ce燃烧粉末孕育后的AZ31B合金,SEM组织中存在亮白色的针状化合物与细小颗粒,如图3b中的C和D所示,基于成分分析及Al-Ce二元相图<sup>[11]</sup>,可知针状化合物为 $\text{Al}_4\text{Ce}$ ,细小颗粒为MgO。经Mg-20La燃烧粉末孕育后的AZ31B合金中分布着白色的针状化合物与细小的颗粒,如图3c中的E和F所示,基于成分分析及Al-La二元相图<sup>[11]</sup>,可知针状化合物为 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ,细小颗粒为MgO。

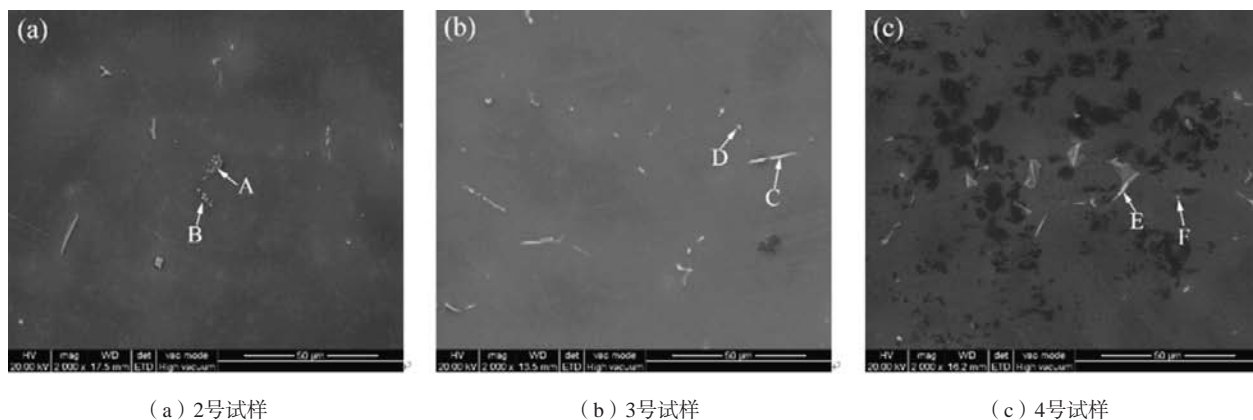


图3 不同氧化物粉末孕育AZ31B镁合金的SEM分析

Fig. 3 SEM analysis of AZ31B magnesium alloy inoculated with different magnesium oxide powders

表2 图3中A、B、C、D、E、F处颗粒能谱分析结果  
Table 2 EDS results of particles marked by A, B, C, D, E, F in Fig.3

元素	A		B		C		D		E		F	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
Mg	76.8	68.6	74.1	65.6	50.8	62.4	71.5	62.6	46.4	59.0	73.6	64.9
O	23.2	31.4	25.9	34.4	-	-	28.5	37.4	-	-	26.4	35.1
Al	-	-	-	-	29.1	32.1	-	-	30.8	35.2	-	-
Zn	-	-	-	-	4.9	2.3	-	-	2.7	1.3	-	-
Ce	-	-	-	-	15.2	3.2	-	-	-	-	-	-
La	-	-	-	-	-	-	-	-	20.1	4.5	-	-

## 2.3 Mg 和 RE 氧化物混合粉末对 AZ31B 镁合金力学性能的影响

图4所示为经不同工艺处理的AZ31B合金的力学性能对比,其中图4a为典型的拉伸应力应变曲线,而4b为经平均后的拉伸强度、屈服强度和断裂伸长率。对于未处理的AZ31B合金,其抗拉强度、屈服强度和断裂应变均较低,分别为121 MPa、35.7 MPa和15.5%。经纯Mg燃烧粉末孕育后,合金的抗拉强度提升至141 MPa,断裂应变为17.9%,屈服强度变化不显著。

经Mg-20Ce燃烧粉末孕育后,合金的抗拉强度和断裂应变得到显著提升,分别为158 MPa和19.1%;作为对比,添加等量Ce的AZ31B合金抗拉强度和断裂应变只有135 MPa和14.1%。经Mg-20Ce燃烧粉末孕育后的合金与添加等量Ce的AZ31B合金屈服强度变化不显著。而经Mg-20La燃烧粉末孕育的AZ31B合金力学性能提升最为显著,抗拉强度、屈服强度和断裂应变分别达到192 MPa、46.8 MPa和27.1%;作为对比,添加等量La的AZ31B合金抗拉强度、屈服强度和断裂应变为

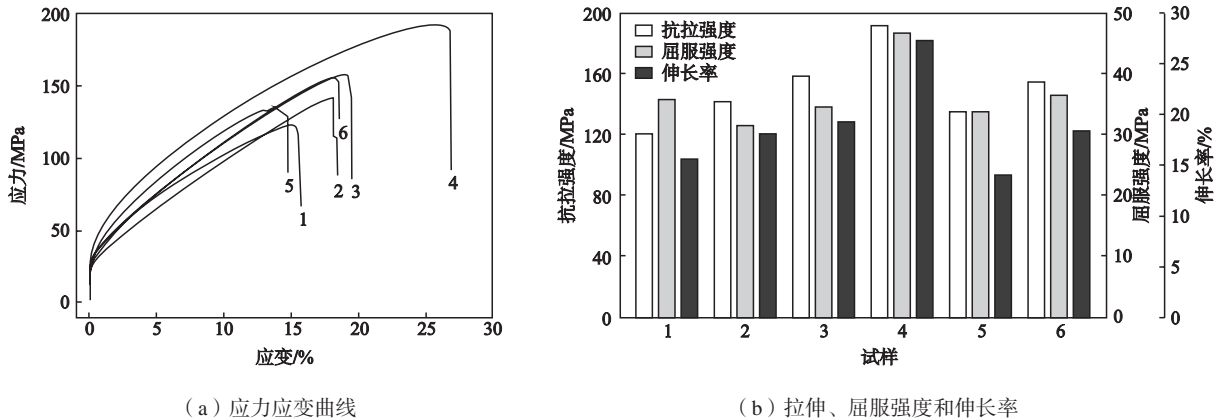


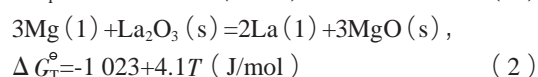
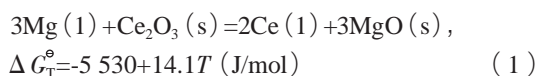
图4 不同工艺处理AZ31B镁合金的力学性能对比  
Fig. 4 Comparison of mechanical properties of AZ31B magnesium alloy treated by different processes

154 MPa、36.3 MPa和18.4%。可见相比加入Mg-20Ce (La) 中间合金, 经其燃烧粉末孕育合金的力学性能改善更为显著。且含La合金氧化燃烧粉末孕育力学性能改善更为突出, 与晶粒细化结果一致。

### 3 分析和讨论

综上所述, 利用燃烧氧化物可以有效细化AZ31B合金, 力学性能提升。相比较而言, 基于Mg-20La合金燃烧氧化物粉末孕育的细化效果最为显著, 力学性能提升幅度最大。从图1可知, 纯Mg或Mg-20Ce (La) 合金经氧化燃烧后其组成主要含MgO。经粉末孕育后, 其基体中发现存在MgO粒子, 表现出较高的热力学稳定性。对于MgO的细化机制, Wang等<sup>[12]</sup>研究表明, 镁合金中(100) [0-11]<sub>MgO</sub> // (0-112) [01-11]<sub>Mg</sub>取向原子错配度为3.2%, (111) [0-11]<sub>MgO</sub> // (0001) [11-20]<sub>Mg</sub>取向原子错配度为5.5%, 具有良好的晶体学匹配关系。因此MgO颗粒可作为 $\alpha$ -Mg晶粒非均匀成核的形核核心, 从而细化 $\alpha$ -Mg晶粒。但是, 在合金难以观测到稀土氧化物, 主要以Al-La或Al-Ce化合物形式存在。在Al<sup>[6]</sup>的研究中发现, 尽管CaO具有比MgO更高的亲和力, 更低的氧势, 但在Mg熔体环境中, CaO仍可能被还原产生单质Ca。

标准态时Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 与镁熔体反应的标准吉布斯自由能如下<sup>[13-14]</sup>:



在720 °C下, 反应式1和2的分别为8.47 kJ/mol和3.05 kJ/mol, 均大于零。但在AZ31B合金熔体中, 考虑到反应物和产物的活度引起的混合自由能变化<sup>[15-16]</sup>, 将合金熔液视作理想溶体, Mg活度接近于1, 而

Ce (La) 的活度约为0.3%, 则在熔炼温度下反应的吉布斯自由能变化可表示为:

$$\Delta G_{993\text{K}} = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Ce}}^2 a_{\text{MgO}}^3}{a_{\text{Ce}_2\text{O}_3}^3} = -87.446 \text{ (kJ/mol)} \quad (3)$$

$$\Delta G_{993\text{K}} = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{La}}^2 a_{\text{MgO}}^3}{a_{\text{La}_2\text{O}_3}^3} = -92.869 \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$

因此镁熔体中反应式1和2的 $G_{993\text{K}}$ 分别为-87.446 kJ/mol和-92.869 kJ/mol, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物在Mg熔体中可被还原为单质Ce和La。但Ce和La在Mg熔体中基本不固溶, 而优先与Al生成Al<sub>4</sub>Ce和Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub>化合物<sup>[17-18]</sup>, 如图3所示。Al<sub>4</sub>Ce相和Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub>的熔点分别为1523 K与1513 K, 远远高于合金的共晶反应温度(约为724 K), 因此在凝固初期优先形核, 但由于Al<sub>4</sub>Ce ( $a=0.437 \times 10^{-9}$  m,  $c=1.012 \times 10^{-9}$  m)和Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub> ( $a=0.442 \times 10^{-9}$  m,  $c=1.021 \times 10^{-9}$  m)为体心四方晶格结构<sup>[18]</sup>, 与 $\alpha$ -Mg晶体系匹配度较小, 因此难以作为 $\alpha$ -Mg有效的异质形核核心细化合金晶粒。在凝固过程中, 析出的Ce、La富集于固液界面前沿, 在结晶界面前沿造成成分过冷, 且部分Ce、La与Al反应生成Al<sub>4</sub>Ce和Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub>化合物, 吸附于已经形核的 $\alpha$ -Mg晶体表面, 阻碍晶粒长大, 从而细化 $\alpha$ -Mg晶粒<sup>[19]</sup>。根据Mg-Ce/La二元相图, Ce元素液相线的斜率 $m$ 为-2.86, 平衡分配系数 $k$ 为0.04; 而La元素液相线的斜率 $m$ 为-5.20, 平衡分配系数 $k$ 约为0, 二者在AZ31B合金中的初始浓度 $C_0$ 约为0.3%。由生长限制因子计算公式 $Q = mC_0(k-1)$ 可得, 试验体系中Ce和La的生长限制因子分别为0.82%和1.56%, 因此La元素引起的成分过冷大于Ce, Mg-20La氧化燃烧粉末孕育的细化效果更为显著。

综上所述, Mg和RE氧化物混合粉末细化晶粒的作用归因于MgO颗粒作为异质形核核心促进形核作用, 与Al<sub>4</sub>Ce与Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub>相吸附于 $\alpha$ -Mg晶粒表面有效抑制晶粒生长的协同细化。由图4可知, 经Mg-20La氧化燃烧

粉末孕育后的合金较AZ31B合金的抗拉强度、屈服强度与断裂应变分别提高了59%、31%和75%。一方面 $\text{Al}_4\text{Ce}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 相有效抑制了晶粒的生长,与 $\text{MgO}$ 颗粒协同细化 $\alpha$ - $\text{Mg}$ 晶粒,起到细晶强化的作用;另一方面 $\text{Al}_4\text{Ce}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 相可起到弥散强化的作用。同时,稀土相能够抑制晶界滑移,阻碍位错运动<sup>[19]</sup>。 $\text{Mg-20La}$ 氧化燃烧粉末孕育后的AZ31B合金晶粒更加细小,因此综合力学性能最佳。

## 4 结论

(1) 纯 $\text{Mg}$ 和 $\text{Mg-20Ce (La)}$ 氧化燃烧粉末均对AZ31B合金有较好的孕育细化效果,其中 $\text{Mg-20La}$ 氧化燃烧粉末的孕育细化效果最好,晶粒细化率达到67%,

比加入等量 $\text{La}$ 的合金细化率高出15%。

(2) 纯 $\text{Mg}$ 和 $\text{Mg-20Ce (La)}$ 氧化燃烧粉末均能显著提高AZ31B合金的综合力学性能,其中 $\text{Mg-20La}$ 氧化燃烧粉末对力学性能提升最为显著,抗拉强度、屈服强度和断裂应变分别达到192 MPa、46.8 MPa和27.1%,比加入等量 $\text{La}$ 的合金分别高出15%、29%和47%。

(3) 热力学计算表明镁熔体中含 $\text{Ce}$ 和 $\text{La}$ 的氧化物能被还原,并与 $\text{Al}$ 生成 $\text{Al}_4\text{Ce}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物。 $\text{Mg-20Ce (La)}$ 氧化燃烧粉末的孕育细化归因于 $\text{MgO}$ 颗粒促进形核与 $\text{Al}_4\text{Ce}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 相抑制晶粒生长的协同作用。

(4)  $\text{Mg-20Ce (La)}$ 氧化燃烧粉末对AZ31B合金力学性能提升主要表现为:细化合金组织起到细晶强化作用;以及 $\text{Al}_4\text{Ce}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 相起到弥散强化作用。

### 参考文献:

- [1] XU T C, YANG Y, PENG X D, et al. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7 (3): 536-544.
- [2] 樊振洲, 陈军洲, 陆政, 等. 镁合金的研究现状与发展趋势 [J]. 铸造, 2020, 69 (10): 1016-1029.
- [3] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8 (1): 1-41.
- [4] ERDEM K. A review: past, present and future of grain refining of magnesium castings [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7 (3): 355-369.
- [5] 张玲, 李英龙. 镁合金晶粒细化方法研究进展 [J]. 铸造, 2019, 68 (11): 1195-1203.
- [6] ALI Y, QIU D, JIANG B, et al. The influence of  $\text{CaO}$  addition on grain refinement of cast magnesium alloys [J]. Scripta Materialia, 2016, 114: 103-107.
- [7] SUBRATA S, COMOMDORE R. Grain refinement of AZ91E and Mg-9wt.% Al binary alloys using zinc oxide [J]. International Journal of Metalcasting, 2015, 9 (1): 33-42.
- [8] FAN Z, WANG Y, XIA M, et al. Enhanced heterogeneous nucleation in AZ91D alloy by intensive melt shearing [J]. Acta Materialia, 2009, 57 (16): 4891-4901.
- [9] MA Z, LI C, DU J, et al. Grain refinement of Mg-Al alloys inoculated by  $\text{MgO}$  powder [J]. International Journal of Metalcasting, 2019, 13 (3): 674-685.
- [10] 于龙. 铈-镧混合稀土氧化物制备AZ31变形镁合金的方法研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [11] 刘楚明. 铝合金相图集 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014: 168-170.
- [12] WANG Y, LI H T, FAN Z. Oxidation of aluminium alloy melts and inoculation by oxide particles [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2012, 65 (6): 653-661.
- [13] KUBASCHEWSKI O, ALCOCK C, SPENCER P. Materials Thermochemistry [M]. Oxford: Pergamon Press, 1993: 313-315.
- [14] COX J D, WAGMAN D D, MEDVEDEV V A. CODATA key values for thermodynamics [M]. New York: Hemisphere Publishing Corp, 1984: 69.
- [15] LUO Q, GUO Y, LIU B, et al. Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth-magnesium alloys: A critical review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 44 (09): 171-190.
- [16] JIWON J, JISEONG I, KYUNG S, et al. Transmission electron microscopy and thermodynamic studies of  $\text{CaO}$ -added AZ31 Mg alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 61 (9): 3267-3277.
- [17] 陈芙蓉, 李仕慧, 郭锋, 等. 铈对AZ91D镁合金组织和力学性能的影响 [J]. 铸造技术, 2009, 30 (2): 203-206.
- [18] 张伟, 王彦春, 张寿庭, 等. Ce、La对Mg-Al合金力学性能影响的价电子理论研究 [J]. 轻金属, 2008 (8): 51-54.
- [19] 张美丽, 罗妹淑, 韩茜, 等. 稀土 (La, Ce) 对AZ31D镁合金组织与性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2020, 41 (9): 83-90.

---

## Microstructure and Properties of AZ31B Magnesium Alloy Inoculated with Mixed Powder of Mg and RE Oxide

ZHAO Bing, LIAO Heng-bin, DU Jun

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China)

### Abstract:

AZ31B alloy melt was inoculated with pure Mg and Mg-20Ce (La) oxidized combustion powder, and the inoculation refining effect and mechanical properties were studied. The testing results of AZ31B alloy containing equal amount of Ce and La were compared. The present work shows that the oxidized combustion powder can effectively inoculate and refine AZ31B magnesium alloy and improve its mechanical properties. Mg-20La oxidized combustion powder have the best refining effect with the grain refining rate up to 67%, and the tensile strength, yield strength and fracture strain of AZ31B magnesium alloy are increased by 59%, 31% and 75%, respectively. Thermodynamic calculation results show that  $Ce_2O_3$  and  $La_2O_3$  can be chemically reduced in magnesium melt and then  $Al_4Ce$  and  $Al_{11}La_3$  compounds can be generated. They adsorb on the grain surface of  $\alpha$ -Mg to inhibit the grain growth, and cooperate with MgO heterogeneous nuclei to refine alloy grains and improve the mechanical properties of the alloy.

### Key words:

AZ31B magnesium alloy; oxide powders; grain refinement

---