

冷却方式对 Mg-Nd-Pr 合金的显微组织与物相构成的影响

刘喜明

(长春工业大学, 吉林 长春 130012)

摘要: 采用不同的冷却方式获得了两种状态的 Mg-Nd-Pr 合金, 利用电子探针、透射电子显微镜、X 射线衍射分析仪等设备, 系统分析了相应合金的显微组织和相结构。证明急冷的方法可以大幅度减小晶粒尺度, 形成单相的过饱和 α -Mg (Nd, Pr) 固溶体, 能够显著提高 Mg-Nd-Pr 合金的力学性能, Mg-Nd-Pr 合金通过固溶强化能获得较高的强度。室温下 Nd、Pr 元素在 α -Mg 中的固溶度很小, 缓慢冷却会导致合金元素在晶界析出, 缓冷合金由 α -Mg、Mg₄₁Nd₅ 和 Mg₁₂Pr 等相组成, Mg₄₁Nd₅ 和 Mg₁₂Pr 分布于 α -Mg 的晶界处, 同时在 α -Mg 晶粒内部产生孪晶。

关键词: Mg-Nd-Pr 合金; 显微组织; 物相构成

中图分类号: TG146.2⁺²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0677-04

镁合金由于具有许多优良的特性, 被世界各国高度重视并投入了大量的人力、物力进行广泛而深入的研究。目前其应用领域正在快速扩展, 尤其在航空航天、交通运输、3C 产品等领域表现特别突出。随着对镁合金的深入研究、生产能力和技术水平的提高, 其生产成本已下降到与铝合金相当的程度, 使其在民用领域的广泛应用已成为现实, 如用做自行车架、轮椅、康复和医疗器械及健身器材等^[1,2]。现有工业镁合金的高温强度、抗蠕变性能较低, 限制了镁合金在较高温 (150~350 °C) 场合的应用, 因此镁合金的高温力学性能, 特别是强度和韧性亟待进一步提高。镁合金在常规使用环境下的耐腐蚀性很差, 且由于镁合金本身的晶体结构特性使其成型性能相对较差。目前较成功使用的镁合金的系列较少, 尤其是作为承载较大的结构件而被采用的镁合金更少。关于变形镁合金的研究开发严重滞后, 也不能适应不同应用场合的要求。因此研究开发耐热、耐蚀、阻燃、高强韧性、良好成型性的镁合金有重要的实际意义^[3~5]。

采用合金化改善金属材料的相关性能是最为行之有效的方法。镁合金也是如此, 通过少量多元合金化的方法可以显著提高镁合金的耐蚀性、强韧性、抗蠕变性能等。合金元素主要是通过形成合金化合物等稳定相、细化晶粒、形成过饱和和固溶体等途径来改善其相应的性能。稀土元素由于其独特的原子结构而使

其具有优良的合金化性能, 因此被高度重视并成为首选的合金元素。Nd、Gd、Zr、Pr 等目前研究得最为广泛^[6]。

本研究采用熔炼的工艺方法获得 Mg-Nd-Pr 合金, 通过比较液态合金快速冷却和缓慢冷却后获得的合金的显微组织、合金元素分布及物相构成等, 分析并找出镁合金可能的强化途径。

1 实验方法

将工业纯镁, 工业钕 (Nd>97.8%, Pr<2%) 进行混合, 在纯氩气保护下采用 Arc-melting 法进行熔炼, 制备出成分为 Mg-3%Nd 铸态合金。其成分见表 1。

表 1 实验 Mg-Nd-Pr 合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of experimental Mg-Nd-Pr alloy ($\omega/\%$)

Mg	Nd	Pr	Zn	Zr
96.5	2.9	0.5	<0.05	<0.05

将铸态合金采用急冷的单辊甩带技术在高纯氩气保护下, 制备出厚度为 0.02~0.03 mm 宽度为 0.8~1.0 mm 的带状合金, 铜辊直径 600 mm、线速度 4 m/s。

铸态镁合金的熔炼设备为坩埚电阻炉, 配比成分同上。覆盖剂是用熔盐 KCl、NaCl 以 $W_{KCl}:W_{NaCl}=7:3$ 的比例配制。熔化后在 300 °C 预热铜模中进行浇注,

收到初稿日期: 2008-03-29; 收到修改稿日期: 2008-06-30

基金项目: 吉林省杰出青年基金 (20030128); 吉林省工业引导项目 (20030331)

作者简介: 刘喜明, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 长春工业大学材料表面工程研究所, 吉林 长春 130012, 电话: 0431-82290886, E-mail: liuxm@mail.ccut.edu.cn

型腔尺寸为 8 cm×12 cm×1 cm。熔炼过程：将坩埚预热至暗红色，加入适量的覆盖剂。装入镁锭升温熔化，待镁锭熔化后升温至 740~760 °C，加入工业钷，搅拌均匀，除渣后静置 20 min，即可浇注成缓冷的 Mg-Nd 合金铸件。

2 实验结果

2.1 显微组织

对上述制备工艺获得的相应样品进行显微组织分析，其结果见图 1。

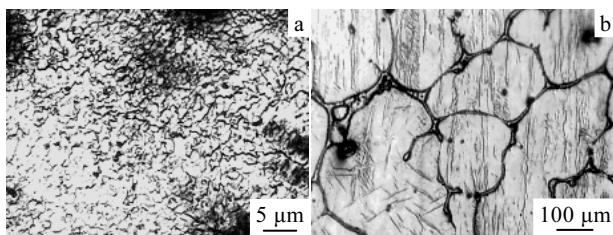


图 1 不同冷却方式下 Mg-Nd-Pr 合金的显微组织

Fig.1 Microstructures of the Mg-Nd-Pr alloy by different cooling methods: (a) rapid cooling and (b) slow cooling

2.2 合金的化学成分

采用电子探针对上述制备工艺获得的相应样品进行化学成分分析，其结果见图 2。

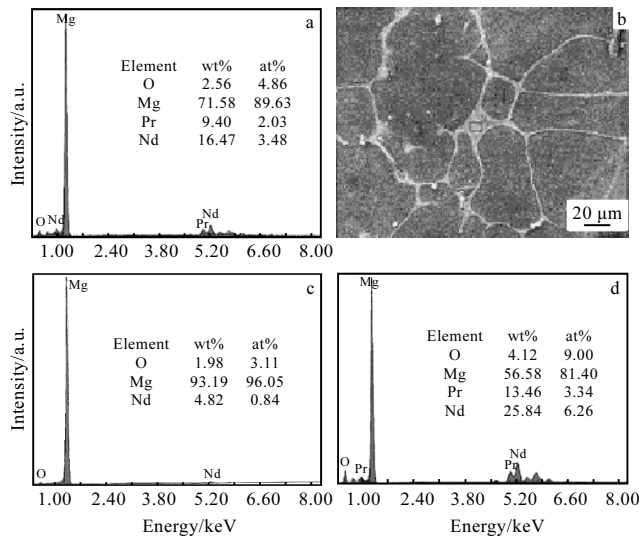


图 2 不同冷却方式下 Mg-Nd-Pr 合金的电子探针能谱分析结果

Fig.2 EDS results of the Mg-Nd-Pr alloy with different cooling methods by electron probe: (a) EDS of rapid cooling sample, (b) SEI of slow cooling sample, (c) EDS of grain interior of Fig.2b, and (d) EDS of grain-boundary of Fig.2b

2.3 显微硬度

采用 HXD-1000 显微硬度计，在载荷为 25 g，时间为 10 s 的条件下，对样品进行显微硬度检测。对急冷样品，由于没有显著的成分偏析，只测其平均显微硬度；对缓冷样品，由于出现显著的成分偏析，在三叉晶界处有明显的物相上的差别，因此，分别测定晶内和晶界处的显微硬度，结果见表 2。

表 2 不同冷却方式、不同区域，Mg-Nd-Pr 合金的显微硬度 (HV)

Table 2 Micro-hardness of Mg-Nd-Pr alloy cooled by different methods in different area (MPa)

Rapid cooling		Slow cooling	
Grain interior	Grain interior	Trifurcate grain-boundary	
965	664	1467	

2.4 室温拉伸性能

将样品制成拉伸试样，在 Instron-1121 电子拉伸试验机上进行拉伸试验，结果见表 3。

表 3 Mg-Nd-Pr 合金室温拉伸性能

Table 3 Tensile properties of Mg-Nd-Pr alloy in room-temperature

Cooling method	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%
Rapid cooling	182	208	32.7
Slow cooling	91.3	110	4.14

2.5 合金的物相检测

采用 D-maxIIA 型 X 射线衍射仪对所获得的样品进行物相分析，其结果见图 3。

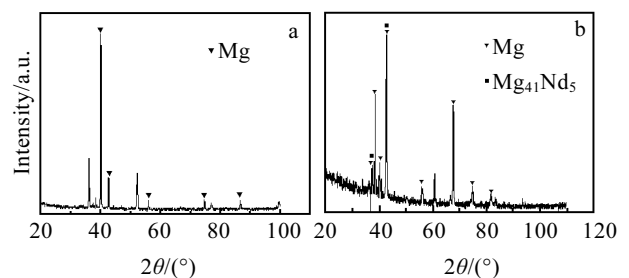


图 3 不同冷却方式下 Mg-Nd-Pr 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Mg-Nd-Pr alloy in different cooling methods: (a) rapid cooling and (b) slow cooling

3 结果分析

3.1 冷却方式对晶粒度和物相构成的影响

Mg-Nd-Pr 合金在结晶过程中，冷却速度越大，则

形核率越大,合金的晶粒度越细小。比较图 1a 和图 1b 可以看出,经快速冷却的 Mg-Nd-Pr 合金的晶粒度为 1~3 μm ,而经缓慢冷却的 Mg-Nd-Pr 合金的晶粒度为 350~500 μm 。从图 1 中还可以看出,快速冷却抑制了合金元素在冷却过程中的扩散,使合金元素在液态下的分布状态被“冻结”下来,快冷后的显微组织形成了单一的、晶界较“纯净”的结晶状态,光学显微镜下没有观察到第二相(图 1a)。而经过缓慢冷却的合金在结晶过程中,在晶界处出现了第二相,尤其在晶界的三叉结点处,形成了第二相的区域(图 1b)。电子探针成分分析的结果证明,经快速冷却的 Mg-Nd-Pr 合金的各元素较均匀地分布于各晶粒内部,没有观察到合金元素的宏观偏析现象。而经缓慢冷却的 Mg-Nd-Pr 合金则出现了严重的成分偏析,Nd、Pr 主要在晶界处析出,而晶粒内部几乎没有这两种元素存在。这说明 Mg 在室温下对 Nd、Pr 这两种元素的溶解度很小,也就是说在缓慢冷却的条件下,Nd、Pr 不会溶解在 Mg 晶格中形成固溶体,而是以与 Mg 形成金属间化合物的形式存在。从 XRD 分析结果可以证明这种金属间化合物为 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 。但在 XRD 图谱中,没有显示出 Pr 元素的存在,Pr 可能以另外的金属间化合物的形式存在。根据 Mg-Pr 相图可推测形成了 Mg_{12}Pr ,但由于量很少,超出了检测设备的检测精度而没有分辨出来。为了证明这种推测,将两种冷却方式获得的 Mg-Nd-Pr 合金制成透射电镜分析样品,在 JEM-2000EX 透射电子显微镜下观察并进行选区电子衍射,结果表明:快速冷却的样品中,只有单一的 Mg 的晶体结构,没有发现其他的颗粒和特别的衍射花样,证明形成了单一的 $\alpha\text{-Mg}$ (Nd、Pr) 固溶体(见图 4a)。而缓慢冷却的样品中,在晶粒内部出现了较多的孪晶(见图 4b)。在晶界处出现了两种颗粒,这两种颗粒在形态和衍射花样上有很大的差别。一种是具有较规则的六边形形状,数量很少,在众多的区域中仅发现很少的几个,且比较分散(见图 4c)。另外一种颗粒也分布于晶界处,数量较多,成团聚状态(见图 4d),断定为 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 。

3.2 冷却方式对 Mg-Nd-Pr 合金性能的影响

从显微硬度试验结果可以看出,急冷后由于形成了完全的固溶体相,硬度比纯镁有所提高,但比缓慢冷却的 Mg-Nd-Pr 合金的晶界处硬度低得多,说明在晶界处形成的两种颗粒相就镁合金而言属强化相,这个区域的硬化主要是 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 在起作用。从拉伸试验结果可以看出,经过急冷的 Mg-Nd-Pr 合金,由于有了显著的固溶强化和晶粒大幅度的细化,导致除拉伸强度显著高于缓慢冷却的 Mg-Nd-Pr 合金外,塑性也获得了大

幅度的提高。显然,缓慢冷却的 Mg-Nd-Pr 合金,由于 Nd、Pr 元素的偏聚析出,使材料合金化效果减弱,同时还导致了晶粒粗大和晶界脆化,因而表现出较低的强韧性。为了找出快速冷却样品具有较高塑性的原因,对两种冷却方式的合金的拉伸断口进行了比较。发现快速冷却样品的断口上有明显的微观塑性变形的痕迹,断口上所形成的韧窝细小且相对较深(见图 5a)。而缓慢冷却样品的断口的变形痕迹较浅且较平坦(见图 5b)。实验过程中的另一发现是尽管快冷试样断裂前发生了很大的塑性变形,但没有观察到试样拉伸过程中的颈缩现象,而且几乎所有试样拉伸过程中均没有出现颈

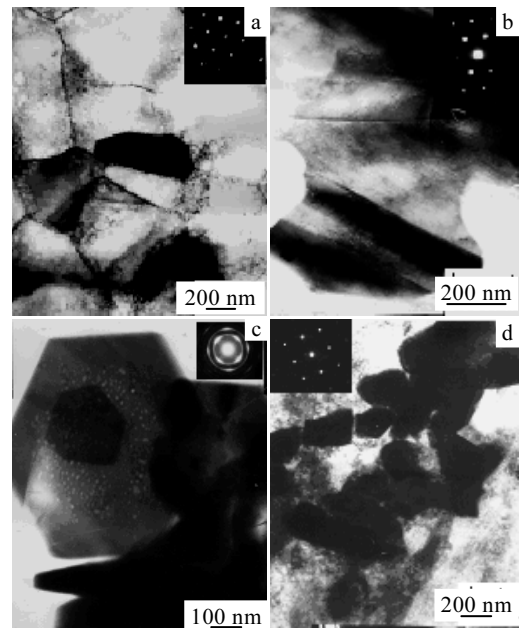


图 4 不同冷却方式条件下,样品透射电子像及选区电子衍射花样

Fig.4 TEM images and SAED patterns of samples by different cooling method: (a) rapid cooling, (b) slow cooling twin, (c) and (d) precipitation on grain boundary by slow cooling

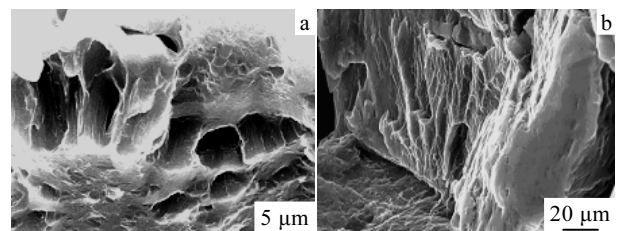


图 5 不同冷却方式下获得的 Mg-Nd-Pr 合金的拉伸断口 SEM 照片

Fig.5 SEM images of tensile fracture surface of Mg-Nd-Pr alloy in different cooling method: (a) rapid cooling and (b) slow cooling

缩现象, 说明镁合金具有强的均匀塑性变形能力。由于均没有发现宏观的颈缩, 因此看上去好像脆性断裂。但实际上断裂前发生了较大的塑性变形。

4 结 论

1) 急冷的方法可以大幅度减小晶粒尺度, 达到细化晶粒的目的, 形成单相的过饱和 α -Mg (Nd、Pr) 固溶体。缓冷的铸态样品由 α -Mg、 $Mg_{41}Nd_5$ 和 $Mg_{12}Pr$ 等相组成, $Mg_{41}Nd_5$ 和 $Mg_{12}Pr$ 分布于 α -Mg 的晶界处, 在 α -Mg 晶粒内部产生孪晶。

2) 急冷获得的显微组织细小的过饱和 α -Mg (Nd、Pr) 固溶体可以显著提高 Mg-Nd-Pr 合金的综合力学性能, Mg-Nd-Pr 合金可以通过固溶强化获得较高的强度。室温下 Nd、Pr 元素在 α -Mg 中的固溶度很小, 缓慢冷却会导致合金元素在晶界析出。

参考文献 References

- [1] Wei L Y, Dunlop G L, Westengen H J. *J Mater Sci*[J], 1996, 31(2): 387
- [2] Michiaki Yamasaki A, Minami Sasaki A. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 6798
- [3] Mukhina I Yu, Lebedev V M *et al. J Adv Mat*[J], 1996(3): 362
- [4] Gao X, He S M, Zeng X Q. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 431: 322
- [5] Bronfin B, Katsir M, Aghion E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302(2): 46
- [6] Zheng Chengju(郑成菊), Liu Ximing(刘喜明) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(8): 2

Effect of Cooling Method on the Microstructure and Phase Composition of Mg-Nd-Pr Alloy

Liu Ximing

(Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Two Mg-Nd-Pr alloys were prepared adopting different cooling methods, and the microstructural characteristics and phase structure of both alloys were examined by transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the crystalline grain size is decreased greatly under the condition of melt-spin, the supersaturated α -Mg solid solution is developed, and the mechanical properties of Mg-Nd-Pr alloy are increased remarkably. The alloying elements will precipitate along the grain boundaries in a state of slow cooling owing to lower solubility for Nd, Pr in α -Mg phase at room temperature. The phase composition of such alloy includes α -Mg, $Mg_{41}Nd_5$ and $Mg_{12}Pr$. $Mg_{41}Nd_5$ and $Mg_{12}Pr$ are distributed in the grain boundaries. At the same time, many twins within the grains are observed.

Key words: Mg-Nd-Pr alloy; microstructure; phase composition

Biography: Liu Ximing, Ph. D., Professor, Research Institute of Materials Surface Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, P. R. China, Tel: 0086-431-82290886, E-mail: liuxm@mail.ccut.edu.cn