

Sm 对 Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd 合金组织和性能的影响

李克杰^{1,2}, 李全安², 井晓天¹, 陈君², 张兴渊², 张清²

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 河南科技大学, 河南 洛阳 471003)

摘要:采用 XRD、OM、SEM 和 EDS 等手段研究 Sm 对 Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd 合金微观组织和力学性能的影响。结果表明, 合金中加入 Sm 后, Sm 优先与 Al 形成高熔点 Al₂Sm 弥散颗粒质点, 当 Sm 含量(1.5%~2.0%)较高时, 合金内出现针状 Mg₁₂Nd 相。在研究范围内, 随 Sm 含量的增加, 合金的常温和高温力学性能略有升高然后降低; 而合金的延伸率呈现不断降低的趋势。合金的拉伸断口为具有塑性特征的准解理断裂。

关键词:钐; 镁合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0096-05

镁合金是最轻的金属结构材料, 具有密度小、比强度和比刚度高、成形性和导热性好等优点, 被广泛应用于汽车、电子、3C 等相关行业。提高镁合金的力学性能是继续扩大其应用范围的一个关键因素。当今世界 70% 的镁合金铸件应用于汽车业, 而汽车每减重 100 kg, 则 100 km 节油 0.5 L, 所以镁合金的研究开发对于节约能源有着重要意义^[1]。RE 元素由于能净化镁合金的合金液、改善合金铸造性能、细化组织、提高合金抗氧化性能、常温和高温力学性能而日益得到研究人员的重视。稀土元素 Sm 相比其它稀土元素具有独特的斜方结构, Sm 在镁中的最大固溶度为 5.7% (质量分数)。而现在尚未发现关于元素 Sm 对 Mg-Al 系合金力学性能影响的研究文献, Mg-Al-Sm 相图也只有很少的相平衡信息, 尚不能支持合金设计, 这也说明目前含 Sm 的 Mg-Al 系合金研究很不充分, 仍需要深入研究探讨。当 Al 含量为 6% 时, 镁铝合金既具有较高的强度, 又有良好的铸造性能^[2-5]。因此, 本研究采用 Mg-6Al-0.9Nd-1.2Y 作为研究合金, 研究稀土 Sm 对合金显微组织和力学性能的影响。

1 实验

所用原材料为镁锭(纯度为 99.95%)、铝锭(纯度为 99.98%)、Mg-Y、Mg-Nd、Mg-Sm 中间合金, 所有原料装炉前均要进行干燥处理。配制的合金化学成分列于表 1, 配料时考虑合金元素的实收率。镁合金熔炼在电磁感应熔炼炉中进行, 熔炼过程采用 0.2% SF₆ (体

表 1 合金的化学成分

Alloy	Al	Y	Nd	Sm	Mg
MS0	6	1.2	0.9		Bal.
MS05	6	1.2	0.9	0.5	Bal.
MS10	6	1.2	0.9	1.0	Bal.
MS15	6	1.2	0.9	1.5	Bal.
MS20	6	1.2	0.9	2.0	Bal.

积分数)+CO₂ 混合气体对合金液进行保护。当合金液温度达到试验浇注温度 700 时, 浇注到预热 250 的金属型模具中。合金试样用 MgO 粉覆盖, 在箱式炉中进行固溶(420 , 20 h)、时效(200 , 10 h)处理。

采用 Olympus 光学显微镜、JSM-5610LV 扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)等分析仪器, 对合金显微组织、合金成分进行观察和分析。并使用荷兰产 Philip X'pertmpdpro 型 X 射线衍射仪对合金进行物相分析。拉伸试验在岛津 AG-I250kN 精密万能试验机上进行, 拉伸速度为 1 mm/min。

2 结果及分析

2.1 Sm 对 Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd 合金微观组织的影响

图 1 为 T6 处理后的合金金相显微照片。可以看出, 组织中有呈团状的第二相, 在不含 Sm 的 MS0 合金中(图 1a), 分布在晶内或晶界处的呈团状或孤岛状第二相可能是 Al₂Y。加入微量 Sm 后, 组织中的第二相(可能是 Al₂Sm 相)团状物体积分数明显变小, 呈

收稿日期: 200-01-03

基金项目: 河南省杰出人才计划(084200510018); 洛阳市科技攻关项目(0602018A); 河南科技大学重大预研专项(2007ZD002)

作者简介: 李克杰, 男, 1972 年生, 博士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: kejieli@163.com

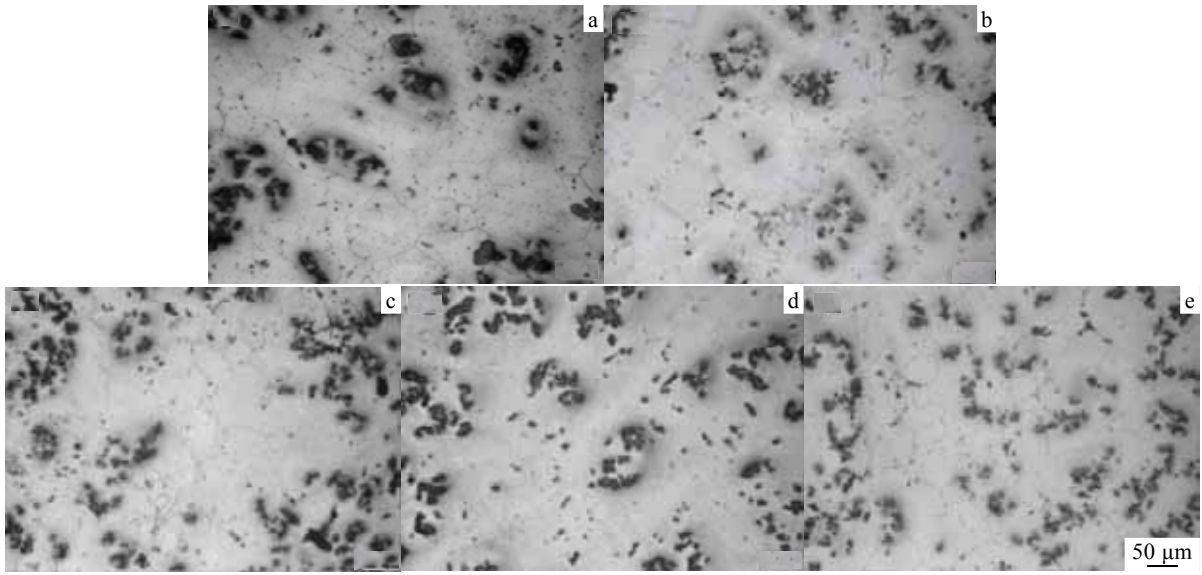


图 1 不同合金经 T6 处理的显微组织

Fig.1 Microstructure of alloys after T6 treatment: (a) MS0, (b) MS05, (c) MS10, (d) MS15, and (e) MS20

块状(少量)、粒状弥散分布(图 1b), Sm 含量继续增加(1.0%~2%), 第二相体积分数增加。Sm 虽对合金 MS0 的显微组织有明显影响, 但 Sm 对合金的晶粒尺寸影响不大(图 1c~1e)。

图 2 为 T6 处理合金的 SEM 照片。可以看出, 组织中的第二相呈粒状弥散分布, 第二相偏聚程度增加, 这加重了合金组织和成分的不均匀, 易引起应力集中, 导致合金力学性能下降。同时还有可能在铸造浇铸及合金凝固时增加合金的粘度, 造成流动性下降, 引起铸造缺陷增加, 在一定程度上降低合金力学性能^[6]。对图 2 中粒状物的 EDS 能谱分析发现, MS15 合金的基体内有极少量的 Al、Y、Nd、Sm 存在, 说明上述元素可能已固溶于 α -Mg 基体中。

图 3 为 T6 处理后合金的 XRD 图谱。可见, MS0 合金由 α -Mg、 Al_2Y 、 Mg_2Al_3 相组成(图 3a)。随着合金中 Sm 含量的增加, 合金内形成具有立方结构的

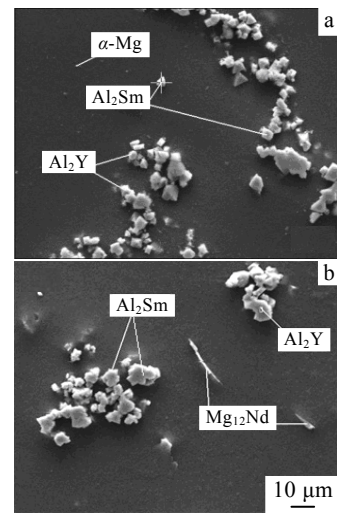


图 2 合金经 T6 处理的 SEM 显微组织

Fig.2 SEM images of alloy after T6 treatment (a) MS05 and (b) MS15

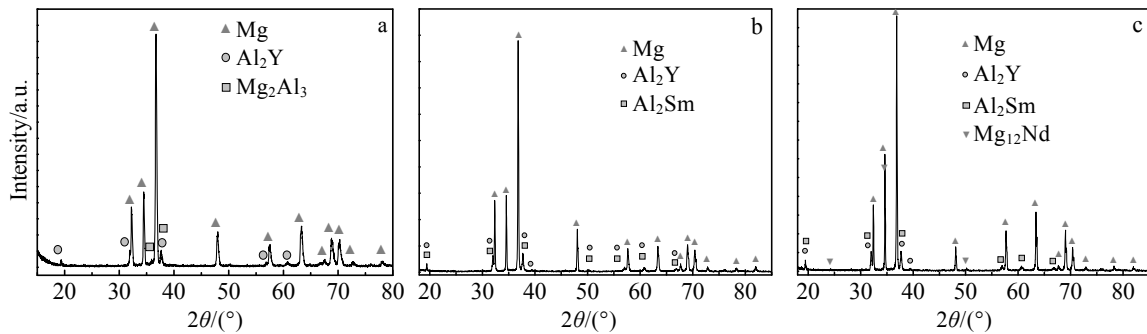


图 3 合金经 T6 处理的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the alloys after T6 treatment: (a) MS0, (b) MS05, and (c) MS15

Al₂Sm 相, 同时 Mg₂Al₃ 相消失(图 3b, 图 3c)。另外, 在 MS15 合金内还发现 Mg₁₂Nd 相的存在。Mg₁₂Nd 相如呈针状存在, 将对合金基体产生一定的割裂作用。Mg₁₂Nd 是亚稳相, 具有正方结构, 一般只有在液态快冷条件下, 在富 Mg 的 Mg-Nd 合金中才能获得, 它源于在共晶点 33%Nd 的三相平衡反应^[7]。

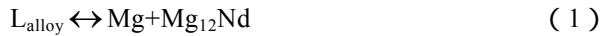


表 2 为合金中 α -Mg 的点阵常数。由表 2 可以看出, 由于 Sm 的加入, α -Mg 的点阵常数增大, 表明有部分的 Sm 固溶在镁基体里(文献[7]指出 Sm 在镁中固溶度: 540 为 5.7%; 200 为 0.4%)。由于 Sm 的原子半径大于镁 ($R_{\text{Mg}}=0.1598 \text{ nm}$, $R_{\text{Sm}}=0.259 \text{ nm}$), Sm 在镁中形成置换固溶体, 溶质原子 Sm 周围的点阵膨胀, 点阵常数增大, 溶质原子与基体金属的原子尺寸相差越大, 强化作用越好, 所以 Sm 对于镁具有较好的固溶强化效果。固溶强化是多方面作用的结果, 主要有溶质原子与位错的弹性交互作用、化学交互作用和静电交互作用, 以及当固溶体产生塑性变形时, 位错运动改变了溶质原子在固溶体结构中以短程有序或偏聚形式存在的分布状态, 从而引起系统能量的升高, 由此也增加滑移变形的阻力^[8]。由于电负性因素是影响合金固溶度的一个重要方面, 而 Mg 与 Sm 的电负性差(0.14)小于 Mg 与 Nd 的电负性差(0.17)(表 3 所示)。因此, 随 Sm 含量增加, 合金中 Sm 固溶量增加, Nd 固溶量有所下降, 部分 Nd 与 Mg 结合形成 Mg₁₂Nd 金属间化合物。而 Nd 的原子半径大于 Sm 的原子半径 ($R_{\text{Nd}}=0.264 \text{ nm}$), 所以含 1.5%Sm 合金相对于含 0.5%Sm 合金晶格常数稍有减小。

根据金属学理论可知, 元素间能否形成化合物除受凝固过程的动力学因素影响外, 可从它们的电负性差值来判断。元素间电负性差值越大, 结合力越大, 也就越容易形成金属化合物。由于 Sm 与 Al 间的电负性差值大于它与 Mg 之间的电负性(见表 3)差值, 因此, 从热力学方面看, 在 Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd 合金中 Sm 优先与元素 Al 形成金属间化合物, 从而消耗了合金内的 Al。随着 Sm 添加量的增加, 合金中 Al 逐渐被消耗完毕, 从而合金中剩余的 Nd 将与 Mg 结合生成 Mg₁₂Nd

表 2 时效态合金中 α -Mg 相的点阵常数
Table 2 Lattice constant a and c of α -Mg in the aging alloys

Alloy	a/nm	c/nm
α -Mg _(MS0)	0.3192	0.5182
α -Mg _(MS05)	0.3194	0.5189
α -Mg _(MS15)	0.3193	0.5186

表 3 合金中各个元素的电负性

Table 3 Electro-negativity of elements in alloys					
Element	Sm	Y	Nd	Mg	Al
Electro-negativity	1.17	1.22	1.14	1.31	1.61

金属间化合物。

由于 Mg-Al 合金中 Al, RE 原子相互吸引, 在基体中铝稀土相易形成丛生相^[4,5]。根据 Mg-Sm 二元合金相图, 在合金中 Sm 含量较低时, 平衡分配系数 $K_0=C_S/C_L < 1$ (C_S 和 C_L 分别为固相和液相的平衡浓度), MS05 合金凝固时, Sm 偏聚于固液界面前沿, 造成合金一定区域内成分过冷, 促进合金形核, 从而抑制合金中铝稀土相的长大。随着 Sm 加入量的增加(1.0%, 1.5%), 根据扩散相变理论, Sm 在合金中的浓度提高, 粒状 Al₂Sm 相体积增大, 偏聚程度增加。而 MS20 合金中粒状 Al₂Y、Al₂Sm 相体积减小, 偏聚程度降低, 这是由于合金为金属型铸造, 合金液冷却速度较快, 当合金液冷却至 590~600 时, 固液界面前一定区域内 Mg₁₂Nd 相大量形核, 有效抑制了合金中铝稀土相的继续长大。

2.2 Sm 对 Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd 合金力学性能的影响

经固溶时效处理的合金拉伸试验结果如图 4 所示。可见, 当合金中加入 0.5%Sm 时, 合金室温和高温抗拉强度明显增大; 随着 Sm 含量的继续升高, 抗拉强度有所下降(图 4a)。随着 Sm 的添加, 合金室温和高温的延伸率与抗拉强度具有相同的变化趋势, 即当合金中加入 0.5%Sm 时, 合金延伸率最高, 随着 Sm 含量的继续升高, 延伸率降低。同时可以看出, 随着 Sm 含量继续增加, 合金抗拉强度和延伸率下降趋势减缓。

镁合金的耐热性能除与基体抗软化能力有关外, 还取决于合金中第二相的性质以及在组织内存在形态、大小和分布状况。Sm 在镁中有较强的固溶强化作用, 从而提高了合金基体的抗软化能力; Sm 的强化作用还通过形成热力学稳定性好的第二相颗粒(如 Al₂Sm, 熔点 1500)实现, 当温度升高时, Mg₂Al₃ 沉淀相将发生粗化、软化而逐渐失去强化效果, 而 Al₂Sm 颗粒相仍然阻止滑移(位错的运动), Al₂Sm 相对基体的强化作用可以保持到较高的温度, 从而有效地改善合金的高温力学性能。这样, 在 MS05 镁合金中, 弥散相(Al₂Y, Al₂Sm)和沉淀相(Mg₂Al₃)分布于基体上, 在室温下拉伸变形时, 由于弥散相和沉淀析出相都成为滑移(位错运动)的障碍, 从而强化了合金。高温下位错运动由于受到 Al₂Y、Al₂Sm 颗粒相的阻碍, 形成包围着颗粒相的位错环, 随着强化相弥散程度增加, 位错与颗粒相发生作用而形成的位错环越多, 材

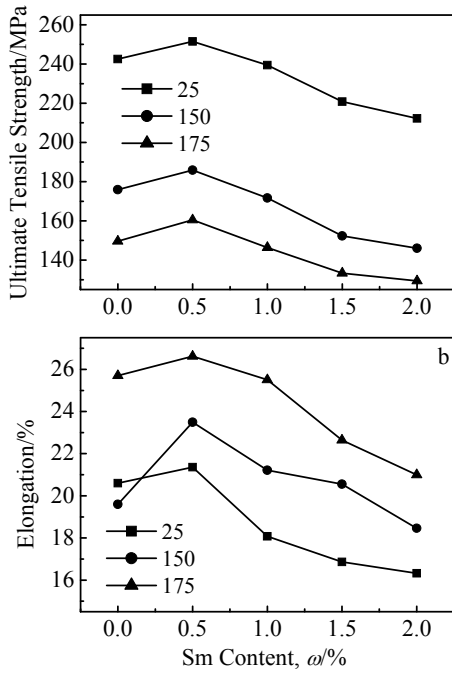


图 4 Sm 含量对固溶时效态合金抗拉强度及延伸率的影响

Fig.4 Effect of Sm content on tensile strength (a) and elongation (b) for the alloys after solid-solution and aging treatment

料强化效果越明显。随着 Sm 含量继续增加(1.0%、1.5%、2.0%)，由于铝稀土相的粗化及 Mg₁₂Nd 相对基体的割裂作用，合金性能持续降低。合金中强化相呈块状分布，这将对合金的力学性能产生不利影响。合金中，第二相质点脱离基体界面的力学条件为 $\sigma \propto d^{-1}$ ，其中 σ 为第二相质点于界面脱离所需拉应力， d 为第二相质点直径。可见，粗大的第二相颗粒将使 σ 减小，这意味着晶界上粗大的第二相颗粒易脱离基体，形成微孔，产生裂纹。另外，粗大的第二相颗粒产生的应力集中也较大，受载时处于晶界处粗大的第二相颗粒由于应力集中最终形成的晶间裂纹也较大。在应力作用下，裂纹易沿第二相与基体的界面处扩展，导致合金力学性能降低^[9]。总之，Sm 对 Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd 合金的力学性能影响，不是一种强化机制在起作用，而是多种机制综合作用的结果。

2.3 断口形貌观察

图 5 为 25 下合金拉伸断口形貌。可见，MS0 合金具有韧性断裂+局部解理断裂的混合断口特征，MS05 合金具有局部的沿晶断裂特征，合金断口变为以解理、塑坑和沿晶组成的混合断口，随 Sm 含量继续增加，合金组织韧窝明显减少，沿晶断裂特征明

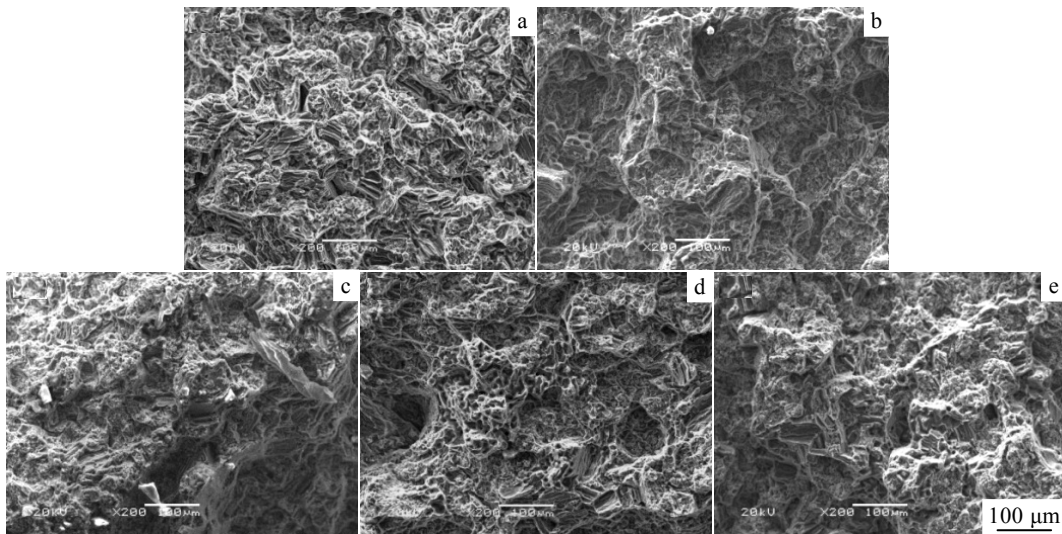


图 5 25 下合金拉伸断口形貌

Fig.5 Fractographs of the alloys at 25 : (a) MS0, (b) MS05, (c) MS10, (d) MS15, and (e) MS20

显。合金初始裂纹一般起源于粗大的化合物，特别是晶界处的化合物。化合物周围产生裂纹是因为其本身的脆性及外加载荷在局部导致的应力集中所致。化合物的尺寸决定着合金中裂纹产生和扩展的能力，化合物越粗大，裂纹越容易产生和扩展，合金的强度和延伸率越低。本研究中合金的延伸率与其断口的形貌特点所表现的塑性是相一致的^[10]。

3 结 论

1) 当合金中加入 0.5%Sm 时，合金室温和高温抗拉强度明显增大，随着 Sm 含量的继续增加，抗拉强度有所下降；随着 Sm 的添加，合金室温和高温的延伸率与合金的抗拉强度具有相同的变化趋势；随着合金中 Sm 含量增加，合金抗拉强度和延伸率下降趋势

减缓。

2) 随着温度的升高, 含 Sm 合金抗拉强度降低, 延伸率逐渐升高。

3) 在合金 Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd 内, Sm 的添加使 Sm 与 Al 生成 Al_2Sm 颗粒相, 当 Sm 含量大于等于 1.5% 时, 合金内出现 $Mg_{12}Nd$ 相。

参考文献 References

- [1] Dobrzański L A, Tanski T, Cizek L. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007(192-193): 567
- [2] Chen Zhehua(陈振华). *Magnesium Alloy*(镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 7: 20
- [3] Yang Mingpo(杨明波), Pan Fusheng(潘复生), Li Zhongsheng(李忠盛). *Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19: 46
- [4] Li Jiqiang, Dong Xuanpu, Fan Zitian *et al. Rare Metals*[J], 2008, 22: 41
- [5] Zhang Guoying, Zhang Hui, Gao Ming *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2007, 25: 348
- [6] Zhang Shichang(张诗昌), Wei Bokang(魏伯康), Chen Weichen(陈谓臣). *Foundry*(铸造)[J], 2004, 53(2): 118
- [7] Chen Zhenhua(陈振华). *Heat-Resistant Magnesium Alloy*(耐热镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 56
- [8] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡珣). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 31
- [9] Song Peiwei(宋佩维), Guo Xuefeng(郭学锋), Jing Xiaotian(井晓天) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2007, 2(27): 88
- [10] Zhou Haitao(周海涛), Zeng Xiaoqin(曾小勤), Liu Wenfa(刘文法) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 1(14): 99

Effects of Sm on Microstructures and Mechanical Properties of Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd Alloys

Li Kejie^{1,2}, Li Quanan², Jing Xiaotian¹, Chen Jun², Zhang Xingyuan², Zhang Qing²

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Microstructures and mechanical properties of Mg-6Al-1.2Y-0.9Nd magnesium alloy with Sm addition were investigated through OM, SEM, EDS and XRD. The results show that Sm combines firstly with Al to form dispersed, high-melting-point particles which are mainly Al_2Sm phase. When the mass fraction of Sm is high from 1.5% to 2.0%, the acicular $Mg_{12}Nd$ phase appears in the alloy. With the increase of Sm content within the range from 0 to 2.0%, the tensile strength of alloys at ambient and elevated temperature firstly increases slightly, and then decreases; while the elongation decreases continuously. The tensile fracture of the alloy is quasi-cleavage failure with plastic characteristic.

Key words: Sm; magnesium alloy; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Li Kejie, Candidate for Ph. D., School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: kejieli@163.com