

Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr 合金组织分析

宁志良¹, 曹福洋¹, 刘洪汇², 孙剑飞¹, 杜剑锋¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨东安发动机(集团)有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150066)

摘 要: 采用 XRD、DTA、OM 和 TEM 研究 Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr 合金铸态和热处理后的相组成、相变温度、微观组织。研究表明: Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr 合金铸态组织析出相主要是分布在晶界的块状 Mg_{12}Nd 稀土化合物, 只有少量的片状和粒状 Mg_{12}Nd 相分布在晶界和晶内; T6 处理后 Mg_{12}Nd 以相互交叉的片状形式团簇状分布在基体中, 形成方式为点状析出相聚集而成。

关键词: Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr 合金; 组织分析; $\alpha\text{-Mg}$; Mg_{12}Nd

中图分类号: TG 146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1997-04

镁合金是结构材料中最轻的金属, 具有高比强度、比刚度和比弹性模量、良好的铸造性能和机加性能, 广泛用于民用和军用飞机、汽车、体育器材、计算机、通讯及家电等行业。但是镁合金抗拉强度低, 高温抗蠕变性能差^[1,2]。由于这些弱点的存在严重制约镁合金在工业、军事以及其它领域的应用。目前解决以上方面问题主要是通过添加各种合金元素。镁合金分为两大类, 即含 Al 和不含 Al 镁合金。对于不含 Al 的镁合金, 如 ML10、ZE41、WE43、ZK60、AM-SC1、MRI202S、Elektron21、ZM6 等, 均采用 Zr 晶粒细化^[3]。由于这类合金性能高, 用于航空、航天及卫星通讯行业。目前 Mg-RE-Zr 系镁合金是唯一能在 200 °C 以上使用的镁合金^[4], 由于采用 Zr 晶粒细化, 砂铸件晶粒尺寸小于 80 μm , 使铸件组织均匀, 同时提高了力学性能。稀土元素(RE)在镁中具有较大的固溶度极限, 而且随温度下降固溶度急剧减小, 可以得到较大的过饱和度, 从而在随后的时效过程中析出弥散强化相^[5,6], 含 RE 镁合金的析出相通常具有高的热稳定性, 同时 RE 元素在镁基体中的扩散速率较慢, 使得 Mg-RE-Zr 合金具有较高的强度和优良的抗蠕变性能^[7-9]。

有关 Mg-RE-Zr 合金的室温、高温力学性能及蠕变性能的研究较多^[10-12], 但是对于 Mg-RE-Zr 合金的铸态及热处理态组织研究相对较少^[13]。本实验采用 XRD、DTA、OM 和 TEM 研究 Mg-Nd-Zn-Zr 合金铸态和热处理后的相组成、相变温度、微观组织。

1 实 验

实验用原料为 99.9%Mg、99.9%Zn, Mg-30%Nd 中间合金和 Mg-33.3%Zr 中间合金配制, 电阻炉熔化, 坩埚为钢坩埚, 采用 RJ2 熔剂保护, RJ5 熔剂精炼, 浇注 $\Phi 15\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 砂型试样。合金设计成分为 Mg-2.6Nd-0.3Zn-0.4Zr, 经电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICPS-1000III 日本导津)分析成分为: 2.54 Nd%, 0.26Zn%, 0.32Zr%(溶解 Zr)。热处理工艺为 (530 $\pm$ 5) °C 下固溶处理 12 h, 大于 80 °C 热水中冷却, (200 $\pm$ 5) °C 下时效 17 h, 空冷。切取 $\Phi 15\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的铸态和热处理试样, 用冷硬环氧树脂镶嵌, 经 SiC 金相砂纸磨到 1200#, 再经 6 和 1 μm 金刚石研磨膏抛光。腐蚀液为: 10 mL 醋酸, 4.2 g 苦味酸, 10 mL H_2O , 70 mL 乙醇。用 Reichert-Jung Polyvar 型金相显微镜观察显微组织, 在偏光模式下采用 ASTM E112-88 标准的弦长法测量晶粒尺寸, 所测晶粒个数不少于 200 个。

采用 N538-1045 差热分析仪分析 Mg-Nd-Zn-Zr 合金冷却过程中液相线和固相线温度。采用日本理学 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪分析铸态及热处理组织析出相。用线切割切取 $\Phi 5\text{ mm} \times 0.30\text{ mm}$ 薄片的铸态和热处理试样, 用金相砂纸打磨至 5 μm 左右, 离子减薄后在透射电子显微镜(Philips CM-12)下进行组织分析观察。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织

图 1 是 Mg-Nd-Zn-Zr 合金铸态光学显微组织和 X 射线衍射谱。由图 1a 看出晶粒呈菊花状, 由于加入 Zr, 晶粒得到明显细化, 尺寸约 60 μm 。在晶界处有

收到初稿日期: 2008-10-27; 收到初稿日期: 2009-08-12

作者简介: 宁志良, 男, 1966 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0541-86418317, E-mail: zhiliangning@sina.com

明显的析出相存在, 靠近晶界处有线状析出相, 并且有直径 1~2 μm 的球状物相分布于晶内。由图 1b 看出, 合金由基体 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_{12}Nd 相组成。有些学者研究表明晶界处的析出相为 Mg_9Nd 或 $\text{Mg}_{12}(\text{Nd}, \text{Zn})$ 相^[14,15], 而在本试验 XRD 分析中没有检测到 Zn 元素, 这是因为 Zn 的含量较低, 并完全溶入到基体 Mg 中。

图 2 是 Mg-Nd-Zn-Zr 合金差热分析(DTA)图谱。试样质量为 12.6 mg, 加热温度 780 $^{\circ}\text{C}$, 加热速度 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。当温度冷却到在 637.7 $^{\circ}\text{C}$ (A 点)生成 $\alpha\text{-Mg}$ 相, 继续冷却直到 586.3 $^{\circ}\text{C}$ 时发生离异共晶反应, 生成 Mg_{12}Nd 稀土化合物, 567.7 $^{\circ}\text{C}$ 是共晶反应的结束温度, 整个共晶反应温度变化在 10 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。

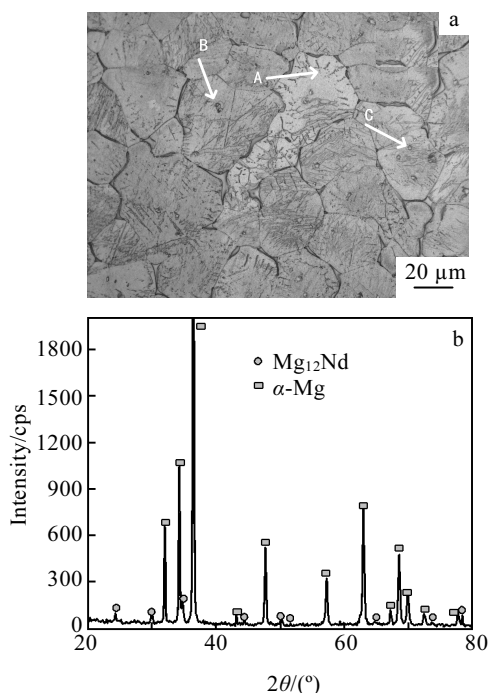


图 1 Mg-Nd-Zn-Zr 合金铸态显微组织(a)和 XRD 图谱(b)

Fig.1 OM microstructures (a) and XRD pattern (b) of the as-cast Mg-Nd-Zn-Zr alloy

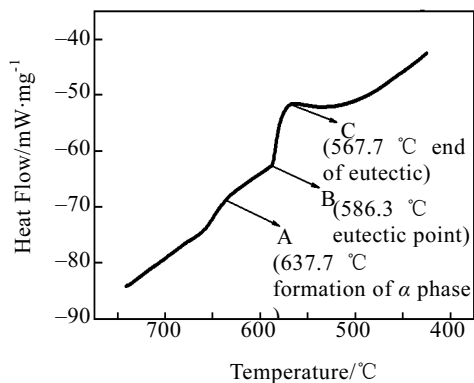


图 2 Mg-Nd-Zn-Zr 铸态差热分析图谱

Fig.2 DTA curve of the as-cast Mg-Nd-Zn-Zr alloy

图 3 是从透射电镜中看到的 2 种典型位错。图 3a 是位错网络, 可以看成是由 3 组全位错交互作用而形成的特征亚晶界。图 3b 是同号位错相互排斥而有规律排成的位错墙。

图 4 是晶界析出相的 TEM 图像及 EDS 能谱。析出相与基体互相结合, 呈块状, 尺寸 200~300 nm, 并有部分亚晶出现。

除了晶界第二相外, 在晶内(IC)和晶界(GBP)发现了少量细小的片状和粒状相。片状相尺寸 100~300 nm, 大多悬浮在晶内, 只有少量存在于晶界, 如图 5a 中 A, B 处。粒状相的存在形式有 2 种: 一是杂乱地分布在晶界及其附近, 尺寸小于 200 nm, 如图 5b 中的 C 和 D; 另一种是沿晶界附近或晶界成方向性排列, 如图 5c 所示。此外在晶界还发现了半椭圆形析出相, 如图 5d 所示。片状相、粒状相以及半椭圆型析出相能谱相似, 均由 Mg 和 Nd 组成, 属于同一种物质的不同形态。由上述分析可知, 铸态组织的析出相 Mg_{12}Nd 存在形式有 3 种, 即晶界中的块状相, 晶内的片状相以及晶界和晶界附近的粒状相。

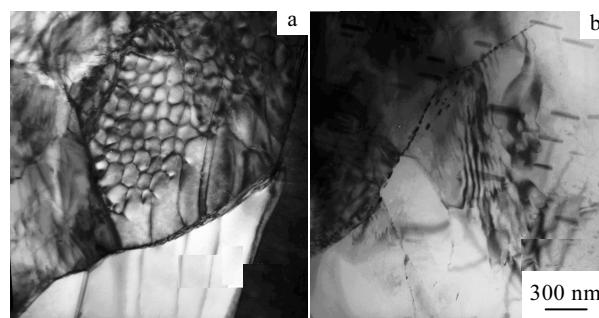


图 3 Mg-Nd-Zn-Zr 合金中的位错

Fig.3 Dislocation in the as-cast Mg-Nd-Zn-Zr alloy: (a) dislocation lattice and (b) dislocation wall

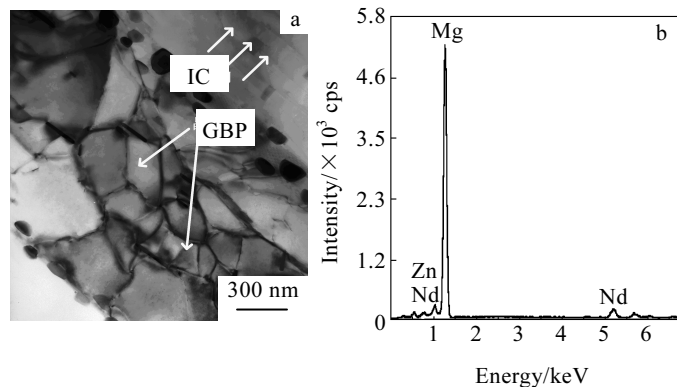


图 4 晶界析出相及其能谱分析

Fig.4 Grain boundary precipitate (a) and EDS analysis (b) (IC-Intracrystalline, GBP-Grain Boundary Precipitate Phase)

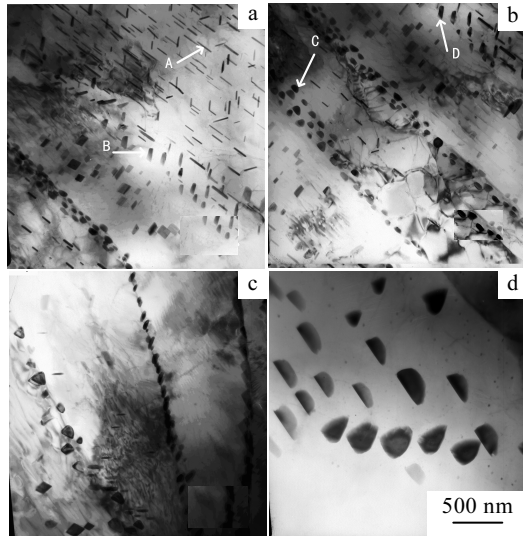


图 5 晶内析出相 TEM 照片

Fig.5 TEM images of the grainy precipitated phase: (a) flaky phase, (b), (c) spotted state phase, (d) half-elliptical phase

图 6 是晶内选区电子衍射花样。经标定图中明亮的大斑点是 α -Mg 基体 $[\bar{1}5\bar{4}]$ 晶带轴入射的衍射花样, 而在 $1/2$ 基体斑点处出现强度较弱的小斑点是与 α -Mg 基体具有一定共格关系的析出相 Mg_{12}Nd 衍射花样。

2.2 热处理组织

热处理组织如图 7 所示。热处理后晶粒形貌由菊花状转为六角状, 晶粒尺寸略有增加, 平均晶粒尺寸为 $82\ \mu\text{m}$, 晶粒尺寸相差较大, 出现了一些小晶粒, 晶粒尺寸约 $30\ \mu\text{m}$ 。晶界清晰、规则, 铸态组织靠近晶界的条状相和晶粒内的球状相都不复存在。原铸态组织晶界处的第二相消失, 取而代之的是以弥散分布的团簇状析出相, 该相大多数分布在晶内, 少量存在于晶界。图 8 是在晶界附近生成的一薄层无析出带, 约 $400\ \text{nm}$ 。

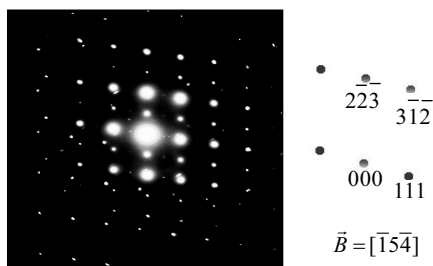


图 6 粒状析出相选区电子衍射花样

Fig.6 Selected area diffraction patterns of spotted state precipitated phase

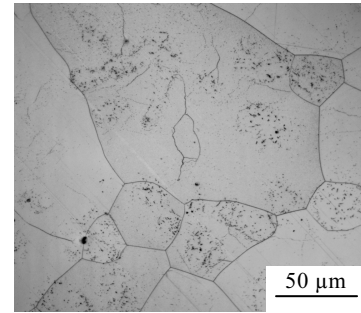


图 7 Mg-Nd-Zn-Zr 合金热处理态显微组织

Fig.7 Microstructure of Mg-Nd-Zn-Zr after heat treatment

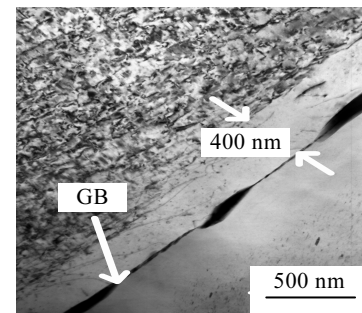


图 8 Mg-Nd-Zn-Zr 合金热处理组织中的无析出带

Fig.8 PHZ of Mg-Nd-Zn-Zr alloy in T6 condition

热处理后, 整个组织分布着团簇状的点状相, 在这些点状相上悬浮着交叉排列的片状相 (图 9a), 尺寸平均约 $800\ \text{nm}$, 最大的有 $1500\ \text{nm}$, 是铸态组织片状相尺寸的 $3\sim 7$ 倍。图 9b 是图 9a 的放大组织, 分析可知, 相互交叉的片状相是密集的点状相从边缘聚集堆积而成。

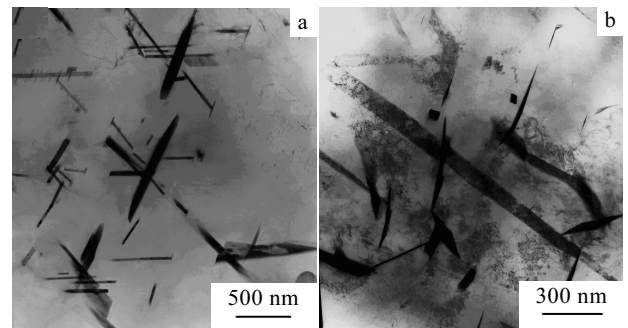


图 9 Mg-Nd-Zn-Zr 合金热处理组织中的交叉片状相

Fig.9 Crossed plate phase of Mg-Nd-Zn-Zr alloy under heat treated

3 结 论

1) Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr 合金凝固过程中在 637.7 °C 时生成 α -Mg 固溶体, 继续冷却到 586.3 °C 发生离异共晶反应, 产生 Mg_{12}Nd 相, 直到 567.7 °C 时共晶反应结束。

2) 合金铸态组织由 α -Mg 和 Mg_{12}Nd 相组成。

3) Mg_{12}Nd 相主要以块状分布在晶界, 少量以细小片状和粒状分布于晶内和晶界。

4) T6 处理后 Mg_{12}Nd 以相互交叉的片状形式分布在晶内和晶界, 形成方式是点状析出相聚集而成。

参考文献 References

- [1] Cole G S. *Materials Science Forum*[J], 2003, 419: 43
- [2] Luo A. *Materials Science Forum*[J], 2003, 419: 57
- [3] StJohn D H, Qian M, Easton M A *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(7): 1669
- [4] StJohn D H. *Materials Science Forum*[J], 2007, 546(1): 49
- [5] Ferro R, Saccone A, Borzone G. *Journal of Rare Earths*[J], 1997, 15(1): 45
- [6] Luo A *et al. Journal of Material Science*[J], 1994, 29: 52
- [7] Sanchez C, Octor H, Nussbaum G *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 1996, 221(1): 48
- [8] Suzuki M, Sato H, Maruyama K *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2001, 319: 751
- [9] Ning Zhiliang(宁志良), Wang Haibo(王海波), Liang Weizhong(梁维中) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(1): 134
- [10] Mordike B L. *Journal of Materials Processing Tehcnology*[J], 2001, 117: 391
- [11] Bae D H, Lee M H, Kim K T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 342: 445
- [12] Mihriban O Pekguleryuz, Arslan Kaya A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2003, 5(12): 865
- [13] Nie J F, Muddle B C. *Acta Mater*[J], 2000, 48(8): 1691
- [14] Zhao Zhiyuan(赵志远), Chen Shenchuan(陈深传), Qiao Dongfu(乔冬福). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 1983(1): 12
- [15] Yan Yunqi(闫蕴琪), Zhang Tingjie(张廷杰), Deng Ju(邓 炬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 845

Microstructure Analysis of Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr Alloy

Ning Zhiliang¹, Cao Fuyang¹, Liu Honghui², Sun Jianfei¹, Du Jianfeng¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Harbin Dongan Engine (Group) Co., Ltd., Harbin 150056, China)

Abstract: The microstructures of both as-cast and heat treated Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr alloy were investigated by means of XRD, DTA, OM and TEM in this study. The results show that the massive Mg-RE phase Mg_{12}Nd is mainly distributed on the grain boundary of as-cast Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr. Only a small amount of flaky and grainy Mg_{12}Nd distribute in the intracrystalline and grain boundary. The Mg_{12}Nd phase is uniformly distributed on the matrix as crossed plate gathered by spotted state phase after solution and aging treatment.

Key words: Mg-2.54Nd-0.26Zn-0.32Zr alloy; microstructure analysis; α -Mg; Mg_{12}Nd

Biography: Ning Zhiliang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418317, E-mail: zhiliangning@sina.com