

Sm 对 Mg-10Y 合金组织的细化作用

Effects of Sm on Microstructure Refinement of Mg-10Y Alloy

张 清^{1,2}, 李全安^{1,2}, 井晓天¹, 张兴渊²

(1 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;

2 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003

ZHANG Qing^{1,2}, LI Quan-an^{1,2}, JING Xiao-tian¹, ZHANG Xing-yuan²

(1 School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology,

Xi'an 710048, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Henan

University of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan, China

摘要: Mg₂₄Y₅ 相的细化是进一步提高 Mg-10Y 合金力学性能的关键。研究了稀土元素 Sm 对 Mg-10Y 合金中的 Mg₂₄Y₅ 相及其基体组织的细化作用, 结果表明: Sm 的加入, 改善了 Mg₂₄Y₅ 相的形貌, 促进了细小弥散分布的 Mg₂₄Y₅ 颗粒相的形成; 同时, Sm 的加入, 通过固溶作用, 进一步细化了基体组织; 显微组织的改善导致了合金高温下力学性能的提高。

关键词: Sm; Mg-10Y 合金; 组织细化; 力学性能

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011-03-0070-03)

Abstract: Refinement of Mg₂₄Y₅ phase is a key for the further increase of mechanical properties of Mg-10Y alloy. The refinement effects of rare earth element Sm on Mg₂₄Y₅ phase and base microstructure were investigated. The results show that Sm addition improves the morphology of Mg₂₄Y₅ phase and promotes the formation of fine and dispersed Mg₂₄Y₅ particles. Meanwhile, Sm addition further refines the microstructure of base alloy by the effect of solid solution. The improvement of microstructure leads to the increase of mechanical properties at elevated temperature.

Key words: Sm; Mg-10Y alloy; microstructure refinement; mechanical property

镁合金是目前可应用的最轻的金属结构材料, 具有密度低、比强度和比刚度高、阻尼减振性能优异、导热性好、电磁屏蔽效果佳、机加工性能优良, 尺寸稳定性好、易回收等优点, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”^[1-3]。随着世界性的能源危机和环境污染问题的日益严重, 采用镁合金代替汽车用铝合金甚至钢铁材料以降低汽车的自身质量已成为一种必然趋势。但是, 传统镁合金的耐热性能较差, 随着工作温度的升高, 其强度和抗蠕变性能往往大幅度下降^[4-6], 这是限制镁合金广泛应用的一个重要原因。加入稀土元素进行合金化, 是改善镁合金耐热性能最直接和最常用的方法之一^[7]。在所有的稀土元素中, Y(钇)被认为是提高镁合金高温性能最有效的元素^[8]。由此, 开发出了一系列 Mg-Y 基耐热镁合金。

作者最近的研究发现, Mg-10Y(质量分数/% ,下同)合金是一种很有发展前途的耐热镁合金基体材料, 其在铸态下的室温抗拉强度可达 200MPa, 高于铸态

Mg-2La 合金(105MPa)和 Mg-2Nd 合金^[9]、时效态 Mg-3Nd 合金(155.8MPa、177.9MPa)以及铸态、挤压态、时效态 Mg-3Sm 合金(109.97MPa、169.58MPa、187.54MPa^[10])。但是, Mg-10Y 合金的高温强度并不理想, 原因是在较慢的冷却速度下, 强化相 Mg₂₄Y₅ 较粗大且呈网状和块状分布, 即使在固溶时效处理后, 获得的 Mg₂₄Y₅ 相仍很粗大, 从而恶合金的力学性能。如何细化 Mg₂₄Y₅ 相以及合金的基体组织, 就成为进一步提高合金力学性能的关键。关于稀土对镁合金组织细化作用的研究较多^[11-14], 但是其中关于 Sm 的应用研究却很少见^[15,16]。本工作研究了稀土元素 Sm 加入 Mg-10Y 合金后对显微组织的细化作用和对力学性能的影响作用, 旨在为耐热镁合金的研究和开发提供思路 and 依据。

1 实验

研究用的两种合金为 Mg-10Y 和 Mg-10Y-

0.5Sm, 所用原材料为纯镁(纯度为 99.98%、Mg-Y 中间合金(Y 含量为 24% 和 Mg-Sm 中间合金(Sm 含量为 25%。合金熔炼在感应炉中进行,采用高纯刚玉坩埚,通入 $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$ 混合气体进行保护。合金熔化后在 750°C 浇注到金属型铸模中,取自铸锭的试块用 MgO 粉覆盖,进行固溶(540°C , 6h + 时效(250°C , 2h 处理。

拉伸实验在 AG-I 250kN 精密万能试验机上进行,拉伸试样的标距尺寸为 $\phi 5\text{mm} \times 25\text{mm}$,拉伸速度为 $1\text{mm}/\text{min}$,实验温度为室温(25°C 和高温($200 \sim 350^\circ\text{C}$ 。采用 X 射线衍射仪(XRD 对合金物相进行分析,采用 Olympus 光学显微镜(OM 对合金显微组织进行观察,采用 JSM-5610LV 扫描电镜(SEM 及其所带能谱仪(EDS 对析出相的形貌和成分进行观察和分析。

2 结果与分析

2.1 显微组织

Mg-10Y 和 Mg-10Y-0.5Sm 合金的显微组织见图 1。Mg-10Y 合金的铸态组织由固溶体、呈网状分布的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体及分布在 $\alpha\text{-Mg}$ 基体上的共晶组织 $\alpha + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ 组成, Mg_{24}Y_5 相沿晶界呈网状或块状分布且尺寸较大,如图 1(a) 所示。随着 0.5% Sm 的加入,合金的显微组织发生了两点明显的变化:(1) 合金的晶粒大小变得更加均匀,平均晶粒尺寸减小;(2) Mg_{24}Y_5 相的形貌得到改善,由粗大的网状或块状变为细小的条块状,同时分布也更趋均匀、弥散,如图 1(b) 所示。将铸态试样进行固溶时效处理后, Mg_{24}Y_5 相的形貌得到进一步的改善,由细小的条块状变为细小颗粒状,同时分布更加均匀、弥散,如图 1(c) 所示。

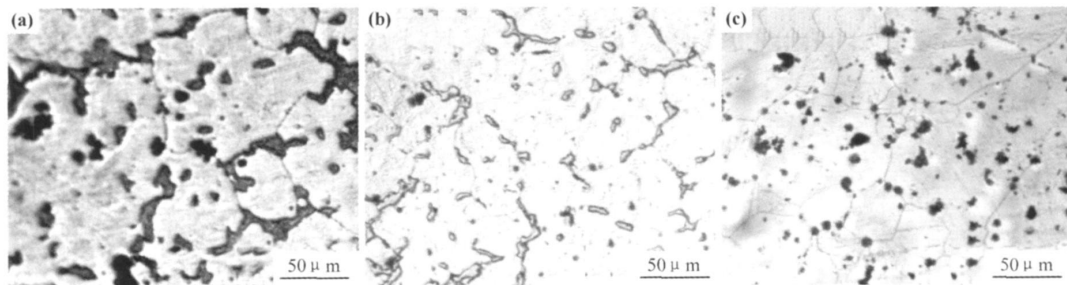


图 1 合金的显微组织 (a) 铸态 Mg-10Y 合金; (b) 铸态 Mg-10Y-0.5Sm 合金; (c) 时效态 Mg-10Y-0.5Sm 合金

Fig. 1 Optical micrographs of the microstructure of alloys (a) as-cast Mg-10Y alloy;

(b) as-cast Mg-10Y-0.5Sm alloy; (c) aged Mg-10Y-0.5Sm alloy

2.2 析出相

时效态 Mg-10Y-0.5Sm 合金的 XRD 分析结果见图 2。可见,Sm 加入后,合金中仍然只有 Mg 基体和 Mg_{24}Y_5 相,与基体合金相比,合金中没有产生含 Sm 的新相。分析原因,可能是 Sm 的加入量较少(0.5%,而 Sm 在 Mg 中的固溶度又较大(540°C 时为 5.7%, 200°C 时为 0.4%^[16],加入的 Sm 全部溶入了 Mg 基体,所以没有含 Sm 的新相产生。

图 3 为时效态 Mg-10Y-0.5Sm 合金组织的 SEM 形貌及 EDS 分析结果,可以看出,颗粒状化合物由 Mg、Y 两种元素组成,但其原子比与 Mg_{24}Y_5 不相符,其中的 Y 含量也远远低于 Mg_{24}Y_5 相中的 Y 含量,分析原因,EDS 分析可能受到了 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的影响。结合合金的 XRD 分析结果(图 2,该合金组织中存在 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_{24}Y_5 两相。因此,可以判定在含 Sm 的 Mg-10Y 合金组织中出现的颗粒状相为 Mg_{24}Y_5 化合物。

根据以上结果,对于稀土元素 Sm 细化合金晶粒

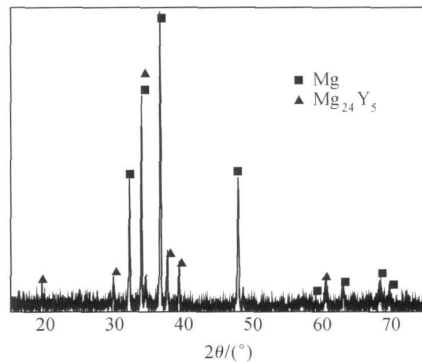


图 2 时效态 Mg-10Y-0.5Sm 合金的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of aged Mg-10Y-0.5Sm alloy

的作用可以这样理解: Sm 是一种表面活性元素,加入 Mg-10Y 合金后,在合金的凝固过程中,除了一部分 Sm 溶于 Mg 基体以外,还有一部分 Sm 易富集于固/液界面前沿,在结晶界面前沿造成成分过冷,促进基体

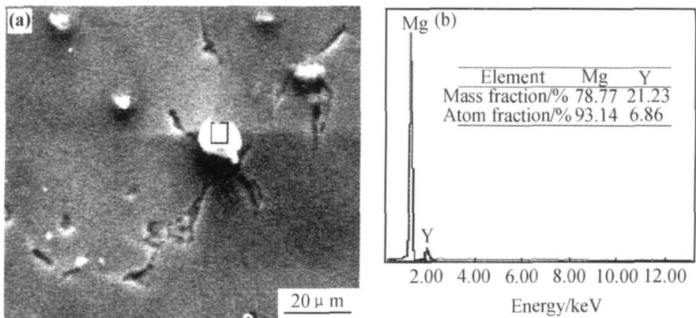


图3 Mg-10Y-0.5Sm 合金中析出相的 SEM 形貌(a) 及其EDS 分析(b)

Fig. 3 SEM image (a) and EDS analysis (b) of precipitate phase of Mg-10Y-0.5Sm alloy

晶粒的均质形核,阻碍 $Mg_{24}Y_5$ 相的长大,从而细化晶粒。此外,凝固过程中析出的高熔点化合物 $Mg_{24}Y_5$ 能阻碍 $\alpha-Mg$ 晶粒的长大,也有利于晶粒的进一步细化。

2.3 力学性能

表 1 为时效态 Mg-10Y 和 Mg-10Y-0.5Sm 合金在室温和高温下的力学性能测试结果。由表可知,Sm 的加入对合金的力学性能产生了显著的影响,室温下合金的力学性能变化不大,高温下合金的力学性能尤其是抗拉强度有了较大的提高,使合金的使用温度由原来的 250℃提高到了 350℃,整整提高了 100℃。值得注意的是,加入 Sm 后合金的抗拉强度在 200~300℃之间出现了随温度升高而升高的反常现象,具体原因还有待于进一步研究。

表 1 时效态合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of the alloys at aged state

Temperature / °C		25	200	250	300	350
Mg-10Y	σ_b / MPa	204	193	151	-	-
	δ / %	2.8	5.6	8.6	-	-
Mg-10Y-0.5Sm	σ_b / MPa	207	217	237	233	155
	δ / %	3.8	4.3	4.1	4.4	7.5

力学性能的改善可归结为如下原因:(1) 晶粒细化作用。根据 Hall-Petch 公式和改进的 Taylor 理论可知,具有较少滑移系的六方结构金属(如镁)的晶界对晶粒的滑移变形具有强烈的阻碍作用,因此,与铝合金相比,镁合金晶粒尺寸的大小对强度的影响更大,细化镁合金的晶粒可显著提高其力学性能;(2) $Mg_{24}Y_5$ 相的弥散强化作用。在 Mg-10Y 合金中加入 Sm 后,铸态组织中的 $Mg_{24}Y_5$ 相由粗大的网状和块状变为细小的条块状,且分布更趋均匀,有利于热处理组织的改善,在后续的时效处理过程中, $Mg_{24}Y_5$ 相转变为细小、均匀、弥散分布的颗粒相,不仅可大大减弱对基体的割

裂作用,而且可阻碍位错的运动和晶界的滑移,从而对合金起到强化作用;(3) Sm 的固溶强化作用。加入的 Sm 由于含量少,没有形成含 Sm 的新相,而是全部固溶入了 Mg 基体,起到固溶强化作用,从而有效地强化了基体。

3 结论

(1) 加入 0.5% 的 Sm 后, Mg-10Y 合金的显微组织得到明显细化, $Mg_{24}Y_5$ 相转变为细小、弥散分布的颗粒状,没有含 Sm 的新相生成,加入的 Sm 全部溶入了 $\alpha-Mg$ 基体。

(2) 加入 0.5% 的 Sm 后, Mg-10Y 合金的高温力学性能得到显著改善,作用机制可归结为合金的细晶强化、 $Mg_{24}Y_5$ 相的形貌改善和弥散强化以及 Sm 的固溶强化作用。

参考文献

[1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: properties-application-potential[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302: 37- 45.

[2] LUO A A. Recent magnesium alloy development for automotive powertrain applications[J]. Materials Science Forum, 2003, 419- 422(1 : 57- 66.

[3] 闫蕴琪, 张廷杰, 邓炬, 等. 耐热镁合金的研究现状与发展方向[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(6 : 561- 565.

[4] 张静, 潘复生, 李忠盛. 耐热镁合金材料的研究和应用现状[J]. 铸造, 2004, 53(10 : 770- 774.

[5] 丁桦. 耐热镁合金的合金设计及组织控制[J]. 材料与冶金学报, 2005, 4(4 : 286- 290.

[6] 谢建昌, 李全安, 李建弘, 等. 耐热镁合金及其开发思路[J]. 铸造技术, 2008, 29(1 : 124- 127.

[7] 杨素媛, 张丽娟, 张堡垒. 稀土镁合金的研究现状及应用[J]. 稀土, 2008, 29(4 : 81- 86.

[8] 张新明, 彭卓凯, 陈健美, 等. 耐热镁合金及其研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9 : 1443- 1450.

3 结论

(1) 变形温度和应变速率是影响 ZA73 镁合金流变应力和塑性的关键参数。应变速率一定时, 流变应力随温度的增加而降低; 温度一定时, 流变应力随着应变速率的提高而增加。低应变速率下, 温度高于 200℃ 塑性反而降低; 高应变速率下, 合金的塑性随着温度的增加而提高, 但在 250℃ 时塑性出现反常变化。

(2) 变形温度和应变速率显著影响显微组织特征。在 200~250℃ 范围内, 第二相化合物呈颗粒状弥散分布于基体中, 尺寸明显细化, 数量增多; 300℃ 时, 低应变速率下组织明显粗大。细小第二相粒子增多和组织粗化都使合金热塑性降低。

(3) 热变形过程中的动态时效析出和第二相化合物破碎引发微裂纹是影响 ZA73 合金热塑性的主要因素。ZA73 镁合金在较高的应变速率和较高的变形温度下具有更好的塑性。

(4) 350℃ 下采用较高的应变速率进行挤压试验, 挤压变形后的 $\phi 16\text{mm}$ 镁合金棒材发生了动态再结晶, 晶粒尺寸由 100~200 μm 减小到 3~6 μm 。合金力学性能较铸态大幅度提高, 抗拉强度达 355 MPa, 延伸率仍保持 19%。

参考文献

- [1] BALASUBRAMANI N, SRINIVASAN A, PILLAI U T S, et al. Effect of antimony addition on the microstructure and mechanical properties of ZA84 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 455(1-2): 168-173.
- [9] 薛山, 孙扬善, 朱天柏, 等. 二元稀土镁合金 Mg-La 和 Mg-Nd 的组织 and 性能[J]. 铸造, 2005, 54(9): 888-891.
- [10] 朱蓓蓓, 孙扬善, 贾迪, 等. Mg-Sm 系合金的显微组织及力学性能[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2009, 39(3): 610-614.
- [11] 董定乾. 稀土 La 对 Mg-4.5% Zn 合金铸态组织细化的影响[J]. 轻合金加工技术, 2008, 36(10): 11-14.
- [12] 刘生发, 黄尚宇, 徐萍. Ce 对 AZ91 镁合金铸态组织细化的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(4): 443-448.
- [13] 刘生发, 王慧源, 康柳根, 等. 钕对 AZ91 镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 464-469.
- [14] 许春香, 吕正玲. 钕对 AZ91 镁合金晶粒大小显微组织及力学性能的影响[J]. 铸造, 2009, 58(1): 53-56.
- [15] SON H T, LEE J S, HONG J M, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Ca-Sm alloys at high temperature

- [2] ZHANG J, ZUO R L, CHEN Y X, et al. Microstructure evolution during homogenization of a T-type Mg-Zn-Al alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 448(1-2): 316-320.
- [3] ZHANG Z, COUTURE A, LUO A. An investigation of the properties of Mg-Zn-Al alloys[J]. Scripta Materialia, 1998, 39(1): 45-53.
- [4] OH-ISHI K, HONO K, SHIN K S. Effect of pre-aging and Al addition on age hardening and microstructure in Mg-6 wt% Zn alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 496: 425-433.
- [5] REN Y P, QIN G W, PEI W L, et al. The α -Mg solvus and isothermal section of Mg-rich corner in the Mg-Zn-Al ternary system at 320°C[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1-2): 176-181.
- [6] ZHANG J, HE Q B, PAN F S, et al. Effects of erbium on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-7Zn-3Al alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, A01: 22-26.
- [7] 张静, 潘复生. 金属型铸造 ZA73 镁合金凝固特征和组织研究[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(3): 68-70.
- [8] KUBOTA K, MABUCHI M, HIGASHI K. Processing and mechanical properties of fine grained magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(10): 2255-2262.

基金项目: 重庆市杰出青年基金(CSTC, 2008BA4036); 重庆市科技攻关项目(CSTC, 2009AB4007); 中央高校基本科研业务费资助项目(CD-JXS10131159)

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-10-09

作者简介: 张静(1970—, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事铝、镁轻合金材料加工技术、新型合金设计以及组织控制等方面的研究, 联系地址: 重庆大学材料科学与工程学院(400044), E-mail: jingzhang@cqu.edu.cn

(上接第 72 页)

- [J]. Key Engineering Materials, 2007, 345-346: 653-656.
- [16] LI K J, LI Q A, JING X T, et al. Effects of Sm addition on microstructure and mechanical properties of Mg-6Al-0.6Zn alloy[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(12): 1101-1104.

基金项目: 河南省杰出人才计划项目(084200510018); 河南省基础与前沿技术研究计划项目(092300410184)

收稿日期: 2010-01-22; 修订日期: 2010-11-29

作者简介: 张清(1974—, 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向为先进镁合金, 联系地址: 河南省洛阳市 河南科技大学材料学院 76#(471003), E-mail: foxzq@126.com

通讯作者: 李全安(1964—, 男, 博士, 教授, 博士生导师, “新世纪国家百千万人才工程”国家级人选, E-mail: q-ali@163.com