

# Nd 对 Mg-6Zn-Mn 镁合金显微组织和力学性能的影响

Effect of Nd Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-6Zn-Mn Magnesium Alloy

张丁非<sup>1,2</sup>, 张红菊<sup>1,2</sup>, 段作衡<sup>1,2</sup>, 齐福刚<sup>1,2</sup>, 潘复生<sup>1,2</sup>

(1 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045;

2 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

ZHANG Ding-fei<sup>1,2</sup>, ZHANG Hong-ju<sup>1,2</sup>, DUAN Zuo-heng<sup>1,2</sup>,

QI Fu-gang<sup>1,2</sup>, PAN Fu-sheng<sup>1,2</sup>

(1 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University,

Chongqing 400045, China; 2 National Engineering Research Center for

Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**摘要:** 利用光学显微镜、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、万能力学试验机等手段, 系统研究了稀土 Nd 的含量对 Mg-6Zn-Mn 镁合金的显微结构和力学性能的影响。结果表明, 稀土 Nd 对铸态 Mg-6Zn-Mn 镁合金具有明显的细化枝晶作用。经过 360℃ 挤压后, 合金显微组织发生明显变化。当 Nd 含量较低时(低于 0.4%, 质量分数), 合金的动态再结晶率较低, 合金的室温综合力学性能最好, 与初始合金相比, 其屈服强度提高了 17%, 达到 250MPa, 抗拉强度超过 300MPa。然而, 随着 Nd 含量的进一步增加, 合金的动态再结晶率升高, 发生完全动态再结晶, 在其晶界上析出粗大的 T 相, 而导致合金综合力学性能下降。

**关键词:** Mg-6Zn-Mn 镁合金; 稀土 Nd; 显微组织; 力学性能

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.03.001

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)03-0001-05

**Abstract:** The microstructure and mechanical properties of as-extruded Mg-6Zn-Mn magnesium alloy with different Nd content were investigated by OM, XRD and tensile testing, respectively. It was found that the dendrite arm spacing of as-cast Mg-6Zn-Mn magnesium alloys was effectively decreased with Nd addition. Furthermore, the microstructure of Mg-6Zn-Mn magnesium alloys changed significantly after hot extrusion at 360℃ with Nd doped under extrusion ratios of 25. The Mg-6Zn-Mn magnesium alloy with 0.2% Nd shows the highest yield strength (about 250 MPa) and ultimate strength (above 300MPa) by tensile tests at room temperature.

**Key words:** Mg-6Zn-Mn magnesium alloy; Nd; microstructure; mechanical property

镁合金因其具有密度小, 比强度和比刚度高, 易于成型, 良好的电磁屏蔽效应等优点, 而被广泛应用于汽车、电子、3C 等相关行业<sup>[1-4]</sup>。在众多镁合金系中, Mg-Zn 系合金具有较高的强度、良好的塑性、较低的生产成本等特性, 而受到人们越来越多的关注。然而, Mg-Zn 二元合金的结晶温度区间大, 存在流动性较差、易产生显微疏松、晶粒细化困难等问题, 而极大地限制了其广泛的工业应用<sup>[5]</sup>。为此, 在商业铸件和变形 Mg-Zn 系合金的生产中, 往往需要添加其他合金元素以提高其综合力学性能<sup>[6]</sup>。

以往研究发现, 稀土 Nd 可以改善镁合金的流动性, 起到细化晶粒、强化固溶体、强化晶界的作用, 进而

改善合金的综合力学性能<sup>[7-9]</sup>。如丁文江等<sup>[10]</sup>研究了 Nd 含量对 Mg-5Zn-0.4Zr 合金热轧后力学性能的影响。研究发现, 当 Nd 含量为 1% (质量分数, 下同) 时, Mg-5Zn-0.4Zr 合金的综合力学性能最好, 作者们将其归因于稀土 Nd 具有细化晶粒的作用。Mg-6Zn-Mn 镁合金是课题组近来开发的一种新型高强镁合金, 研究表明, Mg-6Zn-Mn 合金能在 310~330℃ 低温挤压获得细小的完全动态再结晶晶粒, 其屈服强度和抗拉强度接近 T5 态商用高强度 ZK60 镁合金的性能。为了进一步优化其室温综合力学性能, 本工作重点研究了稀土 Nd 含量对 Mg-6Zn-Mn 镁合金组织和力学性能的影响, 并对其作用机理进行了探讨。

## 1 实验材料及方法

本实验利用真空感应炉熔炼 Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd ( $x=0\%$ ,  $0.2\%$ ,  $0.4\%$ ,  $0.6\%$  和  $1.0\%$ ) 合金铸锭, 原料采用工业纯 Mg、纯 Zn、Mg-3.43% Mn 中间合金以及 Mg-30% Nd 中间合金。利用 X 射线荧光光谱仪 XRF-1800 测定合金成分, 结果如表 1 所示。合金铸锭去皮后, 放入热处理炉中进行  $330^{\circ}\text{C}/16\text{h}+420^{\circ}\text{C}/4\text{h}$  的均匀化处理, 再在  $360^{\circ}\text{C}$  下进行挤压, 挤压比为 25。

表 1 Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd 变形镁合金材料成分

Table 1 Chemical composition of extruded Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd alloys

Alloy	Nd	Mn	Zn	Mg
Mg-6Zn-Mn	0	0.90	6.13	Bal
Mg-6Zn-Mn-0.2Nd	0.14	0.95	5.79	Bal
Mg-6Zn-Mn-0.4Nd	0.38	0.94	6.27	Bal
Mg-6Zn-Mn-0.6Nd	0.58	1.02	6.09	Bal
Mg-6Zn-Mn-1.0Nd	1.05	0.98	5.87	Bal

将挤压后的镁合金棒材, 加工成标准的拉伸试样, 在 CMT-5105 电子万能试验机上进行力学性能测试, 拉伸速率为  $3\text{mm}/\text{min}$ ; 利用 MDS 实验室金相显微镜对合金金相组织观察, 腐蚀剂为 4% 硝酸酒精; 采用 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪分析合金物相; 使用配

备了 HKL Channel 5 EBSD 系统的 FEI Nova 400 型热场发射扫描电子显微镜对样品进行了 EBSD 分析。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 稀土 Nd 对铸态 Mg-6Zn-Mn 镁合金组织的影响

图 1 为 Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd 镁合金铸锭经 4% 硝酸酒精腐蚀之后的金相组织照片。原始镁合金铸态组织的枝晶粗大; 随着 Nd 的加入, 枝晶间距明显减小, 尤其当 Nd 含量高于  $0.4\%$  后, 枝晶间网状分布的第二相明显增多。这主要归因于在凝固的过程中形成的第二相颗粒阻碍了枝晶的长大, 从而形成更多细小的枝晶。XRD 物相分析 (见图 2) 表明, 初始合金主要由  $\alpha$ -Mg 基体,  $\text{MgZn}_2$  和  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  组成<sup>[11]</sup>, 其中  $\text{MgZn}_2$  和  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  偏聚在枝晶上, 具有很好的时效强化作用。加入稀土 Nd 后, XRD 图谱显示出明显的 T 相 (Mg-ZnNd 三元共晶相, 熔点为  $480^{\circ}\text{C}$  左右, 底心正交晶体结构, 晶格常数为  $a=0.96\text{nm}$ ,  $b=1.12\text{nm}$ ,  $c=0.94\text{nm}$ )<sup>[12, 13]</sup>。当 Nd 含量超过  $0.4\%$  时, 合金中的  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  相消失, 同时生成了 MgZn 相和 Mn 单质。这主要是由于  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  是亚稳相, 随着环境的变化,  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  会进一步分解成  $\alpha$ -Mg 基体和 MgZn 相<sup>[14]</sup>。这表明适量的稀土 Nd 有利于  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  亚稳相的分解。

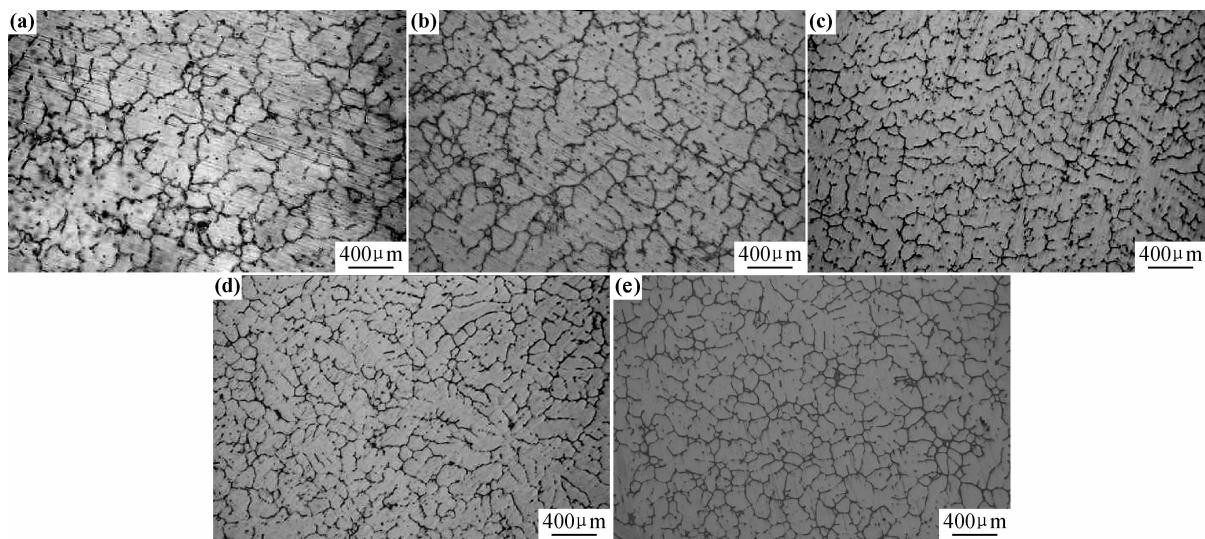


图 1 Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd 合金铸态显微组织 (a)  $0\%$ ; (b)  $0.2\%$ ; (c)  $0.4\%$ ; (d)  $0.6\%$ ; (e)  $1.0\%$

Fig. 1 Microstructures of as-cast Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd alloys (a)  $0\%$ ; (b)  $0.2\%$ ; (c)  $0.4\%$ ; (d)  $0.6\%$ ; (e)  $1.0\%$

### 2.2 稀土 Nd 对挤压态 Mg-6Zn-Mn 镁合金组织的影响

图 3 为 Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd 挤压态金相照片。经过  $360^{\circ}\text{C}$  挤压, 初始合金呈现出细小的等轴晶, 这表明其发生了完全动态再结晶。随着稀土 Nd 的添加 (低于

$0.4\%$ ), 合金呈现了不同粒径的铸态组织与等轴晶的混合组织, 这表明适量的稀土 Nd 能够有效地抑制部分晶粒发生动态再结晶。随着稀土 Nd 含量的进一步增多, 合金发生完全动态再结晶, 形成了更加细小的等轴晶。这说明适量的 Nd ( $0.4\%$  以上) 在 Mg-6Zn-Mn

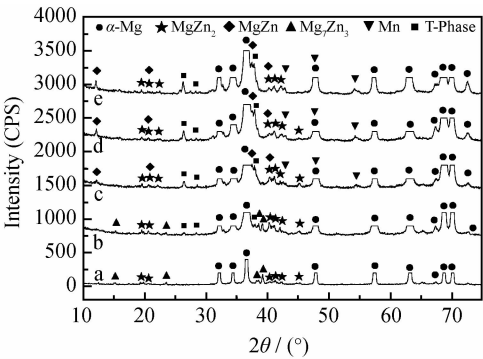


图2 Mg-6Zn-Mn-xNd 合金 XRD 物相分析  
(a)0% ;(b)0.2% ;(c)0.4% ;(d)0.6% ;(e)1.0%  
Fig. 2 X-ray diffraction spectra of as-cast Mg-6Zn-Mn-xNd alloys  
(a)0% ;(b)0.2% ;(c)0.4% ;(d)0.6% ;(e)1.0%

镁合金中具有显著的细化晶粒作用。

此外,随着 Nd 含量的增加,在晶界上出现了大量的第二相颗粒。EDS 分析表明(见图 4),第二相颗粒主要为镁锌二元相与 T 相的混合物,T 相依附于镁锌二元相生长。当 Nd 添加量较少时(0.2%),第二相颗粒基本为镁锌二元相;随着 Nd 含量的增加(1.0%),镁锌二元相减少,T 相显著增加,第二相颗粒为少量的镁锌二元相与大量的 T 相的混合物。由 EDS 结合 XRD 的结果可知,大部分 Nd 以 T 相形式存在于晶界上,这也是随着稀土 Nd 含量的添加,晶界上 T 相越多的主要原因。

2.3 稀土 Nd 对挤压态 Mg-6Zn-Mn 镁合金织构的影响

选取Nd含量为0.2%和0.6%的两种合金为例,利

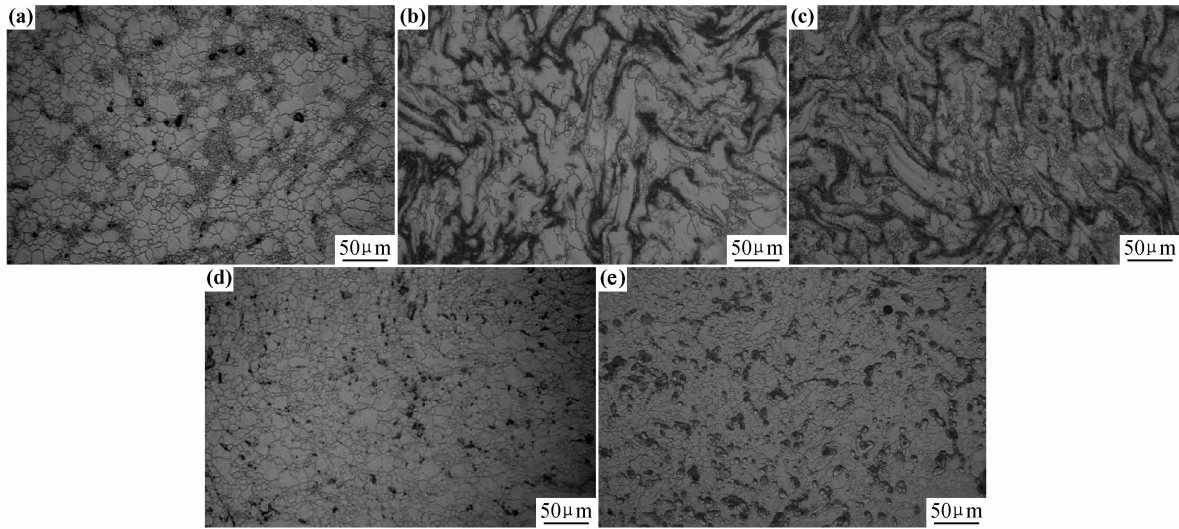
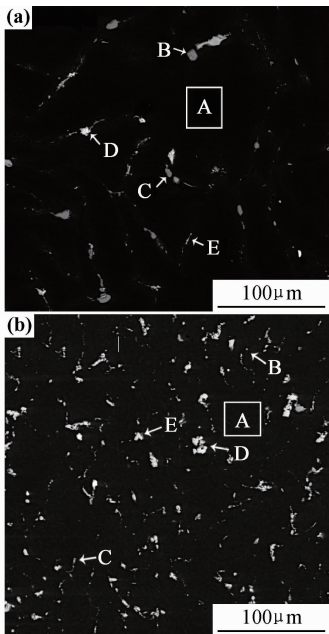


图3 Mg-6Zn-Mn-xNd 合金挤压态显微组织 (a)0% ;(b)0.2% ;(c)0.4% ;(d)0.6% ;(e)1.0%  
Fig. 3 Microstructures of extruded Mg-6Zn-Mn-xNd alloys (a)0% ;(b)0.2% ;(c)0.4% ;(d)0.6% ;(e)1.0%



	Mass fraction/%			
	Mg	Mn	Zn	Nd
A	95.54	1.11	3.35	
B	46.69	2.01	53.31	
C	17.67	8.90	73.44	
D	12.82		71.66	15.52
E	65.78	0.86	27.85	5.52

	Mass fraction/%			
	Mg	Mn	Zn	Nd
A	93.51	0.98	5.51	
B	70.84		22.49	6.66
C	75.89		19.24	4.87
D	56.08		32.35	11.57
E	30.96		49.62	19.42

图4 Mg-6Zn-Mn-xNd 合金挤压态 SEM 形貌和能谱结果 (a)0.2% ;(b)1.0%  
Fig. 4 SEM and EDS analysis of extruded Mg-6Zn-Mn-xNd alloys (a)0.2% ;(b)1.0%

用 EBSD 研究挤压态 Mg-6Zn-Mn-0.2Nd 与 Mg-6Zn-Mn-0.6Nd 合金的微观组织及晶粒取向。

图 5(a)、图 6(a) 是根据晶粒菊池线衬度 BC 信息重构获得的取向成像图。BC 图可反映出样品在 EBSD 表征中花样的质量, 花样越清晰, 则缺陷或内应力越小。图 5(b)、图 6(b) 是根据取向信息得到的极图。两个样品的  $\langle 0001 \rangle$  方向都垂直于挤压方向, 但图 5(b) 显示 Mg-6Zn-Mn-0.2Nd 合金中主要是  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  方向平行于挤压方向 ( $\langle 10\bar{1}0 \rangle // ED$ ); 而图 6(b) 显示 Mg-6Zn-Mn-0.6Nd 合金则是  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  平行于挤压方向

( $\langle 11\bar{2}0 \rangle // ED$ )。Wagner 等研究表明, HCP 金属形变组织的取向为  $\langle 10\bar{1}0 \rangle // ED$  取向, 而再结晶后组织多为  $\langle 11\bar{2}0 \rangle // ED$  取向, 因此可通过极图的变化反映再结晶比例的高低<sup>[15, 16]</sup>。由图可知, 添加 0.2% 和 0.6% Nd 的合金都形成  $\langle 0001 \rangle$  方向垂直于挤压方向的织构, 说明随着 Nd 的添加对宏观织构 ( $\langle 0001 \rangle$  方向) 影响较小, 主要影响合金的动态再结晶的程度。合金添加 0.2% 的 Nd, 其再结晶比例低, 因此织构为  $\langle 10\bar{1}0 \rangle // ED$ ; 当 Nd 含量增加至 0.6% 时, 合金发生了完全动态再结晶, 因此织构为  $\langle 11\bar{2}0 \rangle // ED$ 。

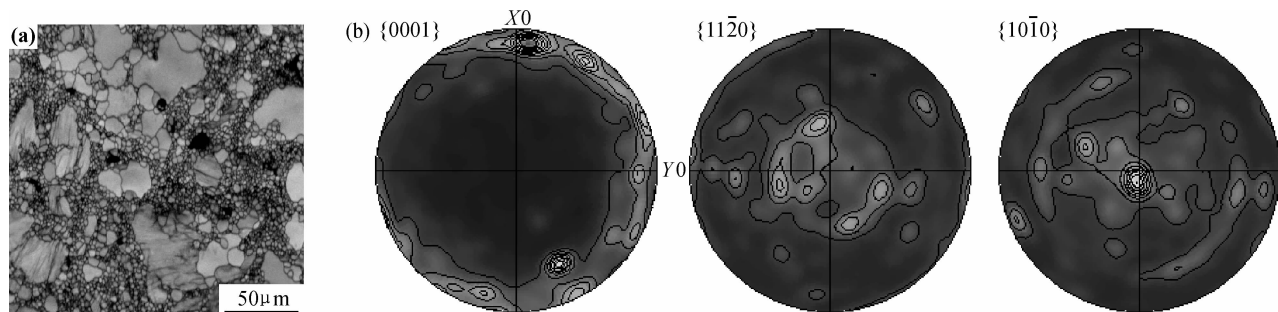


图 5 挤压态 Mg-6Zn-Mn-0.2Nd 合金的菊池带衬度像(a)和极图(b)

Fig. 5 Band contrast map (a) and pole figures (b) of extruded Mg-6Zn-Mn-0.2Nd alloy

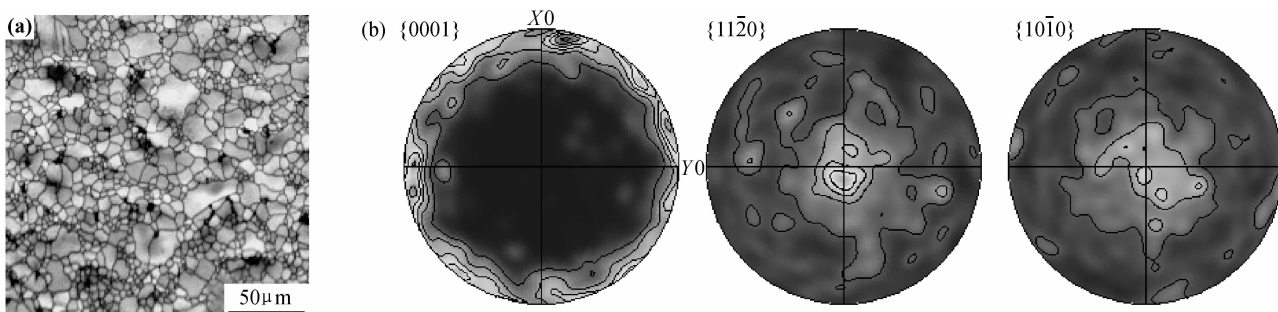


图 6 挤压态 Mg-6Zn-Mn-0.6Nd 合金的菊池带衬度像(a)和极图(b)

Fig. 6 Band contrast map (a) and pole figures (b) of extruded Mg-6Zn-Mn-0.6Nd alloy

## 2.4 稀土 Nd 对挤压态 Mg-6Zn-Mn 镁合金室温力学性能的影响

本实验对挤压态的 Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd 合金进行了室温拉伸性能测试, 结果如表 2 所示。

表 2 Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd 合金挤压态的室温力学性能

Table 2 Mechanical properties of extruded Mg-6Zn-Mn- $x$ Nd alloys

Alloy	$\sigma_{0.2} / \text{MPa}$	$\sigma_b / \text{MPa}$	$\delta_s / \%$
Mg-6Zn-Mn	213.8	302.5	7.53
Mg-6Zn-Mn-0.2Nd	249.5	315.3	7.40
Mg-6Zn-Mn-0.4Nd	248.0	312.2	7.38
Mg-6Zn-Mn-0.6Nd	219.3	303.3	7.24
Mg-6Zn-Mn-1.0Nd	215.8	299.5	6.95

图 7 显示了挤压态 Mg-6Zn-Mn 镁合金的屈服强度和抗拉强度随着 Nd 含量的变化规律。由图 7 可知, 屈服强度、抗拉强度随 Nd 含量的增加呈现先升后降的趋势。Nd 含量为 0.2% 时, 屈服强度达到 250MPa, 比原始合金提高了约 17%。当 Nd 含量增加至 1.0% 时, 屈服强度回落到添加 Nd 元素之前的水平。当 Nd 含量较低时 (低于 0.4%), 合金的动态再结晶程度较低, 位错密度相对高, 但是位错运动比较困难, 因而合金展现了较高的屈服强度。然而, 当 Nd 含量增加至 0.6% 时, 合金在挤压过程中完成了完全动态再结晶, 位错密度降低, 位错运动变得容易, 导致了屈服强度的降低。随着 Nd 含量的进一步增加, 尽管晶粒得到了细化, 然而在其晶界上析出了大量粗化的

第二相颗粒,在外加载荷作用下易形成裂纹源,而导致合金屈服强度的降低。

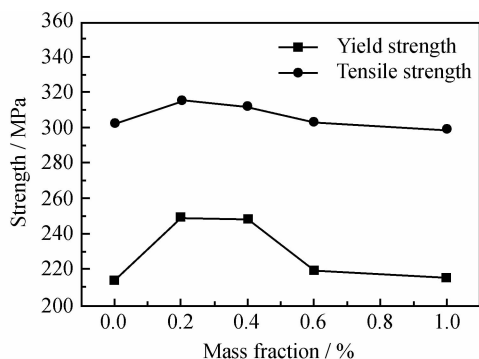


图7 Nd含量对Mg-6Zn-Mn镁合金屈服强度和抗拉强度的影响

Fig. 7 Effect of Nd contents on the yield strength and tensile strength of extruded Mg-6Zn-Mn alloys

### 3 结论

(1)稀土Nd对铸态Mg-6Zn-Mn合金具有明显的枝晶细化作用。当Nd含量低于0.4%时,铸态合金晶粒得到明显的细化。然而,当Nd含量超过0.6%时,在其晶界上析出粗大第二相颗粒而导致合金的综合力学性能降低。

(2)稀土Nd对挤压态Mg-6Zn-Mn合金的组织影响较小,而显著影响其动态再结晶率。当Nd含量较低时(低于0.4%),合金经挤压时动态再结晶率较低,主要生成弥散细小的第二相;随着Nd的增加(0.6%以上),合金发生完全的动态再结晶。然而,在晶界上析出粗大的T相,而导致合金综合力学性能下降。

(3)适量Nd的添加(低于0.4%),挤压态Mg-6Zn-Mn合金的室温综合力学性能最好,屈服强度达到250MPa,抗拉强度超过300MPa。

#### 参考文献

- [1] 张丁非,丁培道,潘复生,等.重庆镁合金研究与产业的发展现状与建议[J].材料导报,2004,18(8A):16-19.  
ZHANG D F, DING P D, PAN F S, et al. Status and suggestion of magnesium alloy research and industrialization in Chongqing [J]. Materials Review, 2004, 18(8A): 16-19.
- [2] 丁文江,彭立明,付鹏怀,等.高性能镁合金及其成形加工技术与应用研究进展[J].新材料产业,2008,(2):58-63.  
DING W J, PENG L M, FU P H, et al. High performance magnesium alloy forming technology and application research progress [J]. Advanced Materials Industry, 2008,(2): 58-63.
- [3] 丁文江,吴玉娟,彭立明,等.高性能镁合金研究及应用的新进展[J].中国材料进展,2010,29(8):37-45.  
DING W J, WU Y J, PENG L M, et al. Research and application development of advanced magnesium alloys[J]. Materials China, 2010, 29(8): 37-45.
- [4] 余琨,黎文献,李松瑞.变形镁合金材料的研究进展[J].轻金属

加工技术,2001,29(7):6-11.

- YU K, LI W X, LI S R. The research and developments of wrought magnesium alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2001, 29(7): 6-11.
- [5] 彭建,吕滨江,潘复生,等.高塑性Mg-Zn系稀土镁合金的研究进展[J].热加工工艺,2010,39(18):15-19.  
PENG J, LV B J, PAN F S, et al. Research progress of rare-earth mg-zn alloy with high plasticity[J]. Working Technology, 2010, 39(18): 15-19.
- [6] 戴庆伟,张丁非,袁炜,等.新型Mg-Zn-Mn变形镁合金的挤压特性与组织性能研究[J].材料工程,2008,(4):38-42.  
DAI Q W, ZHANG D F, YUAN W, et al. Researches on extrusion, microstructure and mechanical properties of new Mg-Zn-Mn Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2008,(4): 38-42.
- [7] LE Q C, ZHANG Z Q, SHAO Z W, et al. Microstructures and mechanical properties of Mg-2% Zn-0.4% RE alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, 20(2): 352-356.
- [8] ZOU H H, ZENG X Q, ZHAI C Q, et al. Effects of Nd on the microstructure of ZA52 alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 392(1-2): 229-234.
- [9] FU P H, PENG L M, JIANG H Y, et al. Effects of heat treatments on the microstructures and mechanical properties of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4%Zr(wt.%) alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 486(1-2): 183-192.
- [10] DING W J, LI D Q, WANG Q D, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-rolled Mg-Zn-Nd-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 483-484(15): 228-230.
- [11] ZHANG D F, SHI G L, ZHAO X B, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-x%Zn-1%Mn(x=4, 5, 6, 7, 8, 9)[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21(1): 15-25.
- [12] YANG J, WANG J L, WANG L D, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-4.5Zn-xNd (x=0, 1 and 2, wt.%) alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 479(1-2): 339-344.
- [13] LI Q, WANG Q D, WANG Y X, et al. Effect of Nd and Y addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Zn-Zr alloy[J]. J Alloy Compd, 2007, 427(1-2): 115-123.
- [14] GAO X, NIE J F. Structure and thermal stability of primary intermetallic particles in an Mg-Zn casting alloy[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(7): 655-658.
- [15] WAGNER F, BOZZOLO N, VAN LANDUYT O, et al. Evolution of recrystallisation texture and microstructure in low alloyed titanium sheets[J]. Acta Materialia, 2002, 50(5): 1245-1259.
- [16] BOZZOLO N, DEWPBROTO N, GROSDIDIER T, et al. Texture evolution during grain growth in recrystallized commercially pure titanium[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 397(1-2): 346-355.

基金项目:国家973重大基础研究项目(2013CB632200);国家十二科技支撑计划项目(2011BAE22B01-3);中央高校基本科研业务费(CDJXS11132228)

收稿日期:2012-04-20;修订日期:2012-11-15

作者简介:张丁非(1963—),男,教授,从事新型镁、铝合金材料与高性能钢铁材料开发,镁合金腐蚀与防护,液固态成型加工技术等研究,联系地址:重庆市沙坪坝区重庆大学材料科学与工程学院(400044),E-mail:zhangdingfei@cqu.edu.cn