Sm 对挤压 Mg-6Al-1.0Ca-0.5Mn 镁合金微观 组织及力学性能的影响

房大庆¹,梁 超¹,张克维¹,武华杰¹,毕广利²,柴跃生¹

(1. 太原科技大学,山西太原 030024)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 制备了 Mg-6Al-1.0Ca-0.5Mn-*x*Sm (*x*=0.5, 1.5, 4.5, 质量分数,%) 合金,研究了合金的显微组织和力学性能。 实验结果表明,随着 Sm 质量分数的增加,Al₂Sm 相主要在晶内析出且体积分数增加,相反 Mg₁₇Al₁₂相的体积分数降低; 挤压后合金发生动态再结晶,晶粒细化。在室温条件下,含 1.5%Sm 合金显示了最佳的力学性能,其极限抗拉强度、屈 服强度和伸长率分别为 316 MPa, 148 MPa 和 21.3%。该合金优异的力学性能主要是由于晶粒细化、Al₂Sm 颗粒的弥散 强化和减少 Mg₁₇Al₁₂相的析出。

关键词:挤压 Mg-Al-Ca-Mn-Sm 合金;显微结构;力学性能 中图法分类号:TG146.2⁺2 文献标识码:A 文章编号:1002-185X(2017)04-1110-05

镁合金是目前工程应用最轻的金属结构材料,具 有较好的铸造性能和加工性能,密度仅为铝的 2/3,比 强度、比刚度好,同时还具有弹性模量低,减振抗噪 等特点,在电子、通讯、航天航空和汽车领域得到了 广泛的应用^[1-3]。目前应用最多的是 Mg-Al 系镁合金, 如 AZ91, AZ63 及 AM60 等,然而当温度高于 120 ℃ 时,这些合金表现出较低的强度和抗蠕变性能^[4]。

在镁合金中添加一定量的稀土(RE)元素,通过 弥散强化和细晶强化的作用可有效提高镁铝系镁合金 的综合力学性能。在此基础上发展了一系列稀土高强 耐热镁合金,通过优化显微组织去提高合金的铸造性、 热稳定性和抗蠕变性能^[5-10]。稀土具有净化熔体和细 化晶粒的作用,稀土的添加可提高镁铝系镁合金综合 力学性能,有研究表明,Mg-5Al-3Ca-RE 合金具有良 好的铸造性能和优良的热稳定性,化学活性高的稀土 原子可以与 Al 原子结合形成高熔点弥散强化相,抑制 低熔点镁铝相的形成,从而提高合金的力学性能^[11]。

稀土 Sm 在镁中固溶度大且具有良好的细化晶粒和 固溶强化效果^[12,13],至今有关 Sm 在镁合金中的应用研 究较少。在本工作中研究了不同质量分数 Sm 对挤压态 Mg-6Al-1.0Ca-0.5Mn 合金显微组织和力学性能的影响。

1 实 验

试验用原材料为纯镁(99.6%),铝锭(99.98%), MnCl₂以及 Mg-Ca, Mg-Sm 中间合金。在电炉中进行 熔炼(保护气氛为 CO₂+SF₆ 混合气体),熔炼温度 750℃,精炼后浇注到直径为130 cm 圆柱钢模中。铸 锭在380℃下固溶处理12 h 后在310 t 油压机上挤压 成棒材。制备 Mg-6Al-1.0Ca-0.5Mn-*x*Sm(*x*=0.5, 1.5, 4.5,质量分数,%)3 种合金,取样并编号,分别为 合金 A、B 和 C。挤压工艺参数为:挤压温度300℃, 挤压比16,挤压速度1 m/min。

采用金相显微镜及配有能谱仪的 S-4800 型扫描电 镜观察合金的微观组织形貌,采用 D/MAX-2500 型 X 射 线衍射仪进行物相分析。在 CMT-5504 电子万能材料拉 伸试验机上进行拉伸性能测试,拉伸速率 0.5 mm/min。

2 结果和讨论

2.1 显微组织

A、B和C3种合金试样的XRD分析结果如图1 所示。由图中可以看出,在加入Sm后,合金的主要 组成相除了α-Mg和Mg₁₇Al₁₂外,还出现了Al₂Sm相。

图 2 为挤压态合金(平行于挤压方向)的金相组 织。从图中可以看出,含 Sm 量较低和较高合金的晶 粒大小均匀度较差,小晶粒沿着大晶粒周围分布,在 Sm 质量分数较低的合金中,镁铝相呈现网状分布。

收稿日期: 2016-04-01

基金项目:太原科技大学博士科研启动项目 (20122011);国家自然科学基金 (51301082)

作者简介:房大庆,男,1970年生,博士,副教授,太原科技大学材料科学与工程学院,山西太原 030024,电话: 0351-6998126, E-mail: fangdaqingtykd@163.com





在固溶后生成的相大部分溶解于基体中,剩余少量的镁铝相分布于晶界处,挤压变形时,基体晶粒破碎的同时,也发生了动态再结晶现象,残余少量的镁铝相为动态再结晶的发生提供了较多的形核质点,从而出现了沿着晶界处呈网状形态分布的小晶粒。

较高质量分数的 Sm 加入后,主要是由于铝钐高

温颗粒的存在,阻碍了挤压变形过程中晶粒的破碎现 象,组织中出现的大晶粒要比少量加入钐时还要大, 部分少量的小晶粒是动态再结晶形核长大的结果。

对于含 1.5% 钐的合金, 铝钐相的形成会使得镁铝 相网状破碎, 在经过固溶处理后残余第二相颗粒细小 弥散, 含量较少, 在挤压时晶粒均匀破碎, 再结晶的 小晶粒分布较为均匀, 呈现出等轴晶组织状态。

图 3 为挤压合金的 SEM 图。从图中可以清晰地看 到合金 A 中沿着晶界或接近晶界处有块状的和细小的 颗粒相分布;合金 B 中块状的颗粒在减少,细小的颗 粒相在增多,并且合金 B 中的块状相比合金 A 中的块 状相分布比较分散;随着 Sm 质量分数的增加,C 合 金中块状的沉淀相在进一步减少而细小的颗粒相在继 续增多,并且第二相沿着晶界发生了聚集现象。元素 间形成化合物的难易程度可用电负性来判断。元素间 的电负性差越大,则原子的结合力越强,越易形成化 合物。由于 Sm 与 Al 的电负性差值为 0.44,大于 Sm 与 Mg 的电负性差 0.14,因此 Sm 优先与 Al 生成 Al₂Sm 相,Al₂Sm 相是一种高温稳定的质点,而且不易于长 大,这些相在固溶处理时未溶于基体内部,作为残留 相分布于基体上。



图 2 挤压合金的金相显微组织 Fig.2 Optical microstructures of as-extruded alloys: (a) alloy A, (b) alloy B, and (c) alloy C



图 3 挤压合金的 SEM 图片 Fig.3 SEM images of as-extruded alloys: (a) alloy A, (b) alloy B, and (c) alloy C

如图 4 所示,对于图 3b 合金 B 中块状沉淀相(1 点),EDS 结果表明(图 4a)少量的 Ca 存在于这些 相中,并且 Mg 与 Al 的原子比约为 1.55,接近于 Mg₁₇Al₁₂的化学计量比 17:12,块状的沉淀为含 Ca 的 Mg₁₇Al₁₂相。细小的颗粒沉淀相(2 点),由EDS 结 果表明(图 4b),Al 与 Sm 的原子比约为 6.67,这接 近于 Al₂Sm 的化学计量比 2:1。基于 XRD 的分析结果, 块状和细小的颗粒分别为 Mg₁₇Al₁₂和 Al₂Sm 相。

2.2 拉伸性能

图 5 是挤压态合金在室温条件下的极限抗拉强 度、屈服强度和伸长率。Sm 含量对合金的极限抗拉 强度、屈服强度和伸长率的影响具有相似趋势,即随 着 Sm 质量分数的增加,合金的极限抗拉强度、屈服 强度和伸长率先增加后降低。当 Sm 质量分数为 1.5% 时,合金 B 表现出了最佳的拉伸性能,极限抗拉强度、 屈服强度和伸长率分别为 316 MPa、148 MPa 和 21.3%, Sm 的质量分数到 4.5%时,合金 C 的拉伸性 能出现了下降。

Sm 的添加引起拉伸性能的变化可归因于以下几 方面:

(1) 第二相强化。由于合金 A 添加了少量的钐, 合金主要的相是热稳定性低的 Mg₁₇Al₁₂, 其熔点比较



图 4 图 3b 中挤压合金 B 中标记 1 和 2 位置处的 EDS 图谱 Fig.4 EDS spectra of Point 1 (a) and Point 2 (b) of alloy B in Fig.3b





低,为437 ℃。在挤压变形过程中,由于原子加速扩 散,Mg₁₇Al₁₂相易变软和粗化,导致α-Mg和Mg₁₇Al₁₂ 界面结合力下降。另外,Mg₁₇Al₁₂ 是体心立方结构 (bcc),与α-Mg 基的密排六方结构(hcp)是不相 溶的^[14]。从而在α-Mg和Mg₁₇Al₁₂界面处由于结合力 度不够易于断裂,这就导致了其在室温条件下拉伸性 能较弱。随着钐的添加,合金B在凝固的过程中形成 了大量立方晶体结构的Al₂Sm相。由于Al₂Sm相具有 较高的熔点1500℃,热稳定性好,由图3知,其在基 体内弥散分布,在变形过程中,能够有效的钉扎晶界, 阻止位错运动,提高了合金的强度。

(2) Mg₁₇Al₁₂相体积分数的减少。Al₂Sm 相的形 成需要消耗大量的铝元素。因此,仅仅留下少量的铝 元素与镁元素反应生成 Mg₁₇Al₁₂相。随着钐元素的添 加,Mg₁₇Al₁₂相的体积分数降低,尺寸减小。所以, 通过添加 Sm 使得 Mg₁₇Al₁₂相对拉伸性能的决定性作 用在降低。这些因素导致了合金的拉伸性能的提高。 在已研究的 Mg-Al-Ca-Sm 和 Mg-Al-Mn-Sm 合金中已 有类似的结论^[4,14]。根据 Hall-Petch 公式:

$$\sigma_{y} = \sigma_{0} + kd^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

式中, σ_y为材料屈服强度, σ₀为常数, k为表征晶界对 材料屈服强度影响程度的系数, d为晶粒平均尺寸。由 图2知, 合金B的平均晶粒尺寸最小,结合公式 (1) 可 知合金B的屈服强度最大, 这与拉伸试验结果相吻合。 从图5中可以发现, 当Sm的质量分数增加到4.5%时, 拉伸性能出现下降。这是因为与合金B相比, 合金C中 大量的细小颗粒相Al₂Sm形成并发生偏聚现象, 且体 积分数变大。在变形过程中, 在这些颗粒相的周围将 会发生应力集中,导致在Al₂Sm相和α-Mg的界面处发 第4期

生裂纹^[15,16],进而对合金力学性能产生不利影响。

2.3 断裂行为

图 6 给出了 A、B 和 C 3 个合金试样在室温条件 下的 SEM 断口形貌。从图中可以看出,3 种挤压合金 的断裂特征均为准解理断裂与韧性断裂相结合的断裂 方式。对合金 A,断口的解理刻面大,撕裂棱沿着晶 界分布,存在有少量细小的韧窝。裂纹多沿晶界扩展, 当裂纹扩展入晶内时,由于稳定的第二相较少,加上 变形后的晶粒较大,使得裂纹于晶内无阻碍扩展,造 成合金很快断裂,表现为强度和韧性较低。对合金 B, 断口的解理刻面小,存在大量的韧窝,在韧窝的底部 还有一些颗粒状的沉淀相 Al₂Sm,由于高熔点 Al₂Sm 相数量的增多,这些相弥散分布于基体上,能够有效 地阻碍位错的运动,达到同时强化晶界和基体的效果, 并使其呈现韧性断裂的趋势。对合金 C,断裂表面内 撕裂棱沿晶界分布并向晶内扩展,而且韧窝多出现于 晶界交汇处,在晶内出现了大量的撕裂纹,说明含量 高的 Al₂Sm 相在钉扎位错运动的同时,本身也会产生 应力集中,形成裂纹源导致合金萌生更多的裂纹造成 断裂。



图 6 挤压合金的拉伸断口形貌

Fig.6 SEM morphologies of the fractured tensile sample of as-extruded alloys: (a) alloy A, (b) alloy B, and (c) alloy C

3 结 论

1) 挤压过程中合金发生了动态再结晶, 添加适量的 Sm, 可细化挤压态 Mg-6Al-1.0Ca-0.5Mn 合金的微观组织。

2)随着 Sm 的加入,合金的力学性能先增加后降低,当 Sm 质量分数为 1.5%时,拉伸性能达到了最佳。 极限抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 316 MPa, 148 MPa 和 21.3%。合金力学性能提高是由于热稳定 性高的 Al₂Sm 相能够有效地阻止位错运动滑移。

3)挤压态合金的断裂形式为解理断裂和韧性断裂 的组合断裂方式。

参考文献 References

- [1] Wen Jiuba(文九巴), Wang Hao(王浩), He Junguang(贺俊光) et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处 理学报)[J], 2014, 35(2): 47
- [2] Yunus Turen. Materials and Design[J], 2013, 49: 1009
- [3] Zhang Daidong(张代东), Zhang Xiaoru(张晓茹), Hao Xiao wei(郝晓伟) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀 有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1862
- [4] Hyeon-Taek Son, Jae-Seol Lee, Dae-Guen Kim et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 473(1-2): 446

- [5] Yang Wen(杨文), Yan Desheng(闫德胜), Rong Lijian(戎利建). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2530
- [6] Balasubramani N, Srinivasan A, Pillai U T S et al. Materials Science and Engineering A[J], 2007, 457(1): 275
- [7] Yuan Guangyin, Sun Yangshan, Ding Wenjiang. Scripta Materialia[J], 2000, 43(11): 1009
- [8] Yuan Guangyin, Sun Yangshan, Ding Wenjiang. Materials Science and Engineering A[J], 2001, 308(1-2): 38
- [9] Zhang Jinghuai(张景怀), Tang Dingxiang(唐定骧), Zhang Hongjie(张洪杰) et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有 金属)[J], 2008, 32(5): 658
- [10] Du Wenwen, Sun Yangshan, Min Xuegang et al. Material Science and Engineering A[J], 2003, 356: 1
- [11] Pekguleryuz M O, Kaya A A. Advanced Engineering Materials[J], 2003, 5(12): 866
- [12] Zhao Yongcheng(赵永成), Yan Shihong(颜世宏), Li Zong'an (李宗安) et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)[J], 2011, 35(5): 667
- [13] Zhang Qing(张 清), Li Quan'an(李全安), Jing Xiaotian(井 晓天) et al. Foundry(铸 造)[J], 2010, 59(3): 260
- [14] Wang Jianli, Wang Lidong, Wu Yaoming et al. Materials Science and Engineering A[J], 2011, 528(12): 4115

[15] Yang Yaqin, Li Baocheng, Zhang Zhiming. Materials Science and Engineering A[J], 2009, 499(1-2): 238

[16] Zhang Jinshan(张金山), Ji Guoqiang(姬国强), Wang Xing(王

星) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材 料与工程)[J], 2012, 41(4): 617

Effect of Sm Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-6Al-1.0Ca-0.5Mn Alloys

Fang Daqing¹, Liang Chao¹, Zhang Kewei¹, Wu Huajie¹, Bi Guangli², Chai Yuesheng¹

(1. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effect of Sm addition (0.5, 1.5, 4.5, wt%) on microstructure and mechanical properties of extruded Mg-6Al-1.0Ca-0.5Mn alloys was investigated. Results show that with increasing the Sm content, the Al₂Sm phase precipitates in the matrix and the volume fraction of the phase increases but that of $Mg_{17}Al_{12}$ phase decreases. The grains of alloys are refined due to the sufficient dynamic recrystallization during the extrusion process. The alloy containing 1.5 wt% Sm exhibits the best mechanical properties, whose UTS, yield strength and elongation are 316 MPa, 148 MPa and 21.3%, respectively. The improved mechanical properties are mainly attributed to grain refinement, the precipitation strengthening of Al₂Sm particles and less $Mg_{17}Al_{12}$ phase in the matrix. **Key words:** extruded Mg-Al-Ca-Mn-Sm alloy; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Fang Daqing, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6998126, E-mail: fangdaqingtykd@163.com