

Sm 对铸造 Mg-Nd-Zn-Zr 合金微观组织的影响

张晨彬¹, 贾昌明¹, 蔡美亮¹, 李彤¹, 李泽明¹, 李威¹, 郭晋轩¹, 白如意¹, 宋旌硕¹, 张德平^{1,2},
谢瑞珍^{1,2}, 杨柳青^{1,2}, 牛婷^{1,2}, 李伯琼^{1,2}

(1 晋中学院材料科学与工程系, 山西省晋中市, 030600;

2 晋中学院山西省新型多功能玻璃技术创新中心, 山西省晋中市, 030600)

*通讯作者: 张德平, 男, 教授, 博士研究生。E-mail: zhangdeping2010@163.com

摘 要:深入研究了不同含量 Sm 对砂型铸造 Mg-Nd-Zn-Zr 合金在铸态下的显微组织和力学性能。采用 OM、XRD 和 SEM 对微观结构演变进行了表征。结果表明, 在常规 Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中, 用不同含量 Sm 替代 Nd 具有相对的晶粒细化效果, 且改变主要的金属间化合物。此外, 合金表现出明显的更高的力学性能。最后, 分析和讨论了合金强度增加的根本原因, 即晶界上共晶金属间颗粒的变化和稀土溶质带来的较大的固溶强化效果。

关键词: Mg-Sm-Zn-Zr; 热处理; 微观组织; 力学性能

The Effect of Sm on the Microstructure of Cast Mg-Nd-Zn-Zr Alloy

ZHANG Chen-bin¹, JIA Chang-ming¹, CAI Mei-liang¹, LI Tong¹, LI Ze-ming¹, LI Wei, GUO Jin-xuan, BAI Ru-yi,
SONG Jing-shuo¹, ZHANG De-ping¹, XIE Rui-zhen^{1,2}, YANG Liu-qing^{1,2}, NIU Ting^{1,2}, LI Bo-qiong^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jinzhong University, Jinzhong, 030600, China; 2. Shanxi Province New Multi-functional Glass Technology Innovation Center, Jinzhong, 030600, China)

Abstract: Mg-Nd-Zn-Zr alloy in sand casting was in-depth researched on the microstructure and mechanical properties of with different Sm contents in the as cast. The microstructure evolution was characterized using OM, XRD, and SEM. The results indicate that in conventional Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr alloys, replacing Nd with different contents of Sm has a relative grain refinement effect and changes the main intermetallic compounds. In addition, the alloy exhibits significantly higher mechanical properties. Finally, the fundamental reasons for the increase in alloy strength were analyzed and discussed, namely the changes in eutectic metal particles at grain boundaries and the significant solid solution strengthening effect brought by rare earth solutes.

Keywords: Mg-Sm-Zn-Zr; Heat treatment; Microstructures; Mechanical property

1 前言

镁合金作为最轻的金属结构材料, 因其低密度、高比强度、良好的可加工性和阻尼性能、强电磁屏蔽能力和可回收性, 在航空航天、飞机、汽车工业和电子产品中具有潜在的应用前景^[1-3]。商用镁合金 Mg-Nd-Zn-Zr 因其相对较高的强度和良好的抗蠕变性而被广泛使用^[4-5]。尽管如此, 由于 Nd 在共晶温度 545℃下的溶解度相对较低(约 3.6 wt.%), 因此基于该合金各种热处理的沉淀硬化效果并不令人满意, 因此强度提高有限。众所周知, 一些稀土(RE)

如钇(Y)和钆(Gd)在镁中具有显著的高溶解度。然而, 良好的沉淀强化只能通过添加更多的稀土来实现^[6,7], 这将显著增加合金成本。

与 Y 和 Gd 类似, 钐(Sm)在镁中也具有相对较高的固溶度(在 530℃下约为 5.8 wt%)^[8,9], 并且比 Y、Gd 和 Nd 价格低。因此, Sm 目前被广泛添加到各种镁合金中, 以进一步提高其强度^[10-12]。例如, Zheng 等人^[13,14]报道称, 通过金属模具铸造的 Mg-3Sm-0.5Zn-0.4Zr (wt.%) 合金具有非常精细的微观结构和优异的力学性能和抗蠕变性。Xia 等人^[15]

报道称, 尽管在 400℃下退火六周, Mg-Sm-Zn-Zr 基合金中仍存在 $Mg_{41}Sm_5$ 和 Mg_3Sm 两种金属间相。然后, Li 等人^[16]研究了各种热处理条件下的微观结构和力学性能, 在 200℃下 16 小时达到峰值硬度。此外, Zhang 等人^[17]报道, 添加 Sm 可以明显提高金属型铸造 Mg-6Gd-4Sm-0.4Zr% (wt.%) 合金的强度, 并析出 MgSmGd 相 (面心立方晶体结构, $a=2.2879nm$)。然而, 很少有研究通过添加 Sm 来进一步提高砂型铸造含稀土镁合金的强度。因此, 为了进一步提高传统砂型铸造 Mg-Nd-Zn-Zr 合金的强度, 用 Sm 替代该合金中的 Nd 非常重要。在这项工作中, 通过砂型铸造生产了一系列 Mg-Sm-Zn-Zr 合金。然后, 对它们的微观结构和力学性能进行了深度的研究, 并与传统的 Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金进行比较。最后, 对所研究合金的强化机理进行了分析和讨论。

2 试验过程

所研究的合金 (Mg-Sm-Nd-Zn-Zr) 合金是通过使用钢坩埚的电阻炉在连续充气的 CO_2+SF_6 的保护下熔化纯镁和锌、Mg-20 wt.%Sm、Mg-20 wt.%Nd 和 Mg-30 wt.%Zr 中间合金制备的。充分搅拌后, 熔体温度达到约 750℃、然后, 当熔体冷却到约 690℃时, 将熔体倒入砂型中, 如图 1 所示砂型模具和合金试棒, 它们是尺寸为长 225 毫米, 直径 30 毫米圆柱体。使用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 装置检查所获得合金的化学成分, 结果列于表 1 中。

表 1 合金化学成分(% , 质量分数)

Tab. 2.1 Chemical compositions of experimental alloys determined by ICP (wt%)

合金试样	化学成分 (wt.%)				
	Sm	Nd	Zn	Zr	Mg
A-Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr	-	2.2	0.60	0.40	Bal.
B-Mg-2.5Sm-0.6Zn-0.5Zr	2.16	-	0.58	0.42	Bal.
C-Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr	4.10	-	0.61	0.44	Bal.
D-Mg-6Sm-0.6Zn-0.5Zr	5.55	-	0.60	0.43	Bal.

使用光学显微镜 (OM; Olympus GX71)、扫描电子显微镜 (SEM Hitachi S4800) 在 10-20kV 下

观察砂型铸造样品的微观结。OM 和 SEM 分析的样品用 SiC 砂纸研磨, 用 Al_2O_3 悬浮液抛光, 然后在 90ml 乙醇、5ml 乙酸、5g 苦味酸和 10ml 去离子水的水溶液中腐蚀。采用线性截距法测定平均粒径。通过 X 射线衍射 (XRD; D8 FOCUS X 射线衍射仪) 和 Cu K α 辐射和 EDX 分析结果鉴定第二相结构。从砂型铸造的圆柱形样品棒上加工出标距长度为 30mm、直径为 6.0mm 的拉伸样品。拉伸试验在万能试验机上进行, 应变率为 $1.0 \times 10^{-3}s^{-1}$ 。硬度是通过显微维氏硬度计在 1.96N (200gf) 的负载下测量的, 保持时间为 15s。



图 1 砂型模具和合金试棒

Fig.1 Sand mould and the casting sample bars

3 试验结果及分析

3.1 铸态微观组织

图 2 显示了表 1 中标记为 A-D 的四种合金铸态样品的微观结构金相组织照片, 所有样品主要由等轴树枝晶 α -Mg 基体、晶界 Mg-RE 金属间相和共晶相组成。经测试, A-D 合金的平均晶粒尺寸分别约为 57、60、54 和 52 μm , 加入 4%Sm 和 6%Sm 合金的晶粒尺寸略小于传统的 Mg-2.5Nd-0.6Zn -0.5Zr 合金 ($\sim 57\mu m$)^[18]。因此, Mg-xSm-0.6Zn-0.5Zr ($x=2.5$ 、4 和 6) 合金具有相对小的晶粒尺寸, 加入 Sm 后起到了晶粒细化作用。换句话说, 添加 Sm 对镁合金的微观结构具有一定的细化效果。此外, 还应注意的是, 随着 Sm 含量的增加, 晶粒被进一步细化。图 3a 和 b 分别显示了 Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr 和 Mg-4Sm-0.6Zn -0.5Zr 合金中主要金属间相的 SEM 图像以及相应的 EDS 分析结果。从图像看出, Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr 合金中的金属间相是鱼骨形的, 而 Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr 金属间相则是棒状的,

根据 EDS 分析结果, 它们分别被鉴定为可能的 $Mg_{41}Sm_5$ (体心四方晶体结构, $a=1.477\text{ nm}$, $c=1.032\text{ nm}$) [19] 和 $Mg_{12}Nd$ (四方晶体结构) [20]。为了进一步确认所研究合金中的金属间相, A-D 合金铸态样品的 XRD 图谱如图 4 所示。可以看出, $Mg-xSm-0.6Zn-0.5Zr$ ($x=2.5$ 、4 和 6) 合金中金属间相的衍射峰与 $Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr$ 合金中的衍射峰明显不同。此外, $Mg-xSm-0.6Zn-0.5Zr$ ($x=2.5$ 、4 和 6) 合金中金属间相的 XRD 峰与广泛报道的 $Mg_{41}Sm_5$ 相峰一致, 而参考合金中的 $Mg_{12}Nd$ 相也与相应报导一致。此外, 砂型铸造 $Mg-xSm-0.6Zn-0.5Zr$ ($x=2.5$ 、4 和 6) 合金中的金属间相与金属型铸造 $Mg-xSm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金中的合金间相也非常一致 [15]。

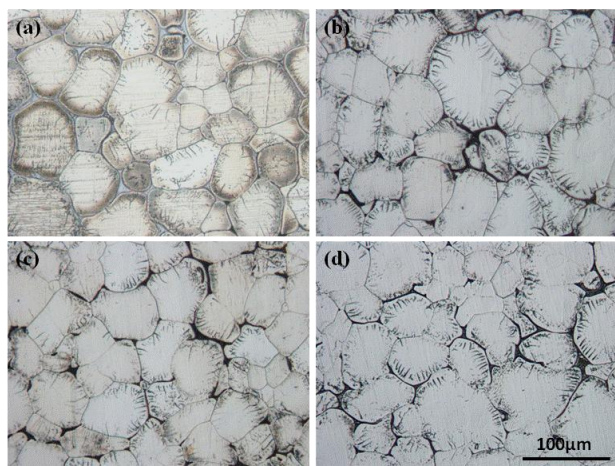


图 2 铸态合金金相照片 (a) $x = 2.5Nd$, (b) $x = 2.5Sm$, (c) $x = 4Sm$, (d) $x = 6Sm$

Fig. 2 Optical microstructure of as-cast (a) $x=2.5Nd$, (b) $x=2.5Sm$, (c) $x=4Sm$, (d) $x=6Sm$

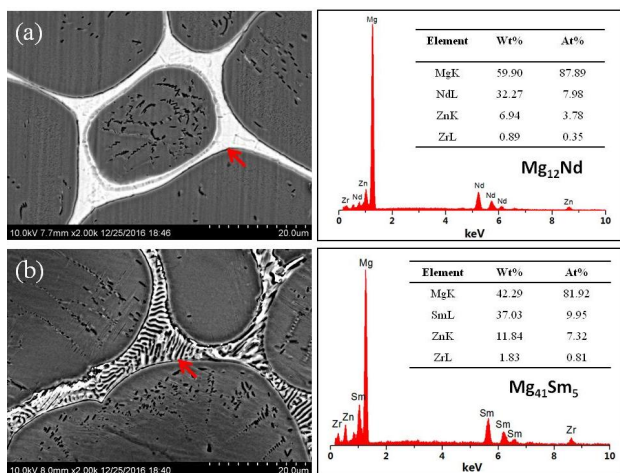


图 3 合金 SEM 图像以及相应的 EDS 分析结果

Fig. 3. SEM microstructures and corresponding energy dispersive X-ray spectra of alloys

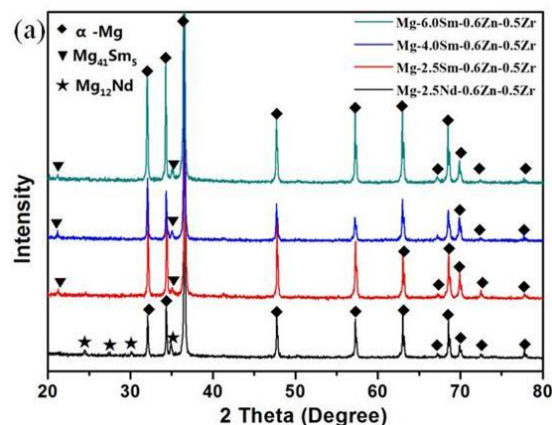


图 4 合金 XRD 图谱

Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) patterns of the as-cast alloys

3.2 力学性能

表 2 提供了所研究的四个样品铸态室温力学性能。结果表明, 用 Sm 替代 Nd 可以明显提高合金的抗拉强度, 而不会对合金的延展性造成明显损害[21], 随着 Sm 含量的增加, 强度先增加后降低。因此, $Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金表现出最优异的拉伸性能, 在铸态下的极限拉伸强度 (UTS) 和屈服强度 (YS) 分别提高了约 22% 和 20%。基于上述微观结构分析, 可以推断鱼骨形 $Mg_{41}Sm_5$ 金属间相对晶界的强化作用大于棒状 $Mg_{12}Nd$ 金属间相。此外, Sm 在镁中的溶解度大于 Nd, 因此 $Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金基体中的溶质原子更多, 对强度的固溶强化贡献更大。因此, $Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金比传统的 $Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr$ 合金具有更高的强度。此外, 由于 $Mg-4$ (或 6) $Sm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金中有更多的稀土原子, 基质中会残留更多的第二相或溶质原子。因此, $Mg-xSm-0.6Zn-0.5Zr$ ($x=2.5$ 、4 和 6) 合金的强度高于传统的 $Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr$ 合金。然而, 还应注意的是, 对于 $Mg-6Sm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金, 铸态样品中的共晶相明显较粗, 据广泛报道, 在拉伸试验中, 裂纹很容易在粗次生相和基体之间的界面处萌生[22]。随后, 与 $Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金相比, $Mg-6Sm-0.6Zn-0.5Zr$ 合金的强度和伸长率略有降低。

表 2 室温合金力学性能

Tab. 3.1 Tensile properties of the as-cast alloys at room temperature

实验合金	力学性能		
	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	伸长率(%)
A-Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr	105	142	6.7
B-Mg-2.5Sm-0.6Zn-0.5Zr	107	165	5.3

C-Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr	121	173	6.1
D-Mg-6Sm-0.6Zn-0.5Zr	120	168	5.2

4 结果或结论

(1) 用不同含量的 Sm 替代传统 Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中的 Nd 具有相对的晶粒细化效果, 并将主要的金属间相从 $Mg_{12}Nd$ 完全转变为 $Mg_{41}Sm_5$, 因具有不同的形态, 导致不同的强化效果。

(2) 用不同含量的 Sm 替代传统 Mg-2.5Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中的 Nd, 将显著提高合金室温力学性能, 而不会明显降低延展性。

(3) Mg-4Sm-0.6Zn-0.5Zr 合金获得了最大的 UTS 和 YS, 在铸态时分别提高了约 22% 和 20%, 延伸率略有下降。

参考文献:

- [1] Bamberger M, Dehm G. Trends in the development of new Mg alloys. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2008, **38**: 505.
- [2] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: properties-applications-potential. *Mater. Sci. Eng., A*, 2001, **302**: 37.
- [3] Yang Q, Guan K, Bu F Q, Zhang Y Q, Qiu X, Tian Z, Liu X J, Meng J. Microstructures and tensile properties of a high-strength die-cast Mg-4Al-2RE-2Ca-0.3Mn alloy. *Mater. Characterization.*, 2016, **113**: 180.
- [4] Wang D S, Li D J, Xie Y C, Zeng X Q. HRTEM studies of aging precipitate phases in the Mg-10Gd-3Y-0.4Zr alloy, *J. Rare Earths*, 2016, **34**: 441.
- [5] Yang Q, Tian Z, Zhang D P, Bu F Q, Qiu X, Liu X J, Meng J. Creep behavior of high-pressure die-cast Mg-4Al-4La-0.4Mn alloy under medium stresses and at intermediate temperatures. *Mater. Sci. Eng., A*, 2016, **650**: 190.
- [6] Imandoust A, Barrett C D, Al-Samman T, Inal K A, Kadiri H El. A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys. *J Mater Sci.*, 2017, **52**: 1.
- [7] Nie J F, Muddle B C. Characterization of strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd

- alloy. *Acta Mater.*, 2000, **48**: 1691.
- [8] Drit M E, Rokhlin L L, Abrikina N P, Kinzhbalo V V, Tyvanchuk AT. Phase equilibria in the MG-SM-ZN system. *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met.*, 1985, **6**: 200.
- [9] Okamoto H. Mg-Sm (magnesium-samarium). *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2009, **30**: 299.
- [10] Xia X Y, Sun W, Luo A A, Stone D S. Precipitation evolution and hardening in Mg-Sm-Zn-Zr alloys. *Acta Mater.*, 2016, **111**: 335.
- [11] Zhang L, Gong M, Peng L M. Microstructure and strengthening mechanism of a thermomechanically treated Mg-10Gd-3Y-1Sn-0.5Zr alloy. *Mater. Sci. Eng., A*, 2013, **565**: 262.
- [12] Yang Q, Guan K, Qiu X, Zhang D P, Lv S H, Bu F Q, Zhang Y Q, Liu X J, Meng J. Structures of Al_2Sm phase in a high-pressure die-cast Mg-4Al-4Sm-0.3Mn alloy. *Mater. Sci. Eng., A*, 2016, **675**: 396.
- [13] Zheng J, Wang Q D, Jin Z L, Peng T. The microstructure, mechanical properties and creep behavior of Mg-3Sm-0.5Zn-0.4Zr (wt.%) alloy produced by different casting technologies. *J. Alloy Compd.*, 2010, **496**: 351.
- [14] Zheng J, Wang Q D, Jin Z L, Peng T. Effect of zinc additions on the microstructure mechanical properties and creep behavior of as-cast Mg-3Sm-0.4Zr (wt.%) alloy. *Mater. Sci. Eng., A*, 2010, **527**: 4605.
- [15] Xia X, Sanaty-Zadeh A, Zhang C, Luo A A, Zeng X Q, Chang Y A, Stone D S. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the magnesium-zinc-samarium alloys. *J. Alloy Compd.*, 2014, **593**: 71.
- [16] Li D Q, Wang Q D, Ding W J. Effect of heat treatments on microstructure and mechanical properties of Mg-4Y-4Sm-0.5Zr alloy. *Mater. Sci. Eng., A*, 2007, **448**: 165.
- [17] Zhang Z Q, Peng L, Zeng X Q, Fu P H, Ding W J. Characterization of phases in a Mg-6Gd-4Sm-0.4Zr (wt.%) alloy during solution treatment. *Mater. Characterization.*, 2009, **60**: 555.



- [18] Su X, Li D J, Xie Y C, Zeng X Q, Ding W J. Effect of Sm on the microstructure and mechanical property of Mg-xSm-0.4Zn-0.3Zr alloys. Mater. Sci. Forum., 2013, 238: 747.
- [19] Xia X Y, Luo A A, Stone D S. Precipitation sequence and kinetics in a Mg-4Sm-1Zn-0.4Zr (wt%) alloy. J. Alloy Compd., 2015, 649: 649.
- [20] Fu P H, Peng L M, Jiang H Y, Chang J W, Zhai C Q. Effects of heat treatments on the microstructures and mechanical properties of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt.%) alloy. Mater. Sci. Eng., A, 2008, 486: 183.
- [21] Yang Q, Bu F Q, Meng F Z, Qiu X, Zhang D P, Meng J. The improved effects by the combinative addition of lanthanum and samarium on the microstructures and the tensile properties of high-pressure die-cast Mg-4Al-based alloy. Mater. Sci. Eng., A, 2015, 628: 319.
- [22] Stanford N, Geng J, Chun Y B, Davies C H J, Nie J F, Barnett M R. Effect of plate-shaped particle distributions on the deformation behaviour of magnesium alloy AZ91 in tension and compression. Acta Mater., 2012, 60: 218.