

Nd 在挤压态 AZ31 镁合金中的行为及作用

李明照^{1,2}, 王 帅^{1,2}, 王跃琪^{1,2}, 李 琮^{1,2}, 许并社^{1,2}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 太原理工大学 教育部新材料界面与工程重点实验室, 太原 030024)

摘 要:通过金相显微镜、SEM 和 XRD 观察研究挤压态 AZ31-xNd 镁合金的微观组织和析出相,并测试合金的室温和高温力学性能。结果表明:Nd 在合金中以 Al₂Nd 和 Mg₁₂Nd 化合物形式存在,且随着 Nd 量的增加,其数量增加;Nd 使合金的晶粒细化、室温和高温性能提高。加入 0.6% Nd 的合金晶粒尺寸由未加 Nd 时的 26 μm 降至约 10 μm,加入 0.6% Nd 合金的室温抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 325 MPa、247 MPa 和 18.1%。含 Nd 合金的抗拉强度和屈服强度随温度升高而下降,而伸长率随温度的升高而增加。

关键词:镁合金;AZ31 合金;挤压;微观组织;力学性能

中图分类号:TG146.2

文献标志码:A

Behavior and effect of Nd in as-extruded AZ31 magnesium alloy

LI Ming-zhao^{1,2}, WANG Shuai^{1,2}, WANG Yue-qi^{1,2}, LI Cong^{1,2}, XU Bing-she^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The microstructures and precipitated phases of as-extruded AZ31 magnesium alloy were studied by OM, SEM and XRD. The mechanical properties of the alloys at room temperature and high temperature were also tested. The results show that the addition of Nd results in the formation of Al₂Nd and Mg₁₂Nd phases in the matrix and the grain refinement in AZ31 alloy, and the amounts of Al₂Nd and Mg₁₂Nd phases increase with the increase of Nd addition. The mechanical properties at room temperature and high temperature are improved significantly due to the precipitation of second phases and grain refinement. The average grain size of alloy changes from 26 μm without Nd to 10 μm when added 0.6% Nd. The tensile strength, yield strength and elongation of as-extruded AZ31 alloy with 0.6% Nd are 325 MPa, 247 MPa and 18.1% at room temperature. The tensile strength and yield strength of alloy with Nd decrease, but the elongation increases with increasing temperature.

Key words: magnesium alloy; AZ31 alloys; extrusion; microstructure; mechanical properties

变形镁合金的塑性变形主要有挤压、模锻和轧制。其中,挤压是最基本的方法,它既可获得作为进一步加工零件的挤压材,也可直接将铸棒成形为零件或复杂的型材。AZ31 变形镁合金具有良好的强度和延展性,可挤压成棒材、管材、型材,轧制成薄板、厚板,

加工成锻件,是一种重要的商用镁合金。然而,由于力学性能较低,很大程度上限制了其广泛应用^[1-2],改善 AZ31 合金的性能已成为镁合金的一项重要研究课题。目前,优化加工工艺参数、合理设计加工工艺流程、生产加工配套工具及新的加工方法都被用来改善

AZ31 镁合金的性能^[3-4]。也有研究了不同挤压条件下挤压 AZ31B 镁合金棒材^[5-6],发现挤压条件对合金抗拉强度和伸长率有较大影响。XING 等^[7-9]研究了镁合金的加工热处理工艺,并通过降温多向锻造来生成超细晶组织,获得了优异的塑性加工能力和力学性能。

微量元素合金化和复合合金化手段对材料改性的研究主要集中在合金的铸态组织和性能方面,关于合金元素对变形组织和性能作用的研究鲜见报道^[10]。为此,本研究选用 Nd 作为合金元素制备 AZ31-xNd 镁合金,研究 Nd 在挤压态合金中的存在形态及变形过程中二次相的析出机理,分析二次相对合金组织和性能的影响规律,探讨合金室温和高温下的强化机制,获得提高 AZ31 合金性能的新途径,为进一步开发高性能的变形镁合金提供理论依据和实验数据。

1 实验

实验原材料采用纯镁、纯铝、纯锌和 Mg-20Nd 中间合金。实验分 5 组进行,Nd 的加入量分别为 0、0.3%、0.6%、0.9%和 1.2%,各组实验步骤和工艺参数等均相同,所形成的合金相应分别为合金 1、2、3、4 和 5(见表 1)。镁合金熔炼在真空电阻炉内进行,整个熔炼及浇注过程均在充以 Ar 的密闭空间里进行。熔炼得到的 $\phi 30 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 铸棒在 170 下经过 10 h 均匀化处理后续面;然后,在带有空气强制循环的电炉里加热,以保证炉温均匀,炉内温差不超过 ± 5 ,保温 0.5 h。模具在箱式电炉内加热到与坯料相同的温度,实现等温成形。

从镁合金相图^[8]可知,AZ31 镁合金的熔化温度为 603,从 230 开始,合金中有第二相析出,但在 400 以上时,易产生腐蚀氧化。此外,当镁合金加热到 200 以上时,第一类和第二类角锥面启动。因

表 1 AZ31-xNd 合金的化学成分

Table 1 Compositions of AZ31-xNd alloys

Alloy No.	Before melting, w/%				After melting, w/%			
	Al	Zn	Nd	Mg	Al	Zn	Nd	Mg
1	3.20	1.10	0	Bal.	3.17	1.07	0	Bal.
2	3.20	1.10	0.30	Bal.	3.18	1.07	0.25	Bal.
3	3.20	1.10	0.60	Bal.	3.18	1.07	0.58	Bal.
4	3.20	1.10	0.90	Bal.	3.17	1.08	0.87	Bal.
5	3.20	1.10	1.20	Bal.	3.17	1.08	1.17	Bal.

此,本研究选 300 为挤压温度,此温度下的挤压试样为研究对象。挤压设备为 6 300 kN 油压机,挤压速度为 16 mm/s,挤压比为 20。

在挤压棒的不同部位切取试样,用等离子体光谱仪(ICP)分析微量元素的含量,合金的成分见表 1。用金相显微镜和扫描电镜观察其显微组织;用 X 射线衍射仪进行物相检测;室温拉伸试验在 WDW-100 kN 拉伸机上进行,高温拉伸试验在 AG-10TA 型电子万能试验机上进行,拉伸试样根据金属材料拉伸试验方法标准制备,如图 1 所示。

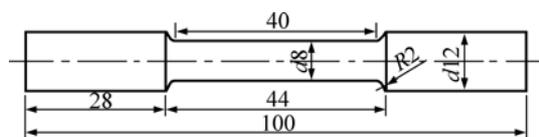


图 1 拉伸试样形状示意图

Fig.1 Schematic diagram of shape of tensile specimens used in this test (mm)

2 结果与分析

2.1 挤压态组织

图 2 所示为不同 Nd 含量合金的挤压态金相显微组织,表 2 所列为其晶粒尺寸。由图 2 可看出,合金的晶粒尺寸随 Nd 加入量的增加而减小,当 Nd 加入量为 0.9%时,晶粒又粗化了。

图 3 所示为挤压态合金的 SEM 像。由图 3 可看出,合金在挤压过程中有白色物相析出,随着 Nd 加入量的增加,析出相数量增加。为确定白色物相成分,进行了能谱(EDS)分析,结果列于表 3 中。从表 3 可看出,图 3(a)中的白色物相含有 Mg 和 Al;图 3(b)、(c)和(e)中白色物相含有 Mg、Al 和 Nd,表明析出的白色物相可能是 Al-Nd、Mg-Nd 或 Mg-Al-Nd 化合物。由于析出相尺寸小,EDS 分析不可避免会带入基体的信息。

为确定析出相组成,对挤压态合金进行了 X 射线

表 2 AZ31-xNd 合金的平均晶粒尺寸

Table 2 Average grain sizes of AZ31-xNd alloys

Alloy No.	Average grain size/ μm
1	26
2	17
3	9
4	13
5	15

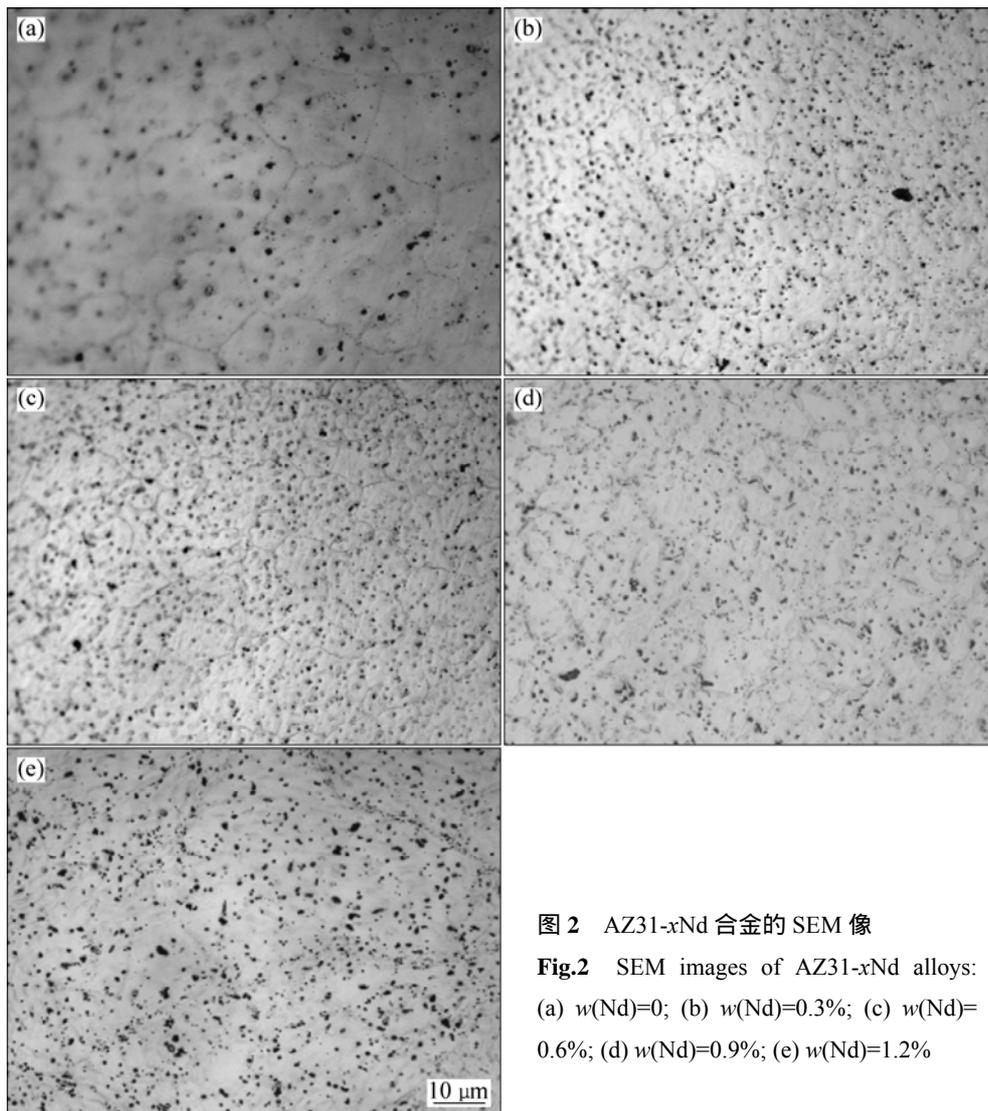


图 2 AZ31-xNd 合金的 SEM 像

Fig.2 SEM images of AZ31-xNd alloys:

(a) $w(\text{Nd})=0$; (b) $w(\text{Nd})=0.3\%$; (c) $w(\text{Nd})=0.6\%$; (d) $w(\text{Nd})=0.9\%$; (e) $w(\text{Nd})=1.2\%$

衍射分析,其谱如图 4 所示。由图 4 可看出,不含 Nd 的合金中仅有 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相;加入 0.3%Nd 后,合金中出现 Al_2Nd 相;加入 0.6%Nd 后,合金中又出现 Mg_{12}Nd 相。分析含 0.9%Nd 和 1.2%Nd 的合金发现除与图 4(c)中有相同的化合物外,未发现新相,故未给出其衍射谱。

2.2 力学性能

2.2.1 室温拉伸性能

表 4 所示为含 Nd 合金的室温力学性能。从表 4 可看出,Nd 使合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率均得到提高。当 Nd 含量为 0.6%时,合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率值最大,分别为 325 MPa、247 MPa 和 18.1%,比不含 Nd 时分别提高了 13.6%、27.5% 和 14.9%。图 5 所示为与表 4 相对应的合金在室温下

拉伸时的拉伸力—位移曲线。从图 5 可看出,未加 Nd 的合金,拉伸力还未增加到 16 kN、位移在 10 mm 以下拉伸试样就断裂;而添加 Nd 后,合金的断裂拉伸力均在 16 kN 以上,位移均大于 10 mm。

2.2.2 高温拉伸性能

本实验选择不含 Nd 和含 0.6%Nd 的合金分别在 100、150 和 200 下进行拉伸性能检测,具体数据列于表 5 中。从表 5 可看出合金拉伸性能随温度的变化规律,即无论合金是否含 Nd,其抗拉强度和屈服强度均随着拉伸温度的升高而降低,而伸长率则随着拉伸温度的升高而升高,且含 Nd 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率均高于不含 Nd 合金的。此外,含 Nd 合金的抗拉强度、屈服强度随温度升高而下降的幅度小于不含 Nd 合金的,而伸长率随温度的升高而增加的幅度大于不含 Nd 合金的。

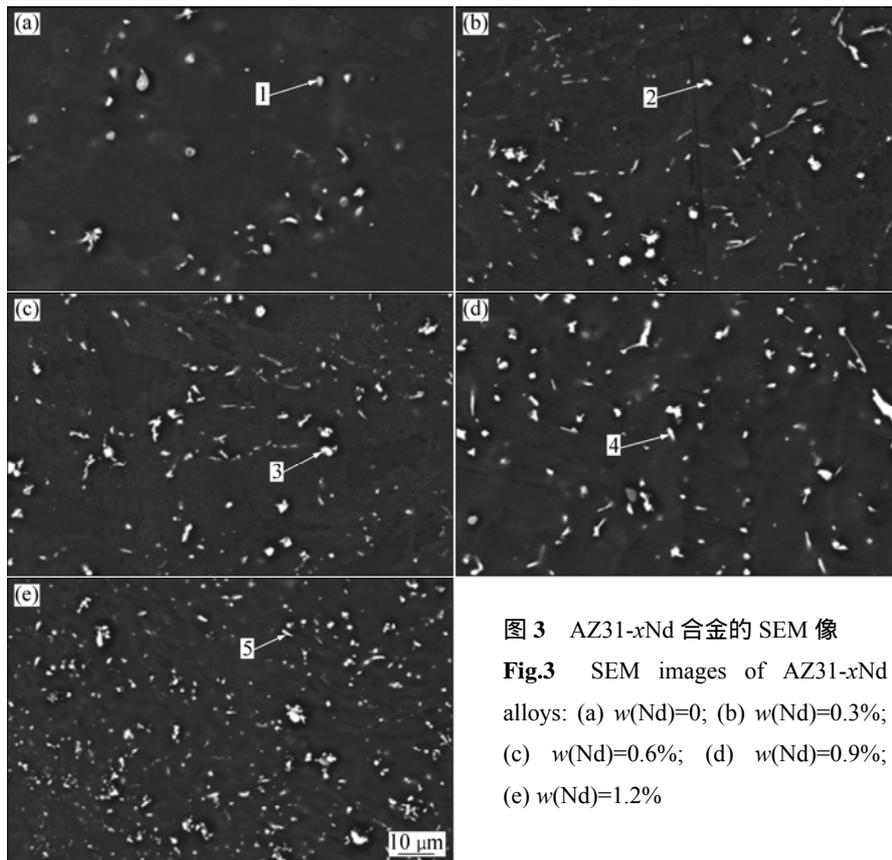


图3 AZ31-xNd合金的SEM像

Fig.3 SEM images of AZ31-xNd alloys: (a) $w(\text{Nd})=0$; (b) $w(\text{Nd})=0.3\%$; (c) $w(\text{Nd})=0.6\%$; (d) $w(\text{Nd})=0.9\%$; (e) $w(\text{Nd})=1.2\%$

表3 图3中白色物相的EDS成分分析结果

Table 3 EDS analyses of white phases in Fig.3

Phase	Mass fraction/%			Mole fraction/%		
	Mg	Al	Nd	Mg	Al	Nd
1	76.51	23.49		78.57	21.43	
2	71.70	11.54	16.76	84.46	12.15	3.39
3	60.49	14.30	25.21	78.02	16.41	5.57
4	72.31		27.69	94.06		5.94
5	76.25	9.39	14.36	87.60	9.64	2.76

表4 含Nd合金的室温力学性能

Table 4 Mechanical properties of alloys with Nd at room temperature

Alloy No.	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$
1	281	179	15.4
2	293	204	16.1
3	325	247	18.1
4	312	226	18.0
5	309	222	17.8

3 讨论

3.1 微观组织

Nd 化学性质活泼, 添加到 AZ31 合金后, 有可能形成 Al-Nd 或 Mg-Nd 化合物。元素间形成化合物的难易程度可根据电负性差值来判断, 电负性差值越大, 元素间的结合力越大, 越易形成金属化合物。Nd、Mg 和 Al 间的电负性差值如表 6^[11]所示。从表 6 可看出, Nd 和 Al 间的电负性差值大于 Nd 和 Mg 间的电负性差值, 又由于 Al 与 Nd 形成的化合物具有较高的

化学稳定性, 所以合金中的 Nd 将优先与 Al 结合形成 Al-Nd 化合物。

根据 Al-Nd 和 Mg-Nd 二元合金相图^[12]知, Al 与 Nd 结合可能会形成 Al_2Nd 、 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ 和 Al_3Nd 化合物; Mg 与 Nd 形成的金属间化合物形式有 Mg_{12}Nd 、 Mg_3Nd 和 MgNd , 至于具体形成哪一种, 主要取决于所形成的相周围的原子配比情况和当时的冷却条件。

合金凝固及 α -Mg 晶核长大过程中, 由于溶质再分配的结果, 在枝晶凝固前沿产生了 Nd 的富集, 增加了枝晶前沿固液界面的成分过冷, 促使 α -Mg 枝晶产生更多的分枝。这些细小的分枝把剩余的液相分割成细小的液岛。在相同冷却速度条件下, Nd 含量高的

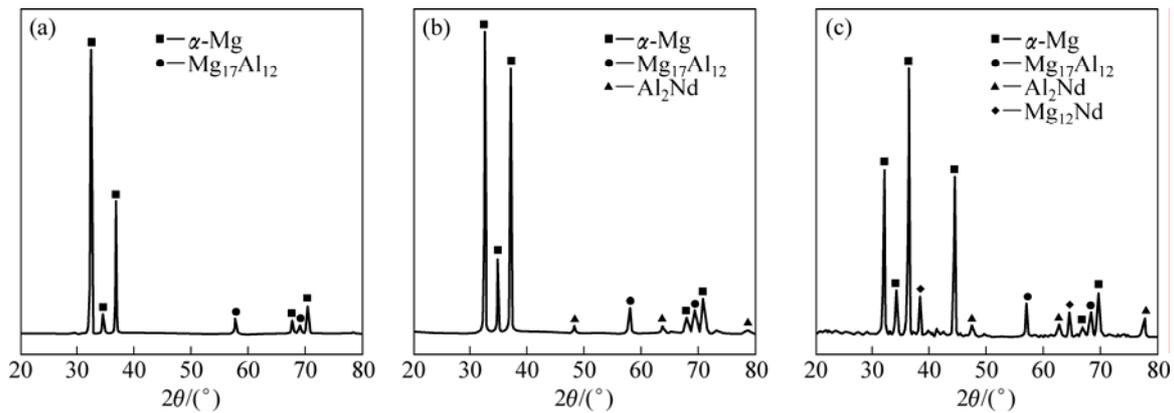


图 4 AZ31-xNd 合金的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of AZ31-xNd alloys: (a) $w(\text{Nd})=0$; (b) $w(\text{Nd})=0.3\%$; (c) $w(\text{Nd})=0.6\%$

表 5 不同温度时合金的力学性能

Table 5 Mechanical properties of alloys at different temperatures

Alloy No.	25			100			150			200		
	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$									
1	281	179	15.4	233	141	15.7	196	132	16.6	146	94	17.6
3	325	247	18.1	312	232	18.7	266	201	20.3	217	160	22.1

表 6 元素 Nd、Mg 或 Al 间的电负性差值^[11]Table 6 Electronegativity differences between elements Nd, Mg or Al^[11]

Element	Electronegativity	Difference	
		With Mg	With Al
Nd	1.14	0.17	0.47
Mg	1.31	-	0.30
Al	1.61	0.30	-

合金, α -Mg 对剩余液相的分割更彻底, 所形成的液岛体积更小, 更有利于完全离异共晶反应^[13]。换句话说, 与 AZ31 合金相比, 含 Nd 的 AZ31 合金在相对较低的冷却速度下就能完成对剩余液相的完全分割, 使共晶凝固进入完全离异共晶区, 形成完全离异共晶化合物 Mg_{12}Nd 。由此可知, Nd 在铸态合金中以 Al-Nd 和 Mg_{12}Nd 化合物形式存在。

在挤压变形初期, 合金铸棒中粗大的晶粒首先在挤压力作用下, 在垂直于压力方向被压扁, 进而发生弯曲和破碎成细碎的晶粒, 并在应力作用下重新排布。因此, 挤压变形后, 在铸态时形成的 Al-Nd 和 Mg_{12}Nd 化合物被挤碎, 以弥散、细小的状态重新析出, 且随着 Nd 含量的增加, 析出相粒子数量增加。结合图 4 可知, Nd 在挤压态合金中以 Al_2Nd 和 Mg_{12}Nd 化合物形式存在, 至于含 0.3%Nd 的合金中未出现 Mg_{12}Nd

相, 可能是 Nd 含量低的缘故。

3.2 力学性能

3.2.1 室温拉伸性能

在总结实验结果的基础上结合文献资料, 对室温下 Nd 强化合金的机制分析如下。

1) 第二相强化。从前面分析可知: Nd 在合金中主要以 Al_2Nd 、 Mg_{12}Nd 第二相粒子存在; 变形时, 在其周围的基体必然产生不均匀变形, 为协调不均匀变形, 第二相粒子附近基体中形成大量位错^[14], 进一步提高了合金的强度。从位错理论出发, 第二相的强化效应和位错与第二相的交互作用密切相关。第二相对位错运动形成障碍是第二相强化的基础。运动着的位错遇到第二相时, 其机械障碍作用有 3 种情况^[15]: 一是应力场障碍; 二是位错攀移克服障碍; 三是位错绕过或切割第二相克服障碍。

AZ31-xNd 合金中的第二相弥散分布在基体中, 位错运动要绕过或切割第二相才能使基体产生滑移, 也就是说, 合金中弥散分布的 Al_2Nd 和 Mg_{12}Nd 将成为位错运动的障碍, 是提高合金性能的主要原因。

2) 细晶强化。结合合金的微观组织与拉伸性能分析发现: 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率随着合金晶粒尺寸的减小而提高。其中, 含 0.6%Nd 合金的晶粒尺寸最小, 拉伸性能最好。其原因是由于晶粒细化,

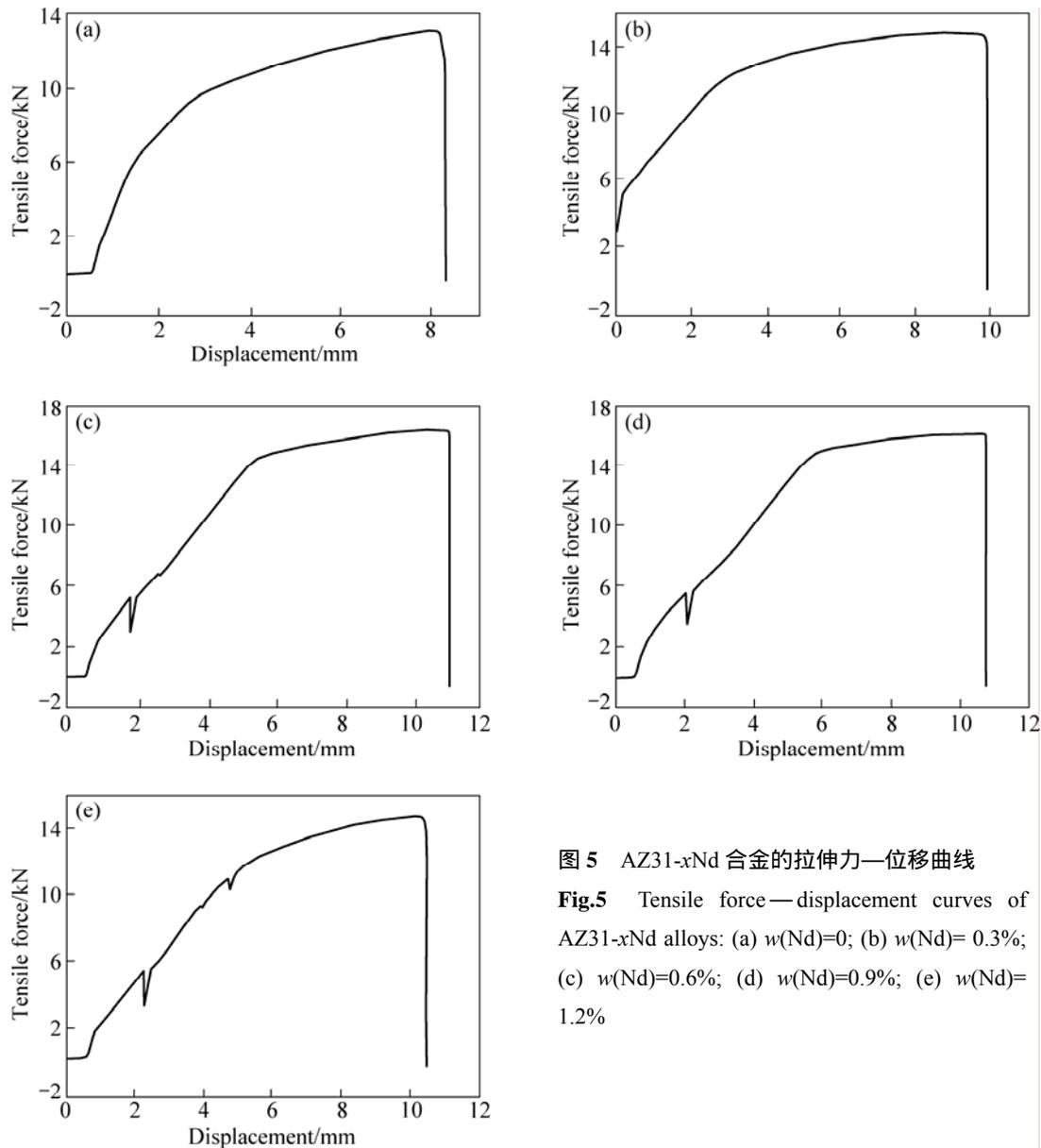


图5 AZ31-xNd 合金的拉伸力—位移曲线

Fig.5 Tensile force—displacement curves of AZ31-xNd alloys: (a) $w(\text{Nd})=0$; (b) $w(\text{Nd})=0.3\%$; (c) $w(\text{Nd})=0.6\%$; (d) $w(\text{Nd})=0.9\%$; (e) $w(\text{Nd})=1.2\%$

基体内晶界长度显著增大，晶界对位错运动的阻碍作用加强，从而达到提高强度的作用。此外，在挤压变形过程中，细的合金晶粒之间容易协调变形，使伸长率提高。随着合金中 Nd 含量的提高，抗拉强度、屈服强度和伸长率反而下降是由晶粒粗化导致的。

综上所述，第二相强化和细晶强化的共同作用是提高合金室温力学性能的主要强化机制。

3.2.2 高温拉伸性能

合金的高温拉伸性能与第二相的热稳定性密切相关，第二相是否具有较高的热稳定性是高温时能否对合金起到强化作用的基本条件。合金相的熔点高低与相的热稳定性有对应的关系。一般而言，熔点越高，相的热稳定性越高^[16]。Al₂Nd 的熔点(1 500)最高，

其次是 Mg₁₂Nd(560)，Mg₁₇Al₁₂ 的熔点(460)最低。由于 Al₂Nd 的形成消耗了合金中的 Al，抑制了 Mg₁₇Al₁₂ 的形成，使合金中低熔点的 Mg₁₇Al₁₂ 数量减少，而高熔点的 Al₂Nd 增加。Al₂Nd 高温下较稳定，并弥散分布在合金基体中，能够阻止高温下合金晶粒的长大，从而提高了合金的高温拉伸性能。

随着拉伸温度的升高，分布在合金基体中的强化相，如 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Nd 和 Mg₁₂Nd 等会软化，甚至由于温度的升高，基体的固溶能力增大，导致强化相部分溶解，而合金的强度主要由强化相的性质、形貌和数量决定，强化相的软化和(或)部分溶解会导致合金的抗拉强度和屈服强度降低，伸长率提高。

综上所述，第二相具有较强的热稳定性是提高合

金高温力学性能的主要强化机制。

4 结论

1) Nd在挤压态合金中以 Al_2Nd 和 $Mg_{12}Nd$ 化合物形式存在,且随着Nd含量的增加,化合物的含量也随之增加。

2) Nd能够提高合金的室温拉伸性能。含0.6%Nd合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率值最高,分别为325 MPa、247 MPa和18.1%。

3) Nd能够提高合金的高温拉伸性能。含Nd合金的抗拉强度、屈服强度随温度的升高而下降,其下降幅度小于不含Nd合金的,而伸长率随温度的升高而增加,其增加幅度高于不含Nd合金的。

REFERENCES

- [1] 余 琨, 黎文献, 王日初, 马正青. 变形镁合金的研究、开发及应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277-288.
YU Kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu, MA Zheng-qing. Research, development and application of wrought magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 277-288.
- [2] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties-applications potential[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302(1): 37-45.
- [3] PELCOVA J, SMOLA B, STULIKOVA I. Influence of processing technology on phase transformations in a rare-earth-containing Mg-Zn-Zr alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 462: 334-338.
- [4] 杨续跃, 孙争艳. 强变形AZ31镁合金的静态再结晶[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1366-1371.
YANG Xu-yue, SUN Zheng-yan. Static recrystallization of magnesium alloy AZ31 after severe deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1366-1371.
- [5] KOHZU M, HIRONAKA T, NAKATSUKA S, SAITO N, YOSHIDA F, NAKA T, OKAHARA H, HIGASHI K. Effect of texture of AZ31 magnesium alloy sheet on mechanical properties and formability at high strain rate[J]. Mater Trans, 2007, 48(4): 764-768.
- [6] 肖代红, 黄伯云, 宋 旻, 陈康华. Al-Cu-Mg-(Ag, La)合金的显微组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 571-576.
XIAO Dai-hong, HUANG Bai-yun, SONG Min, CHEN Kang-hua. Microstructures and mechanical properties of Al-Cu-Mg-(Ag, La) alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 571-576.
- [7] XING J, YANG X, MIURA H, SAKAI T. Severe plastic deformation of magnesium alloy AZ31 and the mechanical properties[J]. Journal of the JSTP, 2007, 48(5): 407-411.
- [8] XING J, YANG X, MIURA H, SAKAI T. Superplasticity of magnesium alloy AZ31 processed by severe plastic deformation[J]. Mater Trans, 2007, 48(6): 1406-1411.
- [9] XING J, YANG X, MIURA H, SAKAI T. Low temperature superplasticity of ultra-fine grained magnesium alloy AZ31[J]. Advanced Materials Research, 2007, 15/17: 467-472.
- [10] 许道奎, 刘 路, 徐永波, 韩恩厚. 挤压态镁合金的超高周疲劳行为[J]. 金属学报, 2007, 43(2): 144-148.
XU Dao-kui, LIU Lu, XU Yong-bo, HAN En-hou. Ultra-high cycle fatigue behavior of the as-extruded magnesium alloy ZK60[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(2): 144-148.
- [11] DU Zhi-hui, ZHANG Xu-hu, FANG Xi-ya, ZHANG Xiao-juan, CHEN Yong-lai, ZHANG Yu-wei. Hot compression deformation behavior of MB26 magnesium alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17(2): 400-404.
- [12] 长崎诚三, 平林真. 二元合金状态图集[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 235-246.
SEIZOX N, PING Lin-zhen. Binary alloy phase diagram[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004: 235-246.
- [13] PEREZ-PRADO M T, RUANO O A. Texture evolution during annealing of magnesium AZ31 alloy[J]. Scripta Mater, 2002, 46(2): 149-155.
- [14] STYCZYNSKI A, HARTIG C, BOHLEN J, LETZIG D. Cold rolling textures in AZ31 wrought magnesium alloy[J]. Scripta Mater, 2004, 50(7): 943-947.
- [15] AVEDESIAN M M, BAKER H. ASM specialty handbook-magnesium and magnesium alloys[M]. Detroit: ASM International, 1999: 236-243.
- [16] GALIYEV A, KAIBYSHEV R, GOTTSREIN G. Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 1199-1207.

(编辑 李艳红)