

## Mg-Al-Nd/Sr 耐热镁合金的组织结构与蠕变性能

吴玉锋<sup>1,2</sup>, 杜文博<sup>2</sup>, 左铁镛<sup>1,2</sup>

(1. 北京工业大学 循环经济研究院, 北京 100124;

2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 以 Mg-6Al 合金为基体, 分别单一添加稀土 Nd、Sr 和复合添加稀土 Nd 和碱土 Sr 元素, 采用水冷模工艺制备 Mg-6Al-6Nd, Mg-6Al-2Sr 和 Mg-6Al-2Sr-2Nd 耐热镁合金, 并比较研究单一添加 Nd 或 Sr 和复合添加稀土 Nd 和碱土 Sr 对合金组织结构和蠕变性能的影响。结果表明: 复合添加稀土 Nd 和碱土 Sr 后, 合金中除了析出第二相 Al<sub>2</sub>Nd、Al<sub>11</sub>Nd<sub>3</sub> 和 Al<sub>4</sub>Sr 外, 还析出 Sr 和 Nd 相互取代的 Al<sub>4</sub>(Sr,Nd) 和 Al<sub>11</sub>(Nd,Sr)<sub>3</sub> 复合相; 在 Mg-6Al-2Sr 基础上添加 2%Nd, 不仅细化合金枝晶间距, 还显著地提高第二相的分布密度, 增强合金蠕变过程中位错与第二相交互作用, 提高合金的蠕变性能。

**关键词:** 镁合金; 耐热镁合金; 碱土; 稀土; 耐热性; 蠕变性能

中图分类号: TG 146

文献标志码: A

## Microstructures and creep properties of heat-resistant Mg-Al-Nd/Sr alloys

WU Yu-feng<sup>1,2</sup>, DU Wen-bo<sup>2</sup>, ZUO Tie-yong<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Recycling Economy, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** By single addition of Nd or Sr, and combined addition of Nd and Sr into Mg-6Al matrix alloys, heat-resistant Mg-6Al-6Nd, Mg-6Al-2Sr and Mg-6Al-2Sr-2Nd were obtained by water cooled technology, respectively. The microstructures and creep properties of water-cooled Mg-6Al-2Sr-2Nd alloys were analyzed and compared to reveal the effects of addition means. The results show that when the Nd and Sr elements are added into the Mg-6Al matrix alloy together, there occur the complicated compound named Al<sub>4</sub>(Sr,Nd) with part Sr substituted by Nd and the complicated compound named Al<sub>11</sub>(Nd,Sr)<sub>3</sub> with part Nd substituted by Sr precipitate besides the compound Al<sub>11</sub>Nd<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>Nd formed in the Mg-6Al-6Nd alloy and Al<sub>4</sub>Sr formed in the Mg-6Al-2Sr alloy. In the Mg-6Al-2Sr alloy, the addition of 2%Nd not only refines its grains and dendrite spacing but also improves the distribution density of all precipitates, which leads to the stronger interaction between the dislocation and precipitates in the creep process and improves its creep properties.

**Key words:** magnesium alloy; heat-resistant magnesium; alkaline earth; rare earth; heat-resistance; creep property

近年来, 镁及镁合金以其资源和性能优势, 在航天航空、交通工具等领域显现出巨大的应用潜力。但普通牌号的镁合金, 如 AZ 和 AM 系列合金, 由于主要强化相 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 高温易软化而导致其难以满足中高温零部件的使用要求。稀土 Nd 和碱土 Sr 等元素均被认为是有效改善 Mg-Al 系合金高温力学性能的元素之

一, 该方面研究受到国内外的重视<sup>[1-11]</sup>。黄晓锋等<sup>[1]</sup>研究了 Nd 对 AM50 合金组织和性能的影响, 认为 Nd 以 Al<sub>11</sub>Nd<sub>3</sub> 相存在, 有利于晶粒细化和性能优化。李克杰等<sup>[2]</sup>研究了 Mg-5Al-0.5Nd 合金, 发现 Nd 可提高基体合金的抗拉强度, 并将其性能的提高归结于细晶强化和 Al<sub>2</sub>Nd 粒子的弥散强化。WANG 等<sup>[3]</sup>研究了

Mg-4Al-0.4Mn-xNd( $x = 0, 1, 2, 4$ )Nd 合金, 结果表明 Nd 的添加可改善其拉伸性能, 并将合金性能的提高归结于细晶强化和  $Al_{11}Nd_3$  相阻碍晶界滑动。研究<sup>[6-11]</sup>表明, 添加少量 Sr 到 Mg-Al 合金, 主要析出相为  $Al_4Sr$ , 可有效提高合金蠕变性能。但同时在 Mg-Al 合金中添加 Nd 和 Sr 两种元素制备耐热镁合金的相关报道并不多见。WU 等<sup>[12]</sup>和杜文博等<sup>[13]</sup>曾分别研究了元素 Nd 和 Sr 对 Mg-6Al 合金组织结构和力学性能的影响, 并对两者的强化效果进行了比较分析, 结果表明: 将 2%~6% 的 Nd 添加到 Mg-6Al 合金中主要形成  $Al_2Nd$ 、 $Al_{11}Nd_3$  相, 其中后者的析出量明显多于前者的, 为主要析出相; 添加 2%~3% 的 Sr 到 Mg-6Al 合金中主要形成  $Al_4Sr$  相。  $Al_{11}Nd_3$  和  $Al_4Sr$  主要分布于枝晶界和晶界; 在相同铸造条件下,  $Al_{11}Nd_3$  相的析出温度比  $Al_4Sr$  相的更高, 且比后者更能细化枝晶间距和晶粒度; 在相同体积分数下,  $Al_{11}Nd_3$  对提高合金抗拉强度的效果更为显著, 而  $Al_4Sr$  对提高合金屈服强度和蠕变性能的效果更为显著, 但若添加过量的 Sr 易导致合金抗拉强度较大幅度下降; 在相同蠕变温度和时间下,  $Al_{11}Nd_3$  的热稳定性不及  $Al_4Sr$  相, 且提高合金蠕变性能的效果相对不足。鉴于 Nd 和 Sr 对 Mg-Al 合金力学性能影响效果的不同, 且在某些方面具有互补特性, 本文作者提出在 Mg-6Al 合金中复合添加 Nd 和 Sr 元素, 采用水冷模铸造工艺制备 Mg-6Al-2Sr、Mg-6Al-6Nd 和 Mg-6Al-2Sr-2Nd 合金, 并分析复合添加后合金的组织结构和蠕变性能的影响。

## 1 实验

以商业高纯镁、纯铝(> 99.99%)为原料, 采用熔剂覆盖法在坩锅电阻炉中熔炼合金。电阻炉额定功率为 3 kW, 炉膛尺寸为  $d 250 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ , 石墨坩锅内径为 100 mm, 深约 160 mm。待合金熔体加热到 780 时, 分别加入 Mg-20%Nd 中间合金和金属 Sr 并保温 30 min; 待 Nd 和 Sr 元素完全熔化后, 在 730 静置 5 min 后将合金熔体浇注到水冷金属模中。各浇注合金的实际成分由电感耦合等离子体发射光谱(ICP)测得, 各合金实际成分为 Mg-5.7Al-5.9Nd、Mg-5.8Al-1.8Sr 和 Mg-5.7Al-1.9Sr-2.1Nd, 分别记为 AJ62、AN66 和 AJ62-2Nd。蠕变试样采用线切割从铸锭芯部切取。试样为直径 5 mm、标距 25 mm 的标准圆棒。蠕变试验在 CSS-3902 系列电子蠕变试验机上进行。采用光学显微镜对试验合金进行金相观察。采用 XRD、TEM 和 EDS 对合金中各析出相进行分析; 采用 TEM、SEM

和 EDS 对 AJ62-2Nd 合金蠕变后的组织进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金的组织结构

各试验合金的金相照片如图 1 所示。由图 1 可见,

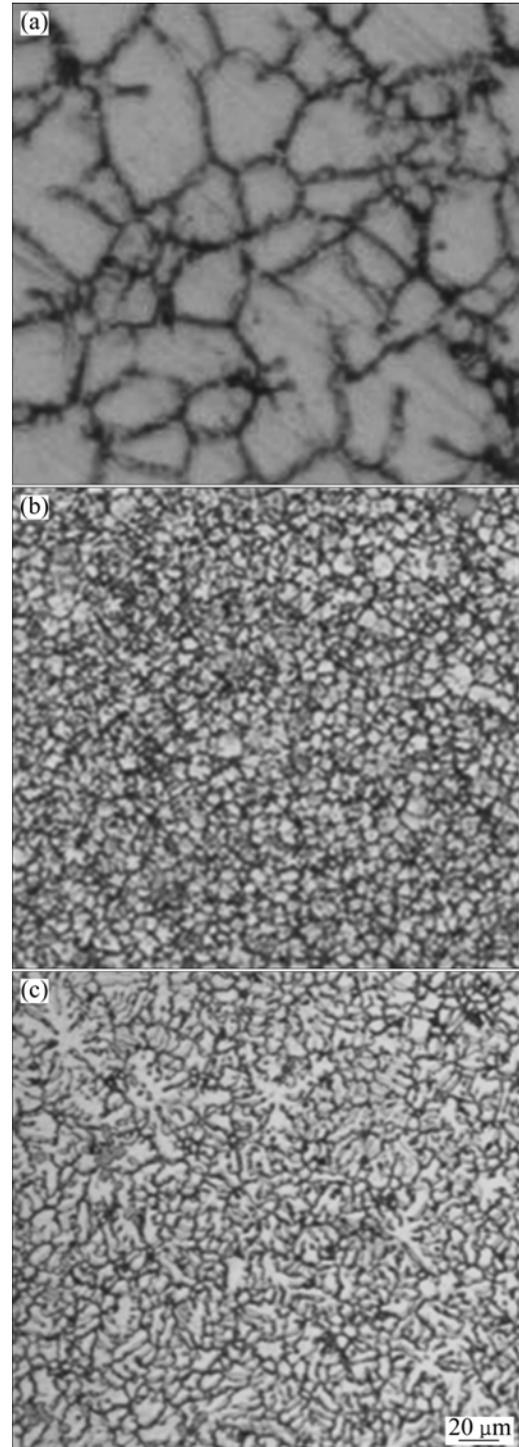


图 1 试验合金的金相照片

Fig.1 Metallographs of experimental alloys: (a) AJ62; (b) AN66; (c) AJ62-2Nd

AJ62 合金的枝晶间距为 50  $\mu\text{m}$  左右, AN66 合金的枝晶间距为 10  $\mu\text{m}$  左右。当向 AJ62 合金中添加 2%Nd 后, 尽管 Nd 的添加量仅为 AN66 合金中的 1/3, 但合金的枝晶间距也被强烈细化, AJ62-2Nd 合金的枝晶间距下降到 10~15  $\mu\text{m}$ 。由于析出相主要析出在枝晶界或晶界上, 在 AJ62 合金基础上添加 Nd 后, 不仅细化了合金的枝晶间距, 还显著地提高了第二相的分布密度。

各实验合金的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可见: 在 AJ62 合金的衍射峰中出现了  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相; 在 AN66 合金的衍射峰中出现了  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  相和  $\text{Al}_2\text{Nd}$  相, 且前者的衍射峰强度较为显著, 可认定为析出相<sup>[10]</sup>; 在 AJ62-2Nd 合金中出现了  $\text{Al}_4\text{Sr}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  和  $\text{Al}_2\text{Nd}$  这 3 种析出相的衍射峰。上述结果均表明 Sr 和 Nd 元素添加到 Mg-6Al 体系中, 由于与 Al 之间具有更强的结合能力, 便生成了 Al-Sr 和 Al-Nd 析出相, 而没有与基体 Mg 反应<sup>[10]</sup>。对 AJ62-2Nd 合金中的析出相进行 TEM 和 EDS 分析, 结果表明复合添加 Nd 和 Sr 后, 不仅形成了  $\text{Al}_4\text{Sr}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  和  $\text{Al}_2\text{Nd}$  相, 还形成了 Sr 和 Nd 相互取代的复合相。图 3 和 4 所示分别为这两种复合析出相的 TEM、EDS 和电子衍射谱。由图 3 中的电子衍射谱可认定该相具有  $\text{Al}_4\text{Sr}$  结构<sup>[14]</sup>, 但 EDS 分析却表明其成分中含有少量 Nd。由图 4 中的电子衍射谱可认定该相具有  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  结构<sup>[3]</sup>, 但 EDS 分析却表明其成分中含有少量 Sr。为了便于理解这种 Nd 原子和 Sr 原子在两种析出相中的相互取代,  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  和  $\text{Al}_4\text{Sr}$  两相的晶胞结构如图 5 所示。根据它们的晶胞常数, 可以发现两者晶胞的  $a$  值和  $c$  值均非常接近, 而  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  晶胞  $b$  值恰为  $\text{Al}_4\text{Sr}$  晶胞  $b$  值的 3 倍左右。由图 5 可见,  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相晶胞刚好与  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  相晶胞的 1/3 相当, 尤其是与后者晶胞中间 1/3 部分结构完全一致。

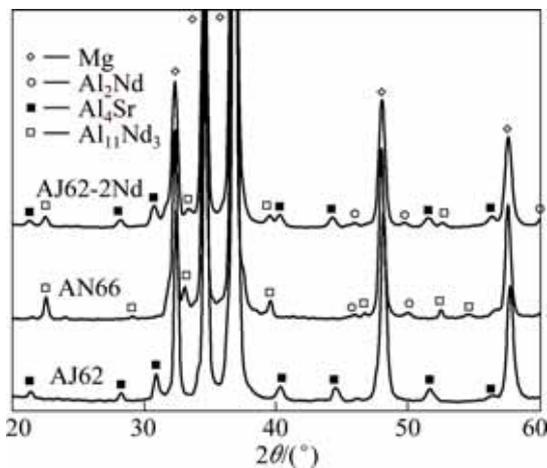


图 2 试验合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of experimental alloys

另外, Sr 原子半径为 0.213 nm, Nd 的原子半径为 0.182 nm, 原子半径相差小于 15%<sup>[15]</sup>。以上这些均说明 Nd 和 Sr 在  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  和  $\text{Al}_4\text{Sr}$  两种结构完全有可能实现部分相互取代。类似的现象在快速凝固的 Al-Ce-Sr 合金中也得到证实, 发现在  $\text{Al}_4\text{Sr}$  析出相中约 25% 的 Sr

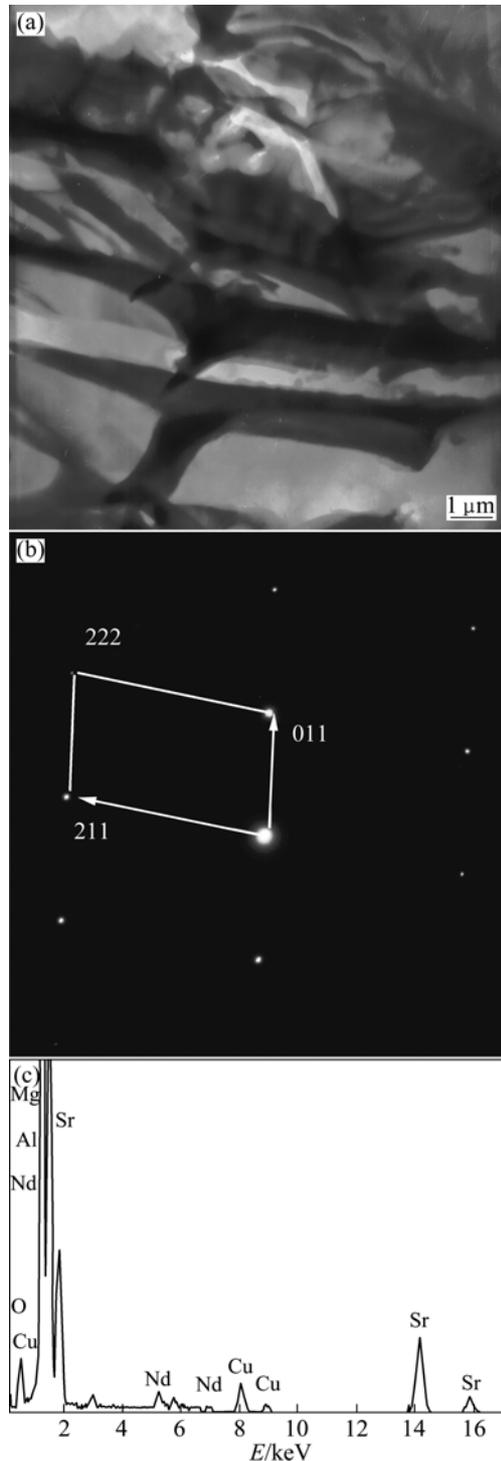


图 3 AJ62-2Nd 合金中析出相的 TEM 像及能谱分析

Fig.3 TEM image (a), EDP (b) and EDS pattern corresponding to precipitates (c) in AJ62-2Nd alloy

原子被 Ce 原子取代<sup>[15]</sup>。本文作者认为, 这种取代现象的发生除了析出相结构类似原因之外, 还与较快的冷却速率有关。冷却速率加快后可导致合金在凝固过程中溶质元素 Al、Nd 和 Sr 向固液界面前沿偏聚加剧<sup>[10]</sup>, 3 种元素在剩余液相中的浓度迅速上升, 造成 Nd

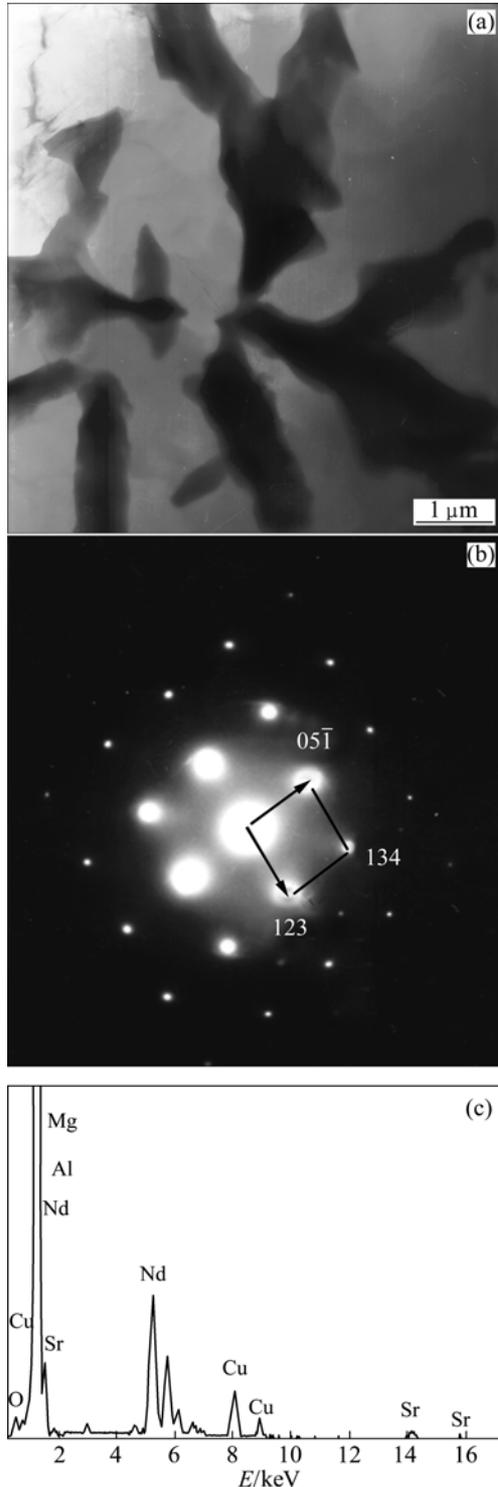


图 4 AJ62-2Nd 合金中析出相的 TEM 像及能谱分析  
**Fig.4** TEM image (a), EDP (b) and EDS patterns corresponding to precipitates (c) in AJ62-2Nd alloy

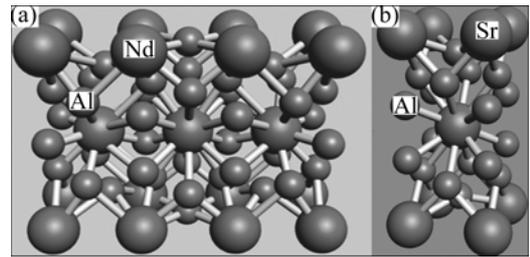


图 5 试验合金中部分析出相的晶体结构

**Fig.5** Crystal structures of some precipitates in experimental alloys: (a) Al<sub>11</sub>Nd<sub>3</sub>; (b) Al<sub>4</sub>Sr

和 Sr 分离困难, 便与 Al 反应形成 Nd 和 Sr 原子部分相互取代的 Al<sub>11</sub>(Nd,Sr)<sub>3</sub> 和 Al<sub>4</sub>(Sr,Nd) 复合相。

### 2.2 合金的蠕变性能

各实验合金在 70 MPa, 175 °C 下的蠕变曲线如图 6 所示。由图 6 可见, AJ62、AN66 和 AJ62-2Nd 合金在 100 h 内的总蠕变量分别为 0.94%、2.85% 和 0.12%, AJ62-2Nd 合金的总蠕变量分别为单一添加 Sr 和 Nd 合金的 12.8% 和 4.2%; 3 种合金的稳态蠕变速率分别为  $2.17 \times 10^{-8}$ 、 $4.2 \times 10^{-8}$  和  $1.8 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , AJ62-2Nd 合金的稳态蠕变速率分别为单一添加 Sr 和 Nd 合金的 8.3% 和 4.3%。可见, 复合添加 Nd 和 Sr 相比单一添加, 合金的总蠕变量和稳态蠕变速率均大幅度提高。

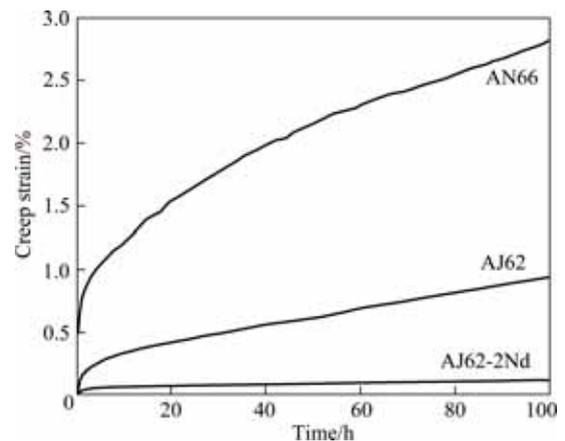


图 6 在 70 MPa, 175 °C 下试验合金的蠕变曲线

**Fig.6** Creep curves of experimental alloys under applied stress of 70 MPa at 175 °C

尽管 AN66 合金中 Nd 的添加量为 AJ62-2Nd 合金中 Nd 的添加量的 3 倍, 但其对合金蠕变性能的贡献却不及后者, 表明第二相的数量只是影响合金蠕变性能的一个方面, 后者还与第二相本身的性能、形态、

大小以及分布等多种因素有关。在 AJ62 基础上添加 2% 的 Nd 对合金组织结构的影响与仅在 Mg-6Al 添加 2% 的 Nd 也存在明显差别,前者不仅增加了第二相的数量,同时还提高了包括  $Al_4Sr$  相在内的所有析出相的分布密度,并形成了若干新的复合相。对 AJ62-2Nd 合金在 70 MPa, 175 °C 下蠕变 100 h 后的微观组织进行透射电镜观察,如图 7 所示。由图 7(a)可见,这种类似“U”形密集分布的析出相阻滞了位错的运动,导

致其附近位错密度上升。而且由于复合添加后合金中析出相分布密度相比 AJ62 合金大幅度提高,与位错相互作用的几率也将会上升(见图 7(b)),合金中出现大量的位错缠结。对 7(a)中析出相进行能谱分析(见图 7(c)),表明该析出相成分中同时含有 Al、Sr 和 Nd 3 种元素,推测为 Nd 和 Sr 相互取代的复合相。由此可见,这些高密度分布的复合相与位错之间强烈的交互作用将是提高合金的蠕变抗力和蠕变性能的重要原因。此外,由少量 Sr 取代  $Al_{11}Nd_3$  中部分 Nd 所形成的复合相  $Al_{11}(Nd,Sr)_3$  相还提高了前者在蠕变过程中的热稳定性,也有力地促进了合金蠕变性能的优化,这部分研究将作另文讨论。

### 3 结论

1) 在 Mg-6Al 合金中复合添加 Nd 和 Sr 导致合金中除了单一添加该两种元素析出的  $Al_2Nd$ 、 $Al_{11}Nd_3$  和  $Al_4Sr$  等第二相外,还析出了 Sr 与 Nd 相互取代的  $Al_4(Sr,Nd)$  和  $Al_{11}(Nd,Sr)_3$  复合相。

2) 在 Mg-6Al-2Sr 基础上添加少量 Nd,相比单一添加 Sr 元素,不仅大大细化了合金枝晶间距,还显著地提高了所有第二相的分布密度,增强了合金蠕变过程中位错与第二相交互作用,极大地提高了合金的蠕变性能,同时也避免了单一添加 Nd 对合金蠕变性能改善有限的弊端。

### REFERENCES

- [1] 黄晓锋, 付彭怀, 卢晨, 丁文江. Nd 对 AM50 力学性能及高温性能的影响[J]. 材料研究学报, 2004, 18(6): 593-596.  
HUANG Xiao-feng, FU Peng-Huai, LU Chen, DING Wen-jiang. Influence of Nd on the mechanical properties and high temperature creep properties of AM50 magnesium alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2004, 18(6): 593-596.
- [2] 李克杰, 李全安, 井晓天, 陈君, 张兴渊, 李肖丰. Y、Nd 对 Mg-5Al 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造与有色合金, 2009, 29(1): 73-78.  
LI Ke-jie, LI Quan-an, JING Xiao-tian, CHEN Jun, ZHANG Xing-yuan, LI Xiao-feng. Effects of Y and Nd on microstructure and properties of Mg-5Al alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2009, 29(1): 73-78.
- [3] WANG Jian-li, YANG Jie, WU Yao-ming, ZHANG Hong-jie, WANG Li-min. Microstructures and mechanical properties of as-cast Mg-5Al-0.4Mn-xNd (x=0, 1, 2 and 4) alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 472(1/2): 332-337.
- [4] ZHANG Jing-huai, WANG Jun, QIU Xin, ZHANG De-ping,

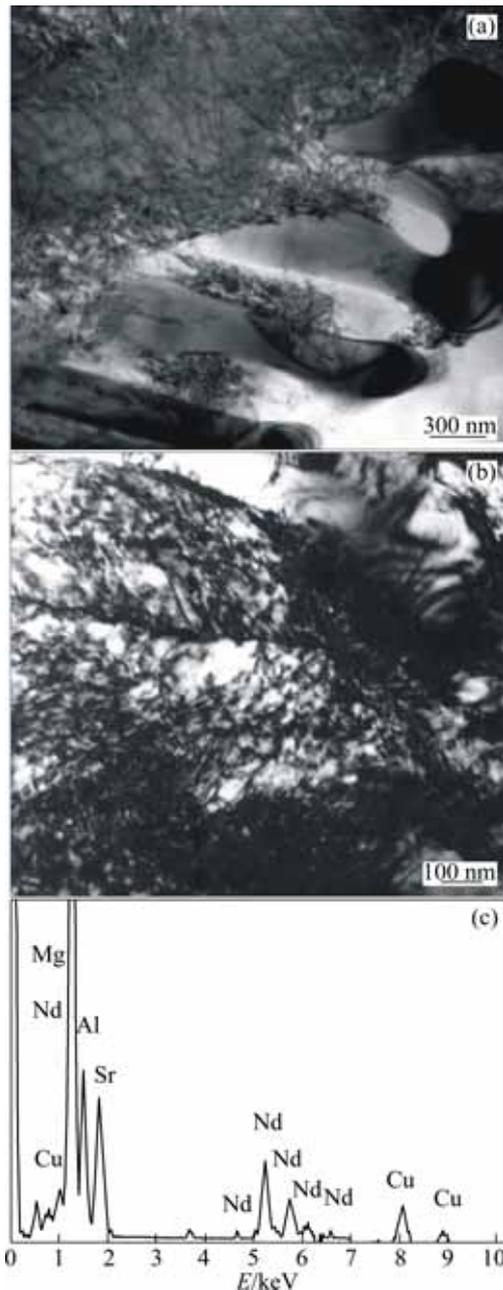


图7 蠕变过程中 AJ62-2Nd 合金析出相的 TEM 像以及 ESD 分析

Fig.7 TEM images of alloy showing interaction between dislocations (a) and precipitates (b) and high density dislocations (c)

- TIAN Zheng, NIU Xiao-dong, TANG Ding-xiang, MENG Jian. Effect of Nd on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of die-cast Mg-4Al based alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 46: 556–564.
- [5] ZHENG Xing-wei, WANG Li-dong, WANG Jian-li, WU Yao-ming, NING Zhi-liang, SUN Jian-fei, WANG Li-min. Microstructure and mechanical properties of Mg-4Al-4Nd-0.5Zn-0.3Mn alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, 515: 98–101.
- [6] GUAN Shao-kang, ZHU Shi-jie, WANG Li-guo, YANG Qing, CAO Wen-bo. Microstructures and mechanical properties of double hot-extruded AZ80+xSr wrought alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(6): 1143–1151.
- [7] YANG Ming-bo, PAN Fu-sheng, SHEN Jia, BAI Liang. Comparison of Sb and Sr on modification and refinement of Mg<sub>2</sub>Si phase in AZ61-0.7Si magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(2): 287–292.
- [8] PEKGULERYUZ M O, BARIL E. Creep resistant magnesium diecasting alloy based on alkaline earth elements[J]. *Mater Trans*, 2001, 42(7): 1258–1267.
- [9] ALJARRAH M, PARVEZ M A, JIAN Li, ESSADIQI E, MEDRAJ M. Microstructural characterization of Mg-Al-Sr alloys[J]. *Sci Tech Adv Mater*, 2007, 8(4): 237–248.
- [10] YANG Ming-bo, PAN Fu-sheng, CHENG Ren-ju, TANG Ai-tao. Effects of Al-10Sr master alloys on grain refinement of AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(1): 52–58.
- [11] NIU Jie-xin, CHEN Qiu-rong, XU Nai-xin, WEI Zhong-ling. Effect of combinative addition of strontium and rare earth elements on corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(5): 1058–1064.
- [12] WU Yu-feng, DU Wen-bo, YAN Zhen-jie, WANG Zhao-hui, ZUO Tie-yong. Microstructure and strengthening mechanisms of Mg-6Al-6Nd alloy[J]. *Rare Metals*, 2010, 29(1): 55–61.
- [13] 杜文博, 吴玉锋, 王朝辉, 左铁镛. 一种 Nd, Sr 复合强化耐热镁合金及其制备方法: 中国专利 200710177466.9[P]. 2009-08-26.
- DU Wen-bo, WU Yu-feng, WANG Zhao-hui, ZUO Tie-yong. A preparation method of one creep-resistant magnesium alloy containing Nd and Sr: CN200710177466.9[P]. 2009-08-26.
- [14] PARVEZ M A, MEDRAJ M, ESSADIQI E, MUNTASAR A, DENES G. Experimental study of the ternary magnesium-aluminum-strontium system[J]. *J Alloys Compd*, 2005, 402: 170–185.
- [15] ZHANG Z H, BIAN X F, WANG Y. Solidification microstructure and formation of an Al-Ce-Sr alloy under conventional and rapid solidification conditions[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 346: 134–141.

(编辑 杨华)