

稀土元素 Sm、Ce 对 Mg-Y 系合金组织和性能的影响

王文礼^{1,2}, 张 薇¹, 雷宁宁¹, 王 杰¹

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘 要: 采用混合气体保护制备了含 Sm、Ce 的 Mg-2.8Y-0.6Zr-X(Sm、Ce)合金。采用光学金相分析(OM)、扫描电子显微分析(SEM)、X 射线衍射分析(XRD)、拉伸等多种分析和测试手段, 研究了 Sm、Ce 对合金的显微组织和力学性能的影响。结果显示, Sm、Ce 的加入使得合金晶粒更加细化, 组织更加均匀; Sm 的加入使合金的抗拉强度提高了 48%; Sm 与 Ce 的复合添加恶化合金力学性能, 而加入 Zn 后合金的屈服强度明显提高。

关键词: 镁合金; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG845.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1473-04

镁合金是目前金属材料中最轻的一种(密度 1.75~1.90 g/cm³), 具有低密度、高比强度、高比刚度和良好的导热性等优异性能, 在汽车、电子、航空等领域得到广泛应用^[1-4]。被称为“21 世纪最有前途和潜力的绿色工程材料”^[5,6]。但是, 镁合金的耐蚀性较差, 高温强度、蠕变性能较低, 且制备成本高, 都严重制约着镁合金的广泛应用与发展。

合金化是改善镁合金性能最直接最有效的方法之一^[7]。稀土元素在镁合金中具有去氧除氢、提高铸造性能、提高合金强度, 特别是高温强度和蠕变性能等作用^[8,9]。钇(Y)在镁合金中可产生优异的固溶强化和时效强化作用, 在所有的稀土元素中, Y 被认为是提高镁合金耐高温性能最有效的元素, 由此开发了一系列 Mg-Y-RE(WE) 基耐热镁合金^[10]。Sm 也是重要的添加元素之一, Sm 在镁中的溶解度随温度降低变化明显, 在镁固溶体中的最大固溶度为 5.8%, Mg 和 Sm 的原子半径相差不大(Mg 为 0.16 nm, Sm 为 0.179 nm), 添加 Sm 元素可以达到固溶强化、细晶强化、时效强化的效果^[11]。大量研究结果表明, 加入适量的合金元素 Sm 后, 可以显著改善镁合金的室温和高温强度^[12]。Y 在 Mg 中也有较大的固溶度, 加入 Zn 可以降低 Y 在 Mg 中的固溶度, 从而使得 Y 含量不变的前提下析出相的体积分数增加, 得到更佳的综合力学性能^[13,14]。Ce 可改善含稀土 Y 镁合金的微观组织, 并提高其室温力学性能, 使镁合金能满足某些室温性能要求较高零件的使用。本实验采用混合气体保护制备 Mg-2.8Y-0.6Zr-X (Ce、Sm) 系列合金, 研究 Sm、Ce

对合金的显微组织和力学性能的影响。

1 实 验

制备合金所需用的原材料是: 纯镁锭, 纯锌锭, 镁钇中间合金、镁钆中间合金、镁铈中间合金, 各原料成分见表 1。

实验 4 种合金的具体成分配比如表 2 所示。

表 1 原料成分表

Table 1 Ingredients of the material ($\omega/\%$)

Material	Purity
Mg	≥ 99.98
Zn	≥ 99.98
Mg-Y	30.10
Mg-Sm	30.07
Mg-Zr	29.09
Mg-Ce	30.02

表 2 试验合金化学成分

Table 2 Chemical composition of the tested alloys ($\omega/\%$)

Alloys	Y	Zr	Ce	Sm	Zn	Mg
M1	2.8	0.6	0.7	0	0	Bal.
M2	2.8	0.6	0	2.8	1.8	Bal.
M3	2.8	0.6	0.7	2.8	0	Bal.
M4	2.8	0.6	0.7	2.8	1.8	Bal.

收稿日期: 2015-07-13

基金项目: 陕西省青年科技新星专项基金(2012KJXX-33)

作者简介: 王文礼, 男, 1977 年生, 博士, 教授, 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055, E-mail: 513629738@qq.com

合金采用井式电阻炉在 1% SF₆+99% CO₂ (体积分数) 的混合气体保护下进行熔炼。将配好的原料在炉子中预热到 180~220 °C, 保温 30 min。待炉温升至 740~750 °C, 通入 CO₂ 和 SF₆ 的混合保护气氛, 将纯镁锭置入炉膛内的坩埚中, 待其熔化后加入纯锌, 剧烈搅拌, 熔化后, 再依次加入 Mg-Ce、Mg-Sm、Mg-Y 中间合金, 对熔液液面浮渣进行清除, 将炉温调至 760~780 °C, 将 SF₆ 的气体流量调大, 温度稳定后加入 Mg-Zr 中间合金, 然后将炉温降至 740~750 °C, 加入精炼剂进行精炼, 此后继续对熔液进行 Ar 气精炼, 进行搅拌 6~10 min, 搅拌后扒渣, 再将炉膛温度上升至 760~780 °C 并且保温静置 25~30 min, 而后将熔液随炉冷却至 720~740 °C, 扒渣后在 CO₂ 和 SF₆ 的混合气氛保护下进行浇铸, 浇铸模具为事先在保温箱内经过 220~250 °C 预热 30 min 的低碳钢制模具, 浇铸完成后 3~5 min 后开模取出铸锭并进行水冷。

对熔炼的合金试样在金相显微镜下进行金相组织观察, 腐蚀液为 3~5 g 苦味酸、10 mL 水、5 mL 乙酸、90 mL 乙醇, 腐蚀时间为 15~20 s; 室温拉伸试验使用 INSTRON8801 数控拉伸机进行拉伸, 拉伸速度为 1 mm/min, 拉伸试样从铸锭上电火花切割为 2 mm 厚 3.5 mm 宽, 标距 15 mm, 测试 3 个试样取平均值; 用 D/max-RA 型转靶 X 射线衍射 (XRD) 仪对试样进行物相分析; 采用 JSM-6460 SEM 扫描电镜对试样进行显微组织观察和能谱分析并进行拉伸断口的观察。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

4 种熔炼的合金铸态下的显微组织如图 1 所示。从图中可以看出, 组织由 α -Mg 和析出的第二相组成。Sm、Ce 的添加对合金有明显的细化作用。

根据凝固原理和 Mg-Ce、Mg-Sm、Mg-Y 相图可知, 合金的凝固过程大致为 α -Mg 是初生相, 在液相中形核生长, 部分 Zr 代替 Mg 提供形核位置, 同时排出溶质 Y、Sm、Zn、Ce 等元素至固液界面附近, 富集在已结晶的 α -Mg 表面, 在结晶界面前沿造成成

分过冷, 这有利于 α -Mg 等轴晶形核。当凝固后期 α -Mg 相停止生长, 残余液相凝固形成晶界混合物, 并且伴随凝固过程的进行, 残余液相所占的体积分数越来越大, 最终形成的晶界就越连续, 晶界相就越宽。优先析出的稀土相, 阻碍了 α -Mg 中 Mg 原子的扩散, 即阻碍了晶粒的长大, 从而使合金晶粒细化。

从图 1 中可以看出, 元素 Ce 的加入比 Sm 加入后元素细化程度更好, 但是加入 Ce 后, 晶界处存在大量的元素富集区, 晶粒形状各异, 而 Sm 加入后, 晶粒尺寸均匀, 晶粒基体呈现片层状结构, 有不同的晶粒取向, 加入 Zn 之后, 消除了元素在晶界的富集现象, 晶粒也比较细化。

通过扫描电镜观察合金试样 M2 的微观结构, 对合金的析出相进行 EDS 分析。如图 2 所示, 可以看出晶界处的析出物形貌以及析出相成分。M2 合金晶界处出现粒状的析出物, 并在三相晶界交汇处出现鱼骨状的析出物。对合金样品 M2 进行 XRD 分析, X 射线衍射图谱如图 3 所示。由 XRD 以及 EDS 分析可以看出, M2 (Mg-3Y-2.8Sm-1.8Zn-0.6Zr) 合金中的主要物相是: α -Mg, Mg₃Y₂Zn₃, Mg₃YZn₆。有少量的 Sm 原子置换了部分 Y 原子形成 Mg₃(YSm)₂Zn₃, Mg₃(YSm)Zn₆ 的结构。

2.2 力学性能

对合金样品进行标准拉伸试验, 其室温力学性能如图 4 所示。纵坐标表示不同编号合金的强度和延伸率的变化情况。

通过图 4 可看出, M2(Mg-2.8Y-2.8Sm-1.8Zn-0.6Zr) 合金的力学性能较好, 最大抗拉强度、屈服强度和伸长率达到 207.2 MPa、127.1 MPa、10.9%, 相对于其他合金样品都是最高的。对比 M1 和 M3 合金的拉伸结果, 加入 Sm 后, 合金的抗拉强度提高了 48%。对比 M2 和 M4 合金的拉伸结果, 加入 Ce 后, 使得合金的抗拉强度降低, 伸长率大幅度降低至 2.1%。对比 M3 和 M4 合金的拉伸结果, 在 Ce、Sm 复合加入后再添加 Zn 后, 合金的屈服强度提高至 110.4 MPa, 伸长率提高的较少。

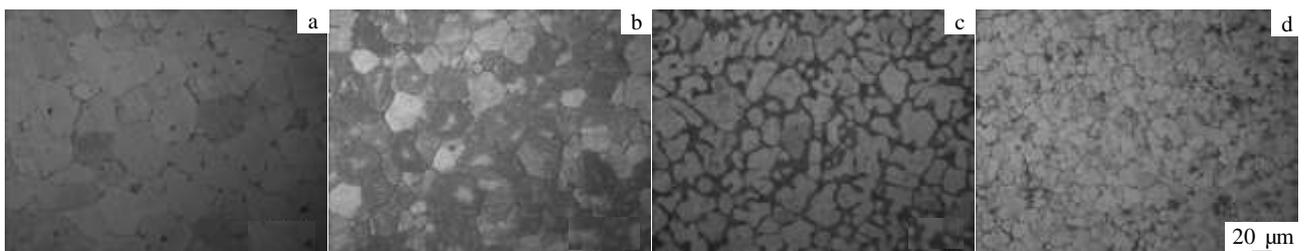


图 1 试验合金铸态显微组织

Fig.1 Microstructures of tested alloys: (a) M1, (b) M2, (c) M3, and (d) M4

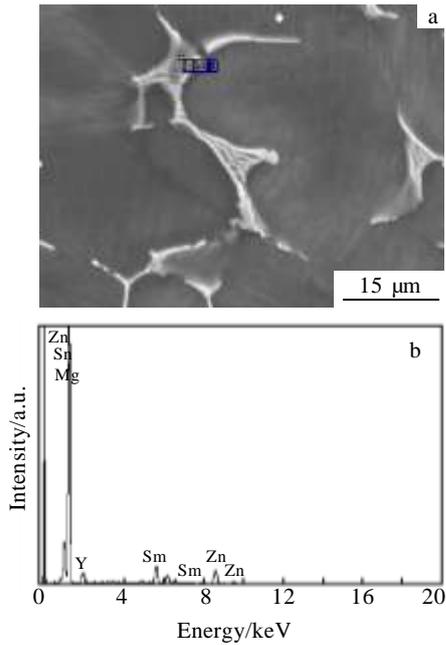


图 2 合金 M2 的显微组织及 EDS 能谱

Fig.2 Microstructure (a) and EDS spectrum (b) of M2 alloy

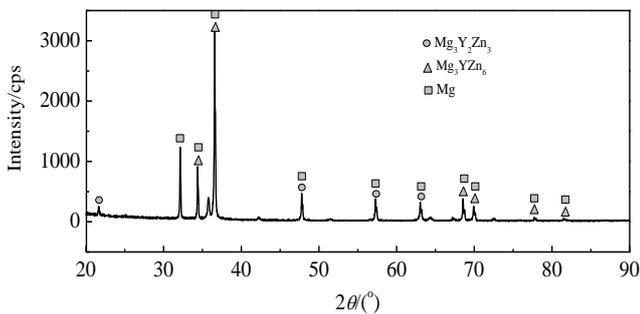


图 3 合金 M2 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of M2 alloy

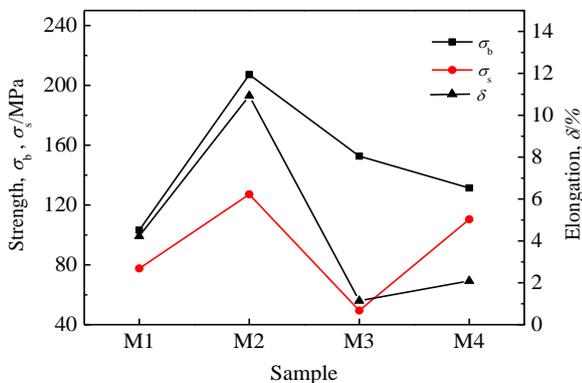


图 4 合金拉伸试验结果对比图

Fig.4 Result of tension test for alloys

M2 (Mg-2.8Y-2.8Sm-1.8Zn-0.6Zr) 合金的性能最好, 是因为添加的 Sm 而未添加 Ce 的缘故。合金的力学性能不仅取决于晶粒大小, 还取决于第二相形态、大小以及合金是否存在缺陷等多种因素。加入 Ce 后, 合金晶粒细化程度大, 但和 Sm 联合加入时, 形成严重的元素富集现象, 在晶界处出现大量的不规则形状的析出物, 对合金形态存在极大的不利影响, 难以区分晶界的存在。单独加入 Sm 后形成分布比较均匀的第二相, 且连接成连续的网状结构, 一部分稀土原子固溶在合金基体中, 引起合金晶格畸变, 位错运动会受到阻碍加强, 从而提高了合金的强度。因此, M2 合金力学性能最好。

2.3 断裂行为

试验合金 M1、M2 在拉伸后断口形貌如图 5 所示。M1 (Mg-2.8Y-0.7Cr-0.6Zr) 合金其断裂方式主要为解理断裂。合金断口主要由大量解理面和撕裂棱组成, 解理面中存在河流花样和小台阶, 撕裂棱比较发达。M2 (Mg-2.8Y-2.8Sm-1.8Zn-0.6Zr) 合金, 断口主要由解理刻面、撕裂棱和颗粒状凸起组成, 其断裂方式是准解理断裂。合金的沿晶断裂特征更为明显, 断口中可以观察到少量的解理刻面, 断口上有二次裂纹存在。由于第二相沿晶界连续分布, 断裂主要发生在第二相内部及其与基体的交界处。

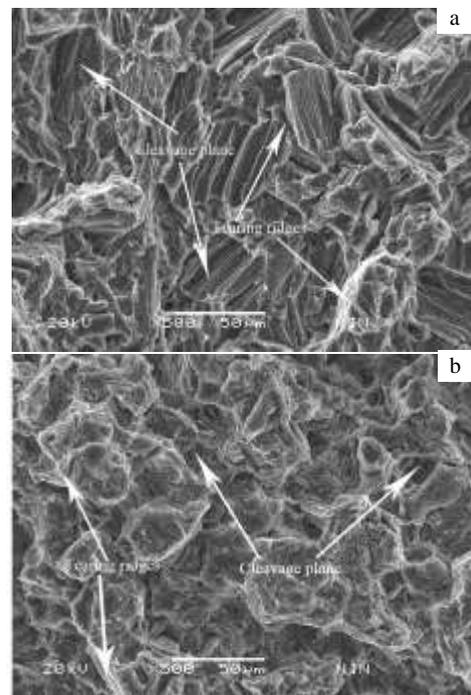


图 5 合金 M1、M2 拉伸断口形貌

Fig.5 Tensile fracture morphologies of M1 (a) and M2 (b) alloys

3 结 论

1) 在 Mg-3Y-0.6Zr-X 合金中添加稀土元素 Sm、Ce 后, 合金晶粒有明显的细化现象。

2) Ce 和 Sm 联合加入使合金中出现了大量富集在晶界的析出相, 削弱了晶界处的强度。而只添加 Sm 出现的是连续网状的析出相, 提高了合金的力学性能, 而加入 Zn 后, 屈服强度也大幅提高。

3) Mg-2.8Y-2.8Sm-1.8Zn-0.6Zr 合金综合力学性能最好, 抗拉强度、屈服强度和伸长率达到 207.2 MPa、127.1 MPa、10.9%, Sm 的加入, 使得合金抗拉强度提高了 48%。

4) Mg-2.8Y-2.8Sm-1.8Zn-0.6Zr 合金断裂方式为准解理断裂, 二次裂纹主要出现在晶界处的第二相中。

参考文献 References

- [1] Jin Zhengli (金正力). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009
- [2] Huang Zhenghua, Qi Wenjun, Xu Jing *et al. Transactions of Nonferrous Metal Society of China*[J], 2015, 25: 22
- [3] Wen Lihua(文丽华), Ji Zesheng(吉泽升). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2014, 42(12): 28
- [4] Xiao Lv(肖 旅), Zou Wenbing(邹文兵), Liu Yingzhuo(刘颖卓) *et al. Manufacturing Technology Research*(制造技术研究)[J], 2015, 1(2): 18
- [5] Ding Wenjiang(丁文江), Fu Penghuai(付彭怀), Peng Liming(彭立明) *et al. Journal of Spacecraft Environment Engineering*(航天器环境工程)[J], 2011, 28(2): 103
- [6] Liu Wenchuang(刘文闯), Li Quanan(李全安), Fu Sanling(付三玲) *et al. Journal of Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2015, 36(2): 259
- [7] Zhu Hongxi(朱宏喜), Li Quanan(李全安), Zhang Qing(张清) *et al. Foundry Technology*(铸造工艺)[J], 2014, 35(6): 1127
- [8] Jiang Minhua(江民华). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(4): 86
- [9] Zhao Yongcheng(赵永成), Yan Shihong(颜世宏), Li Zongan(李宗安) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(5): 667
- [10] Wang Baogang(王宝刚), Wang Xu(王旭), Zhou Jixue(周吉学) *et al. Shandong Science*(山东科学)[J], 2013, 6(3): 31
- [11] Yang Jianchang(杨建昌), Li Quanan(李全安), Li Jianhong(李建弘) *et al. Journal of Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2008, 29(1): 124
- [12] Yang Suyuan(杨素媛), Zhang Lijuan(张丽娟), Zhang Baolei(张堡垒) *et al. Journal of Rare Earths*(稀土)[J], 2008, 29(4): 81
- [13] Wu Zhenggang(吴正刚), Song Wen(宋 旻), He Yuehui(贺跃辉) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33(5): 616
- [14] Singh A, Watanabe M, Kato A *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 51(10): 955

Effect of Sm and Ce Addition on Microstructures and Mechanical Properties of Mg-Y Series Magnesium Alloy

Wang Wenli^{1,2}, Zhang Wei¹, Lei Ningning¹, Wang Jie¹

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: Mg-2.8Y-0.6Zr-X alloys with Sm and Ce addition were prepared by mixed gas protection. The microstructure and mechanical properties of the alloys were analyzed by optical microscope (OM), X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and a drawing machine. The results show that the addition of Ce and Sm refines the alloy grain and makes structure more uniform. The tensile strength of the alloy is increased by 48% with the addition of Sm. However, the mechanical properties of the alloy become worse with the composite addition of Sm and Ce. The yield strength is improved markedly after Zn addition.

Key words: magnesium alloy; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Wang Wenli, Ph. D., Professor, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: 513629738@qq.com