

退火处理对预变形 Mg-5.3Nd 合金压缩强度的影响

要玉宏, 何益可, 陈建, 王伟, 刘江南

(西安工业大学, 陕西 西安 710021)

摘要: 通过 OM、XRD、SEM、EDS 以及室温压缩试验等方法对 Mg-5.3Nd 合金的金相组织、退火强化行为以及压缩变形机制等进行了研究。结果表明: 550 °C/8 h 固溶处理后, 铸态 Mg-5.3Nd 合金的第二相 Mg₁₂Nd 基本消除。经预压缩-卸载-再压缩试验, 固溶 Mg-5.3Nd 合金的压缩强度没有明显变化, 而预压缩-卸载-退火处理-再压缩试验后, 合金的压缩强度明显提高, 并获得最佳强化效果的退火工艺为 180 °C/4 h。原位金相分析发现, 未退火试样的再压缩变形机制表现为预变形孪晶的明显长大。而预变形试样退火后, 由于钕元素对预变形孪晶的钉扎作用, 其再压缩变形机制以新变形孪晶的形成为主。

关键词: Mg-5.3Nd 镁合金; 孪晶界; 固溶处理; 退火强化

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2999-05

镁合金是目前较轻的金属结构材料, 因其密度小、比强度高、比弹性模量大等特点, 而具有良好的减震降噪性能、电磁屏蔽性能、机械加工性能和易于回收等优点, 因而在汽车业、通讯电子业和航空航天业等领域正得到日益广泛的应用^[1,2]。然而, 镁合金的低强度和弱塑性变形能力限制了其在更多领域和行业的进一步应用和发展, 因此镁合金的强化行为和变形方式成为近十几年来该领域的研究热点之一^[3-6]。

稀土元素因其独特的核外电子排布特征, 而具有特殊的物理化学性质。已有研究表明^[7-9], Gd、Y 和 Nd 等稀土元素不仅可以有效地提高镁合金铸造性能、室温和高温的力学性能, 还可改善合金的耐蚀性能等。文献[10-12]采用固溶强化、沉淀强化、晶粒细化和织构调控设计出了综合力学性能优异的 Mg-Gd-Y-Zr 合金, 并对其强化机理和断裂机制进行了研究。结果还表明退火处理会使 Gd、Y 等稀土元素扩散至镁合金孪晶界处而产生钉扎作用, 使其在后续的变形中不再长大, 从而达到强化镁合金的效果。

镁合金属于密排六方金属, 其变形的的主要方式是基面滑移、拉伸孪晶($\{10\bar{1}2\}<10\bar{1}1>$)和压缩孪晶($\{10\bar{1}\bar{1}\}<10\bar{1}\bar{2}>$)^[13-15]。虽有文献报道, Nd 元素可以提高镁合金的强度^[16,17], 但其影响机制目前还不清楚。本研究以 Mg-5.3Nd 镁合金为试验对象, 研究退火处理对其压缩力学性能和变形机制的影响, 以期明确 Nd

元素在镁合金退火强化中的作用。

1 实验

试验所用 Mg-5.3Nd 合金采用高纯度 Mg (>99.95%) 和 Mg-30%Nd 中间合金熔炼制得。熔炼时采用 JDMJ 溶剂 (38%~46% MgCl₂、20%~28% KCl、5%~8% BaCl₂、18%~26% NaCl)^[18] 作为覆盖剂和精炼剂, 纯镁熔化后, 炉温升至 750 °C 再加入镁钕中间合金。浇铸时, 金属模具需预热至 200 °C^[19,20], 浇注温度为 720 °C。铸态 Mg-5.3Nd 合金的成分分析在 XRD-6000 型 X 射线衍射仪上进行, 扫描速率为 4 °/min。固溶处理和退火处理都在 MXX 1200-30A 型箱式电阻炉中进行, 固溶处理后水淬。压缩试验参照 GB/T 7314-2005 金属材料室温压缩试验方法在 DDL 50 型电子万能试验机上进行, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×20 mm, 压缩速率为 2 mm/min。切取 10 mm×10 mm×10 mm 的铸态和固溶态合金试样, 经磨制和机械抛光后, 在 5 mL 无水乙醇+3 g 苦味酸+3 mL 冰乙酸+50 mL 蒸馏水的溶液中腐蚀 8 s 后, 立刻用乙醇吹洗干净, 然后再在 4% 硝酸乙醇中腐蚀 25 s 后经乙醇清洗和冷风吹干, 最后在 EPIPHOT 300 型金相显微镜上观察试样的显微组织。退火前后孪晶界附近 Nd 元素成分变化情况则利用 Quanta FEI 400 场发射扫描电镜附带的 Oxford 50 型能谱仪进行分析。

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51471123, 51371132)

作者简介: 要玉宏, 男, 1967 年生, 博士, 副教授, 西安工业大学陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 陕西 西安 710021, 电话: 029-86173324, E-mail: yuhong0612@xatu.edu.cn

2 结果与分析

2.1 Mg-5.3Nd 合金的铸态和固溶处理组织

图 1 为 Mg-5.3Nd 合金铸态与固溶处理的光学显微组织。从图 1a 中可以看出，铸态组织存在大量的枝晶偏析，并且出现许多二次晶、三次晶，这和 Nd 元素在具有密排六方的晶体结构镁基体中扩散速率较低而易于在凝固过程中形成非平衡结晶相有关。图 2 为铸态 Mg-5.3Nd 合金的 XRD 分析结果。可见，合金的第二相以 $Mg_{11}Nd$ 相为主，另有少量 $Mg_{41}Nd_5$ 相，这与文献[21,22]的研究结果相一致。Mg 与 Nd 元素的原子半径差接近 15%，在常温下，Nd 元素在镁合金中只具有 0.8%~1.0%的溶解度，这是 Mg-5.3Nd 合金的铸

态组织出现大量第二相的主要原因。图 1b 和 1c 显示，当铸态 Mg-5.3Nd 合金在 530 °C 进行 6~8 h 固溶处理后，合金中的第二相大部分溶于基体，且随着固溶时间的延长，晶内未溶的第二相越来越少。当固溶温度提高至 550 °C 时，经 4 h 固溶处理后，组织中的枝晶偏析基本消失（图 1d），而当固溶处理时间延长至 8 h 时，组织中的第二相已完全溶于合金基体（图 1e），其晶粒未发现明显的长大。这说明铸态 Mg-5.3Nd 合金最佳的固溶处理或均匀化处理工艺为 550 °C 保温 8 h。

2.2 Mg-5.3Nd 合金的退火强化行为

对经最佳固溶工艺处理的 Mg-5.3Nd 合金试样在 DDL50 电子万能试验机上进行压缩试验，图 3 为 Mg-5.3Nd 合金试样经过不同试验条件下的两条压缩

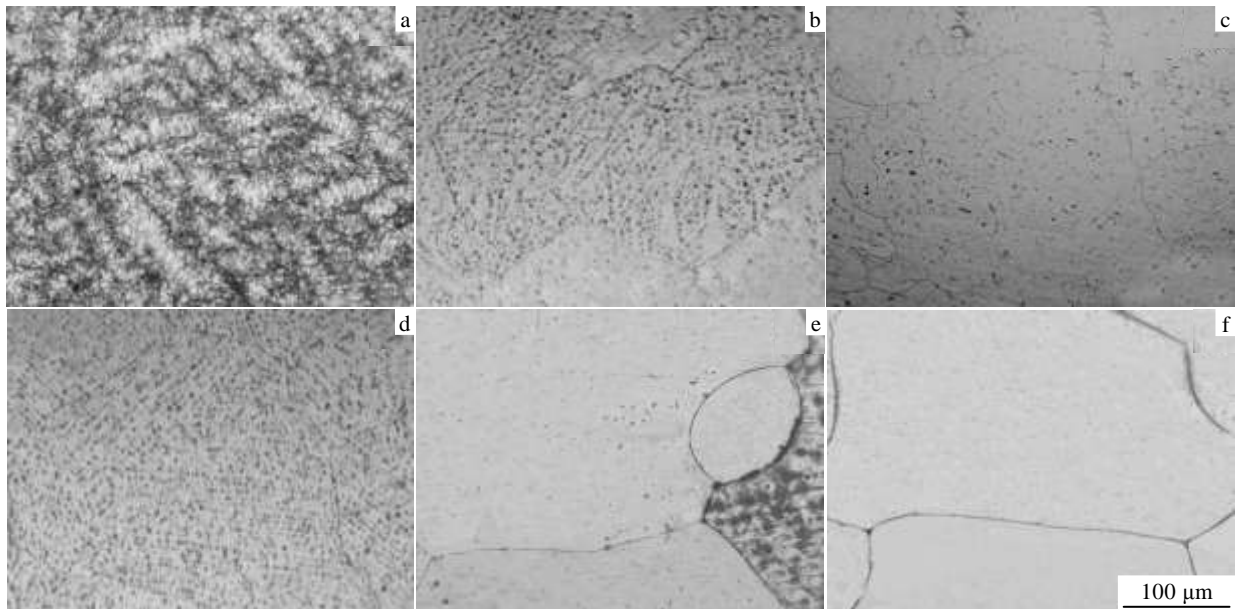


图 1 Mg-5.3Nd 合金铸态与不同条件固溶处理后的金相组织

Fig.1 OM images of Mg-5.3Nd alloy in as-cast and different solution treatment conditions: (a) as-cast, (b) 530 °C/6 h, (c) 530 °C/8 h, (d) 550 °C/4 h, (e) 550 °C/6 h, and (f) 550 °C/8 h

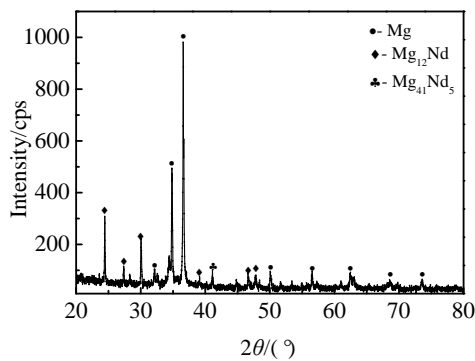


图 2 铸态 Mg-5.3Nd 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of as-cast Mg-5.3Nd alloys

应力-应变曲线。其中，曲线 1 为试样经 5% 预压缩应变卸载后，再经 7% 压缩应变所得，而曲线 2 由试样先经 5% 预压缩应变后卸载，然后进行 180 °C/4 h 退火处理，最后再进行 7% 压缩应变而得。从图 3 可以看出，与试样经 5% 应变预压缩后的压缩强度相比，试样仅经 7% 应变再压缩的压缩强度没有明显的变化，而 5% 应变预压缩 Mg-5.3Nd 合金经过 180 °C 退火 4 h 后，再进行 7% 应变压缩的压缩强度则有较大幅度的提高。众所周知，变形金属经低温退火处理后会发生回复现象，造成金属内部晶体缺陷密度的降低，从而导致强度一定程度的下降^[21]。预变形 Mg-5.3Nd 合金经退火处理后所发生的压缩强度升高的现象与传统金属材料的回

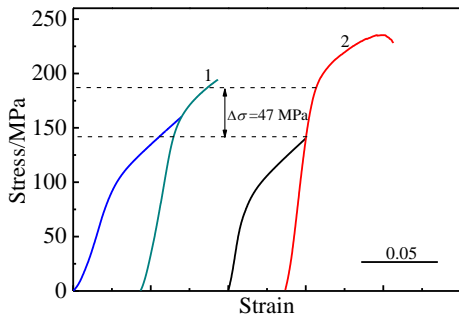


图 3 不同压缩试验条件下 Mg-5.3Nd 合金的压缩应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of Mg-5.3Nd alloys at different compression test conditions

(Curve 1 strain of 0.05→unloading→without annealing→strain of 0.07 and Curve 2 strain of 0.05→unloading→annealing at 180 °C for 4 h→strain of 0.07)

复再结晶理论是不一致的，试验结果显示预变形 Mg-5.3Nd 合金发生了退火强化现象。

针对这种现象，进一步研究了不同退火工艺下 5% 应变预压缩 Mg-5.3Nd 合金的强化效果，即不同退火工艺所导致合金强度的增值 $\Delta\sigma$ 的大小，结果见图 4。从图 4 中可以看出，温度为 150 °C 时，随退火时间的延长， $\Delta\sigma$ 随着时间的延长逐渐增大，但压缩强度的提高不明显，并且在 8 h 时强度开始减小。当退火温度高于 150 °C 时，预变形 Mg-5.3Nd 合金表现出了明显的退火强化现象，且随着退火时间的延长，强化效果先增大后减小。另外，从图 4 中还可以观察到，预变形 Mg-5.3Nd 合金经 180 °C 退火 4 h，达到了最佳的退火强化效果， $\Delta\sigma$ 值为 47 MPa。并且还可以发现，当退火温度高于 180 °C 时，随着退火温度的进一步提高，达到最佳强化效果的时间变短，但强化效果有所

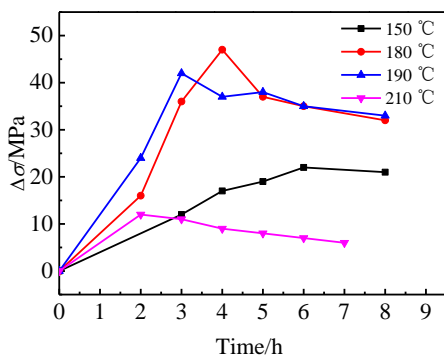


图 4 不同退火温度对预变形 Mg-5.3Nd 合金强化效果的影响

Fig.4 Influence of different annealing temperature on the compression strength of Mg-5.3Nd alloy

减弱，即 $\Delta\sigma$ 值有所降低。研究表明^[23,24]，对于含 Gd 和 Ca 元素的镁合金而言，其退火强度增值 $\Delta\sigma$ 位于 20~30 MPa 之间。由此可见，镁合金中 Nd 元素的退火强化效果明显强于 Gd 和 Ca 等元素。

2.3 预变形 Mg-5.3Nd 合金的退火强化机制

为研究 Mg-5.3Nd 合金的退火强化机理，采用原位金相观察图 3 中 2 个试样在 7% 应变压缩前后金相组织变化情况，见图 5 和图 6。图 5a 为 5% 应变预压缩后试样显微组织组织，而图 5b 为该试样预压缩后卸载再 7% 应变压缩的原位金相组织。密排六方镁合金的基面滑移不能提供晶粒沿 *c* 轴的变形，因此 *c* 轴的变形主要通过孪晶方式来实现^[25]，这也是在压缩变形过程中出现大量变形孪晶的原因^[26,27]，如图 5 和图 6 所示。原位金相观察显示，对于没有经过中间退火处理的试样来说，第 2 次压缩时预压缩变形产生的孪晶出现明显的长大、变宽（图 5b 中箭头所示）。

图 6a 为试样退火处理前 5% 应变预压缩的金相组织，图 6b 为 5% 应变预压缩后经过 180 °C 退火处理 4 h 再 7% 应变压缩变形的原位金相组织。比较图 6a 和 6b 可以看出，经退火处理后再 7% 应变压缩变形时，第 1 次 5% 应变预压缩所形成的孪晶并没有发生明显的长大，而是产生了大量新的孪晶（图 6b 中的箭头所示），这与先前报道的含 Gd 镁合金的研究结果相类似^[24,28]。

研究已经表明，由于孪晶形核产生新的孪晶所需要的应力比已有孪晶长大、变宽的应力大得多^[29]，为查明经退火处理再压缩后试样中产生许多新孪晶的原因，对仅 5% 应变预压缩试样、未退火处理再 7% 应变压缩和经 180 °C 退火处理 4 h 再 7% 应变压缩的试样进行能谱分析。图 7 为试样能谱分析面扫描位置图。而表 1 则为相应的能谱分析结果。在图 7 中，位置 1 仅包含 Mg-5.3Nd 合金基体，位置 2 包含整个孪晶及附近的基体，位置 3 仅包含孪晶内部。从表 1 中可以看出，固溶态 Mg-5.3Nd 经 5% 应变预压缩及卸载后未退

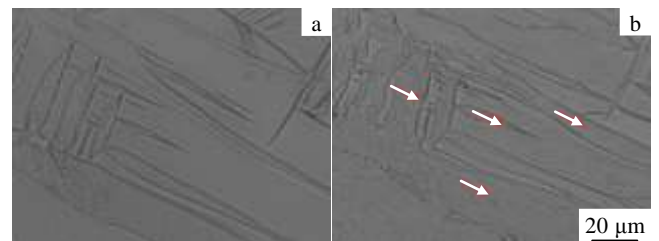


图 5 未退火试样的原位金相组织

Fig.5 Optical micrographs of Mg-5.3Nd solid solution alloy without annealing: (a) sample compressed to a strain of 0.05 and (b) unloaded and immediately recompressed to a strain of 0.07

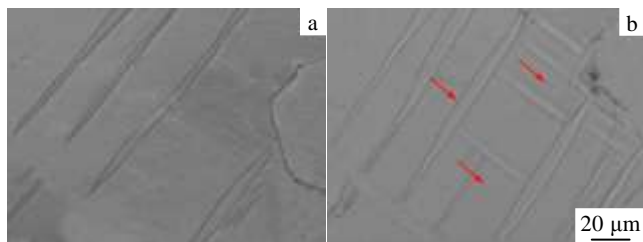


图 6 退火态试样原位金相组织

Fig.6 Optical micrographs of Mg-5.3Nd solid solution alloy: (a) sample compressed to a strain of 0.05 and (b) unloaded, immediately annealed at 180 °C for 4 h, and subsequently recompressed to a strain of 0.07

火处理在 7% 应变压缩变形后, Nd 元素的原子分数在

基体、孪晶和基体混合区以及孪晶内部三者之间无明显差异,而 5% 应变预压缩卸载后经 180 °C 退火处理 4 h 再 7% 应变压缩变形的试样在孪晶内部和基体处 Nd 元素的原子分数也无明显差异,但在基体和孪晶混合区的 Nd 元素的原子分数要明显高于孪晶内部和基体,这表明经 180 °C 退火处理 4 h 后, Nd 原子在 5% 应变预压缩所形成的孪晶界上发生了偏聚。同时,研究也指出,由于 Nd 元素的扩散焓较小,在变形镁合金的孪晶界处偏析时需要的能量比较小,因而退火后容易偏聚在变形镁合金的孪晶界处^[30]。正是由于退火处理后 Nd 原子在变形 Mg-5.3Nd 合金孪晶界上的偏聚所引起的对孪晶界的钉扎作用,使得在进一步的变形中会产生新的大量孪晶而不是原有孪晶的长大变宽,最终提高了变形镁合金的强度。

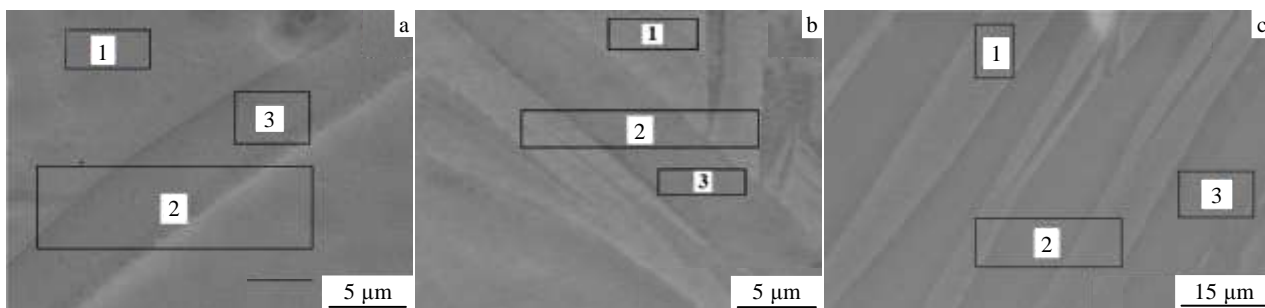


图 7 Mg-5.3Nd 合金能谱分析面扫描位置图

Fig.7 Locations of EDS map scanning for Mg-5.3Nd alloy specimens: (a) strain 0.05, (b) unloading and immediately recompressed to a strain 0.07, and (c) unloaded, immediately annealed at 180 °C for 4 h and subsequently recompressed to strain 0.07

表 1 图 7 中相对应区域的 Nd 元素的 EDS 分析结果

Table 1 Nd element atomic contents of corresponding zones in Fig.7 by EDS (at%)

Zone No.	1	2	3
Fig.7a	0.87	0.88	0.87
Fig.7b	0.86	0.84	0.86
Fig.7c	0.87	0.98	0.86

3 结 论

1) Mg-5.3Nd 合金铸态组织为枝状晶,第二相主要为 Mg₁₂Nd,经过 550 °C/8 h 固溶处理后,亚稳定第二相完全溶于合金基体。

2) Mg-5.3Nd 合金经预压缩变形卸载后立即再进行压缩,其强度未发生明显变化;5% 应变预压缩后中间经过 180 °C/4 h 退火处理,再 7% 应变压缩后合金的压缩强度增值达到最大,为 47 MPa。

3) Mg-5.3Nd 合金预压缩卸载后立即进行压缩的变形机制是原有孪晶片的明显长大变宽;而合金经过中

间退火后是以产生了大量新的孪晶为主要变形机制。

参考文献 References

[1] Du wenbo(杜文博), Wu Yufeng(吴玉锋), Nie Zuoren(聂祥仁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1345

[2] Liu W C, Dong J, Zhang P et al. *Journal of Materials Science* [J], 2009, 44(11): 2916

[3] Tan J C, Tan M J. *Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 339(1-2): 81

[4] Guo Xuefeng(郭学锋), Yang Wenpeng(杨文朋), Ren Fang(任昉) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(24): 15

[5] Jiang L, Jonas J J, Luo A A et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2007, s445-446(6): 302

[6] Zhu Qiong(朱 琼), Fang Canfeng(房灿峰), Li Naipu(李乃朴) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 775

- [7] Liu Zhijie(刘志杰), Wu Guohua(吴国华), Pang Song(庞松) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2012, 33(2): 151
- [8] Lü Y Z, Wang Q D, Zeng X Q *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2000, 278(1): 66
- [9] Li Jiehua(李杰华), Jie Wanqi(介万奇), Yang Guangyu(杨光昱). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 101
- [10] Wang Xiaoqiang(王小强), Li Quanan(李全安), Zhang Xingyuan(张兴渊). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2010, 58(3): 151
- [11] Li Ting(李婷), Du Zhiwei(杜志伟), Zhang Kui(张奎) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26(21): 96
- [12] Han Baojun(韩宝军), He Qiang(何琼), Yang Miao(杨妙). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2014, 35(12): 2786
- [13] Wang Na(王娜), Lei Liping(雷丽萍), Fang Gang(方刚) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(6): 766
- [14] Jain A, Duygulu O, Brown D W *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 486(1-2): 545
- [15] Reed-Hill R E, Robertson W D. *Acta Metallurgica*[J], 1957, 5(12): 717
- [16] Guo Ruihua(郭瑞华), Liu Yuqian(刘玉乾), Zhang Jieyu(张捷宇). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2016, 41(6): 51
- [17] Su Zaijun(苏再军), Yang Shuzhong(杨树忠), Pu Jian(普建). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(9): 15
- [18] Wang Wei(王玮). *Multistage Purification Behavior for Mg-10Gd-3Y-0.5Zr Alloy*(Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 合金复合净化行为研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010
- [19] Nodoshan H R J, Liu W, Wu G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 826
- [20] Mirza F A, Chen D L, Li D J *et al. Materials & Design*[J], 2012, 46(4): 411
- [21] Xia Changqing(夏长清), Wu Wenhua(武文花), Wu Anru(吴安如) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 14(11): 1810
- [22] Li Jiehua(李杰华), Jie Wanqi(介万奇), Yang Guangyu(杨光昱). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1751
- [23] Zeng Z R, Zhu Y M, Bian M Z *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 107: 127
- [24] Chen Jian, Wang Zhaoqiang, Ma Xiaoguang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 642: 92
- [25] Zhan Meiyun(詹美云), Li Chunming(李春明), Shang Junling(尚俊玲). *Materials Review*(材料导报)[J], 2011(3): 1
- [26] Wang Zhongtang(王忠堂), Yan Cao(严操), Song Guangsheng(宋广胜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 221
- [27] Bohlen J, Chmel F, Dobro P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 378: 207
- [28] Nie J F, Zhu Y M, Liu J Z *et al. Science*[J], 2013, 340(6135): 957
- [29] Kadiri H E, Kapil J, Oppedal A L *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(10): 214
- [30] Zhang Jing, Dou Yuchen, Zheng Yi. *Scripta Materialia*[J], 2014, 80: 17

Effect of Annealing Treatment on Compressive Strength of Pre-deformed Mg-5.3Nd Alloy

Yao Yuhong, He Yike, Chen Jian, Wang Wei, Liu Jiangnan

(Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The microstructure, annealing strengthening and compressive deformation mechanism of Mg-5.3Nd alloy were investigated by OM, XRD, SEM/EDS and room temperature compression test. The results show that the main second phase in as-cast Mg-5.3Nd alloy is Mg₁₂Nd and the optimal solution treatment is 550 °C/8 h for eliminating the second phases. With pre-compression-unloading-recompression, the compressive strength does not change obviously; however, after pre-compression-unloading-annealing-recompression, the compressive strength increases remarkably. The optimal annealing process is 180 °C/4 h. The in-situ optical micrographs indicate that the preformed twins in the pre-compressed Mg-5.3Nd alloy without annealing obviously grow up during the subsequent compression, whereas after annealing treatment the second compression deformation is proceeded by the initiation of the new twins rather than the growth of the preformed ones for the diffusion segregation of Nd element in the twin grain boundary during the annealing process.

Key words: Mg-5.3Nd magnesium alloy; twin boundaries; solution treatment; annealing strengthening

Corresponding author: Yao Yuhong, Ph. D., Associate Professor, Shaanxi Provincial Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-86173324, E-mail: yuhong0612@xatu.edu.cn